

FARBEN UND LACK

Sonderdruck
3 · 2009
Seiten 102–105

Vincentz Network · Postfach 6247 · 30062 Hannover
Tel. +49 511 9910-215 · Fax +49 511 9910-299



Klarlacke optimal härten

Dielektrische Analyse als Online-Prüfverfahren in
Lackieranlagen

Norbert Kraus, Thomas Rödel und Bernd Schade, Merseburg

EC European Coatings
SHOW 2009

Klarlacke optimal härten

Dielektrische Analyse als Online-Prüfverfahren in Lackieranlagen

Norbert Kraus, Thomas Rödel* und Bernd Schade, Merseburg

Die dielektrische Analyse mit Kammsensoren wird als Online-Prüfverfahren für Lackieranlagen entwickelt. Erste Ergebnisse für die Härtung von 2K-PUR-Klarlack zeigen die Eignung dieses Prüfverfahrens. Gleichzeitig wird der Einfluss der Trocknung auf das Messsignal bestätigt.

Der Lackierprozess für Kunststoffteile entwickelte sich in den letzten Jahren zu einem teuren und schwer beherrschbaren Fertigungsschritt. Der hohe Kostendruck lässt sich nur über das systematische Erkennen und Nutzen von Rationalisierungen abbauen. Insbesondere Techniken zur Fehlererkennung in der Lackieranlage und

damit verbunden zur Ausschussminderung stehen an der Spitze der Ziele.

Trotz aufwendiger Prozessdatenerfassung in der Lackieranlage ist es bis heute nicht möglich, eine Aussage zum Trocknungs- und Härtungsverhalten der Lacke direkt auf der lackierten Oberfläche des Kunststoffbauteils während des Lackierens zu treffen. Deshalb sind nur mit erheblichem Entwicklungs-, Zeit- und Kostenaufwand die Anforderungen an die Oberflächenqualität zu erfüllen.

Analytische Methoden zur Bewältigung dieser Herausforderungen wären wünschenswert. Dafür ist die dielektrische Analyse (DEA) zusammen mit Kammsensoren als Online-Methode ein einfaches Verfahren mit Einsatzpotenzial zur Qualitätssicherung, Entwicklung und Prozessverfolgung.

Dielektrische Analyse – die Messmethode

Die DEA [1, 2] ist eine zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung des Verarbeitungs- und Vernetzungsverhaltens sowie der physikalischen und chemischen Struktur von Duroplasten und anderen

Polymeren durch Messung ihrer dielektrischen Eigenschaften. In einer typischen Messung wird eine Probe in Kontakt mit zwei Elektroden (dielektrischen Sensoren) gebracht, wobei an einer Elektrode eine sinusförmige Spannung (Anregung) angelegt wird. Daraus resultiert ein Stromfluss (Messsignal) an der zweiten Elektrode. Durch den Einfluss der Probe als Dielektrikum ist das Messsignal zum Eingangssignal phasenverschoben und hat eine andere Amplitude. Dies hängt von der Ionenmobilität und der Ausrichtung der Dipole ab. Die Dipole im Material versuchen, sich nach dem elektrischen Feld auszurichten (reversible Relaxation) und vorhandene Ionen, die z. B. als Verunreinigungen auftreten, wandern zur Elektrode mit der entgegengesetzten Ladung (irreversibel, Energieverbrauch). Während der Aushärtung eines reaktiven Lacksystems nehmen sowohl die Ionenmobilität (Ionenleitfähigkeit) als auch die Ausrichtung der Dipole im Wechselstromfeld ab. Aus der gemessenen Amplitude und der Phasenänderung lassen sich der Realanteil ϵ' und der Imaginäranteil ϵ'' der komplexen Dielektrizitätskonstante ϵ^* berechnen:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \quad (1)$$

mit $i^2 = -1$.

