

Untersuchung von langfristigen Haftungs- und
Wechselwirkungsmechanismen Polyurethan-
basierter Beschichtungen auf thermoplastischen
Substraten unter Einfluss alkoholischer und
wässriger Umgebungsmedien

Dissertation

zur Erlangung des

Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Naturwissenschaftlicher Fakultät II -

Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Herrn M. Eng. Sergei Wittchen

geb. am 26.09.1985 in St. Petersburg

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Ralf B. Wehrspohn

Prof. Dr. rer. nat. habil. Mario Beiner

Prof. Dr. rer. nat. habil. Dirk Enke

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Krause-Rehberg

Tag der Einreichung: 06.05.2020

Tag der Verteidigung: 12.11.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	12
1.1	Motivation der Optimierung der polyurethanbasierten Beschichtungen.....	12
1.2	Wissenschaftliche Fragestellung der Arbeit.....	14
2	Stand der Wissenschaft und Technik.....	15
2.1	Definition der Lacke.....	15
2.2	Polyurethane.....	16
2.3	Beständigkeit der Polyurethan-Beschichtungen.....	19
2.4	Lackhaftung.....	20
2.5	Diffusion.....	24
2.6	Freies Volumen.....	26
2.7	Diffusion in den gequollenen Filmen.....	27
2.8	Einführung in die Dielektrische Analyse.....	28
3	Experimentelles.....	32
3.1	Materialien.....	32
	Lacke.....	32
	Substrate.....	33
	Probenpräparation.....	34
3.2	Methoden.....	35
	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA).....	35
	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FTIR).....	36
	Quellversuche.....	36
	Frequenzabhängige dielektrische Spektroskopie.....	38
	Zeitabhängige dielektrische Spektroskopie (DEA).....	39
	Kratzfestigkeitstest.....	40
	Quellversuche. Vergleich der Quellmedien und der Quellbarkeit der Substrate und Beschichtungen.....	41
	Quellung im Ethanol- / Wasser- Gemisch.....	41
	Gaschromatographie mit der Massenspektroskopie (GC/MS).....	42
	NMR-Imaging. Analyse des Blaseninhaltes.....	43
4	Theorie zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus Quellungsexperimenten und Dielektrischen Analyse.....	44
4.1	Berechnung von Diffusionskoeffizienten für Quellversuche.....	44

4.2	Korrelationen zwischen gemessener Ionenviskosität und Massenverlust des Lösungsmittels in verschiedenen gequollenen Beschichtungen.....	46
5	Ergebnisse.....	48
5.1	Ermittlung von anwendungsrelevanten Lackeigenschaften.....	48
	DMA. Bestimmung der Glasübergangstemperaturen.....	48
	Einfluss der Feuchte.....	52
	FTIR-ATR. Bestimmung des „crosslink-index“.....	53
	Quellversuche.....	55
	DEA Messungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten. Frequenzabhängige dielektrische Spektroskopie.....	57
	Zeitabhängige dielektrische Spektroskopie (DEA).....	58
5.2	Untersuchungen zur Haftung der Beschichtungen an den Substraten und Ursachen der Blasenbildung.....	61
	Kratzfestigkeitstest.....	61
	Quellversuch (Ethanol bzw. Wasser). Bestimmung der Quellungsgrade der Beschichtungen und Substrate.....	62
	FTIR-ATR. Sättigung der freien Isocyanate mit einer Ethanol- / Wasser-Mischung.....	64
	Absättigung der freien Isocyanat-Gruppen mit Ethanol bzw. Isopropanol.....	65
	Quellung in Ethanol- / Wasser- Gemisch. Optische Beurteilung der Blasenbildung.....	66
	Einfluss der Vorbehandlung auf die Blasenbildung der Beschichtungen.....	69
	GC/MS. Analyse des Blaseninhaltes.....	71
	NMR-Imaging. Analyse des Blaseninhaltes.....	72
6	Diskussion.....	73
6.1	Quantifizierung der Barriereigenschaften der Polyurethanbeschichtungen.....	73
6.2	Einfluss von Quellungskinetik und Vernetzung auf das Verformungsverhalten von Mehrschichtlacken und mögliche Ursachen für Blasenbildung.....	77
6.3	Optimierungsvorschläge zur Vermeidung der Blasenbildung und Verbesserung der Barriereigenschaften.....	78
6.4	Vor und Nachteile von Beschichtungsrezepturen R1702 und R1703 und Substraten für die Anwendung im Bereich kleinen Elektrohaushaltsgeräten.....	85
7	Zusammenfassung.....	87

Literatur.....	90
Abkürzungsverzeichnis.....	99
Formelzeichen und Symbole.....	100
Lebenslauf.....	102
Eidesstattliche Erklärung.....	104

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Blasenbildung (links) und Rillen (rechts) aufgrund der Quellung mit der polyurethanbasierten Beschichtung (Rezeptur R1703-0, siehe Versuch-Matrix) lackierten Platte und Gehäusen aus dem thermoplastischen Substraten IXEF TM und Xenoy TM	12
Abb. 2 Einteilung der Lack-Systemen	15
Abb. 3 Bildung der Polyurethan-Gruppe durch Addition von Isocyanat-Gruppe mit einer OH-Gruppe	17
Abb. 4 Permeation von Lösungsmittel durch Polymer als dreistufiger Prozess [14].....	24
Abb. 5 Henry- und Langmuir Isothermen [14]	25
Abb. 6 Bewegliche Ionen und Dipolrotation in einem Polymer [87]	29
Abb. 7 Experimentelle Aufbau und Darstellung eines kammförmigen Elektroden [87] ...	39
Abb. 8 Änderung der Speicher- und Verlustmodule, sowie der Glasübergangstemperatur $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Härter-Konzentration für die Beschichtungen R1702 und R1703	49
Abb. 9 Änderung des Speichermoduls sowie Glasübergangstemperatur $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Härter-Konzentration der Beschichtung R1703. Vergleich der Vernetzungsdichten der Beschichtungen R1703-30; -10, -0, +10 und +30	51
Abb. 10 Vergleich der Glasübergangstemperaturen $\tan \delta$ der Rezepturen R1702 und R1703 mit dem variierten Härter-Anteil	51
Abb. 11 Änderung der Glasübergangstemperatur mit steigendem Anteil an der Luftfeuchte	52
Abb. 12 Vergleich der IR-Spektren von Beschichtung R1702 und R1703 mit variiertem Härterer-Anteil	53
Abb. 13 Korrelation von Vernetzungsindex IX - Link und Isocyanat- zu Polyol - Index mit steigendem Härter-Gehalt.....	54
Abb. 14 Vergleich der Quellungsgrade der Beschichtungsvariationen, R1702 und R1703, bei Quellung in Ethanol.....	55
Abb. 15 Vergleich des Solgehalts für verschiedene Beschichtungsrezepturen R1702 und R1703	56
Abb. 16 Vergleich der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Lackrezepturen R1702 und R1703	56
Abb. 17 Ionenleitfähigkeit als Funktion der Frequenz. Vergleich der Messungen während	

