

Einfluß sauerstoffhaltiger Verbindungen
in Superottokraftstoffen „SOK“ auf
die Quellung und Beständigkeit von
Beschichtungen für Auffangräume

T 2293

T 2293

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

30.8

BAM

Bundesanstalt
für Materialforschung
und -prüfung, Berlin



**Einfluß sauerstoffhaltiger Verbindungen in
Superottokraftstoffen (SOK) auf die Quellung und
Beständigkeit von Beschichtungen für Auffangräume**

Schlußbericht

1990

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Im Auftrage des
Instituts für Bautechnik

Forschungsvorhaben IV 1-5-579/89

**Einfluß sauerstoffhaltiger Verbindungen in Superottokraftstoffen
(SOK) auf die Quellung und Beständigkeit von Beschichtungen für
Auffangräume**

von

Dr. J. Sickfeld

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Präsident: Prof. Dr. G.W. Becker

15. November 1990

Inhaltsverzeichnis

Seite

1	Problemstellung	1
2	Handelsübliche Superottokraftstoffe	1
2.1	Versuchsmaterialien	2
2.2	Analytische Untersuchungen, Ergebnisse Schlußfolgerungen	3
3	Prüfflüssigkeiten mit definierter Zusammensetzung	5
3.1	Bisherige Entwicklung	5
3.2	Auswahl	7
4	Beschichtungssysteme für Auffangräume	8
4.1	Auswahl der Versuchsmaterialien	8
4.2	Herstellung der Beschichtungstafeln	10
5	Durchgeführte Versuche, Ergebnisse	11
5.1	Quellungsversuche	11
5.2	Erweichung	23
5.3	Entquellung	24
5.4	Haftfestigkeit	26
5.5	Permeationsversuche	27
6	Auswertung	30
6.1	Vergleich mit früheren Ergebnissen	30
6.1.1	Konzentrationseinfluß	30
6.1.2	Einfluß von tert. Butanol	31
6.2	Einfluß von Methyl-tert. Butylether	32
6.2.1	Deutungsversuch für die Wechselwirkung zwischen Methanol und MTBE	33
6.3	Synergistische Wirkung von Aromaten	37
7	Zusammenfassung	39
8	Literatur	44

1 Problemstellung

Beschichtungen für Beton-, Putz- und Estrichflächen von Auffangwannen und Auffangräumen für wassergefährdende Flüssigkeiten müssen nach den BPG "Beschichtungen Auffangräume" geprüft werden. Grundlage der Prüfungen sind u.a. Druckversuche zur Prüfung der Undurchlässigkeit der Beschichtungen bei Einwirkung von Prüf Flüssigkeiten, die in einer Tabelle zu Punkt 4.3 der BPG "Beschichtungen Auffangräume" nach verschiedenen Gruppen von Lagergütern näher aufgeführt werden. Für die Gruppe der Ottokraftstoffe nach DIN 51 600 wurde als Prüf Flüssigkeit eine Mischung aus 50 Vol.% Isooktan und 50 Vol.% Toluol angegeben. Auf dem Benzinmarkt hat sich jedoch eine grundlegende Änderung in der Zusammensetzung der Kraftstoffe ergeben: Die Einführung sauerstoffhaltiger Komponenten, zunächst speziell von Methanol in Verbindung mit tert. Butanol, hat zu einer erheblichen Erhöhung der Aggressivität der neueren Kraftstoffe geführt; das oben erwähnte Prüfgemisch ist hierfür nicht mehr repräsentativ. In Fortführung früherer Arbeiten [1,2] mußte daher die Wechselwirkung zwischen typischen Beschichtungsaufbauten für Auffangräume und definierten Prüf Flüssigkeiten zunächst auf der Basis von einer und zwei sauerstoffhaltigen Verbindungen in einer definierten Kohlenwasserstoffmatrix untersucht werden, mit dem Ziel, eine für derzeit handelsübliche Kraftstoffe repräsentative Prüf Flüssigkeit für Beständigkeitsprüfungen an Auffangwannenbeschichtungen zu erarbeiten, die nicht materialspezifisch sein durfte.

2 Handelsübliche Superottokraftstoffe

Bis Ende 1988 waren zwei verschiedene Typen von Superottokraftstoffen (SOK) handelsüblich:

Verbleite Ottokraftstoffe Super, genormt in DIN 51 600, und unverbleite Ottokraftstoffe Super, genormt in DIN 51 607

1985 wurde eine EG-Richtlinie in Kraft gesetzt, die zum Einsparen von Rohöl den Einsatz sauerstoffhaltiger Ersatz-Kraftstoffkomponenten in bestimmten Höchstmengen vorsieht, z.B. von Methanol mit einem Volumenanteil von höchstens 3 %, von Ethanol mit höchstens 5 %, von tert. Butanol (TBA) mit höchstens 7 %, wobei der Gehalt an Sauerstoff in der Mischung von organischen Sauerstoffkomponenten höchstens 2,8 Gewichtsanteile ausmachen darf. Diese Werte haben mittlerweile Eingang in die Neufassungen der DIN 51 600 und 51 607 vom Januar 1988 [3,4] gefunden.

Da der minimale Wert für die Klopfestigkeit des unverbleiten SOK gemäß DIN 51 607 niedriger lag (ROZ = 95,0, MOZ = 85,0) als die des verbleiten SOK, wurde am 1. Januar 1989 im Handel eine weitere SOK-Qualität eingeführt:

Unverbleiter Ottokraftstoff Super Plus,

genormt in DIN 51 607, Ausgabe August 1989 [5], mit einer ROZ >98,0, MOZ >88,0. Diese Superottokraftstoffe sollen durch einen höheren Gehalt an Methyl-tert. Butylether (MTBE) gekennzeichnet sein.

2.1 Versuchsmaterialien

Um einen Überblick über den derzeitigen Stand zum Gehalt an sauerstoffhaltigen Komponenten in handelsüblichen Superottokraftstoffen zu erhalten, wurde aus dem Handel eine größere Anzahl unverbleiter Superottokraftstoffe beschafft, und zwar je Provenienz eine Probe Ottokraftstoff Super und eine Probe Ottokraftstoff Super Plus, nachfolgend kurz nur a, "SOK" bzw. b, "Super Plus" genannt.

Probe 1a und b: von Fa. BP eingegangen am 03.08.89
 Probe 2a und b: von Fa. Aral eingegangen am 03.10.89
 Probe 3a und b: von Fa. Wintershall eingegangen am 12.10.89
 Probe 4a und b: von Herrn Buß entnommen am 20.09.89 von einer JET-Tankstelle in Bietigheim-Bissingen
 Probe 5a und b: von Herrn Buß entnommen am 21.09.89 von einer Shell-Tankstelle in Bietigheim-Bissingen
 Probe 6-12a und 6-10b: von der BAM entnommen in der 8. Woche 1990 bei verschiedenen Tankstellen in Berlin.

2.2 Analytische Untersuchungen, Ergebnisse, Schlußfolgerungen

Die Kraftstoffe wurden gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Es sind dort auch unveröffentlichte Ergebnisse von Leibbrandt [6] von Untersuchungen aus dem 1. Quartal 1989 zum Vergleich mitaufgenommen (Proben E, B bzw. F, J, A, B, T, S und E).

Tabelle 1 Zusammensetzung einiger handelsüblicher unverbleiter Ottokraftstoffe Super

Probe Nr.	Gehalt (Masse-%) an						
	O ₂ -haltigen Komponenten				Aromaten		
	Methanol	TBA*	MTBE gesamt		Benzol	Toluol	gesamt
1a	3,3	2,0	4,8	10,1	4,2	13,9	44,7
2a	5,2	1,8	0	7,1	1,4	18,9	46,8
3a	3,7	2,0	0	5,9	1,3	10,9	39,7
4a	0	1,4	6,1	7,5	3,0	9,6	38,3
5a	1,2	0,8	2,1	4,1	3,8	11,8	44,4
6a	0	0	11,2	11,2	1,1	6,6	43,3
7a	0	0	0,7	0,7	2,9	8,8	41,6
8a	0	0	8,8	8,8	1,5	5,6	42,7
9a	3,0	0	1,2	4,2	0,8	4,0	35,9
10a	0	0	9,6	9,6	1,3	5,9	43,1
11a	0	0	7,7	7,7	1,9	8,1	41,5
12a	0	0	10,4	10,4	1,2	6,1	43,8
E	-	1,6	1,8	3,4	keine Angaben		49,5
B	1,5	1,7	-	3,2	keine Angaben		47,3

*einschließlich anderer Alkohole

Tabelle 2. Zusammensetzung einiger handelsüblicher unverbleiteter Ottokraftstoffe Super Plus

Probe Nr.	Gehalt (Masse-%) an						
	O ₂ -haltigen Komponenten				Aromaten		
	Methanol	TBA*	MTBE	gesamt	Benzol	Toluol	gesamt
1b	0	0	0,6	0,6	2,7	15,7	57,2
2b	3,9	1,5	4,3	9,8	1,3	20,5	49,6
3b	3,5	1,9	2,8	8,3	1,1	13,4	46,5
4b	0	0,9	12,9	13,8	2,7	9,1	36,9
5b	0	0,3	9,3	9,6	3,7	15,2	50,2
6b	0	0,1	14,5	16,1	1,5	5,7	44,0
7b	0,3	0	12,0	12,4	1,0	4,1	41,6
8b	0	0,2	14,2	14,4	1,8	7,2	44,6
9b	0,1	0	13,7	13,8	1,6	16,9	35,2
10b	0	0,1	14,4	14,5	1,6	6,4	44,2
F-2	3,7	1,9	2,0	7,6	keine Angaben		46,7
J	3,5	2,0	2,0	7,5	keine Angaben		46,5
A	-	4,1	10,3	14,4	keine Angaben		42,5
B	-	-	9,3	9,3	keine Angaben		54,9
T	1,5	1,8	1,9	5,2	keine Angaben		49,6
S	-	2,4	11,4	13,8	keine Angaben		49,9
E	-	2,4	11,6	14,0	keine Angaben		49,6

*einschließlich anderer Alkohole

Zum Vergleich werden in Tabelle 3 noch einige Ergebnisse von Leibbrandt [6] zu verbleiteten Ottokraftstoffen Super aufgeführt.

Tabelle 3. Zusammensetzung einiger handelsüblicher verbleiteter Ottokraftstoffe Super

Probe Nr.	Gehalt (Masse-%) an						
	O ₂ -haltigen Komponenten				Aromaten		
	Methanol	TBA*	MTBE	gesamt	Benzol	Toluol	gesamt
F-1	-	-	2,6	2,6	keine Angaben		45,0
T	-	1,6	2,0	3,6	keine Angaben		49,7
A	-	1,9	1,5	3,4	keine Angaben		49,7
S	-	2,0	1,5	3,5	keine Angaben		50,3
F-2	1,5	1,7	-	3,2	keine Angaben		46,3

*einschließlich anderer Alkohole

Aus den entnommenen Proben wurden für die weiteren Versuche die Proben 2a, 2b und 3b ausgewählt.

3 Prüfflüssigkeiten mit definierter Zusammensetzung

3.1 Bisherige Entwicklung

Als Kohlenwasserstoffmatrix sollte entsprechend den bereits vorliegenden Erfahrungen [1] ein Gemisch (nachfolgend bezeichnet mit Matrix II entsprechend der Bezeichnung in [1]) mit einer Dichte $d_{20} = 0,778$ eingesetzt werden, das bereits ohne Hinzufügung sauerstoffhaltiger Komponenten eine Oktanzahl (ROZ) von 94 hat. Es besteht aus

50 Vol.-% Toluol,
32 Vol.-% Isooktan und
18 Vol.-% n-Heptan

Dieser Matrix II sollten variable Mengen an Methanol, Ethanol, 2-Propanol, tert. Butanol (TBA) bzw. Methyl-tert. Butylether (MTBE) zugemischt werden, je nach den Ergebnissen der Untersuchungen zu 2.2. Es war zu erwarten, daß das Schwergewicht dabei voraussichtlich bei der Kombination von Methanol und tert. Butanol liegen würde. Es sollten maximal zehn unterschiedliche Prüfflüssigkeiten eingesetzt werden.

Auf der Basis der früheren Untersuchungsergebnisse [1] war zur Beurteilung der Beständigkeit von Innenbeschichtungen für Benzin-tanks eine Prüfflüssigkeit aus folgenden Komponenten vorgeschlagen worden:

3 Vol.-% Methanol
2 Vol.-% tert. Butanol
47,5 Vol.-% Toluol
30,4 Vol.-% Isooktan
17,1 Vol.-% n-Heptan

Die ungeraden Zahlen für die Kohlenwasserstoffe in dieser Mischung resultierten aus der Zumischung von 3 Vol.-% Methanol + 2 Vol.-% tert. Butanol zur o.a. reinen Kohlenwasserstoffmatrix II.

Auf einer Sitzung des AK "Prüfflüssigkeiten" des SVA "Beschichtungen und Kunststoffbahnen" am 9. August 1988 in Würzburg wurde ad hoc folgende vereinfachte Mischung eingeführt:

3 Vol.-% Methanol
2 Vol.-% tert. Butanol
50 Vol.-% Toluol
45 Vol.-% Isooktan

Anlässlich der Neubearbeitung der Richtlinie für Innenbeschichtungen von Tanks zur Lagerung von brennbaren Flüssigkeiten TRbF 401 [7], wurde, der Einführung der Ottokraftstoffe Super Plus Rechnung tragend, vom Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) im Februar 1989 vorgeschlagen, die Prüfmischung wie folgt durch Einführung von Methyl-tert.-Butylether (MTBE) zu modifizieren:

3 Vol.-% Methanol
2 Vol.-% tert. Butanol
6 Vol.-% MTBE
46 Vol.-% Toluol
28 Vol.-% Isooktan
15 Vol.-% n-Heptan

In dieser Zusammensetzung wurde das Prüfgemisch in die neu bearbeitete TRbF 401 zunächst eingeführt. In dieser Mischung entsprechen die Volumenverhältnisse zwischen den drei verschiedenen Kohlenwasserstoffen nicht exakt denjenigen in der Kohlenwasserstoffmatrix II. Da jedoch der Einfluß der Kohlenwasserstoffe, speziell bei derartig geringen Abweichungen, auf die Quellung der Beschichtungen erfahrungsgemäß äußerst gering ist, wurde nachfolgend zwecks Vereinfachung der Herstellung verschiedener Mischungen mit sauerstoffhaltigen Komponenten die ursprünglich von uns eingesetzte Kohlenwasserstoffmatrix II beibehalten.