Sowohl ϵ' als auch ϵ'' setzen sich aus einem ionischen (i_o) und einem Dipolanteil (d) zusammen [3].

$$\epsilon' = \epsilon'_d + \epsilon'_{i_o} \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_d + \epsilon''_{i_o} \quad (3)$$

ϵ' bezieht sich auf die Energie, die reversibel im Material eingebracht wird (Bezug zur Kapazität). ϵ'' ist der Energie proportional, die pro Zyklus verbraucht wird (Bezug zum Widerstand).

Der Beitrag der Ionenmobilität dominiert bei niedriger Frequenz und höherer Temperatur, so dass der Dipolanteil am dielektrischen Verlustfaktor ϵ'' mit zunehmender Lacktrocknung und -härtung vernachlässigbar ist. Gleichung (3) vereinfacht sich daher zu

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (4)$$

mit

$$\sigma = \frac{Zq^2N}{6\pi\nu\eta} \quad (5)$$

* Korrespondierender Autor.
Kontakt:
Prof. Dr. Thomas Rödel
Hochschule Merseburg (FH)
Organische und Makromolekulare Chemie
Tel. : +49 (0) 34 61 - 46 21 65
E-Mail: thomas.roedel@hs-merseburg.de



Abb. 1: Ein geplantes Einsatzgebiet für die dielektrische Analyse (DEA) mit Kammsensoren

Die Leitfähigkeit σ ist daher gleich dem Produkt aus $\varepsilon'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega$ und dieser Term ist unabhängig von der Frequenz.

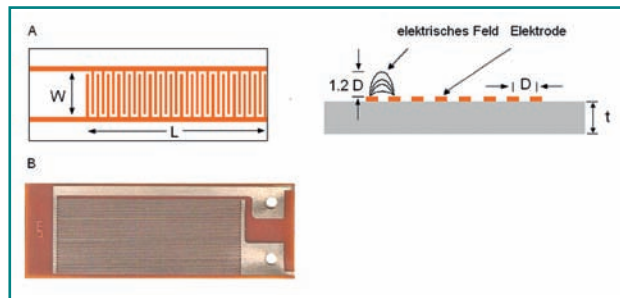
Die Bewegung der Ionen in einem viskosen Medium lässt sich durch das Gesetz von Stoke (5) beschreiben. Daher hat sich in der Praxis die Darstellung der Ionenviskosität, dem reziproken Wert der Ionenleitfähigkeit σ^{-1} , bewährt.

Der Schwerpunkt der bisherigen Grundlagenforschung liegt auf Untersuchungen zur Struktur und deren Änderungen unter variablen Bedingungen wie Temperaturänderungen mit dielektrischer Multifrequenzspektroskopie an ausgehärteten Kunststoffen in Messzellen nach dem Prinzip des Plattenkondensators. Für Materialien mit permanenten makromolekularen Dipolen lassen sich die Bewegungen der Polarisation mit der Theorie der dielektrischen Relaxation beschreiben. Der Einsatz der DEA zur Verfolgung von Härtungsreaktionen, z. B. für Epoxidharze, ist bereits etabliert [3-6]. Der vergleichsweise hohe Gehalt an Chloridionen macht die Harze für die DEA besonders geeignet. Neuere Untersuchungen beschreiben den Einsatz der DEA bei der Härtung von Pulverlacken [7, 9]. Für die Verfolgung der Härtung von lösungsmittelhaltigen Lacken liegen nur wenige Untersuchungen vor [8].

Der Durchbruch der Messmethode in der Qualitätskontrolle der Aushärtung von Lacksystemen (z. B. der Automobilindustrie) und für die Entwicklung neuer Produkte steht noch aus. Dabei bietet die DEA den Vorteil, auch für noch flüssige Lacke oder für sehr schnell härtende Systeme (UV-Lacke) nutzbar zu sein.

Seit dem Jahr 2007 wird an der Hochschule Merseburg (FH) in Kooperation mit der Netzsch-Gerätebau GmbH und der Karl Wörwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co. KG an der Entwicklung der dielektrischen Analyse (DEA) mit Kamm-

Abb. 2:
A - typische Geometrie eines ineinander greifenden dielektrischen Sensors
B - flexibler 115- μ m-Kammsensor



sensoren für die Einführung als Online-Prüfverfahren gearbeitet. Das Bundesministerium für Bildung und Forschung fördert das Projekt.

