

Bestimmung der Sorptionsisothermen von Filmen auf Basis wässriger Beschichtungsstoffe und deren Einfluß auf die Beschichtungseigenschaften

Berndt Bergk, Philipp Öchsner, Karin Gaszner

1.0 Einführung

Organische Beschichtungen, wie z. B. Fassadenfarben, Korrosionsschutzbeschichtungen oder Autolackierungen werden im praktischen Einsatz regelmäßig durch Feuchtigkeit belastet. Dabei nehmen diese Beschichtungen unterschiedliche Mengen an Wasser auf. Den Zusammenhang zwischen der Feuchtespeicherung und der relativen Luftfeuchte zeigen die Sorptionsisothermen. Während die Sorptionsisothermen von Baustoffen systematisch untersucht worden sind [1], liegen bei organischen Beschichtungen [2] keine solche umfassenden Untersuchungen vor. Diese Untersuchungen betreffen die Feuchtespeicherung im Sättigungszustand. Der Feuchtetransport durch die Beschichtungen war nicht Gegenstand der Untersuchung.

Mit der neuen europäischen VOC- Richtlinie (volatile organic compounds) wird europaweit die Umstellung lösemittelhaltiger Lacke auf lösemittelarme und damit auch wässrige Alternativen eingefordert. Bei Beschichtungen auf wässriger Basis sind hydrophile Gruppen und Emulgatoren als Bestandteil eingebaut, deren Auswirkung auf die Feuchtespeicherung noch nicht systematisch untersucht worden ist.

In Rahmen eines AIF-Projekts sollte deshalb geklärt werden, ob wichtige Beschichtungseigenschaften wie die Haftfestigkeit, die Viskoelastizität unter verschiedenen Feuchtebedingungen sowie die Korrosionsschutzwirkung mit den Sorptionsisothermen der Beschichtungen in Zusammenhang zu bringen sind.

2.0 Versuchsdurchführung

2.1 Beschichtungsstoffe

In dem Projekt wurden Beschichtungsstoffe für den Korrosionsschutz auf gestrahltem und entfettetem Stahl untersucht:

- 2-Komponenten-Epoxidharze, lösemittelhaltig/ wässrig
- 2-Komponenten-Polyurethane, lösemittelhaltig/ wässrig
- Styrol/Acrylat-bzw. Reinacrylat-Dispersionen, wässrig

Bei den wässrigen Beschichtungsstoffen wurden hydrophilere und hydrophobere Varianten verwendet.

Des weiteren wurde an einigen ausgewählten 2K-Polyurethan- Beschichtungsstoffen auf wässriger Basis die Wirkung eines Haftvermittlers untersucht.

Die Beschichtungsstoffe wurden hauptsächlich pigmentiert und teilweise unpigmentiert als Klarlacke geprüft.

Die Pigmentierung wurde so ausgewählt, dass innerhalb einer Bindemittelart die Pigmentierungshöhe und die Art der Pigmentierung konstant blieben.

Die pigmentierten Beschichtungsstoffe auf Basis von Epoxidharzen und von Dispersionen enthielten Korrosionsschutzpigmente (Zinkphosphat), die auf Basis von Polyurethanen dagegen nicht.

2.2 Prüfmethoden

Bestimmung der Sorptionsisotherme :

Die Wasseraufnahme der freien Filme der Beschichtungsstoffe wurden ausgehend von 0 % rel. Luftfeuchte bei 50, 75, 95 % rel. Luftfeuchtigkeit und nach Lagerung in Wasser bei 23 °C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Die Zeit bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz bei höherer Feuchte war sehr unterschiedlich (1 bis 14 Tage) und konnte im Extremfall bei einer Dispersion mehr als 4 Wochen dauern. Die Auswaschung wasserlöslicher Bestandteile, die die Sorption bei der Wasserlagerung überlagert, wurde durch Rücktrocknung ermittelt und rechnerisch berücksichtigt.

Prüfungen der Haftfestigkeit :

Gitterschnittprüfungen (DIN EN ISO 2409) und Abreißversuche (DIN EN 24624) wurden nach 3 Wochen Lagerung der Beschichtungen bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten (50, 95 %) und nach Kondenswassereinwirkung durchgeführt.

Korrosionsprüfmethode bei Beschichtungen auf Stahl:

Salzsprühnebelprüfung DIN 50021 SS (720 Stunden)
mit anschließender Beurteilung von Blasengrad, Rostgrad, Unterwanderung und Haftfestigkeit (Gitterschnitt, Abreißversuch)

Kondenswassertest DIN 50017 KK (480 Stunden)

mit anschließender Beurteilung von Blasengrad, Haftfestigkeit (Gitterschnitt, Abreißversuch)