der Desorption des Ethanol aus dem gequollenen Beschichtungsfilm (Beschichtungsrezept R1703-30)	57
Abb. 18 Die Ergebnisse der DEA: Die schwarze Kurve gibt den zeitlichen Verlauf der Ionenviskosität an. Die rote Kurve entspricht der Temperaturänderung während der Messung und die Strichpunktcurve zeigt die Anpassung der Ionenviskositätsdesorptionskurve mittels Gleichung (28)	58
Abb. 19 Der Vergleich von Desorptionskurven (A und C Rezeptur R1702 1. Und 6. Messung bzw. B und D Rezeptur R1703 1. Und 6. Messung) mit Fits nach Gleichung (28) und Diffusionskoeffizienten (E R1702 und D R1703) in Abhängigkeit von Rezeptur, Härtermenge und Anzahl der Messungen	60
Abb. 20 Kraft- und Eindringtiefenverlauf der Probe R1703-0-X (Xenoy-Substrat). Rot ist die 1. Kratz – Messung und Schwarz die Wiederholungsmessung.....	61
Abb. 21 Kraft- und Eindringtiefenverlauf der Probe R1703-0-B (IXEF-Substrat). Rot ist die 1. Kratz – Messung und Schwarz ist die Wiederholungsmessung.....	62
Abb. 22 Vergleich der Quellungsgrade der Beschichtungen in unterschiedlichen Quellungsmedien (linke Balken Ethanol, rechte Balken Wasser).....	63
Abb. 23 Detektion der freie Isocyanat-Bande bei Quellung in Wasser/Ethanol Mischung	64
Abb. 24 Verfolgung der Bandenintensität der freien Isocyanat-Banden während der Quellung in Ethanol bzw. Isopropanol bei RT	65
Abb. 25 Chromatogramm von der Blasenflüssigkeit	71
Abb. 26 Vergleich von NMR-Bildern von ungequollenen (A) und gequollenen Proben mit Blasen x-, y- (B) und y- (C) Richtungen	72
Abb. 27 Korrelation der Vernetzungsdichten mit Erhöhung des Härter-Anteils, bestimmt aus den unterschiedlichen Experimenten (Quellversuch, DMA und FTIR)	74
Abb. 28 Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten, berechnet aus Quellversuchen (Vollsymbole) und DEA (offene Symbole)	75
Abb. 29 Die Unterschiede zwischen dem Quellverhalten der freistehenden Beschichtungsfilme während des Quellens im Ethanol über die Zeit. (hellgrauer Klarlack, weißer Grundlack, dunkelgrauer Primer). Die Zeit $t = 0$ gibt den Anfangszustand der Beschichtung zum Anfang des Quellens an; die Zeit $t = 1$ stellt einen Zustand dar, in dem eine der Schichten dominiert; Zeitpunkt $t = 2$, der Zeitpunkt, zu dem die andere Schicht zu quellen beginnt und Zeitpunkt $t = \infty$ stellt den Gleichgewichtszustand dar.....	77
Abb. 30 Vergleich der Polyol- zu Isocyanat-Zahlen der Beschichtungsrezepturen R1702	

und R1703	79
Abb. 31 Vergleich der Vernetzungen der Klarlacke und Primer der Beschichtungsrezepturen R1702 und R1703.....	80
Abb. 32 Modelle der Haftung des Lackes auf dem Substrat. Links Monolage auf Monolage- und rechts Diffusionsgrenzschicht.....	82
Abb. 33 Modellvorstellung zur Blasenursache bei der Quellung von Beschichtungsrezeptur R1703 auf dem IXEF-Substrat in einer Ethanol-/Wasser-Mischung	83
Abb. 34 Ablation des Klarlackes der Beschichtungsrezeptur R1702+20 (V9) vom Primer bei einer Quellung im Ethanol.....	84

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Die Dispersionskräfte sowie andere mögliche Wechselwirkungen an der Grenzfläche, die zwischen einer Beschichtung und dem Polymersubstrat auftreten können	21
Tabelle 2 Die Beschichtungszusammensetzung der Rezeptur R1702 (Gewichtsteile pro 100 Teile Polyol)	32
Tabelle 3 Die Beschichtungszusammensetzung der Rezeptur R1703 (Gewichtsteile pro 100 Teile Polyol)	33
Tabelle 4 Quellungsgrade der Substrat- und Lack-Filme.....	63
Tabelle 5 IXEF-Platten, Lackvariation R1702 (ca. 67 h Lagerung)	67
Tabelle 6 IXEF-Platten, Lackvariation R1703 (ca. 67 h Lagerung)	67
Tabelle 7 Xenoy - Platten, Lackvariation R1702 (ca. 67 h Lagerung).....	68
Tabelle 8 Xenoy - Platten, Lackvariation R1703 (ca. 67 h Lagerung).....	68
Tabelle 9 IXEF-Platten beschichtet mit Lackrezeptur R1702 mit variiertem Härter Anteil (ca. 1 Woche Lagerung)	69
Tabelle 10 IXEF-Platten beschichtet mit Lackrezeptur R1703 mit variiertem Härter Anteil (ca. 1 Woche Lagerung)	70
Tabelle 11 Peak-Flächen und Auswertung.....	72
Tabelle 12 Vorteile und Nachteile der Beschichtungsrezepturen, R1702 und R1703, sowie der Substrate, IXEF und Xenoy	85
Tabelle 13 Vorteilhaftes bzw. nachteilige Kombinationsmöglichkeiten der Beschichtungsrezepturen, R1702 und R1703, sowie der Substrate, IXEF und Xenoy.....	86

1 Einleitung

1.1 Motivation der Optimierung der polyurethanbasierten Beschichtungen

Die Oberfläche einer Vielzahl von Konsumgüterprodukten besteht aus einer dekorativen Beschichtung auf Polymersubstraten. Insbesondere im Bereich langlebiger Produkte, wie Elektro-Kleinhaushaltsgeräte, bieten sich für solche Beschichtungen polyurethanbasierte Lacksysteme an, die durch chemische Quervernetzung eine hohe Stabilität erlangen können. Über eine antizipierte Nutzungsdauer der kleinen Elektrohaushaltsgeräten, beschichtet mit Polyurethan (PUR)-Lacken von mehreren Jahren bei einer regelmäßigen Einwirkung von Reinigungsflüssigkeiten, basierend auf Ethanol, sowie Wasser, auf das Beschichtung/Polymer-System, wird dieses durch Quellungsprozesse mechanisch belastet [1,2].