Die dielektrische Analyse liefert Aussagen zu den optimalen Verarbeitungsbedingungen (z. B. Trocknung, Härtung) für variable Lackschichtdicken. Abb. 1 zeigt, wie mit den auf den Bauteilen befestigten Kammsensoren in einer Mehrkanalmessung die Lacktrocknung und Härtung vergleichend bestimmt wird. Damit ist die dielektrische Analyse ein Werkzeug der Qualitätskontrolle und hilft gleichfalls, die Entwicklungszeit neuer Lacksysteme zu verkürzen.

Unsere Untersuchungen konzentrieren sich zunächst auf die dielektrischen Messungen an 2K-Klarlacken auf PUR-Basis. Die Ionenviskosität σ^{-1} wird von der Beweglichkeit der Ionen bestimmt. Ihre Änderung pro Zeiteinheit dient als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Härtung und zur Berechnung des Härtungsgrades.

DEA- und FTIR-Messungen an 2K-PUR-Klarlack

Es wurden 2K-PUR-Klarlacke auf Kammsensoren mit einem Elektrodenabstand von $D = 25$ bzw. $115 \mu\text{m}$ [8, 9] mit Spaltrakel ($30 - 120 \mu\text{m}$; 20 mm/s) appliziert (Abb.

2). Die resultierenden Trockenschichtdicken lagen im Bereich von 20 bis $60 \mu\text{m}$. Die untersuchten Lacke stammen aus der aktuellen Produktpalette für die Automobilindustrie.

Die Sensoren bestehen aus zwei ineinander greifenden Kammelektroden auf einem inerten Substrat (fringe design). Durch das in die Probe eindringende elektrische Feld sind sie zur lokalen Messung der dielektrischen Eigenschaften von Schichten, die in direktem Kontakt zum Sensor stehen (Fringe-field-Messung).

Die Felddurchdringung ist proportional zum Elektrodenabstand D . Für dünnere Schichten sind Sensoren mit geringerem Elektrodenabstand geeigneter.

Die Proben härteten nach einer Abluftzeit von 10 min nach einem definierten, praxisrelevanten Temperaturprogramm, während wir die Änderung der Ionenviskosität in Abhängigkeit von der Zeit verfolgten. Als Messgerät diente eine DEA 230/2 mit Interface für den mittleren Leitfähigkeitsbereich. Der Messfrequenzbereich beträgt $0,001 \text{ Hz}$ bis 100 kHz . Für die verwendeten 2K-PUR-Lacke wird die Ionenviskosität im Temperaturbereich von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $90 \text{ }^\circ\text{C}$ z. B. für die Messfrequenz 1 Hz bestimmt. Abb. 3 zeigt einen typischen Kurvenverlauf für die Härtung eines 2K-PUR-Klarlacks.

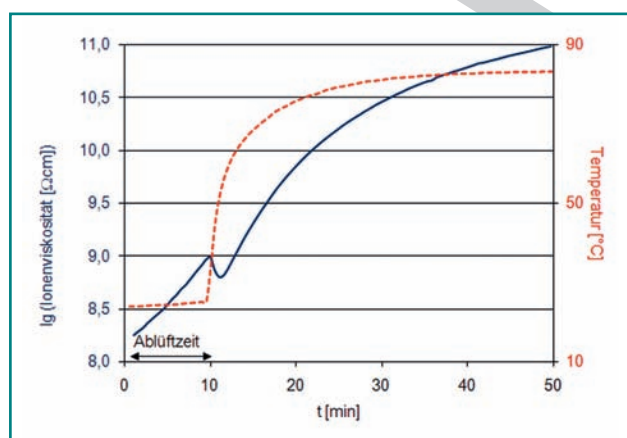


Abb. 3: Typische DEA-Messkurven (Frequenz 1 Hz) mit $115\text{-}\mu\text{m}$ -Kammsensor für die Härtung eines 2K-PUR-Klarlacks

