

Beschichtungen und Lacke

A. Franck, TA Instruments Germany

Stichworte: Farben, Lacke, Beschichtungen, Verdicker,,

EINFÜHRUNG

In der Lack und Beschichtungsindustrie haben Systeme auf Wasserbasis lösungsmittelhaltigen Systeme längst abgelöst. Mit Wasser verdünnbare Beschichtungsstoffe haben „a priori“ nicht die gleichen vorteilhaften rheologischen Eigenschaften wie die auf Lösungsmittelbasis. Werden sie nicht richtig formuliert, haben Sie minderwertige Eigenschaften in Bezug auf Fließen, Applikation, Verlauf, Filmbildung, usw.. Um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten, werden Verdickungsmittel und/oder rheologische Zusatzstoffe beigegeben: - Konventionelle Verdickungsmittel auf Zellulose Basis aus hochmolekularen Polymeren oder anorganischem Ton erhöhen die Viskosität bei der Applikation, haben jedoch relativ schlechte Spritzerunterdrückungs- und Verlaufseigenschaften. - Assoziative Verdickungsmittel sind niedermolekulare Polymere z.B. alkali-modifizierte quellbare Emulsionen, und verleihen wasserverdünnten Beschichtungen und Lacken gute allgemeine

Applikationseigenschaften.

Zur Verbesserung der mechanischen und thermischen Eigenschaften von Beschichtung werden die aufgetragenen Filme zusätzlich ausgehärtet. Dabei bildet sich eine chemische Netzwerkstruktur mit erhöhtem Elastizitätsmodul und Glasübergangstemperatur

ASSOZIATIVE VERDICKUNGSMITTEL

In Wasser verdünnbaren Systemen, sind Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken assoziiert. Die Wassermoleküle werden jedoch nur schwach von den hydrophoben Gruppen der zugesetzten assoziativen Verdickungsmittel angezogen. Die starken Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Enden der polymeren Verdickungsmittel zwingen diese zur Assoziation. Die intermolekularen Wechselwirkungen der hydrophoben Gruppen sind verantwortlich für die Bildung eines pseudopolymeren Netzwerks, wobei die gruppierten hydrophoben Enden die Netzwerkknotenpunkte

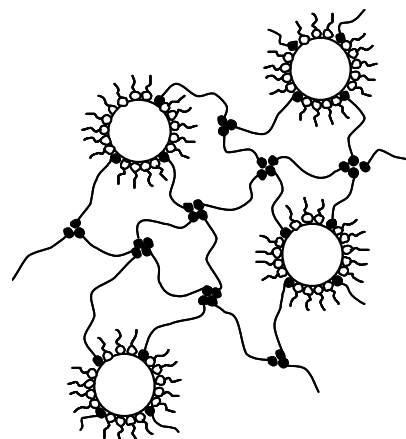
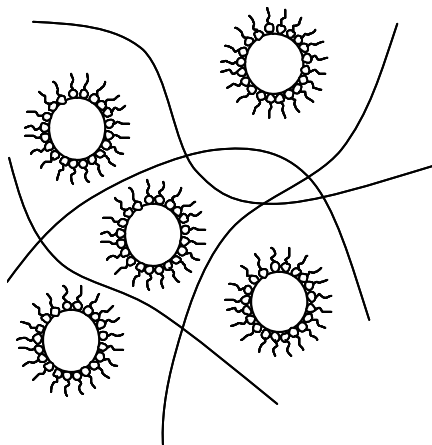


Bild 1 Konventionelle und assoziative Verdickungsmittel.