3.2 Auswahl

Nach den Analyse-Ergebnissen zu Punkt 2.2 enthalten sowohl Ottokraftstoffe Super als auch Ottokraftstoffe Super Plus lediglich nennenswerte Mengen an Methanol, TBA und MTBE. Alle anderen sauerstoffhaltigen Komponenten, z.B. Aceton oder andere Alkohole, z.B. Butanol, bewegten sich im Spurenbereich <0,1%. Ethanol wurde in keiner Probe gefunden. Bei der Variation der Prüfmedien mit definierter Zusammensetzung wurden daher nur diese praxisrelevanten Komponenten berücksichtigt.

Es wurden die in der Tabelle 4 aufgeführten zehn Medien ausgewählt.

Tabelle 4. Prüfmedien mit definierter Zusammensetzung (Volumenanteile in %)

Prüfmedium Nr.	Methanol	TBA	MTBE	Matrix II	Bemerkungen P = Praxis*
1	0	0	0	100	
2	3	0	0	97	
3	5	0	0	95	
4	3	2	0	95	P
5	3	7	0	90	
6	3	2	6	89	P
7	3	2	6	0	89 Matrix I**
8	3	2	12	83	
9	0	2	12	86	P
10	0	0	12	88	P

* entspricht bei den O₂-haltigen Komponenten in etwa handelsüblichen Kraftstoffen, s. Tabelle 1 und 2

** Matrix I: 15 Vol.-% Toluol, 75 Vol.-% Isooctan und 10 Vol.-% n-Heptan

Die Prüfmedien 1 bis 5 geben den Anschluß an die bisherigen Untersuchungen. Dabei entspricht das Prüfmedium 4 immer noch z. T. der praxisüblichen Zusammensetzung.

Das Prüfmedium 6 entspricht in etwa der Zusammensetzung gemäß Vorschlag des FAM und auch praktischen Gegebenheiten; durch Vergleich mit Prüfmedium 7 (Matrix I enthält nur 15 Vol.-% Toluol) sollte punktuell noch einmal die synergistische Wirkung der Aromaten untersucht werden. Durch Vergleich der Ergebnisse von Prüfmedium 6 und 4 läßt sich klären, ob MTBE ebenfalls eine maskierende Wirkung auf Methanol hat wie TBA. In diesem Falle müßte die bei 4 noch feststellbare deutliche Quellwirkung weiter reduziert werden. Dies gilt dann in verstärktem Maße für Prüfmedium 8, wenn der MTBE-Gehalt verdoppelt wird.

Die Prüfmedien 9 und 10 entsprechen praktischen Gegebenheiten.

4 Beschichtungssysteme für Auffangräume

4.1 Auswahl der Versuchsmaterialien

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Bautechnik wurden die folgenden sechs Beschichtungssysteme ausgewählt, die für Auffangräume für Benzinlagertanks vorgesehen sind und sich in ihrem Aufbau voneinander unterscheiden, und zwar

- I. Asplit EL/UD/LC ableitfähig von der Fa. Hoechst, PA-VI 212.064
- II. PCI Apolastic DL-02 von der Fa. PCI-Chemie, PA-VI 212.027
- III. Korroplast CKW 2000 von der Fa. Keramchemie, PA-VI 212.043
- IV. Stellagen U ableitfähig von der Fa. Didier, PA-VI 212.059
- V. Eskaplan-RCA von der Fa. Epucret-Chemie, PA-VI 212.061
- VI. Rofoplast LB ableitfähig von der Fa. Remmers, PA-VI 212.092

Bei allen Systemen handelt es sich um Mehrschichtaufbauten, die in der Mehrzahl aus einer Epoxidharzgrundierung, aus einer elastischen Zwischenschicht unterschiedlicher Zusammensetzung (Polyurethan, Polyurethan-Epoxidharz-Kombination, Butylkautschukfolie) und einer armierten Deckbeschichtung mit hoher chemischer Beständigkeit bestehen, ebenfalls mit sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung (Phenolharz, Epoxidharz, Furanharz, ungesättigtem Polyesterharz, bzw. Polyurethanharz).

Im einzelnen hatten die Beschichtungssysteme die folgenden Aufbauten:

- I: Grundierung mit Asplit EL (lösemittelfreies EP-Harz)
 2 Zwischenschichten mit Asplit UD (Polyurethan)
 3 Deckschichten mit Asplit LC (Phenolharz), mit Glasvlies, letzte Schicht mit Kohlefaservlies

- II: Grundierung mit Apolastic Grund (Epoxidharz)
 1 dicke Zwischenschicht mit Apolastic U (PUR-EP-Harz-Komb.)
 2 Schichten mit Apolastic DL-02 (EP-Harz), mit Glasvlies

- III: Grundierung mit Keratex
 Kerabutyl-BS-Bahn, aufgeklebt mit Kerakoll-Klebstoff
 1 Schicht Keranol-FU-Vorspachtel, leitfähig
 Decksystem aus Korroplast FU (Furanharz) aus 2 Lagen Textilglasmatten und Flakespachtel

- IV: Grundierung mit Stellagen-U-Dichtschicht ableitfähig
 1 Schicht mit Stellagen-U-Spachtel und
 2 Schichten Stellagen-U-Laminat
 Grundierung mit Stellagen-AS
 1 Schicht mit Stellagen-AS-Deckschicht (sämtlich UP-Harze)

V: Grundierung mit Eskaplan Grundierung 30

1 EP-Harz-Spachtelschicht

1 Zwischenschicht mit "Flüssigfolie" (PUR-EP-Harz-Komb.)

Deckschicht mit Eskaplan Bindemittel 80 (EP-Harz) mit Glasgewebe

1 Schicht Leitlack

1 Schicht Gießbelag 82 A 5

VI: 2 Schichten mit Viscocid Elastopox (EP-Harz-Kombination)

1 Schicht mit Rofaplast LB-Mörtel, mit Armierungsvlies

1 Schicht mit Rofaplast LB-Mörtel, ableitfähig

1 Schicht mit Rofaplast LB Versiegelung (PUR)

4.2 Herstellung der Beschichtungstafeln

Die Beschichtungstafeln wurden entsprechend den Angaben in den Technischen Merkblättern der Hersteller hergestellt, jedoch auf Faserzementplatten in den Abmessungen 60 mm x 110 mm. Außerdem wurden Beschichtungsaufbauten ohne Untergrund für Permeationsversuche hergestellt.

Es wurden die in der Tabelle 5 aufgeführten Auftragsmengen appliziert. Bei den Angaben zur Gesamtschicht handelt es sich um Mittelwerte aus jeweils 50 Einzelwerten (in Klammern mit Angabe der Standardabweichung in Prozent), die auf die Beschichtungstafelfläche von zweimal $0,0066\text{m}^2 = 0,0132\text{ m}^2$ umgerechnet wurden (unter Vernachlässigung der Kantenflächen, die z.T. nicht mit dem gesamten Beschichtungssystem, sondern nur mit Grundierung und Deckschichten, versehen worden sind). Die Werte für die Grund-, Zwischen- und Deckschicht(en) sind bei den Systemen I, III und IV gerundete Angaben aus den Verarbeitungsrichtlinien der Hersteller,

deren Summe nicht unbedingt mit dem gefundenen Wert für die Gesamtmenge übereinstimmen muß.

Tabelle 5. Dicke und Auftragsmengen der Beschichtungssysteme

Beschichtungssystem	Dicke (mm)	Auftragsmengen (g/m ²)			
		Gesamtschicht	Grund-	Zwischen-	Deckschicht(en)
I	3,6	5400 (4,5)	500	2500	2400
II	5,5	9890 (4,5)	225	4180	5485
III	7,2	13560 (3,1)	150	4540	7100
IV	2,7	6500 (14,8)	400	2880	1330
V	6,6	9870 (2,5)	110	6200	3560
VI	4,3	5150 (3,5)	555	4500	110

5 Durchgeführte Versuche, Ergebnisse

5.1 Quellungsversuche

Die Quellungsversuche wurden mit den gemäß 4.2 hergestellten Beschichtungstafeln über einen Zeitraum von vier Wochen bei 23°C mit je drei Beschichtungstafeln durchgeführt. Die Prüftafeln wurden hierfür in die Quellmedien vollflächig eingetaucht. Zwischenwägungen erfolgten nach 4, 8, 16 und 24 Stunden sowie nach 2, 3, 7 und 14 Tagen. Parallel wurden Quellungsversuche mit einer Epoxidharzbeschichtung für Stahltanks durchgeführt, die schon in früheren Untersuchungen eingesetzt worden war. Zweck dieser Parallelversuche war es zunächst, die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der vorliegenden Versuche mit den früher berichteten Ergebnissen zu beurteilen, wozu sich die schon früher benutzten Prüfmedien 1 bis 5 eigneten. Außerdem sollte bei den neuen Prüfmedien 6 bis 10 dadurch die Übertragung der Versuchsergebnisse bei Auffangraumbeschichtungen auf Tankinnenbeschichtungen ermöglicht werden.

Bei der Tankinnenbeschichtung wurden die Ergebnisse früher als *Masseänderungen* in Prozent, bezogen auf die Schichtdicke in μm , aus jeweils zwei Einzelergebnissen gemittelt, ausgewertet. Bei den Auffangwannenbeschichtungen war ein derartiges Vorgehen nicht sinnvoll, da die entsprechende Beschichtungsdicke nicht wie bei den Tankinnenbeschichtungen mit einer Genauigkeit von $10\mu\text{m}$ zu ermitteln war, und da die Beschichtungen nicht, wie bei den Tankinnenbeschichtungen, einheitlich aufgebaut sind, sondern aus mehreren unterschiedlichen Teilschichten bestehen, mit einem Gehalt an nicht quellbaren Glasgewebeeinlagen u. dgl. Außerdem würde der Bezug der Masseänderung auf die im Vergleich zu den Tankinnenbeschichtungen viel höheren Flächenmassen ein völlig falsches Bild ergeben: Es würden im Vergleich mit den Tankinnenbeschichtungen viel zu kleine prozentuale Masseänderungen vorgetäuscht werden. Aus diesem Grunde wurden die Ergebnisse der Quellversuche als *absolute Masseänderung* in g, bezogen auf die Beschichtungsoberfläche in m^2 , ausgewertet. Auf diese Weise wurde auch der bei den verschiedenen Beschichtungssystemen unterschiedlichen Dicke und damit der unterschiedlichen Beschichtungsfläche der Beschichtungstafeln Rechnung getragen. Dieses Verfahren wurde vergleichsweise dann auch bei der Tankinnenbeschichtung angewandt.

Nachfolgend werden außer der Tankinnenbeschichtung nur die Auffangwannenbeschichtungssysteme II sowie IV bis VI ausgewertet. Die Quellung des Beschichtungssystems III war so gering, daß eine differenzierende Auswertung nicht möglich war; in den meisten Fällen wurde nur eine geringfügige Masseabnahme ($<1 \text{ g/m}^2$ bis maximal 5 g/m^2) festgestellt. Die maximale Massezunahme betrug bei dem Prüfmedium 2 (mit 3 Vol.-% Methanol) nur etwa 8 g/m^2 . Diesem Ergebnis entsprechen die Ergebnisse der Härteprüfungen (s. Punkt 5.2): Auch hier war ein Einfluß der Quellmedien auf die Erweichung nicht feststellbar, alle Ergebnisse der Härteprüfungen nach den

Lagerungsversuchen schwankten um einen Mittelwert von 81 mit einer Standardabweichung von ± 2 .

Das Beschichtungssystem I versagte bei den Quellungsversuchen mit allen Superrottokraftstoffen sowie auch bei den nicht bzw. wenig aggressiven Prüfmedien: Als Folge von Ribbildung in der Deckbeschichtung an den Kanten trat unkontrollierbare Permeation des Prüfmediums in die PUR-Zwischenschicht ein. Die Zwischenschicht sog das Prüfmedium wie ein Schwamm auf, die resultierende Volumenvergrößerung führte z.T. zu einem Herausquellen der Zwischenschicht und zum Absprengen der Deckschichten. Es konnten daher keine Quellkurven aufgenommen werden.

Auch bei den Systemen V und VI traten teilweise Ausfälle durch Ribbildung an den Kanten auf. Dies ist in der Tabelle 7 vermerkt, wenn Ribbildung nach einer bestimmten Quellzeit zum Abbruch der Quellversuche führte. In manchen Fällen fiel auch nur eine Beschichtungstafel als Folge von Kantenrissen aus. Bei der Mittelwertbildung blieb dann die deutlich erhöhte Masseänderung bei dieser Tafel unberücksichtigt.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 bis 8 zusammengestellt.

In den Abb. 1 bis 5 werden der Übersichtlichkeit halber Quellkurven für die Beschichtungssysteme II, IV, V, VI und A nur für die Prüfmedien 2, 4, 6 und 8 wiedergegeben. Die Quellung in den Prüfmedien 1, 9 und 10 war erwartungsgemäß sehr gering, ebenso im Prüfmedium 5. Die Quellung im Prüfmedium 3 mit 5 Vol.-% Methanol war generell am höchsten. Die Quellkurven für die SOK 2a und 2b werden in den Abb. 6 bis 10 wiedergegeben.