Diese Quellungsprozesse führen mit der Zeit zur Bildung der Stellen zwischen dem Substrat und der Beschichtung mit geringer Haftung. Die Ursachen dafür sind unterschiedlich. Wichtig sind sowohl die von der Art des Lackes und Substrates abhängigen Haftungsmechanismen beim Lackieren, als auch die mechanischen Spannungen an der Grenzfläche zwischen der Beschichtung und dem Substrat, aufgrund unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen beiden Materialien bei der Quellung bzw. Trocknung [1,3,4]. Die Defekte äußern sich in optisch erkennbaren Fehlerstellen auf der Beschichtungs Oberfläche wie Blasen oder Rillen (Siehe Abb. 1).

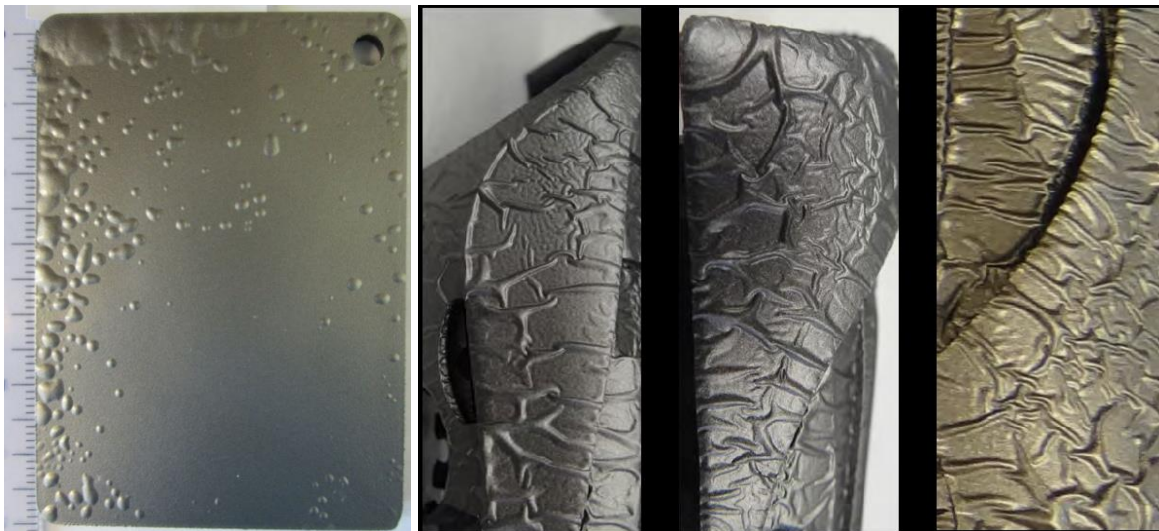


Abb. 1 Blasenbildung (links) und Rillen (rechts) aufgrund der Quellung mit der polyurethanbasierten Beschichtung (Rezeptur R1703-0, siehe Versuch-Matrix) lackierten Platte und Gehäusen aus dem thermoplastischen Substraten IXEFTM und XenoyTM

Aufgrund der vielfältig einstellbaren Verknüpfungsmöglichkeiten in der Polyurethan-Chemie sind die Wechselwirkungsmechanismen zwischen Lackbeschichtungen, Polymersubstraten und Quellflüssigkeiten komplex und nicht trivial. Mithilfe der Methoden der Polymercharakterisierung können Korrelationen zwischen Quellverhalten der Lacke, ihrer Haftung am thermoplastischen Substraten festgestellt werden sowie die Optimierungsvorschläge zur Verbesserung der abweisenden Eigenschaften der Schutzbeschichtung gegenüber der für die Arbeit relevanten Quellflüssigkeiten Ethanol und Wasser formuliert werden. Dabei kann auch die Folge der Haftungs- und Quellungsproblematik, nämlich die Blasenbildung, durch die Verbesserung der Beschichtungseigenschaften behoben werden.

Methoden der Polymercharakterisierung bieten einem Anwender die Möglichkeit mithilfe nur weniger Parametern Optimierungsvorschläge zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit einer polyurethanbasierten Beschichtung gegenüber den Quellmedien wie Ethanol oder Wasser zu erarbeiten. Als Basis für die Ermittlung des Quellprofils einer Beschichtung sowie der Untersuchung des Einflusses des Vernetzungsgrades auf deren Quellverhalten, wurden anwendungsrelevante Parametern wie Glasübergangstemperatur (T_g), Quellungsgrad (Q), Diffusionskoeffizient (D) u.a. bestimmt. Ausgehend von diesen Parametern kann die Optimierung der Beschichtungen vorgenommen werden. Zur Ermittlung dieser Parametern und zur Erarbeitung der Optimierungsvorschläge für die untersuchten Beschichtungen wurden Methoden verwendet wie: Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur und Vernetzungsdichte, Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie (FTIR) zur Abschätzung der Vernetzung und zur Beobachtung freier Isocyanatgruppen, Dielektrische Spektroskopie (BDS und DEA) zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit der gequollenen Beschichtungen, Kratzfestigkeit zur Abschätzung der Haftung der Beschichtungen u.a. [1,5–12].

Zur Ermittlung der Diffusionsprofile und zwar Diffusionskoeffizienten der zu untersuchenden Beschichtungen wurden sowohl die klassischen Quellexperimente durchgeführt, als auch eine *in situ* Methode zur kontinuierlichen Beobachtung der Desorption des Lösungsmittels aus dem Lack basierend auf dielektrische Analyse (DEA) entwickelt. Anhand der Modell-Gleichung (28), die auf Basis von Doolittle-Gleichung [13] und der Näherungslösung des 2. Fick'sches Gesetz für die lange Zeiten entwickelt wurde [14–16], wurden die Fits der Desorptionskurven gemacht und konnten die Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Beschichtungsvariation ausgerechnet werden. In Analogie zu Doolittle-Gleichung bildet die Gleichung (28) die Korrelation zwischen

Ionenviskosität, gemessen mit der Hilfe von DEA, und der Änderung des freien Volumens der Beschichtung aufgrund des Entweichens des Lösungsmittels [13,14,17].