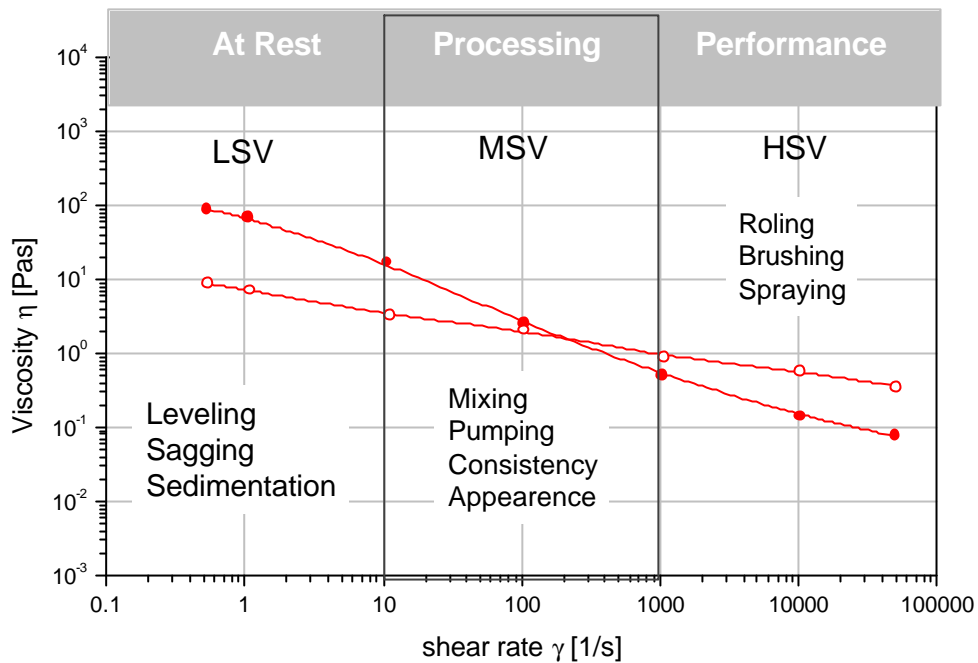


Bild 2 Viskosität in Funktion der Scherrate für zwei Lacke

bilden ¹ (Bild 1).

Die Eigenschaften der assoziativen Verdicker wird weitgehend bestimmt durch das chemische Potential der hydrophoben Gruppen und den sterischen Einflussfaktoren wie z. Bsp: die Distanz zwischen den hydrophoben Gruppen. Das chemische Potential ist eine Funktion des Volumenanteils der hydrophoben Polymeren, sowie deren Löslichkeit. Die Viskosität kann über die Einstellung der Löslichkeit im wässrigen Lösungsmittel verändert werden. Der Vorteil assoziativer Verdickungsmittel ist die Fähigkeit die Viskosität bei hohen Scherraten zu erhöhen (gute Filmbildung, niedrige Spritzerbildungsfähigkeit bei der Rollerauftragung) während die Viskosität bei kleinen Scherraten niedrig bleibt, welches das Fließen, Verlaufen und den Glanz positiv beeinflusst. Von Nachteil ist die Instabilität dieser Systeme (Phasentrennung), eine starke pH Abhängigkeit welche die Ionisierung der Carboxyl Gruppen der oberflächenaktiven Substanzen beeinflusst.

EINFACHE RHEOLOGISCHE CHARAKTERISIERUNG VON BESCHICHTUNGEN UND LACKEN.

Beschichtungsstoffe und Lacke werden standardmäßig rheologisch charakterisiert über die Scherviskosität bei einer mittleren Scherrate (MSV)

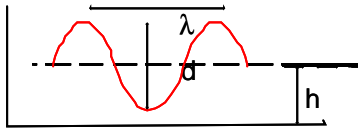
im Bereich von 1 bis 1000s⁻¹, bei einer hohen Scherviskosität (HSV) (1000 bis 10⁶ s⁻¹) und einer niedrigen Scherviskosität (NSV) (0.001 bis 1 s⁻¹)(Bild 2) ².

Die MSV beschreibt die Konsistenz von Lacken, welche sich niederschlägt in den Misch-, Umfüll- und anderen Verarbeitungseigenschaften. Typische Standards sind DIN 53019 (Konzentrische Zylinder), ASTM D2196 (Brookfield Spindeln) und ASTM D562 (Stormerviskosität).

Die HSV korreliert mit Eigenschaften bei der Applikation wie die Güte beim Auftragen mit dem Pinsel, dem Roller, beim Spritzen, usw.. Eine Standard Meßmethode ist die Kegel-Platte Untersuchung bei 10⁴ s⁻¹ nach ASTM D4287-88. Typische Lacke werden zwischen 50 und 150 mPas für niedrigen Fließwiderstand bei der Applikation eingestellt.