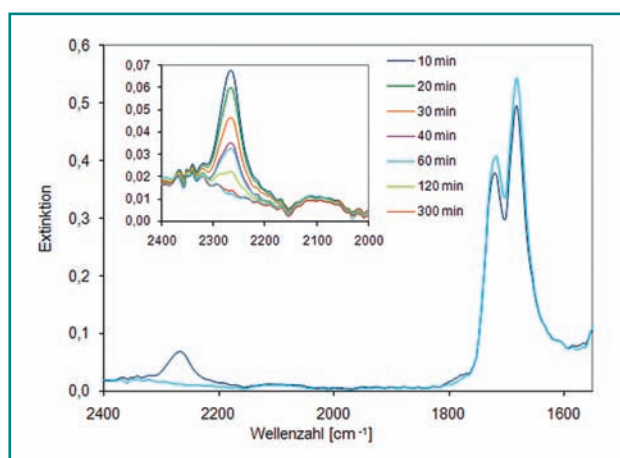


Abb. 4: Messung der Abnahme der Isocyanat-Konzentration im 2K-PUR-Klarlack während der Härtung bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ mit FTIR-Spektroskopie (2267 cm^{-1})

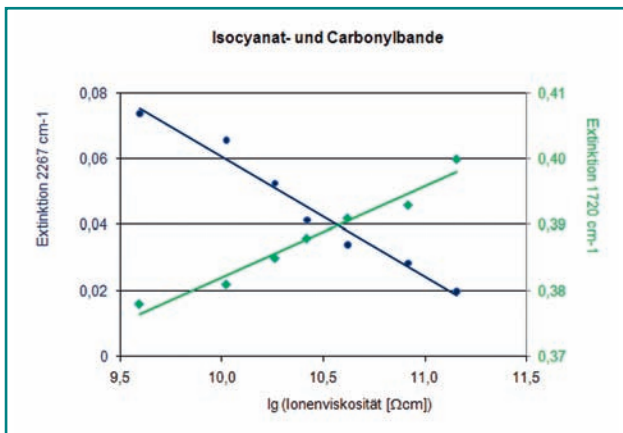


Abb. 5: Zusammenhang der Änderung von Isocyanat- (2267 cm^{-1}) und Carbonylbande (1720 cm^{-1}) im FTIR-Spektrum eines 2K-PUR-Klarlacks mit der Änderung der Ionenviskosität während der Härtung

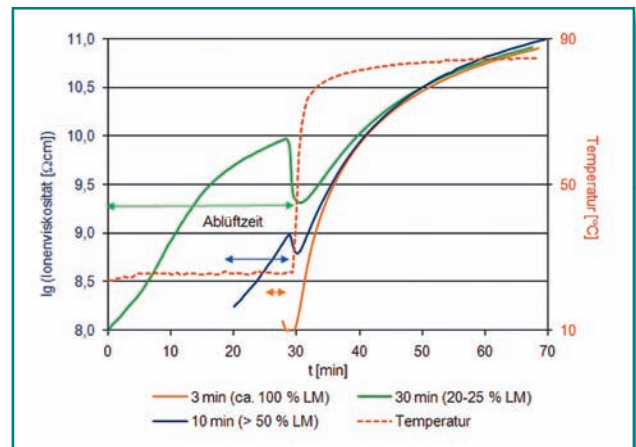


Abb. 6: DEA-Messkurven (Frequenz 1 Hz; $115\text{ }\mu\text{m}$ Kammsensor) für die Härtung eines 2K-PUR-Klarlacks unter Variation der Ablüftzeit