In dieser Arbeit wurden 2-Komponenten polyurethanbasierten Lackrezepturen R1702 und R1703 untersucht. Dabei wurde der Härter-Anteil variiert. Durch Variation der Härter-Menge wurde der Vernetzungsgrad der Beschichtung beeinflusst, um die Quelleigenschaften dieser untersuchen zu können und die Beschichtung mit verbesserten Widerstand gegen Quellung zu finden. Mithilfe der gewonnenen Erkenntnissen soll ein allgemein gültiges Modell zum Verständnis der Blasenentstehung und Blasenformation aufgestellt werden.

1.2 Wissenschaftliche Fragestellung der Arbeit

Zwecks einer besseren Haftung der Beschichtung an dem Kunststoffsubstrat werden sowohl theoretische Vorstellungen zur Lackhaftung an dem thermoplastischen Substrat sowie zu den Diffusionsvorgängen in den Beschichtungen unter Einwirkung von Umgebungsmedien, als auch der Einfluss der Vernetzung auf die Widerstandsfähigkeit der Beschichtungen gegenüber der Quellung/ Diffusion betrachtet. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit gängigen Methoden der Polymercharakterisierung verwendet, um die Problematiken von Quellung, Diffusion und Haftung zu verstehen und quantifizieren zu können. Auch eine neue Methode zur Charakterisierung der Barriere-Eigenschaften der Polyurethanbeschichtungen anhand der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mithilfe der Dielektrischen Analyse (DEA) wurde in dieser Arbeit entwickelt. Der Zweck dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der Vernetzungsdichte auf die Sperrwirkung der Schutzbeschichtungen auf Polyurethanbasis zwecks Verbesserung der Haftung der dekorativen polyurethanbasierten Beschichtungen auf den ausgewählten thermoplastischen Substraten IXEF (Nylon-mxD6 mit 60% Glasfasern) und Xenoy (Polycarbonat/Polyethylenterephthalat Blend). Somit hat die Arbeit eine direkte praktische Relevanz und bietet die Lösungswege der Blasenbildungsproblematik und geringerer Haftung der Polyurethan-Beschichtungen auf den thermoplastischen Substraten bei wiederholten Quellung. Der Anwendungsbereich ist die Branche der kleinen Elektrohaushaltsgeräte, die regelmäßig in Kontakt mit Reinigungsflüssigkeiten auf Ethanol-Basis sowie dem Wasser kommen.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Definition der Lacke

Die Lacke dienen zum mechanischen Schutz, zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit sowie der Optik und Haptik der Kunststoffbauteile sowie zur Erreichung von spezifischen Eigenschaften (wie elektrische Leitfähigkeit, Oberflächentribologie u.a.) [18,19]. Sie finden ihre Anwendung in vielen industriellen Bereichen wie Autoindustrie, Baubranche u.a. oder in der Konsumgüterindustrie z.B. als Beschichtung für Gehäuse von kleinen elektrischen Haushaltgeräte. Es gibt viele unterschiedlichen Lack-Systeme, die sich aufgrund ihren Polymerbasis-Struktur, Lösungsmittelart und Art der Aushärtung unterscheiden. Diese Lacksysteme können folgendermaßen unterteilt werden [18]

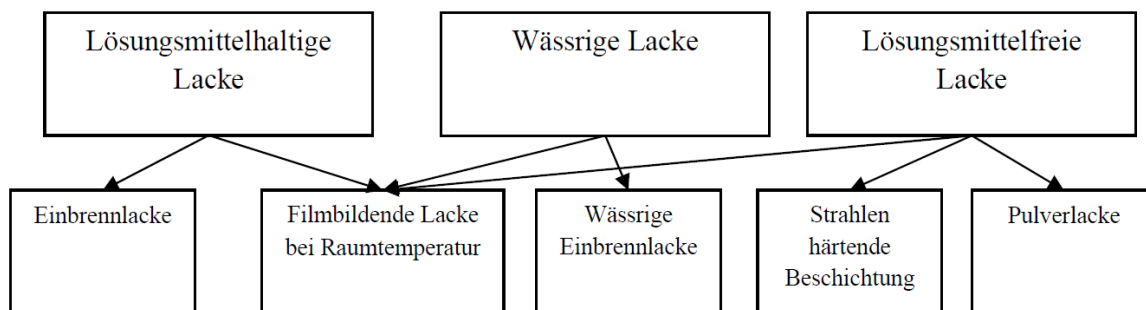


Abb. 2 Einteilung der Lack-Systemen

Zwecks Erreichung der vom ausgehärteten Lacksystem geforderten Eigenschaften, besteht dieses in der Regel aus zwei oder mehreren Schichten, die nacheinander aufgebracht werden. Diese Schichten müssen aneinander abgestimmt werden und unterteilen sich in Primer (auch Grundierung genannt), Basislack und Klarlack (auch Decklack genannt) [18]. Diese Schichten dienen folgenden Zwecken:

- ✓ Primer:
 - ✓ Verbund zwischen dem Kunststoffuntergrund und dem Lack zwecks optimaler Haftung
 - ✓ Schutz des Kunststoffuntergrunds gegen Umwelteinflüssen
 - ✓ Sperrschicht gegen Rückwirkung auf den Kunststoff
- ✓ Basislack:
 - ✓ Ausgleich von Unebenheiten
 - ✓ Farbgebung der Beschichtung Untergrund für den Klarlack
- ✓ Klarlack:
 - ✓ Aufnahme von mechanischen Belastungen

- ✓ Schutz gegen chemische Einwirkungen
- ✓ Verleihung des Glanzes und einer guten Haptik
- ✓ Äußerer Schutz vor Wetter und Lösungsmitteln.

In dieser Arbeit untersuchte Polyurethanbeschichtungen sind lösungsmittelhaltige, filmbildende Lacke, die bei einer Temperatur von 80 °C aushärten. Die resultierende Beschichtung besteht aus 3 Schichten, wobei zwei davon der polyurethanbasierte Primer und der Klarlack vernetzt sind und acrylbasierter Basislack nicht. Der Primer dient zur Haftung an dem thermoplastischen Substrat, der Basislack zur Farbgebung und der Klarlack zum Schutz des gesamten Aufbaus. Aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften bei einer hohen Flexibilität sowie gutem Glanz eignen sich die Polyurethanlacke ausgezeichnet zur Verwendung als dekorative Beschichtungen unter anderem für Haushaltsgeräte [20]. Zwecks Reduzierung der Kosten einer solchen Beschichtung werden sehr häufig Mischsysteme hergestellt, die eine Art von Blend von Polyurethan mit Acrylat darstellen [21,22,31–37,23–30]. Acryl-Anteile in einem Polyurethan Lack bis zu 30% können sinnvoll sein, ohne dass die mechanischen Eigenschaften stark beeinträchtigt werden [20].