Die NSV wird mit den Eigenschaften wie Verlaufen, Tropfnasenbildung, Sedimentation, usw.. in Zusammenhang gebracht. Die NSV wird typischerweise bei 0.3 s⁻¹ eingestellt. Gute Verlaufeigenschaften werden erhalten bei Viskositäten im Bereich von 25 bis 100 Pas. Unterhalb von 10 Pas ist die Gefahr der Tropfnasenbildung sehr gross.

Lacke im unteren Scherratenbereich werden sehr oft ebenfalls über die Fließgrenze charakterisiert.



Spannung beim Verlauf $\tau = 4\pi^3\sigma h d/\lambda^3$
 Tiefe des Pinselstrichs $d = (\tau\lambda^3)/(4\pi^3\sigma h)$

Bild 3 Verlauf von Pinselstrich

Eine Grenzspannung t_y größer als 1 Pa und eine NSV über 50 Pas (im Ruhezustand, vor dem Mischen) sind übliche Werte um die Sedimentation bei der Lagerhaltung zu unterbinden. Gute Verlaufs- und Fliesseigenschaften werden erzielt wenn t_y nach intensiven Mischen kleiner als 0,25 Pa ist. Tabelle 1 zeigt typische Werte für Viskosität und Fließgrenze bei verschiedenen Scherraten für Wasser verdünnbare Lacke mit guten Filmbildungseigenschaften. Zu erwähnen bleibt, dass zur Vermeidung von Faden- und Spitzerbildung bei der Applikation, die Elastizität und die Dehnaviskosität möglichst niedrig gehalten werden muss.

ANWENDUNGSBEISPIELE

Verlauf und Pinselstrich

Der Verlauf vom Pinselstrichen ist ein Prozess zweier entgegengesetzter Kräfte, der Oberflächenkraft und der viskosen Kraft. (Bild 3) Die Tiefe des Pinselstrichs hängt wesentlich von der von außen wirkenden Spannung t ab, da sich die Oberflächenspannung, die Breite des Pinselstriches

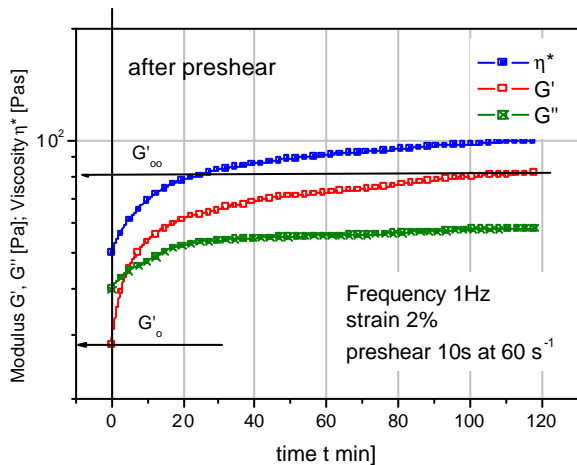


Bild 4 Strukturholung nach vorheriger Scherbeanspruchung

Beschichtungsprozess	Rate [1/s]	Viskosität [Pas]	Fließgrenze [Pa]
Lagerung	0.1	>50	>1
Übertragung auf die Bürste ohne tropfen	0	>2.5	>1
Übertragung auf das Substrat bei guter Filmbildung und guter Streichfähigkeit	10^4	0.1 to 0.3	<0.25
Gute Verlaufeigenschaften mit minimaler Tropfnasenbildung	1	5 to 10	<0.25