Während der Ablüftung steigt die Ionenviskosität mit der Viskosität des Lacks. Nach dem Einbringen in den Ofen sinkt die Ionenviskosität zunächst, da die Viskosität des Lacks mit steigender Temperatur sinkt, bis der Viskositätsanstieg als Folge weiterer Trocknung und beschleunigter Härtung die Ionenviskosität erhöht. Die Aushärtung ist nach einer Messzeit von insgesamt 50 min noch nicht abgeschlossen, da die Ionenviskosität bei konstanten $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ weiter ansteigt. Unsere ersten Untersuchungen zeigten, dass die DEA für 2K-PUR-Klarlacke reproduzierbare Messkurven mit einer gut auswertbaren Änderung

der Ionenviskosität erzeugt. Diese Aussage gilt ohne Einschränkung für Kammsensoren mit $25\text{ }\mu\text{m}$ Elektrodenabstand. Sensoren mit einem Elektrodenabstand von $115\text{ }\mu\text{m}$ verlangen erwartungsgemäß eine konstante Schichtdicke über die gesamte Sensorfläche, da hier der für die Messung relevante Messbereich über die untersuchten Schichtdicken hinausgeht.

Diese Untersuchungen ergaben ein reproduzierbares Standardmessverfahren. Die ersten Resultate erhärten die Arbeitshypothese, dass sich die DEA mit Kammsensoren als Messmethode für die Härtung der untersuchten Klarlacke eignet.

FTIR-Messungen am 2K-PUR-Klarlack

Um die theoretische Korrelation zwischen der Ionenviskosität und der Härtungsreaktion praktisch nachzuweisen, wurden am härtenden 2K-PUR-Lack FTIR-Messungen durchgeführt und sowohl die Abnahme der Isocyanatbande bei 2267 cm^{-1} als auch die Zunahme der Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} verfolgt (Abb. 4).

Aus der Abnahme der Extinktion ergibt sich eine Abnahme der Isocyanatkonzentration um ca. 70 % unter den Standard-Härtungsbedingungen von 40 min bei $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Am Ende ist die Isocyanatbande bei $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ im untersuchten Klarlack nicht mehr nachweisbar.

Parallel zur Abnahme der Isocyanatbande nehmen die Extinktionen der Carbonylbanden bei 1682 cm^{-1} und 1720 cm^{-1} zu. Damit kann die Abnahme der Isocyanatbande der Härtungsreaktion zugeordnet werden und ist nicht nur ein Ergebnis der Hydrolyse.

Die lösungsmittelhaltigen Lackschichten konnten auf Grund der Klebrigkeit erst ab einer Mindesthärtungszeit von 10 min FTIR-spektroskopisch untersucht werden. Für den untersuchten Bereich ergibt sich eine indirekte Proportionalität zwischen der Ionenviskosität und der Extinktion der gemessenen Isocyanatbande sowie eine direkte Proportionalität mit der Extinktion der gemessenen Carbonylbande (Abb. 5).

Verfolgung der Trocknung

Die Beweglichkeit der Ionen und Dipole in der Schicht ist nicht nur vom Härungsgrad der untersuchten Klarlacksschichten abhängig. Eine besondere Bedeutung kommt dem Gehalt an Restlösungsmitteln zu.

Eine Variation der Ablüftzeit zeigt eine Abnahme des Anstiegs der Ionenviskosität



• Prof. Dr. Thomas Rödel,

studierte Chemie an der Universität Bayreuth. Von 1997 bis 2004 war er bei der Rehau AG + Co im Bereich der Entwicklung Automotive tätig. Im Jahr 2004 übernahm er die Professur für Organische und Makromolekulare Chemie der Hochschule Merseburg (FH).



• Dr. Norbert Kraus,

studierte Chemie an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg. Von 1998 bis 2005 entwickelte er funktionelle Schichten auf Basis der Sol-Gel-Chemie für die FEW Chemicals GmbH Wolfen, seit 2006 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Hochschule Merseburg (FH).