Tabelle 6. Ergebnisse der Quellung von Beschichtung II und IV

Prüfmedium Nr.	Gehalt an Me* TBA MtBE (Volumen-%)			Masseänderung bei II (g/m ²) nach 2 7 28 Tagen			Bemer- kungen	Masseänderung bei IV (g/m ²) nach 2 7 28 Tagen			Bemer- kungen
	1	-	-	-	-1,2	-1,0		-0,3		0,2	
2	3	-	-	28,6	49,2	49,0		17,4	26,0	51,8	
3	5	-	-	39,7	75,9	127		19,2	32,3	73,0	
4	3	2	-	10,1	19,8	30,5		8,6	13,0	21,4	
5	3	7	-	2,0	4,7	10,2		0,9	5,9	11,8	
6	3	2	6	5,6	12,1	24,3		6,7	11,6	16,9	
7	3	2	6	5,4	12,5	23,6		5,3	8,7	13,0	
8	3	2	12	3,9	8,7	17,1		5,7	10,6	15,9	
9	-	2	12	-1,0	-0,8	-1,5		-0,3	-0,4	-0,5	
10	-	-	12	-0,6	-0,8	-1,6		0,3	0,1	-0,2	
2a	Aral-SOK			16,1	32,5	59,0		12,1	16,9	28,3	
2b	Aral-Super+			7,4	15,4	25,7		8,7	14,1	19,8	
3b	Wintershall Super-Plus			5,6	11,8	21,3		6,6	10,7	14,6	

* Me = Methanol

Tabelle 7. Ergebnisse der Quellung von Beschichtung V und VI

Prüfmedium Nr.	Gehalt an Me* TBA MtBE (Volumen-%)			Masseänderung bei V (g/m ²) nach 2 7 28 Tagen			Bemer- kungen	Masseänderung bei VI (g/m ²) nach 2 7 28 Tagen			Bemer- kungen
	1	-	-	-	<1	<1		3,2		18	
2	3	-	-	68	105	Abbruch Risse		58	160	267	
3	5	-	-	112	Abbruch Risse			96	Abbruch Risse		
4	3	2	-	24	42	79		19	52	190	
5	3	7	-	9	23	Abbruch Risse		13	16	Abbruch Risse	
6	3	2	6	13	25	45		10	21	78	
7	3	2	6	12	21	27		6	10	26	
8	3	2	12	14	31	Abbruch Risse		14	57	Abbruch Risse	
9	-	2	12	<1	<1	<1		1	6	Abbruch Risse	
10	-	-	12	1,3	1,7	Abbruch Risse		5,3	Abbruch Risse		
2a	Aral-SOK			55	114	Abbruch) Risse an		28	85	350	
2b	Aral-Super+			20	38	270) Kanten		14	36	140	
3b	Wintershall Super-Plus			14	23	30		14	30	Abbruch Risse	

* Me = Methanol

Tabelle 8. Quellergebnisse bei der Tankinnenbeschichtung A

Prüfmedium Nr.	Gehalt an Methanol TBA MTBE (Volumen-%)			Masseänderung (g/m ²) nach 2 7 28 Tagen		
	1	-	-	-	<1	<1
2	3	-	-	14,2	10,2	8,1
3	5	-	-	13,5	10,7	11,5
4	3	2	-	5,8	7,9	3,3
5	3	7	-	1,7	4,3	5,2
6	3	2	6	3,2	5,7	3,9
7	3	2	6	3,8	7,1	3,7
8	3	2	12	3,3	4,6	3,5
9	-	2	12	<1	<1	<1
10	-	-	12	0	0	0
2a	Aral-SOK			11,5	12,8	6,8
2b	Aral-Super-Plus			5,3	7,5	3,9
3b	Wintershall-Super-Plus			4,2	7,1	4,9

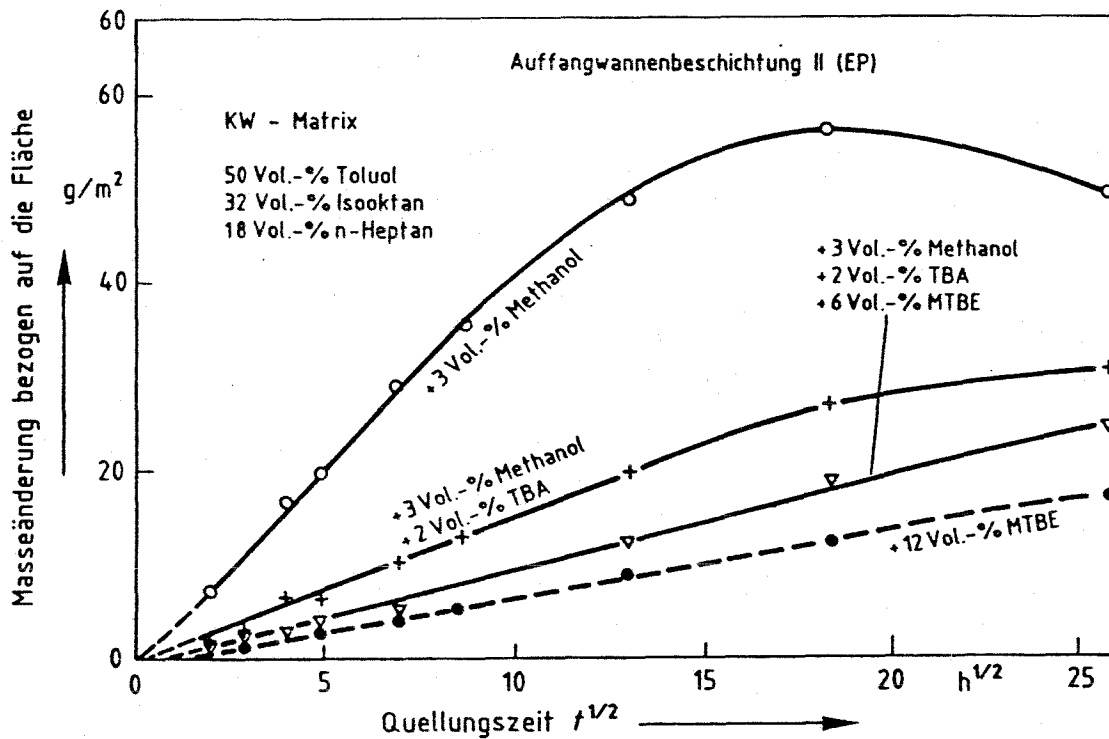


Abb. 1: Einfluß der Zusammensetzung der Prüfmedien auf die Quellwirkung bei der Auffangwannenbeschichtung II

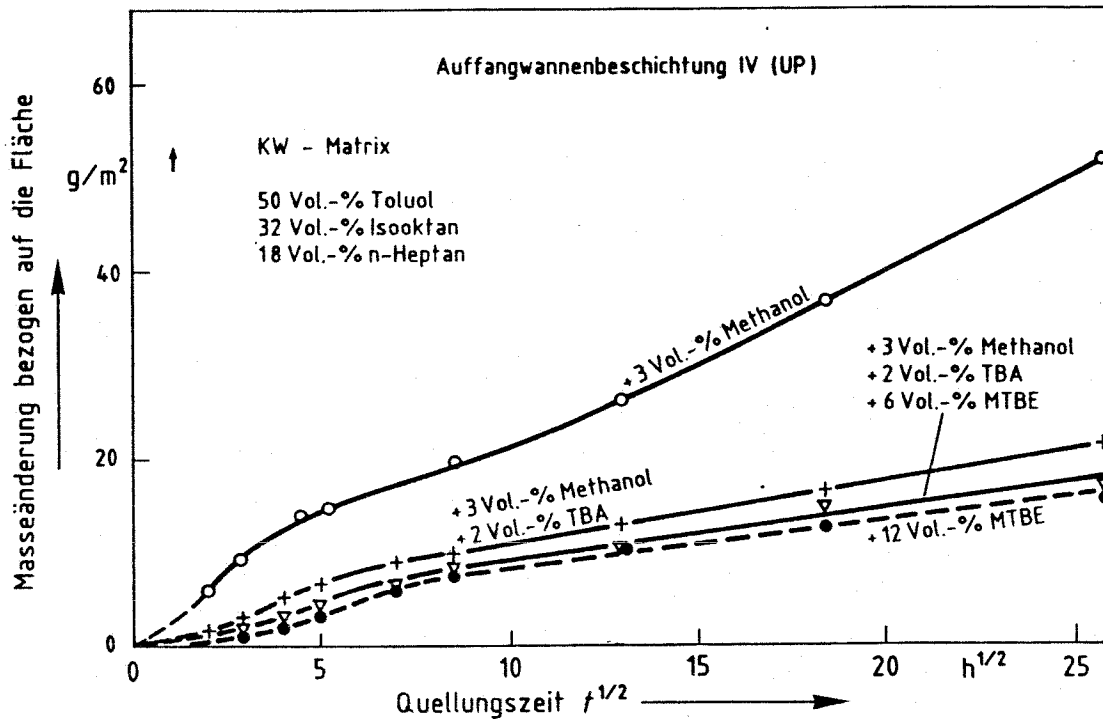


Abb. 2: Einfluß der Zusammensetzung der Prüfmedien auf die Quellwirkung bei der Auffangwannenbeschichtung IV

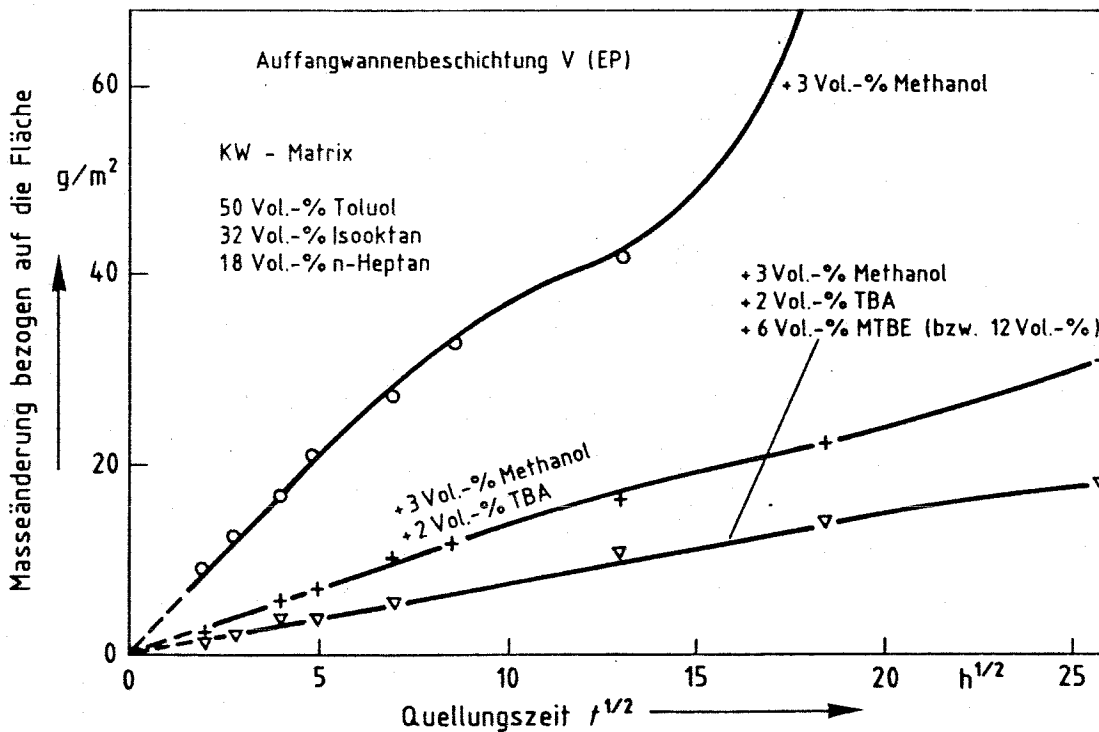


Abb. 3: Einfluß der Zusammensetzung der Prüfmedien auf die Quellwirkung bei der Auffangwannenbeschichtung V

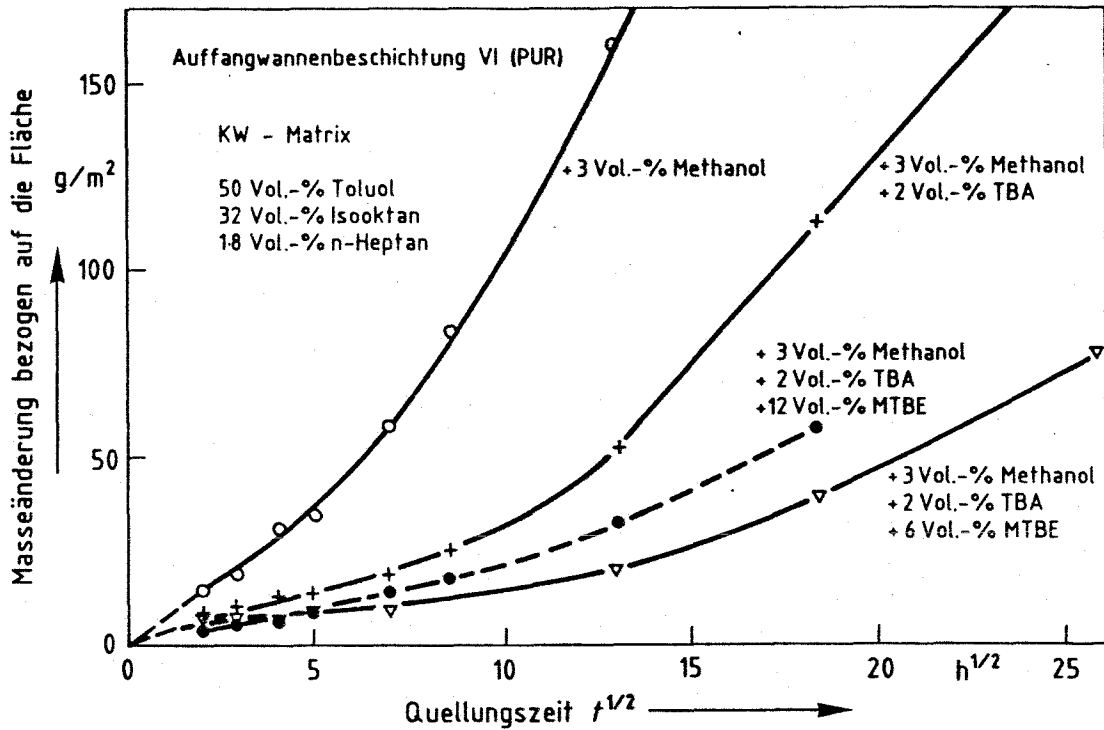


Abb. 4: Einfluß der Zusammensetzung der Prüfmedien auf die Quellwirkung bei der Auffangwannenbeschichtung VI