Tabelle 1 Eigenschaftsprofil eines optimal formulierten Lacks

und die Filmdicke wenig ändern. Der Verlauf des Lacks verlangsamt sich wenn die Spannung t sich der Grenzspannung t_y angleicht. Bei einer typischen Grenzspannung t_y von 0,2 Pa, entsteht bei einem nassen Lack (Dicke 0,1 mm) eine Pinselstrichresttiefe von 0,06 mm. Man muss hinzufügen, dass, um Tropfnasenbildung zu verhindern, die Viskosität zwar schnell ansteigen soll, doch langsam genug um den Verlauf des Lacks zu ermöglichen. Typisch Werte für den Viskositätsaufbau sind 30 bis 300 s. In Abbildung 4 wird ein zeitabhängiger Oszillationsversuch bei kleiner Scheramplitude nach vorheriger Scherung bei 10 s^{-1} für eine Latexfarbe gezeigt. Der zeitabhängige Viskositätsaufbau wird Thixotropie genannt. Die Zeitkonstante für die Erholung der Viskosität im Ruhezustand berechnet sich aus: $G'(t) = G'_{\infty} - G'_{\infty}(1 - \exp(-t/\tau))$, wobei der zeitliche Verlauf des Moduls $G'(t)$ sehr gut mit dem Widerstand zur Tropfnasenbildung korreliert. Die Thixotropieschleife, die früher die Standardmethode war (Bild 5) korreliert nicht unter allen Bedingungen mit dem Verhalten nach der Applikation des Lacks, wie sich aus der Tabelle 2. ersehen lässt. Für eine Farbe mit und ohne rheologische Zusätze, ergeben sich signifikante Unterschiede in der Zeitkonstante für den Strukturaufbau, der Thixotropieindex ändert sich jedoch nur leicht.

Composition	t [s]	$G(\infty)$ [Pa]	$G(\infty)/t$ [Pa/s]	Thix. Index	Sag
with additive	8.9	116	13	4.04	NO
without additive	18.2	97.3	5.4	4.24	YES

Tabelle 2 Vergleich Thixotropieindex und Strukturaufbauzeit

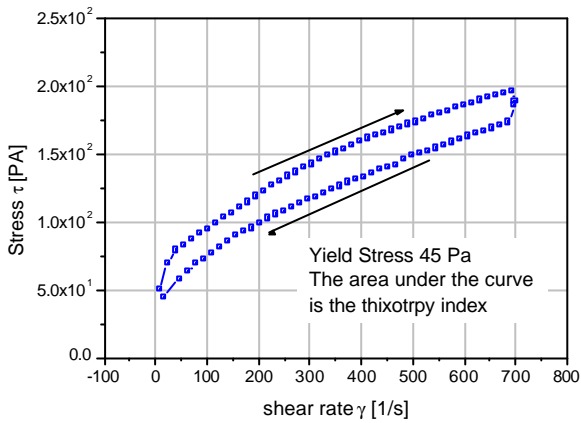


Bild 5 Thixotropieschleife

Filmbildung während des Trocknens

Die Viskositätsveränderungen während der Filmbildung beim Trocknen einer Latex Dispersion wird durch die Mooney Gleichung beschrieben (Abbildung 6). Mit zunehmender Verdampfung des Lösungsmittels, nimmt der Festkörperanteil f sowie die Viskosität zu. Je mehr sich die Partikel annähern, desto größer ist die Rolle der Kapillarkräfte gegenüber den Abstoßungskräften und die Partikel bilden einen festen Film. Weniger flüchtige Lösungsmittelanteile wirken als Weichmacher und beeinflussen die Filmbildung positiv.

Der Feststoffgehalt beeinflusst somit die Filmbildung des Lacks sehr stark. Ein hoher Festkörperanteil begünstigt das Abfließen beim Auftragen auf senkrechte Flächen. Wird der Lack

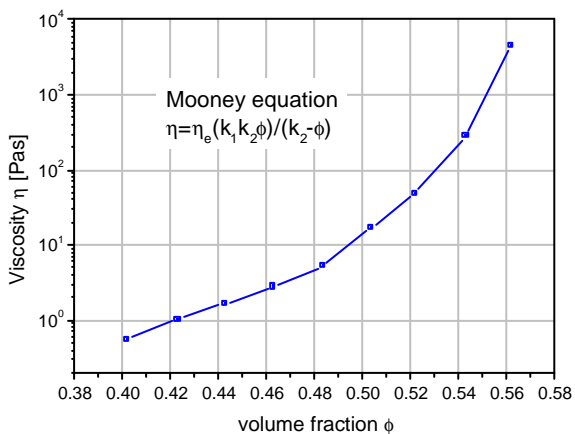


Bild 6 Viskositätsverlauf bei der Trocknung einer aufgetragenen Beschichtung

nachträglich eingebrannt, dann kann man bei hohem Festkörpergehalt ein Minimum in der Viskosität feststellen (Abbildung 7). Die Lage und der Wert