• Bernd Schade,

studierte Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und ist seit dem Jahr 2008 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Hochschule Merseburg (FH).

mit zunehmender Ablüftzeit, respektive abnehmendem Gehalt an Restlösungsmittel (Abb. 6). Nach einer Verweilzeit von ca. 15 min bei einer Härtungstemperatur von 85 °C gleicht sich die Ionenviskosität bei allen drei Messungen trotz der unterschiedlichen Ablüftzeiten (3, 10 und 30 min) an. Parallel erfolgten thermogravimetrische Untersuchungen mit einer TG 209 F1 (Netzsch-Gerätebau GmbH). Vergleichsproben mit Nassschichtdicken von $230 \pm 10 \mu\text{m}$, bestätigen bei analogen Temperaturprogrammen (variable Ablüftzeit bei 25 °C, 45 min bei 85 °C) den von der Ablüftzeit abhängigen Restlösungsmittelgehalt zu Beginn der Aufheizphase. Eine Ablüftzeit von 10 min hat einen Restlösungsmittelgehalt von über 50 % des Ausgangswerts zu Beginn der Aufheizung zur Folge. Nach 30 min beträgt dieser Wert noch über 20 %. Nach ca. 15 min bei 85 °C gleicht sich der Gehalt an Restlösungsmittel an. Die thermogravimetrische und die dielektrische Analyse zeigen übereinstimmend, dass die DEA-Messkurven auch noch im Anfangsbereich der Härtung von der Schichttrocknung dominiert werden.

Bei den thermogravimetrischen Untersuchungen war auch nach der Standardhärtungszeit von 40 min bei 85 °C noch kein Ende der Masseabnahme erreicht.

► Ergebnisse auf einen Blick

- Die dielektrische Analyse mit Kammsensoren eignet sich prinzipiell für die Messung von Trocknung und Härtung von 2K-PUR-Klarlacken. Für ein reproduzierbares Standardmessverfahren hat sich eine Messfrequenz von 1 Hz bewährt. Dabei ist ein Sensor mit einem Elektrodenabstand unterhalb der zu untersuchenden Schichtdicke vorteilhaft.
- Die Messung wird zumindest in der ersten Phase der Härtung von der Trocknung dominiert. Erst nach einem weitgehenden Abschluss der Trocknung ist eine Korrelation von Härtungsreaktion und DEA-Messkurve zu diskutieren. Eine eindeutige Zuordnung der DEA-Messkurve zu Trocknungs- und Härtungseffekten ist für die untersuchten Klarlacke noch nicht möglich.
- Die nächsten Arbeiten betreffen die Korrelationen zwischen dielektrischem Signal und anwendungstechnischen Größen. Eine Eignung der Messmethode für wasserhaltige Lacke wird überprüft.

Nach 48 h zeigte sich noch eine Masseabnahme von 0,05 % pro Stunde. Es bleibt daher die Frage offen, ob die Zunahme der Ionenviskosität während des Härtungsprozesses durch den weiteren Verlust von Restlösungsmittel dominiert wird. ▶

► Literatur

- [1] Kremer, F.; Schönhals, A. "Broadband Dielectric Spectroscopy" Springer Verlag, 2003.
- [2] Runt, J. P.; Fitzgerald, J. J.; Kremer, F.; Arndt, M.; Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials 2. Broadband Dielectric Measurement Techniques; Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1997.
- [3] Eloundou, J. P.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Kranbuehl, D.; Modeling Complex Permittivity of an Epoxy-Amine System Using Simultaneous Kinetic and Microdielectric Studies; Macromol. Chem. Phys. Vol. 203, 13 (2002) 1974-1982.
- [4] Lestriez, B.; Maazouz, A.; Gerard, J. F.; Kranbuehl, D.; Is the Maxwell-Sillars-Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core-shell particle-epoxy system?; Polymer Vol. 39, 26 (1998) 6733-6741.
- [5] Cordovez, Y.; Li, M.; Karbhari, V. M.; Dielectric and mechanical characterisation of processing and moisture uptake effects in E-glass/epoxy composites; Composites Part B: engineering Vol. 34, 4 (2003) 383-390.
- [6] Gallone, G.; Capaccioli, S.; Dielectric analysis of the linear polymerization of an epoxy resin; Polym. Int. 50 (2001) 545-551.
- [7] Madbouly, S. A.; Eldin, A. F. S.; Mansour, A. A.; Effect of curing on the broadband dielectric spectroscopy of powder coating, Eur. Polym. J. Vol. 43, 6 (2007) 2462-2470.
- [8] Knappe, S.; Vernetzung verfolgen – Optimierte Lackhärtung durch dielektrische und kinetische Analyse; Farbe u. Lack Vol. 109, 9 (2003) 18-22.
- [9] Knappe, S.; Optimale Aushärtung ist gefragt – Cure Monitoring von Lacksystemen mittels dielektrischer Analyse (DEA) – auch in-situ; Farbe u. Lack Vol. 111, 8 (2005) 34-37.