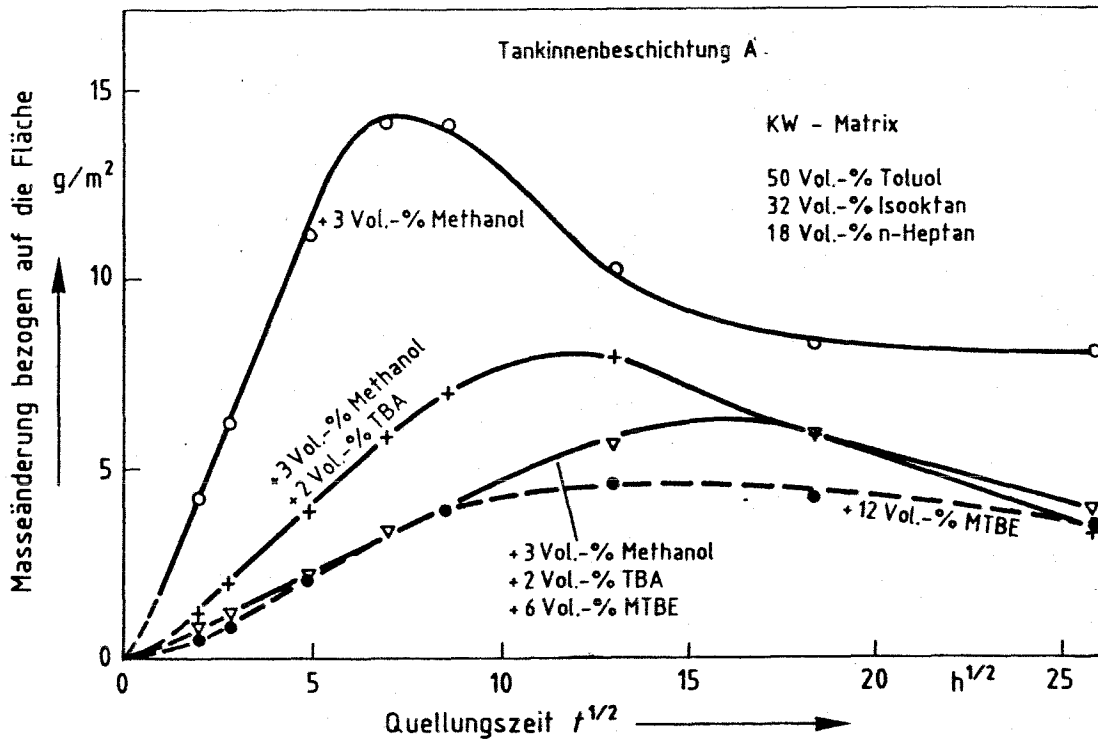


Abb. 5: Einfluß der Zusammensetzung der Prüfmedien auf die Quellwirkung bei der Tankinnenbeschichtung A

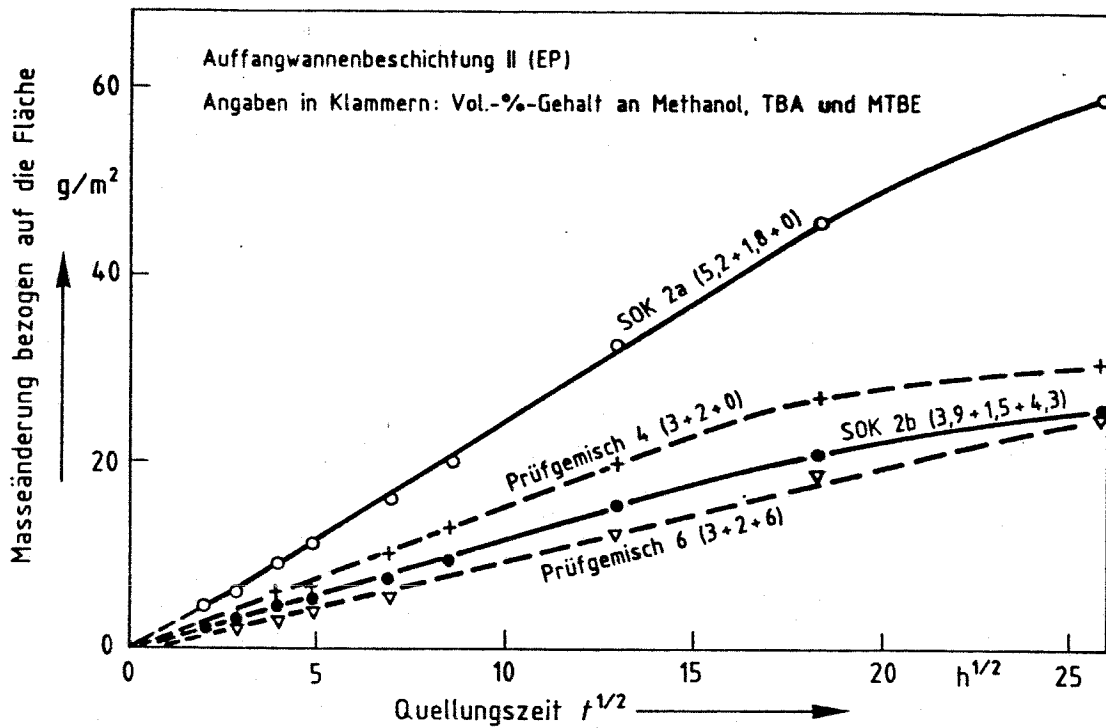


Abb. 6: Quellwirkung zweier verschieden aggressiver Superottokraftstoffe bei der Auffangwannenbeschichtung II im Vergleich mit der von zwei ausgewählten Prüfmedien ohne und mit Methyl-tert. Butylether

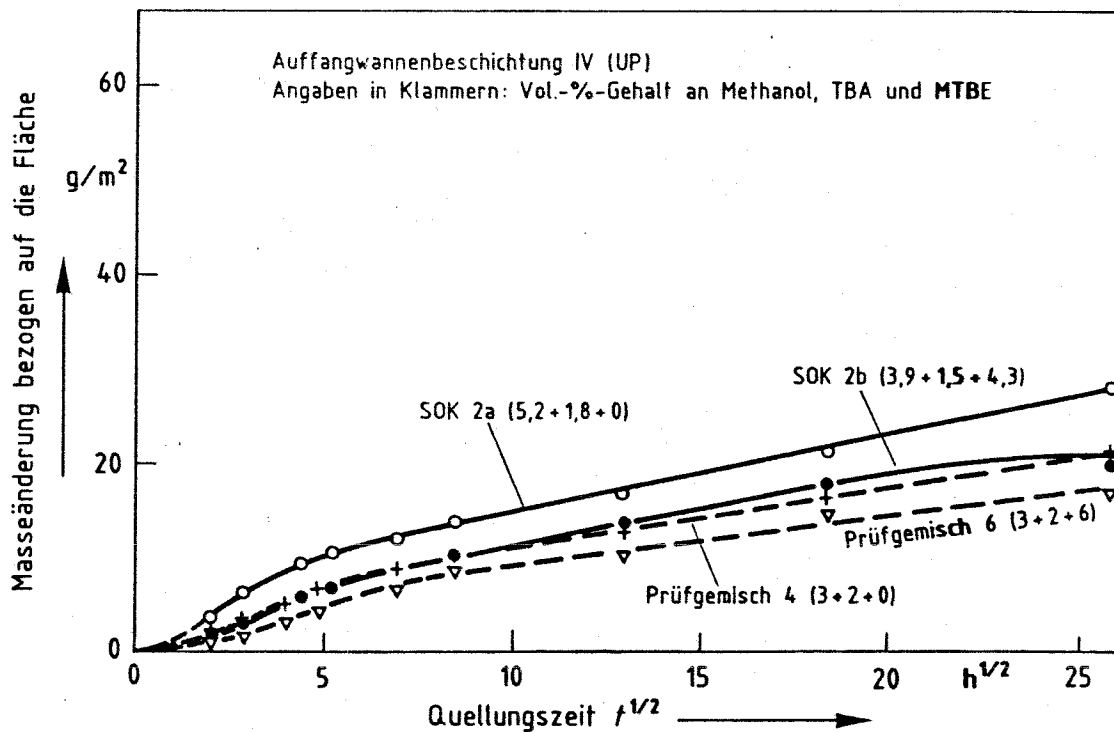


Abb. 7: Quellwirkung zweier verschieden aggressiver Superottokraftstoffe bei der Auffangwannenbeschichtung IV im Vergleich mit der von zwei ausgewählten Prüfmedien ohne und mit Methyl-tert. Butylether

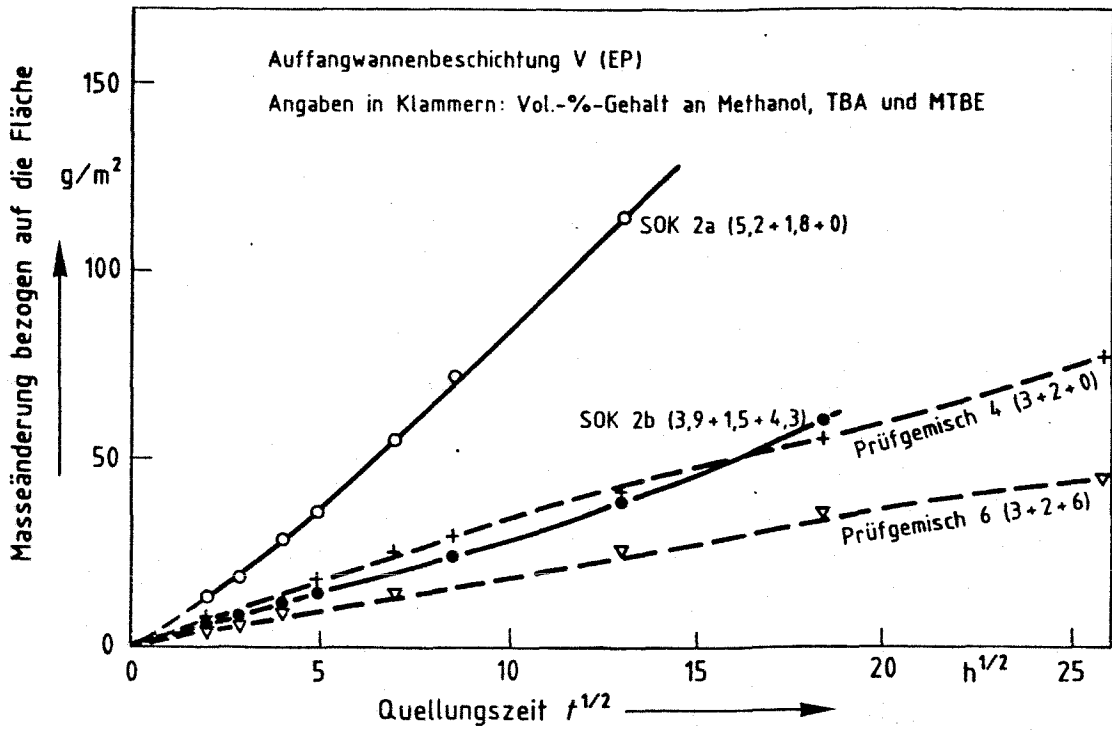


Abb. 8: Quellwirkung zweier verschiedener aggressiver Superotto-kraftstoffe bei der Auffangwannenbeschichtung V im Vergleich mit der von zwei ausgewählten Prüfmedien ohne und mit Methyl-tert. Butylether

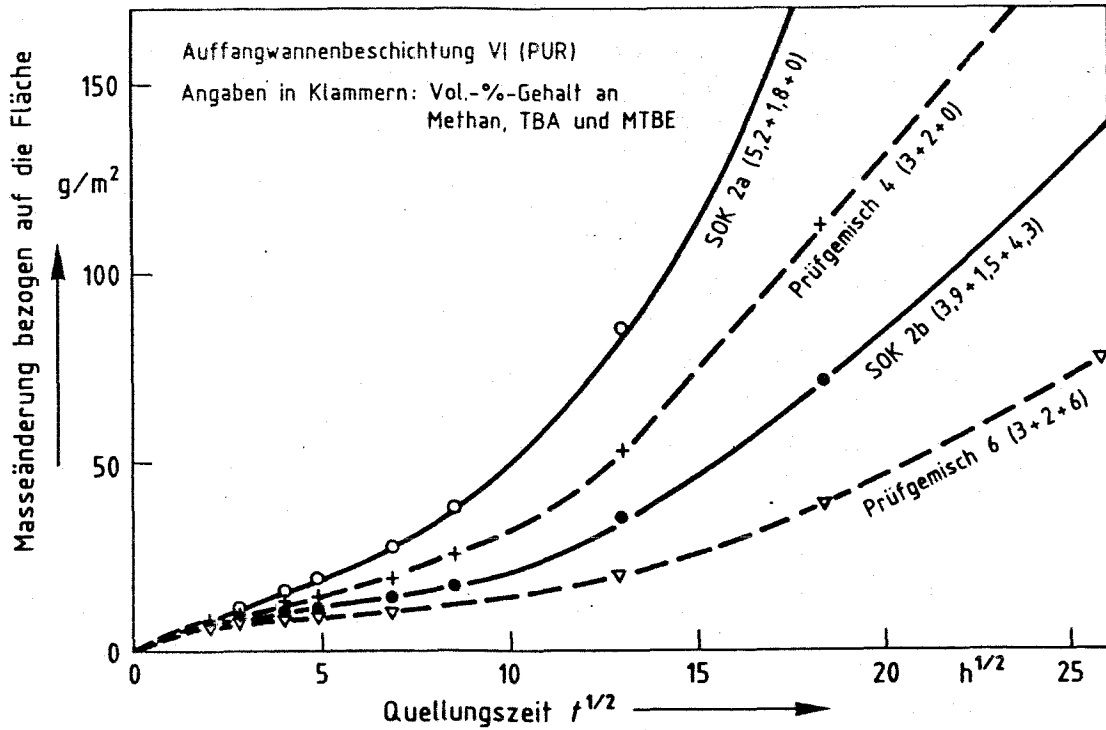


Abb. 9: Quellwirkung zweier verschiedener aggressiver Superotto-kraftstoffe bei der Auffangwannenbeschichtung VI im Vergleich mit der von zwei ausgewählten Prüfmedien ohne und mit Methyl-tert. Butylether