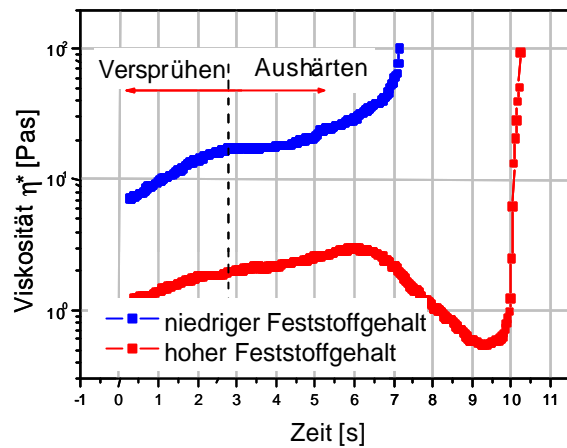


Bild 7 Aushärten des Lackes nach dem Sprühen und

des Viskositätsminimums beeinflussen Filmdicke und Ablaufneigung.

Einfluß der Dehnviskosität beim Auftragen mit dem Roller

Lacke welche eine hohe Dehnviskosität haben, bilden dünne Fäden die beim Auftragen mit dem Roller zunehmend länger werden und irgendwann reißen. Nach dem Reißen schnappt der Faden auf den Roller und das Substrat zurück. Die Freisetzung der in dem gedehnten Faden gespeicherten Energie führt zur Bildung kleiner Farbtröpfchen, die sich im Raum verteilen oder als Spritzer auf dem Substrat

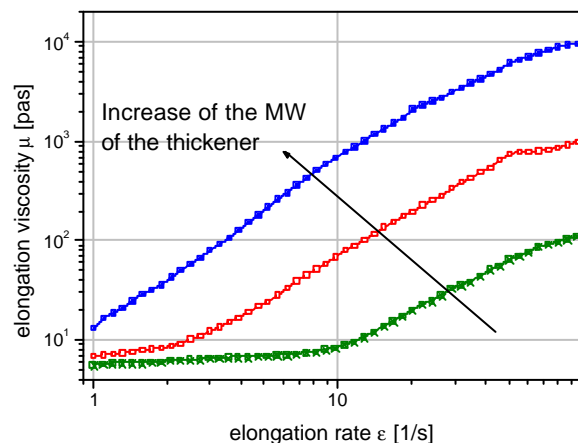


Bild 8 Dehnviskosität von Dispersion mit verschiedenen konventionellen Verdicker.

Lagerstabilität und Haltbarkeit

Die Lagerstabilität eines Lackes wird üblicherweise bei niedriger Scherrate (NSV) eingestellt. Die NSV ist jedoch nur eine Einpunktmessung und enthält somit nur wenig Information um die komplexen Mechanismen zu beschreiben, die bei der Sedimentation unter dem Einfluß der Gravitation ein Rolle spielen und die Langzeitstabilität

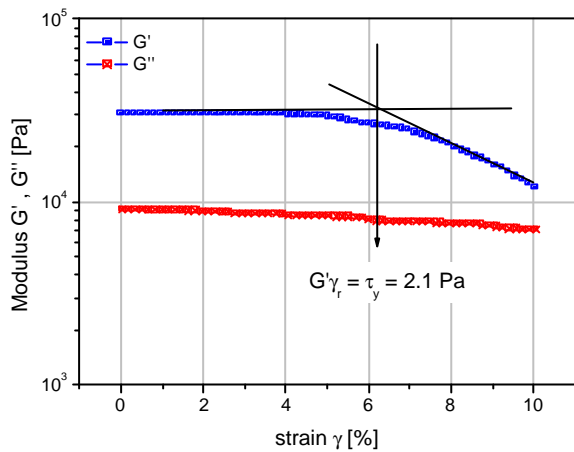


Bild 9 Bestimmung der Fließgrenze aus der Amplitudenabhängigkeit des Moduls

zurückbleiben.