2.2 Polyurethane

Ein signifikanter Anteil von Polyurethanen (14.1%) wird für Spezialanwendungen wie Schutz- und Dekorbeschichtungen, Klebstoffe, Dichtmassen usw. verwendet. Schützende und dekorative Polyurethanbeschichtungen werden auf einer Vielzahl von Substraten verwendet, einschließlich Holz, Kunststoff, Metall, Leder und Textilien [20]. Die Chemie der Urethane nutzt die Reaktion organischer Isocyanate mit Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome enthalten. Wenn polyfunktionelle Isocyanate und Zwischenprodukte, die mindestens zwei aktive Wasserstoffe pro Mol enthalten, in geeigneten Verhältnissen umgesetzt werden, entsteht ein Polymer, das starre oder flexible Schäume, Elastomere, Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungsmittel erzeugen kann. Eine Isocyanatgruppe reagiert mit den Hydroxylgruppen eines Polyols unter Bildung sich wiederholenden Urethanbindung, wie Abb. 3 gezeigt [20]. Die Isocyanate reagieren auch mit Aminen unter Bildung substituierter Harnstoffbindungen; sie reagieren mit Wasser unter Bildung von Carbaminsäure, die ein instabiles Zwischenprodukt ist, und sich leicht zersetzt, um Kohlendioxid und ein Amin zu entwickeln. Dieses Amin reagiert wiederum mit zusätzlichem Isocyanat unter Bildung von disubstituiertem Harnstoff. Zusätzlich kann eine

Anzahl von Vernetzungsreaktionen stattfinden, die abhängig sind von den Reaktionsbedingungen wie der Temperatur, der Anwesenheit von Katalysatoren und der Struktur des Isocyanats, der Alkohole und der beteiligten Amine. Diese Reaktionen bilden Bindungen von Allophanat (Reaktion zwischen Urethan und Isocyanat), Biuret (Reaktion zwischen substituiertem Harnstoff und Isocyanat) und Isocyanurat (Trimerisierung von Isocyanatgruppen). Isocyanate können auch zu Dimeren (Uretidindionen), Carbodiimid und 1-Nylon polymerisiert werden [20]. Ein Polyurethanlack wird durch Polyadditionsreaktion der Polyol-Komponente mit der Isocyanat-Komponente gebildet. Dabei reagieren die freien OH-Gruppen des Polyol mit freien Isocyanat-Gruppen von Di- oder Triisocyanaten zu einem Polyurethan [19,20,38].

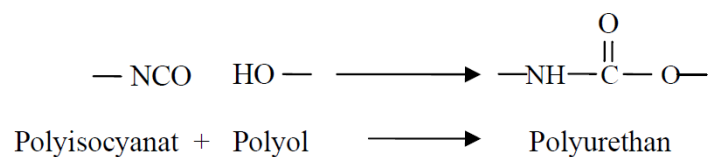


Abb. 3 Bildung der Polyurethan-Gruppe durch Addition von Isocyanat-Gruppe mit einer OH-Gruppe

Die Polyolkomponente wird häufig als Weichsegment bezeichnet, da durch dessen Variation die Länge des aliphatischen Anteiles gesteuert werden kann was zu einer Erniedrigung der Steifigkeit und Erhöhung der Flexibilität der gesamten Beschichtung führt. Die Isocyanat- oder Härter-Komponente wird als Hartsegment bezeichnet, da dessen Erhöhung zur Erhöhung der Steifigkeit der gesamten Beschichtung führt, was auf einer Zunahme der Vernetzungspunkte in der Beschichtung, sowohl physikalischer als auch chemischer Art, einhergeht [5,6,43–52,8,53–62,9,63–70,11,22,39–42].

Eine optimale Vernetzung einer Polyurethanbeschichtung wird durch den Gehalt an Isocyanaten und Polyolen der einzelnen Komponenten bestimmt. Das stöchiometrische Verhältnis der beiden Komponenten zu einander wird durch Isocyanat- zu Polyol - Zahl (IP-Zahl) wiedergegeben. Diese Zahl beschreibt die Menge der Isocyanat-Gruppen, die für die Reaktion mit den OH - Gruppen zur Verfügung stehen. Anhand der Variation der Isocyanat zu Polyol-Zahl, kann die Vernetzungsdichte der resultierenden Beschichtung variiert werden, um eine Verbesserung des Quellverhaltens der Beschichtungen z.B. Richtung geringerer Quellung zu erreichen [5, 6]. Für einen gegebenen Satz von Diolen und Triolen und ein gegebenes NCO/OH-Verhältnis kann das Molekulargewicht pro Verzweigungspunkt durch Variieren der Anteile von Diolen und Triolen verändert werden. Das Molekulargewicht pro Verzweigungspunkt kann unter Beibehaltung des gleichen

Anteils an Polyisocyanat variiert werden, indem entweder Polyole mit dem gleichen Äquivalentgewicht verwendet werden oder indem gleichzeitig das Äquivalentgewicht der Polyole variiert wird, um eine Kombination des gleichen durchschnittlichen Äquivalentgewichts zu erhalten. Eine Zunahme des Anteils an Polyisocyanaten führt zu einer Abnahme des Molekulargewichts pro Verzweigungspunkt und einer Zunahme der Zugfestigkeit, des Elastizitätsmoduls und der Härte, während die Dehnung abnimmt [20].

Neben den Triolen findet auch eine Vernetzung und Verzweigung an der Urethan- und der Harnstoffgruppe statt. Wenn das NCO/OH-Verhältnis niedrig ist, tritt die Verzweigung an der Urethanbindung auf. Bei höheren NCO/OH-Verhältnissen ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Harnstoffbindungen hoch und daher tritt an den Harnstoffbindungen eine Verzweigung auf [20].