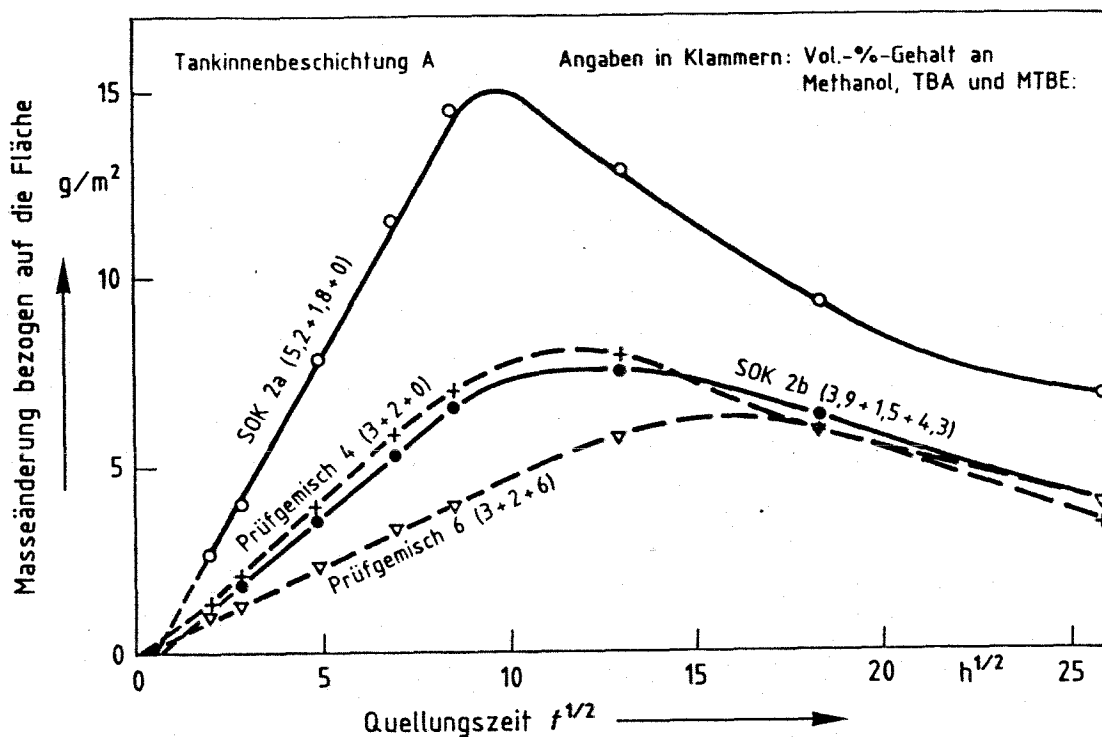


Abb. 10: Quellwirkung zweier verschieden aggressiver Superotto-kraftstoffe bei der Tankinnenbeschichtung A im Vergleich mit der von zwei ausgewählten Prüfmedien ohne und mit Methyl-tert. Butylether

Die Quellkurven zeigen folgende charakteristischen Merkmale:

Die Quellkurven für die EP-Harz-Beschichtung II (Abb. 1 und 6) folgen im Anfangsverlauf exakt dem \sqrt{t} -Gesetz der Diffusion, und nur in einem Falle wurde ein Quellmaximum beobachtet. Im Vergleich mit den Beschichtungssystemen V und VI (Abb. 3 und 4 bzw. 8 und 9) ist das Beschichtungssystem II sehr quellbeständig (nur die Quellung des UP-Harz-Systems IV ist im weiteren Quellungsverlauf noch geringer), was offenbar darin begründet ist, daß die Dicke der Deckschicht sehr hoch ist (s. Tabelle 5) und daher praktisch nur obere Bereiche der Deckschicht gequollen werden. Eine höhere Deckschichtdicke weist nur noch das völlig quellunempfindliche Beschichtungssystem III auf!

Bei der anderen EP-Harz-Beschichtung V dagegen ist der Quellverlauf bei aggressiveren Prüfmedien unstetig (Abb. 3); nach einer bestimmten Quellzeit tritt eine Beschleunigung der Quellung ein, offenbar wenn das Prüfmedium durch die Deckschicht hindurch permeiert ist und in die quellfähigere Zwischenschicht eingedrungen ist. Bei den weniger aggressiven Prüfmedien scheint die Quellung einem Sättigungswert zuzustreben, falls im begrenzten Prüfzeitraum überhaupt eine Tendenz zu erkennen ist.

Bei der Polyurethanharz-Beschichtung VI (Abb. 4 und 9) tritt generell im Verlaufe der Quellversuche eine sukzessive Beschleunigung der Diffusionsvorgänge ein, wahrscheinlich wenn, wie bereits für die Beschichtung V angedeutet, das Prüfmedium durch die Deckschicht hindurch permeiert ist und in die quellfähigere Zwischenschicht eingedrungen ist. Dieses Beschichtungssystem weist die niedrigste Deckschichtdicke auf!

Die Quellkurven für die Tankinnenbeschichtung A (Abb. 5 und 10) folgen wie üblich im Anfangsverlauf dem \sqrt{t} -Gesetz und weisen generell ein Quellmaximum auf.

Wegen des unterschiedlichen Quellverhaltens wurde zur vergleichenden relativen Auswertung der Einwirkung der verschiedenen Prüfmedien aus den Quellkurven die Zeit interpoliert, nach der eine auf die Fläche bezogene Masseänderung von 25g/m^2 erreicht war, bei Beschichtung IV von 10g/m^2 , bei der Tankinnenbeschichtung A von 5g/m^2 . Die Ergebnisse werden in der Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9. Quellungszeit [h] für eine Masseänderung der Beschichtungssysteme von 25 g/m² (bei Beschichtung IV von 10 g/m², bei der Tankinnenbeschichtung von 5 g/m²)

Prüfmedium Nr. Gehalt an Me*TBA MtBE (Volumen-%)	Ergebnis bei Beschichtung				
	II	IV	V	VI	A
1 - - -	>600	>600	>600	>600	>600
2 3 - -	38	9,6	5,5	12	5,5
3 5 - -	20	7,8	2,9	8	3,2
4 3 2 -	290	71	52	72	39
5 3 7 -	>600	375	207	450	275
6 3 2 6	>600	121	170	220	115
7 3 2 6	>600	235	306	550	66
8 3 2 12	>600	>600	115	90	>600
9 - 2 12	>600	>600	>600	>600	>600
10 - - 12	>600	>600	>600	>600	>600
2a Aral-SOK	106	24	13	40	11
2b Aral-Super+	575	60	80	120	44
3b Wintershall Super-Plus	>600	121	195	165	76

Für die Abfolge der Aggressivitäten der Prüfmedien folgt aus der Tabelle 9 (bzw. den Ergebnissen aus Tabelle 6 bei Beschichtung II) für

Beschichtung II: 3 > 2 > 2a > 4 > 2b > 6 > 3b > 5
 IV: 3 > 2 > 2a > 2b > 4 > 6 = 3b > 5
 V: 3 > 2 > 2a > 4 > 2b > 6 > 3b > 5
 VI: 3 > 2 > 2a > 4 > 2b > 3b > 6 > 5
 A: 3 > 2 > 2a > 4 > 2b > 3b > 6 > 5

Hierbei wurde das Prüfmedium 7 wegen der anderen Kohlenwasserstoff-Matrix nicht berücksichtigt, und das Prüfmedium 8 nicht wegen einer Anzahl von Ausreißern bei den Beschichtungen V und VI, die unter Punkt 6.2 begründet werden, s. auch Tabelle 7.

5.2 Erweichung

Nach Ablauf der vierwöchigen Quellungsversuche bzw. nach Abbruch der Versuche im Falle von Kantenrißbildung wurde die Erweichung der Beschichtungen sofort nach der Herausnahme der Beschichtungs- tafeln aus den Prüfmedien ermittelt. Hierzu wurde bei der Tankin- nenbeschichtung wie üblich die Härte durch Pendelversuche nach DIN 53 157 beurteilt, bei den übrigen erheblich dickeren Auffangwan- nenbeschichtungen die Shore-D-Härte nach DIN 53 505 ermittelt. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10. Erweichung der Beschichtungen nach Abschluß der Quellversuche, beurteilt durch Härteprüfungen

Prüfmedium Nr. Gehalt an Me*TBA MtBE (Volumen-%)	Ergebnis bei Beschichtung (Prüfmethode**)					
	II(2)	III(2)	IV(2)	V(2)	VI(2)	A(1)
ohne Beanspruchung	83	84	91	84	86	97
1 - - -	84	80	89	85	***	97
2 3 - -	72	81	83	59	68	12
3 5 - -	52	79	78	46	64	13
4 3 2 -	72	79	86	56	66	39
5 3 7 -	80	84	87	63	85	50
6 3 2 6	75	79	89	64	75	63
7 3 2 6	75	80	89	69	75	62
8 3 2 12	79	84	86	62	83	51
9 - 2 12	87	83	89	85	82	101
10 - - 12	84	82	89	85	78	100
2a Aral-SOK	66	81	86	***	63	24
2b Aral-Super+	74	77	86	59	68	36
3b Wintershall Super-Plus	76	81	88	67	69	61

* Methanol

** 1: Pendeldämpfung, DIN 53 157

2: Shore-D-Härte, DIN 53 505

*** nicht geprüft

5.3 Entquellung

Nach Beendigung der Quellungsversuche wurden die Beschichtungstafeln, soweit mit ihnen die gesamte Quellungsdauer über vier Wochen ohne Schäden durchgeführt werden konnte, in normalem Raumklima gelagert, und die Masseverluste als Folge der Herausdiffusion der Prüfmedien wurden nach 7, 14 und 28 Tagen gravimetrisch ermittelt. In den Tabellen 11 bis 13 werden einige Ergebnisse für die aggressiveren Prüfmedien zusammen mit den Ergebnissen von Härteprüfungen nach vierwöchiger Entquellung aufgeführt, da nur bei diesen Medien gravierende Mengen an Lösemitteln eindiffundiert waren. Nach der vierwöchigen Entquellung waren in einigen Beschichtungen noch erhebliche Mengen an Prüfmedien retendiert.

Es werden in Tabelle 11 auch die Ergebnisse für Beschichtung III mit aufgeführt, bei der keine nennenswerten Masseänderungen bei den Quellversuchen festgestellt worden waren. Die Entquellungswerte für die Beschichtung demonstrieren dies erneut: Es treten bei der Entquellung nur gewisse Masseverluste auf, die Folge von Herauslösungserscheinungen sind.

Tabelle 11. Ergebnisse der Entquellung von Beschichtung II und III

Prüfmedium Nr. Gehalt an Me*TBA MtBE Volumen-%)	Restgehalt bei II (g/m ²) nach 14 28 Tagen		Härte nach Entquel- lung	Restgehalt bei III (g/m ²) nach 14 28 Tagen		Härte nach Entquel- lung
2 3 - -	29,1	21,3	82	-3,3	-4,1	79
3 5 - -	76,0	61,8	80	-11,9	-13,3	83
4 3 2 -	15,3	-0,2	86	-3,7	-15,0	83
6 3 2 6	10,8	6,3	82	-5,9	-6,2	86
2a Aral-SOK	nicht geprüft			nicht geprüft		
2b Aral-Super+	11,6	6,9	86	-7,0	-7,2	83
3b Wintershall Super-Plus	9,8	6,1	82	-5,0	-5,9	--

* Methanol

Tabelle 12. Ergebnisse der Entquellung von Beschichtung IV und V

Prüfmedium Nr. Gehalt an Me*TBA MtBE Volumen-%)	Restgehalt bei IV (g/m ²) nach 14 28 Tagen		Härte nach Entquel- lung	Restgehalt bei V (g/m ²) nach 14 28 Tagen		Härte nach Entquel- lung
	2 3 - -	26,0		23,0	87	
3 5 - -	37,1	32,8	87	nicht geprüft		
4 3 2 -	9,4	8,6	87	43,3	20,4	80
6 3 2 6	7,0	6,6	89	26,9	22,4	76
2a Aral-SOK	12,0	10,9	89	nicht geprüft		
2b Aral-Super+	8,8	8,4	89	77,8	51,4	84
3b Wintershall Super-Plus	6,6	6,4	90	17,0	14,5	78

* Methanol

Tabelle 13. Ergebnisse der Entquellung von Beschichtung VI

Prüfmedium Nr. Gehalt an Me*TBA MtBE Volumen-%)	Restgehalt bei VI (g/m ²) nach 14 28 Tagen		Härte nach Entquel- lung
	2 3 - -	125,9	
3 5 - -	nicht geprüft		
4 3 2 -	98,3	48,9	79
6 3 2 6	33,3	27,2	80
2a Aral-SOK	nicht geprüft		
2b Aral-Super+	63,7	49,9	74
3b Wintershall Super-Plus	48,9	42,1	80

* Methanol

Als Folge der Entquellung geht auch die Erweichung der Beschichtungen wieder deutlich zurück, und z.T. wird die Ausgangshärte wieder erreicht.