In Bild 8 ist die Dehnviskosität für einige Dispersionen aufgetragen, welche mit einem konventionellen Verdickungsmittel formuliert wurden und unterschiedliche Spritzeigenschaften haben. Das Molekulargewicht des Verdickungsmittels auf Polymerbasis spielt eine entscheidende Rolle bei der Einstellung Applikationseigenschaften, da die Elastizität und die Dehnviskosität sehr stark vom Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung abhängen. Assoziative Verdickungsmittel verursachen keine Erhöhung der Dehnviskosität, da sie eine Struktur aufbauen, die bei der hohen Auftragungsgeschwindigkeit mit dem Roller bricht, so daß bei der Deformation keine Energie gespeichert wird, die dann zu Spritzerbildung führt.

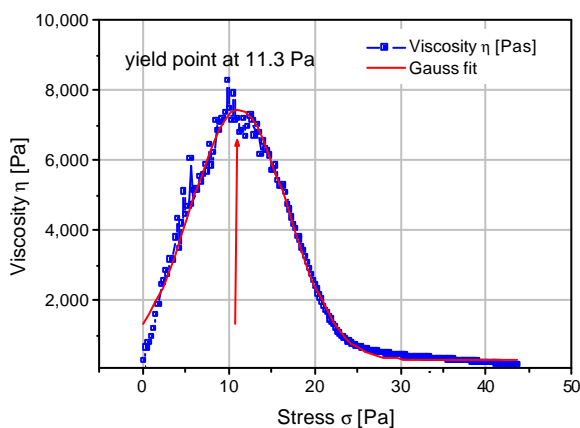


Bild 10 Fließgrenzenbestimmung aus der Spannungsrampe

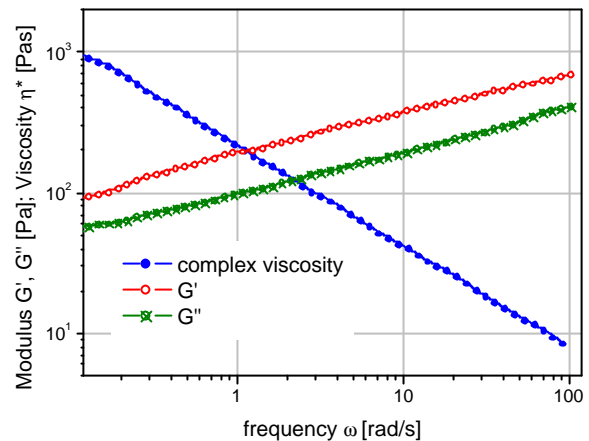


Bild 11 Frequenzabhängigkeit eines Lackes mit guter Lagerstabilität

bestimmen. Die Grenzspannung oder Fließgrenze und des rheologischen Verhaltens unterhalb dieser Grenzspannung sind die wichtigen Größen um die Langzeitstabilität von Lacken messtechnisch zu erfassen. Die Charakterisierung der Struktur unterhalb der Grenzspannung und deren Fähigkeit externen Störungen (Vibrationen, Gravitation) sowie internen Kräften (Brownsche Bewegung) zu widerstehen bildet den Schlüssel zur Vorhersage der Lagerstabilität. Die Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls (Bild 9) als auch der Viskositätsverlauf aus der Spannungsrampe (Bild 10) können zur Bestimmung der Fließgrenze eingesetzt werden. Die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Moduli unterhalb der Fließgrenze (Bild 11) jedoch ist die aussagekräftigste Eigenschaft um die interne Struktur des Materials zu charakterisieren. $\tan \delta$, das Verhältnis von Verlustmodul und Speichermodul bei kleinen Frequenzen ist ein Schlüsselparame- ter. Gute Lagerstabilität wird erreicht, für $\tan \delta$ Werte von 1 bis 1.5 über den erfaßten Frequenzbereich². Zu hohe Werte deuten auf zuwenig Struktur, die Partikel sind nur schwach assoziiert setzen sich unter den Einfluss der Schwerkraft mit der Zeit ab. Zu niedrige Werte (hoher Elastizitätsanteil)

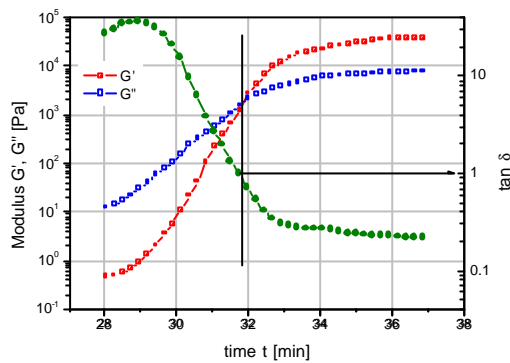


Bild 12 Aushärtungsverhaltens eines Lackes

bedeuten starke Partikel-Partikelwechselwirkungen, welches durch Koaleszenz zu Agglomeratbildung führen kann.