Die Untervernetzung ist gegeben, wenn ein Isocyanat mit einem Massengehalt unterhalb des stöchiometrischen Verhältnisses eingesetzt wird. Dabei liegt ein Teil der OH-Gruppen frei vor. Die Übervernetzung findet statt, wenn das Isocyanat mit einem Massengehalt oberhalb des stöchiometrischen Verhältnisses eingesetzt wird. Dabei reagieren die freien Isocyanat-Gruppen mit Feuchtigkeit aus der Luft oder freien Protonen der Urethangruppen [20].

In Bezug auf die Produktionskapazität sind Isocyanate und Polyole aufgrund ihres Volumens am wichtigsten. Die Isocyanatverwendung wird von den beiden Arbeitspferden Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und Toluoldiisocyanat (TDI) dominiert. Die weltweite Produktion von MDI wird für 2010 auf etwa 2000 Tonnen geschätzt, während die weltweite Produktion von TDI für das gleiche Jahr auf etwa 1500 Tonnen geschätzt wird. Fast 40% der Produktionskapazität von MDI befinden sich in Westeuropa, 25% in Nordamerika, 25% in Fernost und die restlichen 10% in der übrigen Welt [20].

Nahezu 30% der Produktionskapazität von TDI befinden sich in Westeuropa, 20% in Nordamerika, 30% in Fernost und die restlichen 20% sind relativ gleichmäßig zwischen Osteuropa, Lateinamerika und dem Rest der Welt verteilt. Polyetherpolyole machen den Löwenanteil der Polyurethan-Rohstoffproduktion aus. Die Produktion von Polyetherpolyolen im Jahr 2010 wird auf fast 4,5 Mio. Tonnen geschätzt. 25% der Produktionsstätten befinden sich in Westeuropa, 25% in Nordamerika und 50% in Fernost. Die Produktionskapazität von Polyesterpolyolen wird für 2010 auf etwa 550 Mio. Tonnen geschätzt, wobei Westeuropa, Nordamerika, Indonesien und China die größten Hersteller sind. Viele andere Rohstoffe, wie Katalysatoren, Kettenverlängerer, Treibmittel, Tenside, Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Schmiermittel usw., sind in dieser Marktuntersuchung

nicht enthalten, da ihre Produktionskapazität im Vergleich zu den bereits erwähnten Isocyanaten und Polyolen gering ist [20]. Der Hauptvorteil von Polyurethan-Beschichtungen besteht darin, dass sie ihre hohe Schlagfestigkeit bei niedrigen Temperaturen beibehalten, leicht schäumbar und beständig gegen Abrieb, Weiterreißen, Ozon, Oxidation, Pilzbefall und Feuchtigkeit sind [20].

2.3 Beständigkeit der Polyurethan-Beschichtungen

Die Diffusionsprozesse in Schutzbeschichtungen, die durch wiederholtes Einwirken von Reinigungsmitteln (insbesondere auf Ethanol-Basis) verursacht werden, können die Stabilität von Polymerbeschichtungssystemen beeinflussen und zu einer Verringerung von Glanz und Problemen bei der Haftung der Beschichtung am Substrat in Form von Blasenbildung führen [2]. Die gebräuchlichsten Schutzbeschichtungen für langlebige Produkte sind Zweikomponentenlacke auf Polyurethanbasis.

Die erste Komponente ist üblicherweise ein Gemisch aus verschiedenen Polyolen und die zweite Komponente das Gemisch aus Isocyanaten. Die resultierende Beschichtung weist eine hohe strukturelle Stabilität und ein ausgezeichnetes optisches Erscheinungsbild auf. In der Regel gibt es zwei bis drei Schichten in Schutzbeschichtungen, die auf Polymergehäuse aufgebracht werden. Dies sind Grundierung (auch Primer genannt), Basislack und Klarlack. Der Primer sorgt für eine gute Verbindung zum Untergrund, der Basislack dient zur Einfärbung und der Klarlack sorgt für gute mechanische Eigenschaften und Glanz.

Während der Benutzungsdauer von kleinen Haushaltsgeräten von einigen Jahren sind die Schutzbeschichtungen regelmäßig Reinigungsflüssigkeiten ausgesetzt. Durch die wiederholten Quellvorgänge kann sich die Beschichtung aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungsraten und daraus resultierenden mechanischen Beanspruchungen vom Gehäuse lösen [1,71]. Zusätzlich wird die Verringerung der Glasübergangstemperatur der Beschichtung durch Eindringen von Ethanol in die Beschichtung verursacht, sodass die Beschichtung sich nicht mehr im glasartigen, sondern in einem kautschukartigen-Zustand befindet. Dadurch kann Wasser leichter das Beschichtungsnetzwerk durchdringen und sich in Form von Clustern an der Grenzfläche zwischen Polymergehäuse und Beschichtung einlagern. Dies kann zu Blasenbildung führen [1]. Um die inertesten Eigenschaften von Beschichtungen gegen Quellmedien zu verbessern, ist es erforderlich, den Gehalt an weichen (Polyol) oder harten (Isocyanat) Segmenten zu variieren, um die Vernetzungsdichte der resultierenden Beschichtung zu beeinflussen [7,8,41,66,68,72].

Durch den vermehrten Einbau von weichen Segmenten, kann höhere Flexibilität durch die Zunahme von Domänen mit elastischen Eigenschaften erreicht werden [6,41,68]. Durch den verstärkten Einbau von harten Segmenten erhält man eine steifere Struktur, aufgrund der Tendenz von harten Segmenten chemische und physikalische Bindungen zu bilden [73]. Insbesondere Polyurethangruppen neigen dazu, Wasserstoffbrücken mit Carbonylgruppen oder Wasser aufzubauen [6,9–11,63]. Durch die Änderung der Härtermenge ist mit einer Änderung der Vernetzungsdichte zu rechnen. Eine zunehmende Konzentration an Härter führt zur Bildung zusätzlicher dreidimensionaler Netzwerkverknüpfungen in der Beschichtung durch Reaktion bestehender Polyurethangruppen mit Isocyanat, wodurch neue Allophanat-, Biuret- und Harnstoffgruppen gebildet werden [6,9,63]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Härtermenge variiert, um die Vernetzungsdichte der resultierenden Polyurethanbeschichtungen gezielt zu beeinflussen [20].