5.4 Haftfestigkeit

Nach der Entquellung der Beschichtungstafeln sollten Abreißversuche nach DIN ISO 4624 zur Beurteilung etwaiger, durch Quellspannungen verursachter Verbundstörungen entweder am Untergrund (Verlust der Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Untergrund) oder zwischen den Schichten des Beschichtungssystems (Zwischenhaftungsverlust) durchgeführt werden. Derartige Versuche hatten jedoch überhaupt nur bei solchen Beschichtungen einen Sinn, bei denen es zu erheblichen Quellungen gekommen war, Voraussetzung dafür, daß das Prüfmedium überhaupt bis an eine Grenzfläche hindurchdiffundiert war. Dies war nur bei den Beschichtungen V und VI nach Lagerung in den Prüfmedien 2 bis 7 sowie den SOK 2a, 2b und 3b möglich. Über die Beobachtungen bei Beschichtung I war bereits unter Punkt 5.1 berichtet worden. Versuche mit den Beschichtungen II bis IV waren wegen der geringeren Masseänderungen bei den Quellversuchen aus den angegebenen Gründen nicht sinnvoll.

Es wurden Prüfzylinder mit einem Durchmesser von 20mm auf die Beschichtungsoberfläche mit Hilfe eines lösemittelfreien Epoxidharzklebstoffes aufgeklebt. Nach Härtung des Klebstoffes wurde eine quadratische Fläche um den Verklebungsbereich durch Sägen bis zum Untergrund oder bis zu einer Zwischenschicht durchtrennt und der Prüfstempel senkrecht biegemomentfrei vom Untergrund abgerissen. Zur Beurteilung der Haftfestigkeit dienen sowohl die gemessenen Abreißkräfte als auch speziell die erhaltenen Bruchbilder.

Ergebnisse:

Bei der Beschichtung V traten generell Kohäsionsbrüche im Bereich des Glasgewebes bzw. darüber auf. Die gemessenen Abreißkräfte (N/mm^2 , Mittelwerte aus 4 Einzelwerten) betrugen (in Klammern:

Prüfmedium): $3,1 \pm 0,8$ (2); $4,1 \pm 1,1$ (3); $4,6 \pm 0,6$ (2a); $4,3 \pm 0,7$ (2b);

Gesamtmittelwert $4,0 \pm 0,9$.

Bei Der Beschichtung VI wurde vorwiegend Kohäsionsbruch im obersten Bereich der Deckschicht, in geringem Umfang Bruch im Grenzbereich zwischen der Oberfläche und der Klebstoffschicht, in einem Fall Bruch im Bereich unterhalb des Armierungsvlieses beobachtet. Die gemessenen Abreißkräfte (N/mm^2 , Mittelwerte aus 4 Einzelwerten) betragen (in Klammern: Prüfmedium): $4,0 \pm 0,3$ (2); $4,6 \pm 0,6$ (3); $3,7 \pm 0,6$ (2a); $4,5 \pm 0,5$ (2b);

Gesamtmittelwert $4,2 \pm 0,6$.

Auf Quellspannungen zurückzuführende Adhäsionsbrüche zwischen zwei Schichten wurden also nicht festgestellt. Ein Einfluß der Aggressivität der Prüfmedien auf die ermittelten Kohäsionsfestigkeiten war nicht feststellbar.

5.5 Permeationsversuche

Um einen Bezug zu den in den BPG vorgeschriebenen Druckversuchen zur Beurteilung der Reißüberbrückung und Dichtheit der Beschichtung herzustellen, wurden an einigen ausgewählten Beschichtungssystemen (I, II, V und VI), Permeationsversuche mit zwei definierten Prüfmedien durchgeführt, und zwar mit den Prüfmedien 2 mit 3 Vol.-% Methanol sowie 4 mit 3 Vol.-% Methanol und 2 Vol.-% tert. Butanol. Dabei sollte auch die selektive Permeation der Prüfmedien-Komponenten gaschromatographisch untersucht werden.

Für die Versuche wurden Beschichtungsaufbauten ohne Untergrund verwendet, und die Versuche wurden über einen Zeitraum von maximal sieben Tagen durchgeführt.

Der Versuchsaufbau ist in [8] beschrieben. Der Durchmesser der Permeationsmeßzellen betrug jedoch in diesem Fall 10,2 cm, die Permeationsfläche A erhöhte sich somit auf 81,71 cm². Die Proben wurden in Alu-Ringe geklebt, um klare Permeationsverhältnisse zu gewährleisten und zu vermeiden, daß eventuell permeierende Stoffe über die Kantenflächen der Proben seitlich austreten. Nach Abschluß der Permeationszeit von sieben Tagen wurde der Permeant aus dem Kühlfinger mit 20 ml Ethanol (99,9%ig) ausgespült und aufgenommen, und im Gaschromatographen analysiert.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurde der Gaschromatograph Sigma 300 (Fa. Perkin + Elmer) eingesetzt. Dazu wurde ein aliquoter Teil des in den Kühlfinger permeierten Gemischs in ein Probefläschchen mit einem Gesamtvolumen von 0,7 ml gegeben. Diese Fläschchen wurden anschließend mit Septum und Aluminiumkappen abgedichtet, in den AS 100-Probengeber gestellt und im Gaschromatographen auf die Säule aufgegeben.

Spezielle Versuchsbedingungen:

Trennsäule: Durabond-WAX
DB-WAX 0,5 µm 0,32 mm I.D.
30 m Carbowax chem. gebunden
Polyethylen-Glycol-Phase, gebunden und quervernetzt an die
Fused Silica-Oberfläche
Detektortemperatur (FID): 300° C
Injektortemperatur: 270° C
Ofentemperatur: 40° C isotherm
Trärgas: 1 bar Stickstoff (nachgereinigt)
Gasversorgung (FID):
Luft synthetisch: 2 bar
Wasserstoff: 1,5 bar

Die Eichung zur quantitativen Bestimmung der permeierten Stoffe erfolgte mit einem externen Standard. Dazu wurden an ausgewogenen Mengen der Prüfmedien 2 bzw. 4 die "GC-Prozente" ermittelt und direkt ins Verhältnis zu den unbekanntem "GC-Prozenten" des permeierten Stoffes gesetzt. Nach Umrechnung auf Masseprozent wurde dann jeweils die Masse der Stoffkomponente errechnet, die der Kühlfalle entnommen wurde.

Ergebnisse: Wegen versuchstechnischer Schwierigkeiten konnten nur die Ergebnisse für die Beschichtungen I, V und VI ausgewertet werden. Bei der Beschichtung I waren nach Ablauf der Versuchszeit überhaupt keine Prüfmedienkomponenten permeiert, bei Beschichtung V nur Spuren $<0,15\text{g/m}^2$ (Vergleich Quellung nach 7 Tagen, aus Tabelle 7: 105g/m^2), bei VI Spuren $<1\text{g/m}^2$ (Vergleich Quellung 160g/m^2). Der Verlauf der Permeationskurven deutete an, daß während des Versuchszeitraums die stationäre Phase der Permeation erwartungsgemäß noch lange nicht erreicht war, der vorliegende Meßzeitraum also kleiner als die zu erwartende Induktionszeit für die Permeation war.

Eine nähere Untersuchung der Permeenten aus dem Prüfmedium 4 ergab, daß bei der Beschichtung V bevorzugt die Komponenten mit der niedrigsten relativen Molmasse permeierten, n-Heptan und Methanol, also die am wenigsten sperrigen Moleküle. Bei der Beschichtung VI wurde ebenfalls praktisch keine Permeation der sperrigen Moleküle Isooktan bzw. TBA festgestellt, dagegen permeierte hier und bei dem Prüfmedium 2 in besonderem Ausmaß Toluol (möglicherweise auch Folge von Lösemittelretention aus den Beschichtungsstoffen?).

Da die vorliegenden Untersuchungen im Induktionszeitraum erfolgten, müssen weitere Interpretationen Ergänzungsversuchen vorbehalten bleiben.

6 Auswertung

Die Auswahl der Prüfmedien 1 bis 5 gemäß Tabelle 4 sollte den Anschluß der Beurteilung des Quellverhaltens und der Beständigkeit der Auffangwannenbeschichtungen an die bei Tankinnenbeschichtungen festgestellte Systematik herstellen. Bei diesen Beschichtungen war festgestellt worden, daß

- die Quellwirkung mit zunehmendem Methanolgehalt ansteigt,
- tert. Butanol die Quellwirkung des Methanols verringert,
- Aromaten zusätzlich *synergistisch*, quellverstärkend wirken.

Nachfolgend werden diese Punkte und der zusätzlich geprüfte Einfluß von MTBE im einzelnen behandelt. Dabei erfolgt auch die Einordnung der Ergebnisse bei den handelsüblichen SOK. Schlußfolgerungen daraus werden dann bei Punkt 7 gezogen

6.1 Vergleich mit früheren Ergebnissen

6.1.1 Konzentrationseinfluß

Der Konzentrationseinfluß des Methanols ergibt sich aus der vergleichenden Auswertung der Ergebnisse mit den Quellmedien 1 bis 3, Tabelle 14. Die Tabelle 14 enthält gleichzeitig die Ergebnisse mit den geprüften handelsüblichen Superottokraftstoffen.

Danach ist auch bei den geprüften Auffangwannenbeschichtungen ein starker Einfluß des Methanolgehaltes feststellbar: Je höher der Methanolgehalt, desto größer die Quellwirkung (hier ausgedrückt in einem relativen Maß für die Quellgeschwindigkeit) sowie die Erweichung, ausgedrückt als Erniedrigung der Härte. Die früheren Ergebnisse werden somit bestätigt.

Tabelle 14. Quellungszeit [h] für eine Masseänderung der Beschichtungssysteme von 25 g/m² (bei der Beschichtung IV von 10 g/m², bei der Tankinnenbeschichtung von 5 g/m²) und Erweichung

Prüfmedium Nr. Gehalt an Methanol (Vol.-%)	Ergebnisse bei Beschichtung				
	II	IV	V	VI	A
1 0	>600;84	>600;89	>600;85	>600;**	>600;97
2 3	38;72	9,6;83	5,5;59	12;68	5,5;12
3 5	20;52	7,8;78	2,9;46	8;64	3,2;13
3b 3,5*	>600;76	121;86	195;67	165;69	76;61
2b 3,7*	575;74	60;86	80;59	120;68	44;36
2a 5,2*	106;66	24;88	13;**	40;63	11;24

* unter Vernachlässigung des Einflusses von TBA

** nicht geprüft

6.1.2 Einfluß von tert. Butanol

Der Einfluß von tert. Butanol ergibt sich aus der vergleichenden Auswertung der Ergebnisse mit den Prüfmedien 2 sowie 4 und 5, Tabelle 15.

Tabelle 15. Quellungszeit [h] für eine Masseänderung der Beschichtungssysteme von 25 g/m² (bei Beschichtung IV von 10 g/m², bei der Tankinnenbeschichtung von 5 g/m²) und Erweichung

Prüfmedium Nr. Gehalt an t-Butanol (Vol.-%)	Ergebnisse bei Beschichtung				
	II	IV	V	VI	A
2 0	38;72	9,6;83	5,5;59	12;68	5,5;12
4 2	290;72	71;86	52;56	72;66	39;39
5 7	>600;80	375;87	207;63	450;85	275;50

Danach werden auch hier die Ergebnisse der früheren Untersuchungen bestätigt: Durch tert.-Butanol wird die Quellwirkung des Methanols verringert, und zwar um so stärker, je höher der Gehalt an tert.-Butanol ist. Der Einfluß auf die Erweichung ist jedoch nur bei der Tankinnenbeschichtung wiederum signifikant, bei den Auf-fangwannenbeschichtungen liegen die Ergebnisse meistens innerhalb des Streubereichs der Meßwerte.

6.2 Einfluß von Methyl-tert.-Butylether

Der Einsatz von Methyl-tert.-Butylether (MTBE) erfolgte, wie ein-gangs ausgeführt, in größerem Umfang erst ab 1989, wurde daher früher noch nicht untersucht. Es interessiert hier zunächst, ob MTBE wie tert.-Butanol auf Methanol ebenfalls eine abschirmende Wirkung ausübt. Hierzu werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit den Prüfmedien 4, 6 und 8 miteinander verglichen (Tabelle 16). Eine Darstellung der Ergebnisse erfolgte bereits in den Abb. 1 bis 5.

Tabelle 16. Quellungszeit [h] für eine Masseänderung der Be-schichtungssysteme von 25 g/m² (bei der Beschichtung IV von 10 g/m², bei der Tankinnenbeschichtung von 5 g/m²) und Erweichung

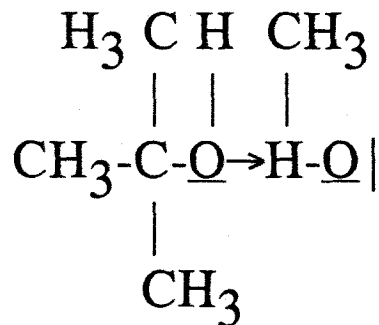
Prüfmedium Nr. Gehalt an MTBE (Vol.-%)	Ergebnisse bei Beschichtung				
	II	IV	V	VI	A
4 0	290;72	71;86	52;56	72;66	39;39
6 6	>600;75	121;89	170;64	220;75	115;63
8 12	>600;79	>600;86	115;62	90;83	>600;53

Danach hat die Zugabe von Methyl-tert.-Butylether eine weitere starke Reduzierung der Quellwirkung zur Folge, was sich auch in der Verringerung der Erweichung äußert. Auch die Tendenz des Kon-

zentrationseinflusses des MTBE ist mindestens bei den Beschichtungen II und IV sowie der Tankinnenbeschichtung A eindeutig: Mit steigender Konzentration an MTBE sinkt die Quellwirkung. Bei den Beschichtungen V und VI sind die Quellwerte der Prüfmedien mit 12 Vol.-% MTBE höher als die der Prüfmedien mit 6 Vol.-% MTBE. Dies kann dadurch bedingt sein, daß die Quellwerte bei Prüfmedium 8 manchmal als Folge der Bildung kleiner, nicht deutlich sichtbarer Risse in einigen Beschichtungstafeln nicht ganz zuverlässig sind, auch wenn andere Beschichtungstafeln, bei denen eine Ribbildung visuell klar erkannt wurde, aus der Prüfung entfernt wurden.