Aushärtende Lacke und Beschichtungen

Lacke welche starken mechanischen und thermischen Beanspruchung ausgesetzt sind, werden bei hoher Temperatur zusätzlich ausgehärtet. Dabei ist das Ziel eine Beschichtung mit hoher Festigkeit (Modul) und für hohe Temperaturen (Glasübergang) zu erhalten. Da diese beiden Parameter wesentlich von dem Verlauf der Vernetzung abhängen, ist auch die messtechnische Erfassung der Aushärtung von Bedeutung. Auswirkungen auf den Modul und die Glasübergangstemperatur sowie den Verlauf der Viskosität während der Aushärtung selbst haben sowohl die Temperaturführung (Heizrate) sowie die maximale Aushärtungstemperatur. Bild 12 zeigt einen typischen Verlauf der Viskosität bei isothermer Vernetzung. Der Schnittpunkt von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' , d.h. $\tan \delta = G''/G' = 1$,

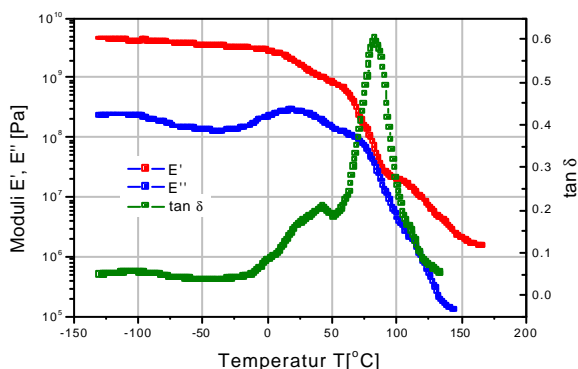


Bild 13 DMA Untersuchung zur Bestimmung von Modul und Glasübergangstemperatur.

korreliert für viele reaktive Systeme mit dem Gelpunkt, dem Übergang vom flüssigen, gummiartigen Zustand zum Festkörper. Nach Winter et al.⁴, folgen am Gelpunkt G' und G'' einem Potenzgesetz wobei $G' \sim G'' \sim a\omega^n$ ist. Der Wert für den Exponenten n ist ungefähr 0.5 wenn die Stöchiometrie der Edukte ausgeglichen ist. In diesem Fall ist $\tan \delta = G''/G' = 1$.

Der Modul und der Glasübergang werden aus DMA Messungen am fertigen Film bestimmt. In Abbildung 13 sind der typische Verlauf von Modul und $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur für einen Automobil Klarlack dargestellt. Die drei Hauptmaxima in $\tan \delta$ stehen für die Komplexität dieser Beschichtung, die entwickelt wurde um im Alltag den Einflüssen der Straße in Bezug auf Kratzfestigkeit und Stoßzähigkeit (Steine) zu widerstehen.

SCHLUSSFOLGERUNG

Rheologische Messungen sind ein Muss bei der Entwicklung hochbelastbarer Beschichtungen und Lacken. Dabei wird die Rheologie nicht nur eingesetzt um das Verhalten bei der Applikation der Beschichtung zu charakterisieren. Die rheologische Messung bewährt sich ebenfalls als Methode zur Vorhersage von Verarbeitungs- und Lagerungseigenschaften, sowie der Bestimmung von End-eigenschaften der fertigen Beschichtung.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Hester R D., Squiew, D.R. Journal of coatings technology 69, 109 (1997)
- 2 Koleske, J.V. Paints and Coatings Testing Manual 14th Edition of the Gardner-Sward Handbook
- 3 Rohn C. Journal of Waterborne Coatings, August 1987
- 4 Winter, H.H., Chambon, F. Journal of Rheology 30(2), 367 (1986)