2.4 Lackhaftung

Auf die Rolle der Adsorption bei der Adhäsion wurde bereits 1926 von Bancroft hingewiesen. Eine vollständige Adsorptionstheorie für den Fall der Polymer-zu-Polymer-Adhäsion wurde jedoch von McLaren und Mitarbeitern entwickelt [74]. Nach McLaren kann die Herstellung der Haftung (z.B. zwischen dem Polyurethanlack und dem Kunststoffsubstrat) in zwei Stufen unterteilt werden. Die erste Stufe besteht in der Wanderung großer Polymermoleküle aus der Lösung auf die Oberfläche des Kunststoff-Substrates als Ergebnis einer mikrobrownschen Bewegung. Infolgedessen nähern sich polare Gruppen von Makromolekülen der anhaftenden Substanz (Lackes) den polaren Gruppen des Substrates. Durch Druck und Viskositätsabsenkung während des Erhitzens (Aushärtung) können sich die Kettensegmente auch ohne Lösungsmittel sehr stark der Oberfläche annähern. Die zweite Adhäsionsstufe besteht aus dem Sorptionsprozess. Wenn der Abstand zwischen Lackmolekülen und anhaftendem Material weniger als 5 Å beträgt, spielen intermolekulare Kräfte eine Rolle. Dies umfasst das gesamte „Kraftspektrum“, angefangen von Dispersionskräften bis hin zur Wasserstoffbrückenbindung. Die gebildeten Bindungen können durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen („Keesom-Wechselwirkungen“), dipolinduzierte Dipolbindungen („Debye-Wechselwirkung“) und Wasserstoffbindungen dargestellt werden [74]. Nach Bischof et al. können die an der Grenzfläche auftretenden Wechselwirkungen zwischen Beschichtung und Substrat gemäß Tabelle 1 charakterisiert werden [3,4,75].

Tabelle 1 Die Dispersionskräfte sowie andere mögliche Wechselwirkungen an der Grenzfläche, die zwischen einer Beschichtung und dem Polymersubstrat auftreten können [3,4,75]

Kräfte	Nebervalenzbindungskräfte	Wasserstoffbrückenbindungen	Hauptvalenzbindungskräfte
	<ul style="list-style-type: none"> · permanente Dipole · induzierte Dipole · Dispersionskräfte 		<ul style="list-style-type: none"> · kovalent · ionische
Reichweite	0.3 - 0.5 nm	0.3-0.5 nm	0.1-0.2 nm
Bindungsenergie	<ul style="list-style-type: none"> · 0.1 - 40 kJ / mol · 20 kJ / mol · ≤ 2 kJ / mol 	≤ 50 kJ / mol	<ul style="list-style-type: none"> · 600 - 700 kJ / mol · 600 - 1000 kJ / mol
Adhäsionskräfte (berechnet)	<ul style="list-style-type: none"> · 60 - 360 MPa · 200 - 1750 MPa · 35 - 360 MPa 	500 MPa	<ul style="list-style-type: none"> · 17500 MPa · 5000 MPa
Adhäsionskräfte (experim.)	15 - 25 MPa	15 - 25 MPa	15 - 25 MPa

Nach Mattox et al. werden die Art der Keimbildung eines Dünnsfilms auf einer Oberfläche und die Art des zwischen Film und Substrat gebildeten Grenzflächenbereichs von den beteiligten Materialien, der Abscheidungstechnik und der im Grenzflächenbereich verfügbaren Energie bestimmt. Die Art der Keimbildung und die Art der gebildeten Grenzfläche bestimmen die resultierende Struktur des Grenzflächenbereichs und die Haftung zwischen Film und Substrat. Die Arten der gebildeten Grenzflächenbereiche können gemäß einigen typischen Merkmalen auf folgende Weise klassifiziert werden [4,76]:

Die mechanische Verankerungsschicht oder der Typ mit „Nut und Feder“ kann gebildet werden, wenn die Oberfläche des Substrates große Poren enthält. In diesem Fall füllt der Lack die Pore und die mechanische Verklammerung sorgt für die Haftung. Es ist keine chemische Reaktion zwischen den Materialien erforderlich und die Festigkeit der Verbindung hängt von den physikalischen Eigenschaften der Materialien ab. Wenn eines der Materialien weich und leicht verformbar ist, ist die Haftung gering, da das Material unter Spannung aus der Pore gezogen wird. Da die Bildung dieses Grenzflächentyps eine sehr hohe Oberflächenmobilität der abscheidenden Atome erfordert, ist es unwahrscheinlich, dass dies von Bedeutung ist [4,76].

Die Grenzfläche von Monolage auf Monolage - Typ ist durch einen abrupten Wechsel vom Filmmaterial zum Substratmaterial in einem Abstand in der Größenordnung der Trennung zwischen Atomen ($2 - 5 \text{ \AA}$) gekennzeichnet. Diese Art von Grenzfläche wird gebildet, wenn keine Diffusion des Ablagerungsatoms in die Substratoberfläche stattfindet und nur eine geringe chemische Reaktion zwischen den Atomen des Filmmaterials und dem Substrat stattfindet. Bei dieser Art von Grenzfläche sind die Dehnungen aufgrund einer Gitterfehlpassung zwischen dem Film und dem Substratmaterial und aufgrund struktureller Unterschiede auf einen engen Bereich zwischen den beiden Materialien beschränkt. Spannungen aufgrund von Gitterfehlpassungen werden zu einem gewissen Grad durch Defektbildung kompensiert [4,76].

Die Verbindungsgrenzschicht zeichnet sich durch einen fließenden Übergang von der Beschichtung zu dem Substrat aus. Die Verbindung entsteht durch chemische Wechselwirkung von Film und Trägermaterial. In der Verbindungsgrenzschicht sind die Spannungen hauptsächlich in zwei Bereichen konzentriert, zwischen dem Film und der Verbindung und zwischen der Verbindung und dem Substratmaterial. Aufgrund der damit verbundenen Beanspruchung ist zu erwarten, dass ungewöhnliche Verbindungszusammensetzungen und -strukturen gebildet werden, die unter verschiedenen Umständen instabil sind [4,76].

Eine Diffusionsgrenzschicht ist durch eine allmähliche Änderung der Zusammensetzung über den Grenzflächenbereich zwischen Film und Substrat gekennzeichnet. Die Bildung dieser Art von Grenzfläche erfordert eine Diffusion zwischen dem Film und dem Substratmaterial, was bedeutet, dass ein gewisser Grad an Löslichkeit vorliegen muss und dass Energie verfügbar sein muss, um die Aktivierungsenergie für die Massendiffusion zu überwinden. Im Wesentlichen ist ein gleitender Übergang der Zusammensetzung in der Mischzone von Substrat- zum Schichtmaterial Material. Dadurch werden die Unterschiede in der Wärmeausdehnung und somit die Spannungen an der Grenzfläche minimiert [4,76].