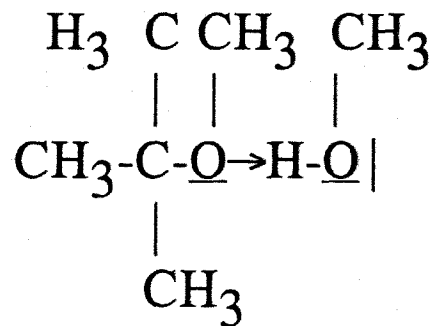
6.2.1 Deutungsversuch für die Wechselwirkung zwischen Methanol und MTBE

Die Wechselwirkung zwischen Methanol und tert. Butanol (TBA), die zu einer Reduzierung der Quellwirkung des Methanols führt, wurde durch die Ausbildung bzw. durch das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen Molekülen erklärt [2]:



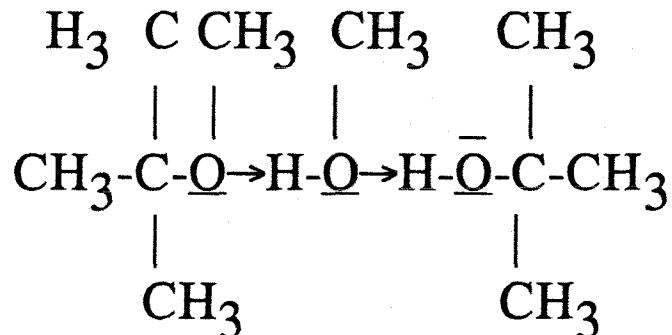
Molverhältnis TBA zu Methanol = 1 : 1, entspricht einem Volumenverhältnis TBA zu Methanol = 7 : 3, bzw. 2,33 : 1.

Wasserstoffbrückenbindungen kommen bekanntlich dadurch zustande, daß ein Proton mit einem freien Elektronenpaar, z.B. eines stark elektronegativen Sauerstoffatoms eines Nachbaratoms in Wechselwirkung treten kann. Der höhere Siedepunkt von Alkoholen im Vergleich mit Ethern der gleichen relativen Molmasse ist dadurch begründet, daß Ether keine zur Brückenbindung befähigten Wasserstoffatome mehr enthalten. Jedoch ist eine Wechselwirkung zwischen einem freien Elektronenpaar des Ether-Sauerstoffatoms und dem Wasserstoffatom z.B. eines Alkohols denkbar, z.B. eine Wechselwirkung zwischen Methyl-tert. Butylether und Methanol:



Molverhältnis MTBE zu Methanol = 1 : 1, entspricht einem Volumenverhältnis MTBE zu Methanol = 3 : 1.

In entsprechender Weise ist auch eine Dreierkombination zwischen MTBE, Methanol und TBA vorstellbar:



Geht man auf der Basis dieser Überlegungen also davon aus, daß die optimale Wechselwirkung, d.h. die optimale Abschirmung der methanolischen Quellwirkung sowohl bei Vorliegen äquimolarer Mengen an TBA als auch von MTBE gegeben ist, daß dies also bei Vorhandensein von 2,33 Vol.-Teilen TBA bzw. 3 Vol.-Teilen MTBE auf 1 Vol.-Teil Methanol gegeben ist, dann läßt sich die tatsächliche "Absättigung" des "aktiven" Methanols bei Gegenwart von TBA und/oder MTBE in den Prüfmedien sowie den handelsüblichen Superottokraftstoffen additiv berechnen (Tabelle 17).

Tabelle 17. Methanolabsättigung in Abhängigkeit vom Gehalt an TBA bzw. MTBE in verschiedenen Prüfmedien und Superottokraftstoffen

Prüfmedium	mit Vol.-Anteil (%)			"Sättigungsgrad" (%)
	Methanol	TBA	MTBE	
2	3	0	0	0
4	3	2	0	29
5	3	7	0	100
6	3	2	6	95
8	3	2	12	>100
SOK 2a	5,2	1,8	0	15
SOK 2b	3,9	1,5	4,3	53
SOK 3b	3,5	1,9	2,8	50

Unter der Voraussetzung, daß die Quellwirkung des jeweiligen Prüfmediums um so höher ist, je weniger das enthaltene Methanol durch TBA oder MTBE abgeschirmt wird, ergibt sich auf der Basis der berechneten "Sättigungsgrade" folgende zu erwartende Reihenfolge der Quellwirkungen:

$$2 > 2a > 4 > 3b > 2b > 6 > 5 > 8$$

Der Vergleich mit den in Punkt 5.1 aufgeführten Ergebnissen der Quellversuche zeigt fast völlige Übereinstimmung. Lediglich der SOK 3b fügt sich in das Schema nicht gut ein: Obwohl der "Sättigungsgrad" des SOK 3b etwas niedriger ist als der von SOK 2b, ist die tatsächlich gefundene Quellwirkung von 3b etwas geringer. Das ist zu erklären mit dem niedrigeren Gehalt des SOK 3b an Benzol und Toluol (vgl. Tabelle 2), vgl. auch Ergebnisse zu Punkt 6.3. Die SOK 2a und 2b haben dagegen einen nahezu gleichen Gehalt an diesen Aromaten.

Um die Hypothese für die Wechselwirkung zwischen TBA sowie MTBE und Methanol zu erhärten, werden in Abb. 11 als Maßzahl für die Quellempfindlichkeit der verschiedenen Beschichtungen die Quellungszeiten bis zum Erreichen einer definierten Masseänderung in Abhängigkeit vom "Sättigungsgrad" des Methanols in den aggressiveren Prüfmedien und Superottokraftstoffen 2a und 2b graphisch dargestellt: Es bestätigt sich sehr deutlich, daß die Quellungszeiten der Beschichtungen bis zu einem Sättigungsgrad von 95% monoton, danach sprunghaft mit dem Sättigungsgrad der Prüfmedien ansteigen (d.h. die Quellempfindlichkeit abnimmt). Abgesehen von einem Ausreißer bei Beschichtung IV fügen sich alle Meßpunkte recht gut, bei den Beschichtungen II und VI ausgezeichnet in dieses Schema ein. Auf eine Darstellung der Meßpunkte für SOK 3b wurde allerdings aus den weiter oben angegebenen Gründen verzichtet.

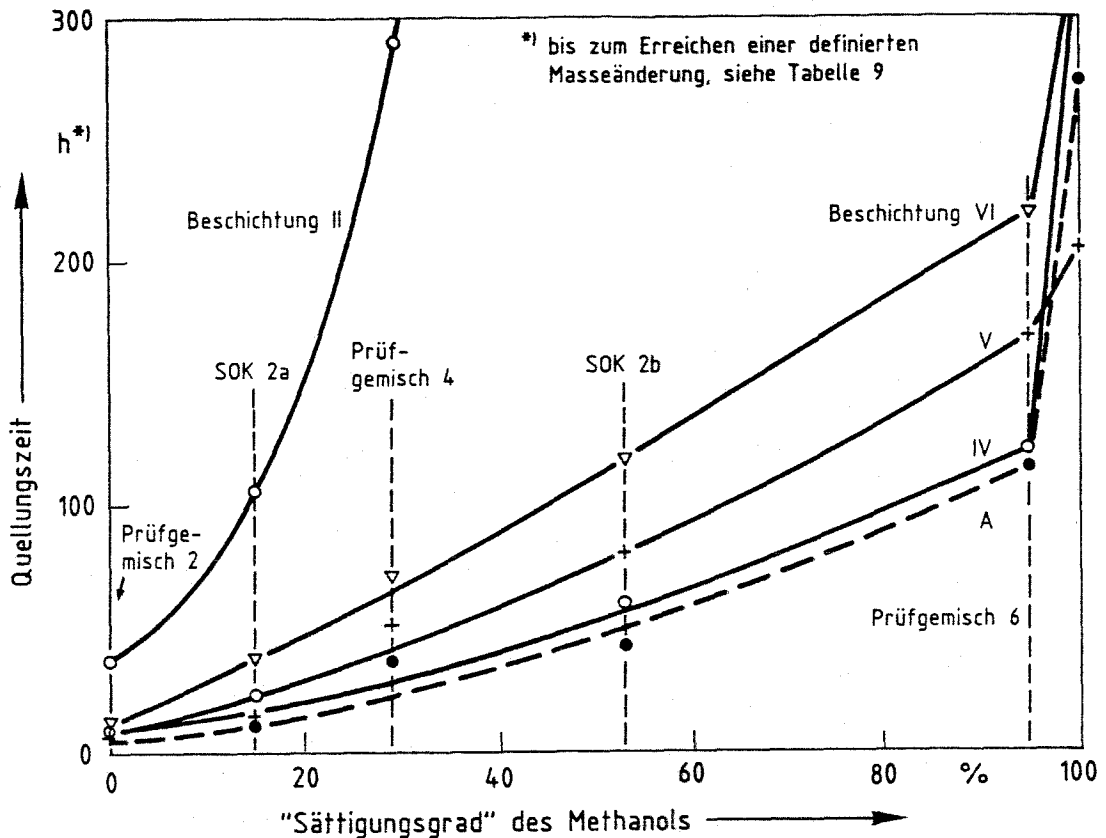


Abb. 11: Zusammenhang zwischen der Quellungszeit bis zum Erreichen einer definierten Masseänderung (Quellempfindlichkeit) und dem "Sättigungsgrad" des Methanols in den aggressiveren Quellmedien

6.3 Synergistische Wirkung von Aromaten

Durch Vergleich der Ergebnisse mit den Prüfmedien 6 und 7, letzteres mit nur 15 Vol.-% Toluol in der Kohlenwasserstoffmatrix, sollte punktuell noch einmal die synergistische Wirkung der Aromaten untersucht werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 18 zusammengestellt. Die Tabelle enthält auch vergleichend die Ergebnisse mit den SOK 2b und 3b, bei denen der Gehalt an Methanol und TBA recht ähnlich ist, die auf der Basis der Überlegungen zu Punkt 6.2.1 einen fast gleichen "Sättigungsgrad" von Methanol aufweisen, die sich aber deutlich besonders im Toluol-Gehalt unterscheiden (s. Tabelle 2).

Tabelle 18. Quellungszeit [h] für eine Masseänderung der Beschichtungssysteme von 25 g/m² (bei Beschichtung IV von 10 g/m², bei der Tankinnenbeschichtung von 5 g/m²) und Erweichung

Prüfmedium Nr. Gehalt an Toluol (Vol.-%)	Ergebnisse bei Beschichtung				
	II	IV	V	VI	A
6 50	>600;75	121;89	170;64	220;75	115;63
7 15	>600;75	235;89	306;69	550;75	66;62
2b 20,5	575;66	60;86	80;59	120;68	44;36
3b 13,4	>600;76	121;89	195;67	165;69	76;61

Die Ergebnisse zeigen mit der Ausnahme eines Ausreißers bei der Quellung der Tankinnenbeschichtung mit Prüfmedium 7 das erwartete Verhalten: Mit Zunahme des Gehalts an Toluol steigt die Quellwirkung. Bei der Erweichung ist aber nicht in allen Fällen eine Differenzierung erkennbar; die Ergebnisse liegen z.T. innerhalb des Streubereichs der Meßwerte.

7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Anfang 1989 wurde zur Erhöhung der Klopfestigkeit des unverbleiten Superottokraftstoffes (SOK) eine weitere SOK-Qualität eingeführt, unverbleiter Ottokraftstoff Super Plus, der erhebliche Mengen an Methyl-tert. Butylether (MTBE) als zusätzliche sauerstoffhaltige Komponente enthalten sollte. Bereits einige Jahre früher wurde zum Einsparen von Rohöl vornehmlich Methanol in der Regel in Verbindung mit tert. Butanol als Lösevermittler in SOK eingesetzt. Damit waren die handelsüblichen Ottokraftstoffe in ihrer Einwirkung auf Polymerwerkstoffe aggressiver geworden.

Im Rahmen der vorliegenden Forschungsaufgabe wurde zunächst punktuell der aktuelle Stand zum Gehalt an sauerstoffhaltigen Komponenten in handelsüblichen SOK ermittelt. Hierzu wurden von drei verschiedenen Mineralölherstellern Ottokraftstoffe Super sowie Super Plus zur Verfügung gestellt und weitere Proben im südwestdeutschen und Berliner Raum gezogen. Außerdem wurden von weiterer Seite [6] Analysenergebnisse aus dem 1. Quartal 1989 zur Verfügung gestellt.

An sauerstoffhaltigen Komponenten wurden sowohl in Ottokraftstoffen Super als auch in Super Plus lediglich Methanol, tert.-Butanol (TBA) und Methyl-tert.-Butylether (MTBE) festgestellt. Die Mehrzahl der untersuchten Kraftstoffe, nämlich 20 Proben von insgesamt 31, enthielt kein Methanol mehr. Bei anderen Kraftstoffen wurden jedoch auch Methanolgehalte bis 5,2 Masse-% gefunden, so daß diese Produkte nicht normgerecht waren. Mit einer Ausnahme war bei Anwesenheit von Methanol auch TBA als Lösevermittler zugegen, häufig war TBA auch in Abwesenheit von Methanol vorhanden. Gegenüber den früheren Erfahrungen zur Zusammensetzung von Ottokraftstoffen Super ist jetzt festzustellen, daß variable Mengen an MTBE hinzugekommen sind. Die Masse-Gehalte schwanken bei Super von 0 bis 11 Masse-% und steigen bei Super Plus bis auf 16 Masse-%.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden zehn Prüfmedien mit definierter Zusammensetzung unter Verwendung einer Kohlenwasserstoffmatrix mit 50 Vol.-% Toluol und unterschiedlichen Mengen an Methanol, TBA und MTBE hergestellt.