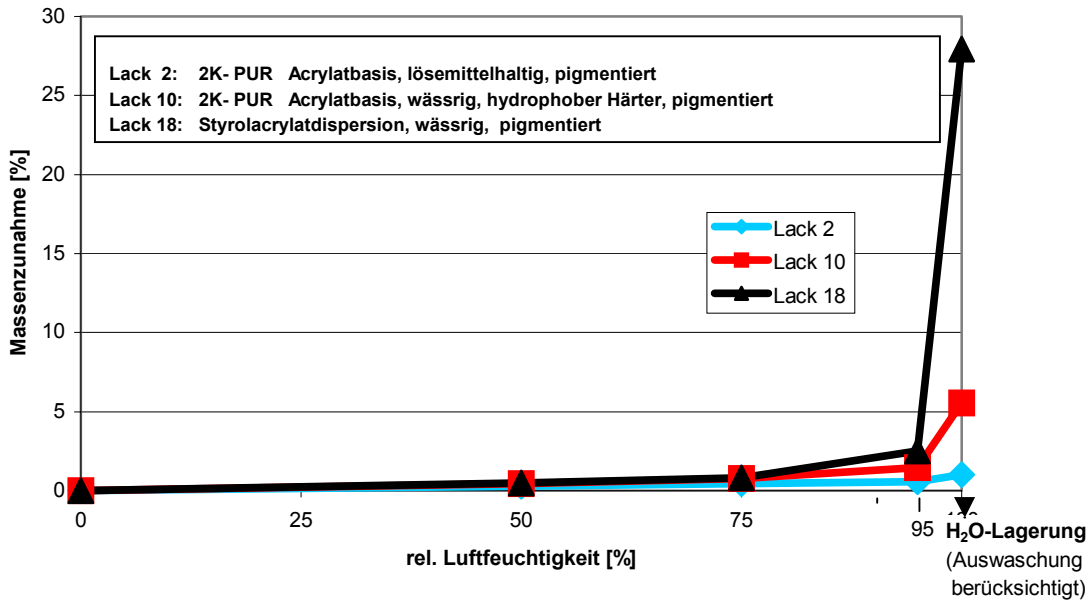
Bestimmung der Viskoelastizität durch die Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA, Zugmodus)

Die Prüfung wurde an im Normklima gelagerten Filmen, an in Wasser gelagerten Filmen sowie an Filmen die bei 93 % rel. Luftfeuchte gelagert waren, durchgeführt. Es wurde die Verschiebung der Glasübergangstemperaturen zu niedrigeren Temperaturen durch die Plastifizierung der Filme bei Feuchteeinwirkung ermittelt.

3.0 Ergebnisse

Organische Polymere nehmen Wasser durch einen „Lösungsvorgang“ auf, was sich durch einen gleichmäßig ansteigenden Verlauf der Sorptionsisotherme darstellt [1]. Wie aus der Abb. 1 ersichtlich, steigt die Kurve bei den Beschichtungen auf Wasserbasis bei Messungen ab ca. 95 % rel. Luftfeuchte überproportional an. Diese Anomalie ist ein Hinweis, dass ab hier Wasser in größeren Verbänden (Anreicherungen, Cluster [4]) nach einem anderen Mechanismus eingelagert wird. Dieser Effekt ist bei den Dispersionen am stärksten ausgeprägt. Bei den Beschichtungen auf Lösemittelbasis ist dagegen nur ein geringer Anstieg erkennbar.

**Abb. 1 Sorptionsisothermen bei 23 °C
Messungen an freien Filmen**



Bei Konditionierung bis 95 % rel. Luftfeuchte und 23°C weisen Klarlackfilme meist eine höhere Sorption auf als die pigmentierten Filme.
Erklärbar ist dies durch den höheren Massenanteil des Bindemittels im Klarlack.

Bei der Wasserlagerung kehrt sich der Befund um. Es ist anzunehmen [4], dass sich hier relativ viel Wasser an Grenzflächen zwischen Pigment und Bindemittel einlagert.

Bei den Beschichtungsstoffen auf wässriger Basis haben die hydrophoberen Varianten nicht immer die niedrigeren Sorptionswerte im Vergleich zu den hydrophileren Varianten.
Insgesamt betrachtet ist dieser Einfluß eher gering einzustufen.

Die pigmentierten Beschichtungsstoffe weisen nach Wasserlagerung bei 23°C die folgenden maximalen Sorptionen auf:

Beschichtungen auf Lösemittelbasis:	1 bis 2,5 %
2K-Beschichtung auf Wasserbasis:	3,8 bis 6,1 %
Beschichtungen auf Basis von Acryl-Dispersionen:	23,7 und 27,9 %

Korrelationen der Sorptionsisothermen mit :

3.1 Haftfestigkeit bei verschiedenen Feuchtebedingungen

Bei den pigmentierten Beschichtungen auf Stahl konnte keine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Haftfestigkeit und der Sorption festgestellt werden. Es gab zwar eine Tendenz bei den Beschichtungen auf entfettetem Stahl, dass nach Wasserlagerung die Systeme eher schlechtere Haftfestigkeiten aufwiesen, als bei den Bedingungen mit niedrigeren Luftfeuchten [3]. Im Gegensatz dazu war besonders auffällig, dass die pigmentierten Dispersionen mit extrem hohen Wasseraufnahmen besonders gute Haftfestigkeit aufwiesen.