WÖRWAG

DIE KARL WÖRWAG LACK- UND FARBENFABRIK GMBH & CO. KG, STUTTGART, ENTWICKELT UND PRODUZIERT QUALITATIV HOCHWERTIGE FLÜSSIG- UND PULVER-LACKE FÜR UNTERSCHIEDLICHSTE INDUSTRIELLE ANWENDUNGSBEREICHE. UNSER ANSPRUCH IST ES, FÜR IHR UNTERNEHMEN DIE OPTIMALE LÖSUNG FÜR IHRE OBERFLÄCHENVEREDELUNG ZU FINDEN – IN TECHNISCHER, WIRTSCHAFTLICHER UND ÖKOLOGISCHER HINSICHT.

WÖRWAG: NEUGIERIG UND KOOPERATIV

1938: Die Beschichtung der Außenhülle des Zeppelins mit Spannlacken. So erfinderisch sind wir auch heute noch.

WÖRWAG: FLEXIBEL UND WELTOFFEN

WÖRWAG ist ein expandierendes Familienunternehmen mit rund 600 Mitarbeitern und Tochtergesellschaften in USA, Spanien, Südafrika und China.

WÖRWAG: ENGAGIERT FÜR DIE UMWELT

- 1998: Innovationspreis Baden-Württemberg für die umweltschonende Beschichtung der Smart-Karosserie.
- 2000: Environmental Leadership Award von DaimlerChrysler
- 2003: Global Environmental Award von DaimlerChrysler für die Lackentwicklung Hydro-Decklacke für den DC Sprinter

WÖRWAG: INNOVATIV BEIM LACKIEREN MIT SYSTEM

Gut, wenn man für alle Komponenten mit demselben Partner arbeiten kann. Unser Baukastensystem bietet abgestimmte Lösungen für jedes Detail.

WÖRWAG: EFFEKTIV UND INTELLIGENT

WÖRWAG berät und unterstützt Sie in allen Fragen zur Umsetzung der VOC-Richtlinien. Wir finden Kosten sparende Lösungen für Sie.

WÖRWAG: AKTIV IM SERVICE

Wir haben dafür einen eigenen Geschäftsbereich: „Services“. Egal wie vielfältig Ihr Anliegen – Lackprüfung, Schulung oder individuelle Beratung – Sie haben nur einen Ansprechpartner.

LACKSYSTEME VON WÖRWAG FINDEN VERWENDUNG IN FOLGENDEN BRANCHEN:

- FAHRZEUG-EXTERIEUR UND -INTERIEUR
- GEBÄUDEAUSSTATTUNG
- BAU- UND LANDMASCHINEN
- HAUSGERÄTE
- MÖBELINDUSTRIE
- MASCHINEN- UND ANLAGENBAU



Thermische Analyse in der Lacktechnik

Überragende Messgeräte für F+E, QS und Prozessoptimierung

- Lacktrocknung (DEA, TG)
- Lackhärtung - thermisch und mit UV-Licht (DSC, Photo-DSC, DEA)
- viskoelastische Eigenschaften, Ausdehnung (DMA, TMA)
- Zusammensetzung, Thermostabilität, Lösemittelretention (TG, STA)
- Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit (LFA)

NETZSCH

NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstraße 42
95100 Selb
Deutschland

Telefon: +49 9287 881-0
Fax: +49 9287 881-505
E-mail: at@netzsch.com
www.netzsch.com