Anschließend wurde das Verhalten von sechs verschiedenen Beschichtungen für Beton-, Putz- und Estrichflächen von Auffangwannen und Auffangräumen für wassergefährdende Flüssigkeiten gegenüber der Einwirkung von drei der vermutlich aggressivsten Ottokraftstoffe Super und Super Plus sowie der ausgewählten 10 verschiedenen Prüfmedien mit definierter Zusammensetzung geprüft, mit dem Ziel, eine repräsentative Prüfflüssigkeit für die Prüfungen von Auffangwannebeschichtungen nach der BPG "Beschichtungen Auffangräume" zu erarbeiten.

Bisher lagen eigene Erfahrungen hierzu nur für Innenbeschichtungen von *Behältern* zur Lagerung von Ottokraftstoffen vor, die nach der TRbF 401 [7] geprüft und begutachtet werden. Für derartige Tankinnenbeschichtungen werden erfahrungsgemäß jedoch nur einheitliche Beschichtungen auf der Basis von Epoxidharzen eingesetzt.

Im Gegensatz dazu ist das Spektrum der Auffangwannenbeschichtungen erheblich komplexer. Es handelt sich um Beschichtungssysteme aus einer Grundierung, meistens auf Epoxidharzbasis, aus einer flexiblen Zwischenschicht, die die Funktion der Überbrückung von Rissen übernehmen soll, die im mineralischen Untergrund auftreten können, und Deckschichten, die die Dichtigkeit bei der Einwirkung ausgelaufenen Lagerguts zu gewährleisten haben und daher chemisch beständig sein müssen. Die Beschichtungssysteme sind also heterogen aufgebaut, und es werden als Bindemittel neben Epoxidharzen auch andere Reaktionsharze eingesetzt, Polyurethanharze, ungesättigte Polyesterharze, Phenolharze und Furanharze.

Bei Beschichtungen auf Epoxidharzbasis waren durch die früheren Untersuchungsergebnisse bestimmte Einwirkungsprinzipien sauerstoffhaltiger Komponenten in Ottokraftstoffen bekannt, nämlich:

- die Quellwirkung steigt mit zunehmendem Methanolgehalt an,
- tert. Butanol (TBA) verringert die Quellwirkung des Methanols
- Aromaten üben eine zusätzliche synergistische Wirkung aus.

Erfahrungen mit der Einwirkung von MTBE in Systemen mit Methanol und TBA lagen noch nicht vor.

Für Auffangwannenbeschichtungen auf prinzipiell anderer Bindemittelbasis konnte nicht a priori vorausgesetzt werden, daß sie sich in gleicher Weise verhalten würden wie Epoxidharzbeschichtungen. Entsprechende ergänzende Untersuchungen waren also durchzuführen. Es wurde folgendes festgestellt:

- Das Beschichtungssystem auf der Basis von Furanharzen in der Deckschicht war gegenüber der Einwirkung aller Prüfmedien so beständig, daß eine Differenzierung zwischen aggressiveren und weniger aggressiven Prüfmedien nicht möglich war,
- die Beschichtungstafeln auf Phenolharzbasis versagten auch bei Beanspruchung mit den am wenigsten aggressiven Prüfmedien infolge von Ribbildung an den Kanten, Aufsaugen des Prüfmediums durch die flexible Zwischenschicht und z.T. Absprengen der Deckschicht,
- Bei den übrigen Beschichtungssystemen auf Epoxidharzbasis, auf Polyurethanharzbasis sowie auf Basis von ungesättigtem Polyesterharz zeigten sich keine Unterschiede hinsichtlich der oben aufgeführten, aus den früheren Untersuchungen bekannten Einwirkungsprinzipien der sauerstoffhaltigen Komponenten von Ottokraftstoffen.

Als grundlegende neue Erkenntnis bei den vorliegenden Untersuchungen ist die Beobachtung zu werten, daß nicht nur TBA die Quellwirkung des Methanols verringert, sicherlich als Folge von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methanol und TBA, und dadurch zu einer Verringerung der Aggressivität methanolhaltiger Kraftstoffe führt, sondern daß eine entsprechende Wirkung auch durch MTBE erzielt wird. Es konnte durch die vorliegenden Untersuchungen gezeigt werden, daß eine direkte Beziehung zwischen der Quellwirkung auf alle untersuchten, auswertbaren Beschichtungen und der Abschirmung, "Absättigung" des Methanols in den Prüfmedien sowie vergleichbaren SOK durch TBA und/oder MTBE besteht. Bei der Berechnung der Absättigung wurde davon ausgegangen, daß ein Mol Methanol durch ein Mol TBA oder ein Mol MTBE abgesättigt werden kann und daß die Wirkungen additiv sind, also z.B. 0,5 Mol TBA durch 0,5 Mol MTBE ersetzt werden kann.

Zur Auswahl eines repräsentativen Prüfgemisches für die Gruppe 1 Ottokraftstoffe nach DIN 51 600 und DIN 51 607 der BPG "Beschichtungen Auffangräume" wird der Übersichtlichkeit halber auf die Abb. 6 bis 10 Bezug genommen. Es zeigt sich generell, daß SOK 2a mit 5,2 Vol.-% Methanol bei allen Beschichtungen die stärkste Quellwirkung ausübt (nur die Quellwirkung des Prüfmediums 3 mit 5 Vol.-% Methanol ohne weitere sauerstoffhaltige Komponenten ist noch höher). Dieser Superottokraftstoff darf jedoch bei der Auswahl einer repräsentativen Prüfliquidität für die BPG "Beschichtungen Auffangwannen" nicht mit herangezogen werden, da er die Anforderungswerte der DIN 51 607 bei weitem nicht erfüllt: Der zulässige Methanolgehalt wird um fast 75% überschritten.

Dagegen ist die Quellwirkung des Prüfmediums 6 mit einem Gehalt an 3 Vol.-% Methanol, 2 Vol.-% TBA und 6 Vol.-% MTBE entsprechend einem Vorschlag des Fachausschusses Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) vom Februar 1989 viel zu gering, deckt zwar die Aggressivität von SOK Super Plus ab, aber nicht diejenige

von handelsüblichen unverbleiten Ottokraftstoffen Super mit einem Methanolgehalt im Bereich des gemäß DIN 51 607 zulässigen Rahmens von 3 Vol.-%.

Wenn auch, wie erwähnt, die überwiegende Mehrzahl der SOK-Proben im Untersuchungszeitraum gar kein Methanol enthielt, so muß bei der Auswahl des repräsentativen Prüfgemisches eine Toleranz für die zukünftige Entwicklung berücksichtigt werden, etwa eine erneut eintretende Rohstoffverknappung mit der wieder steigenden Notwendigkeit und Rentabilität des Einsatzes von Methanol.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wird vorgeschlagen, das bereits in [1] von der BAM vorgeschlagene Prüfgemisch bestehend aus

3	Vol.-% Methanol
2	Vol.-% tert. Butanol
47,5	Vol.-% Toluol
30,4	Vol.-% Isooktan und
17,1	Vol.-% n-Heptan

als repräsentatives Prüfgemisch für die Gruppe 1 der BPG "Beschichtungen und Auffangräume" einzuführen.

Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Winskowski danke ich für die Durchführung der umfangreichen gaschromatographischen Untersuchungen der Superottokraftstoffe, Herrn Hans-Joachim Marggraf für die Herstellung der Prüfmedien, Herrn Bernhard Audi für die sorgfältige Durchführung der Quellungsuntersuchungen, Frau Dipl.-Ing. Renate Tatzky-Gerth und Frau Ines Jakob für die Durchführung der Permeationsmessungen.

Den Firmen Hoechst AG, PCI-Chemie und Keramchemie sowie den Didier-Werken sind wir zu Dank verpflichtet für die Herstellung der Beschichtungstafeln, den Firmen Epucret-Chemie und Remmers für die Bereitstellung der übrigen Beschichtungsmaterialien. Herrn Volker Buß danken wir für die Beschaffung einer Reihe von Superottokraftstoffen, außerdem den Firmen Aral, BP und Wintershall für die Bereitstellung weiterer handelsüblicher Superottokraftstoffe, und dem Institut für Bautechnik (IfBt) danken wir dafür, daß es die finanziellen Mittel zur Durchführung der vorliegenden Forschungsaufgabe bereitgestellt hat.

8 Literatur

- 1 Sickfeld, J.: Innenbeschichtungen von Benzintanks prüfen. Einfluß sauerstoffhaltiger Komponenten im Benzin auf die Beständigkeit. Materialprüfung 31 (1989) S. 30-33
- 2 Sickfeld, J.: Einwirken von Kraftstoffkomponenten auf Tankinnenbeschichtungen. Beurteilung der synergistischen Effekte beim Quellen. Farbe + Lack 95 (1989) S. 239-44
- 3 DIN 51 600 "Flüssige Mineralölerzeugnisse, Verbleiter Ottokraftstoff Super, Mindestanforderungen", Ausgabe Januar 1988
- 4 DIN 51 607 "Flüssige Mineralölerzeugnisse, Unverbleite Ottokraftstoffe, Mindestanforderungen, Deutsche Fassung EN 228: 1987", Ausgabe Januar 1988
- 5 DIN 51 607 "Flüssige Mineralölerzeugnisse, Unverbleite Ottokraftstoffe, Mindestanforderungen, Deutsche Fassung EN 228: 1987", Ausgabe August 1989
- 6 Leibbrandt, F.; Fa. Bayer AG, private Mitteilung
- 7 Richtlinie für Innenbeschichtungen von Behältern zur Lagerung brennbarer Flüssigkeiten der Gruppe A Gefahrklasse I, II und der Gruppe B (Richtlinie Innenbeschichtungen A I, A II und B), Ausgabe Juni 1978, grundsätzliche Überarbeitung im Oktober 1990 abgeschlossen
- 8 August, H.; Tatzky, R.; Pastuska, G.; Win, T.: Untersuchung des Permeationsverhaltens von handelsüblichen Kunststoffdichtungsbahnen als Deponiebasisabdichtung gegenüber Sickerwasser, organischen Lösungsmitteln und deren wäßrigen Lösungen. F-Bericht Nr. 103 02 208 Abfallwirtschaft, Umweltforschungsplan des Bundesministers des Inneren; Februar 1984; Seite 31-36

**Influence de combinaisons d'oxygène incluses dans des supercarborants (SOK)
sur le gonflement et la résistance d'enduits pour bassins collecteurs**

Résumé

Le présent projet de recherche avait pour but de trouver un liquide d'essai représentatif pour les SOK qui s'adapte à l'exécution des essais de résistance sur enduits de bassins collecteurs conformément aux spécifications BPG de l'Institut für Bautechnik étant donné que le mélange d'essai utilisé jusqu'à présent ne correspondait plus aux données pratiques. Des investigations effectuées ont montré que ce sont en particulier le méthanol, le tert. alcool butylique (TBA) et le tert. éther de butyle (MTBE) compris dans les supercarburants (Super et Super plus) comme combinaisons d'oxygène qui ont résulté dans une augmentation de l'agressivité du SOK lors de son action sur des matériaux polymériques.

A l'aide des essais de gonflement et des essais effectués pour déterminer le ramollissement, on a étudié le comportement de six différents enduits pour bassins collecteurs à l'action de trois SOK agressifs ainsi que de dix liquides d'essai de composition bien définie. Jusqu'à présent, on ne disposait que des expériences suivantes ayant trait aux enduits intérieurs de réservoirs destinés au stockage de carburants:

- l'effet de gonflement croît avec la teneur croissante en méthanol,
- le tert. alcool butylique (TBA) réduit l'effet de gonflement du méthanol,
- les aromates ont un effet supplémentaire synergique.

Ces expériences ont pu être confirmées lors des essais effectués sur des enduits de bassins collecteurs de composition différentes. En outre, on a constaté que l'effet de gonflement du méthanol est réduit aussi par le MTBE par suite des liaisons hydrogènes entre le méthanol et la MTBE.

Il est donc proposé d'introduire un liquide d'essai composé de 3 % de volume de méthanol, 2 % de volume de tert. alcool butylique, 47,50 % de volume de toluène, 30,4 % de volume de iso-octane et 17,1 % de volume de heptane normal comme liquide représentatif du groupe 1 des spécifications BPG.

Summery

Influence of oxygen containing compounds in gasolines on swelling and resistance of coatings for collecting basins (Auffangräume)

The scope of the present research project was to find out a representative test liquid for resistance tests with coatings for collecting basins according to the respective specifications (BPG) of the Institut für Bautechnik; the test liquid used hitherto did no longer meet the actual situation. Substantial changes in the composition of gasolines have been affected by the introduction especially of methanol, tert. butanol (TBA) and methyl-tert.-buthylether (MTBE), which resulted in a substantial increase of swelling activity with polymeric materials.

Swelling tests were carried out with 6 different coating systems for collecting basins using 3 very aggressive commercial gasolines and 10 test liquids of well defined compositions. Experiences existing with inner linings for gasoline *storage* tanks can be summarized as follows:

- swelling action is increased with increasing methanol content,
- with the addition of tert.butanol as a stabilizer the aggressive swelling effect of methanol is reduced,
- an additional synergistic effect can be observed between oxygen containing compounds and aromatic compounds of the gasolines or test liquids respectively.

These experiences were confirmed with coating systems based on different binder systems for collecting basins. An *additional* result of the investigations was the observation that swelling action of methanol is also reduced by MTBE, probably also as a consequence of hydrogen bonds between methanol and MTBE.

As a consequence of the present investigations it is suggested to introduce a test liquid containing 3 vol.-% of methanol, 2 vol.-% of tert.butanol, 47,5 vol.-% of toluene, 30,4 vol.-% of isoctane and 17,1 vol.-% of n-heptane as representative for group 1 of the BPG-specifications.