Bei einigen ausgewählten Beschichtungen auf wässriger Basis zeigte sich auf entfettetem Stahl eine gravierende Verbesserung der Haftung durch Zusatz eines Haftvermittlers.

Bei den meisten Beschichtungen zeigen sich unter den verschiedenen Feuchtebedingungen deutlich bessere Haftfestigkeitswerte auf gestrahltem Stahl. Einige der wasserbasierenden (hydrophilen) Beschichtungsstoffe verbesserten sich nicht.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß in Bezug auf die Haftfestigkeit die Höhe der Wasseraufnahme nicht entscheidend ist. Spezifische Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat spielen hier die entscheidende Rolle.

Auch die Erfahrung, dass die Substratvorbehandlung von Bedeutung für die Haftfestigkeit ist, konnte anhand unserer Untersuchungen an entfetteten bzw. gestrahlten Stahluntergründen gezeigt werden.

3.2 Salzsprühnebelprüfung

Diese Prüfung wurde nur an pigmentierten Beschichtungen auf gestrahltem Stahl durchgeführt. Nur die Dispersionsbeschichtungen wiesen im Vergleich zu den anderen Beschichtungen nach der Belastung Blasenbildung sowie punktuelle Durchrostung in der Fläche auf.

Nach dem Stand der Technik ist dies auf eine höhere Ionen-Durchlässigkeit der Dispersionsbeschichtungen zurückzuführen, von der wir annehmen, dass sie durch die extrem hohe Wasseraufnahme begünstigt wird.

Der Vergleich von Beschichtungssystemen auf Epoxidharzbasis zeigt, dass in Bezug auf Haftfestigkeit (Abreißversuch) und Unterwanderung trotz vergleichbarer Wasseraufnahme das hydrophilere wässrige System (auf Basis ionogen aufgebauter Härter) ungünstiger ist, als das hydrophobere wässrige System mit nicht-ionogenem Härter.

Am besten schneidet das lösemittelhaltige, pigmentierte Epoxidharz ab.

Die 2-K-Polyurethanbeschichtungen, die ohne Korrosionsschutzpigment rezeptiert waren, wiesen eine stärkere Unterwanderung bzw. Blasenbildung an der Verletzungsstelle auf. Auch hier sind das lösemittelhaltige PUR-System und zum Teil

die hydrophober eingestellten wässrigen Beschichtungen etwas günstiger als die hydrophileren wässrigen Varianten.

Bei Prüfung der Haftfestigkeit (Abreißversuch) waren bei den 2-K-Polyurethanen keine großen Unterschiede aufgetreten.

Ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Wasseraufnahme und der Beständigkeit in der Salzsprühnebelprüfung (Rostgrad, Blasengrad) konnte nur im Extremfall der Dispersionen im Vergleich zu den anderen Beschichtungstoffen gefunden werden.

In Bezug auf die Haftfestigkeit konnte auch bei der Salzsprühnebelprüfung keine Korrelation mit der Sorption festgestellt werden.

3.3 Bestimmung der Viskoelastizität durch die Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA, Zugmodus)

Durch die Lagerung der freien Filme der Beschichtungstoffe bei 93 % rel. Luftfeuchte sowie in Wasser vor und während der DMA-Messungen verschoben sich die Glasübergangstemperaturen im Vergleich zu der Messung an trockenen Filmen (im Normklima gelagert) zu niedrigeren Temperaturen.

Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur (Maximum des $\tan \delta$) konnte nicht mit der jeweiligen Wassersorption korreliert werden.

Wir gehen davon aus, dass in Abhängigkeit der Beschichtung nur ein Teil des eingelagerten Wassers zur Plastifizierung beiträgt.

Bei den 2K-Polyurethan-Beschichtungen wird bei Wasserlagerung die Glasübergangstemperatur der wässrigen Beschichtungen mit 21° bis 27°C (von T_g 50° bis 60°C auf 28° bis 34°C) stärker herabgesetzt als die des lösemittelhaltigen Systems mit 15° bis 17°C (vergleiche auch [4]).

Bei den 2-K-Epoxidharz-Beschichtungen sind kaum Unterschiede zwischen Beschichtungen auf lösemittelhaltiger und wässriger Basis erkennbar. Die Glasübergangstemperaturen der Epoxidharze bleiben auch nach Wasserlagerung relativ hoch (50° bis 58°C, bei Ausgangswerten von 60° bis 72°C).

Die Dispersions-Beschichtungen haben schon im trockenen Zustand niedrige Glasübergangstemperaturen (um ca. 30°C) und, obwohl die Dispersionen hohe Wasseraufnahme aufweisen, verändern sich diese durch die Wasserlagerung nur wenig (auf ca. 22° bis 28°C).

4.0 Literatur

- 1) H.Klopfer in Lehrbuch der Bauphysik, B. G. Teubner, Stuttgart 1997, S. 333 f.
- 2) W. Funke, U.Zorll, W.Elser, Farbe & Lack 72,1966, S. 311
- 3) H. Leidheiser, W.Funke JOCCA 70, 1987, S.121
- 4) W. Bosch, W. Funke, XX Fatipec-Kongress, Nizza 1990, S. 131-133