Der Begriff Pseudodiffusion wird verwendet, um einen Grenzflächenbereich zu bezeichnen, der unter Bedingungen hoher Energie gebildet wird. Diese Art von Grenzfläche wird gebildet, wenn zwei in Kontakt stehende geschmolzene Materialien gemischt und dann abgeschreckt wurden, wie im Fall des Schmelzschweißens. Ein weiteres Beispiel ist der Grenzflächenbereich, der durch Partikel gebildet wird, die mit ausreichender kinetischer Energie auf eine Oberfläche auftreffen, um in das Substratgitter einzudringen, ohne dass ein Diffusionsmechanismus erforderlich ist [4,76].

Durch das Beaufschlagen des Lackes mit alkoholischen Medien oder Wasser findet der

Stofftransport der Alkohol- bzw. Wassermoleküle durch Beschichtungsgefüge anhand der Adsorption der Moleküle an der Grenzfläche zwischen Quellmedium und Lackbeschichtung, deren Migration in das Lackinnere und weiter bis zur Grenzfläche zwischen Lackschicht und Substrat statt. In Abhängigkeit von der Molekülgröße und Vernetzungsdichte variiert sich die Geschwindigkeit der Diffusion der Moleküle in der Beschichtung und in Abhängigkeit von der Polarität des Netzwerkes variiert sich die Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Netzwerk der Beschichtung und dem Permeat [77–79].

Auf die Geschwindigkeit der Permeation des Ethanol- oder Wassers in der Beschichtung und Substrat wirken sich die Eigenschaften der Beschichtung bzw. Substrates wie Vernetzungsdichte, Anteil und Beschaffenheit der amorphen Phase, Polarität, Kristallinität, Füllstoffe, sowie äußere Faktoren wie Temperatur, Luftfeuchte u.a. aus [80]. Großen Einfluss auf die Haftung der Beschichtung an dem Kunststoff-Substrat bei wiederholten mechanischen Belastungen verursacht durch Diffusion/Quellung hat die Art der Grenzschicht zwischen der Beschichtung und dem Substrat. Es ist bedeutend ob es eher um eine gute Diffusionsgrenzschicht an der Grenzfläche zwischen der Beschichtung und dem Substrat handelt, wo die beide Substanzen gut ineinander vermischt sind oder um eine mäßige Monolage auf Monolage - Grenzschicht, wo die beiden Materialien ausschließlich durch physikalische Kräfte aneinander Haften [4,76,81]. Eine mäßige Haftung führt zur Ablation des Lackes vom Substrat aufgrund wiederholten Quellprozessen.

2.5 Diffusion

An der Grenze von Lösungsmittel zu einer Beschichtung findet ein Stofftransport mit einem Konzentrationsgradienten statt. Dieser Prozess besteht aus mehreren Stufen der vereinfacht in drei Etappen geteilt werden kann (siehe Abb. 4).

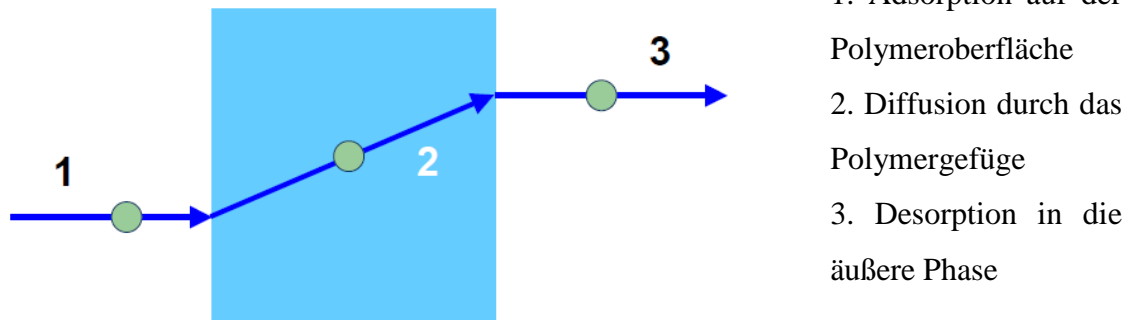


Abb. 4 Permeation von Lösungsmittel durch Polymer als dreistufiger Prozess [14]

Der Stofftransport findet vom Gebiet mit höherer Konzentration an Permeat - Molekülen in die Gebiete mit niedrigerer Konzentration statt. Es entsteht ein Stofffluss in einer definierten Richtung, der durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden kann [15]

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

Dabei ist J der Stofffluss, D der Diffusionskoeffizient, C die Konzentration und x die Flussrichtung. Dieses Gesetz ist allerdings nur unter stationären Bedingungen anwendbar. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Konzentration des Permeates direkt vom partialen Druck (p) abhängig ist. Diese Abhängigkeit wird durch das Henry - Gesetz der Adsorption beschrieben [14]

$$c = kp \quad (2)$$

Hier ist k der Löslichkeitsparameter (Henry-Konstante) und p der partielle Druck des Permeates. Im stationären Zustand ist die Permeabilität (P) direkt proportional dem Verhältnis von Stofffluss zum partiellen Druck - Gradient [14]

$$P = \frac{J}{\Delta p} = Dk \quad (3)$$

Wenn Diffusion und Löslichkeit von der Konzentration abhängig sind, wird dieses Verhalten als anomal bezeichnet [14,82]. Dieses Verhalten ist typisch für die amorphen Bereiche der Polymere, die unterhalb der Glasübergangstemperatur liegen. Hier findet die Stoffdiffusion mittels kleiner Hohlräume statt (freies Volumen der Polymermatrices). Ein System, in dem Löslichkeit und Diffusion konstant sind, wird als ideales System bezeichnet. Dazu gehören vernetzte Polymersysteme wie Elastomere, die oberhalb der Glasübergangstemperatur liegen. Für die Beschreibung des idealen Falls wird das Henry-Sorptionsmodell (Gleichung (2)) und für die Beschreibung des anomalen Verhaltens die Langmuir - Isotherme (Gleichung (4)) verwendet.

$$c_h = \frac{kp + c'_h bp}{1 + bp} \quad (4)$$

Wobei c_h (h steht für holes) – die Konzentration des Lösungsmittels in den Löchern oder freien Räumen der amorphen Bereiche eines Polymers angibt. b ist eine Konstante, die die Löcher - Beschaffenheit beschreibt. Abb. 5 zeigt die grafische Darstellung der Henry- bzw. Langmuir-Isothermen [14,80].

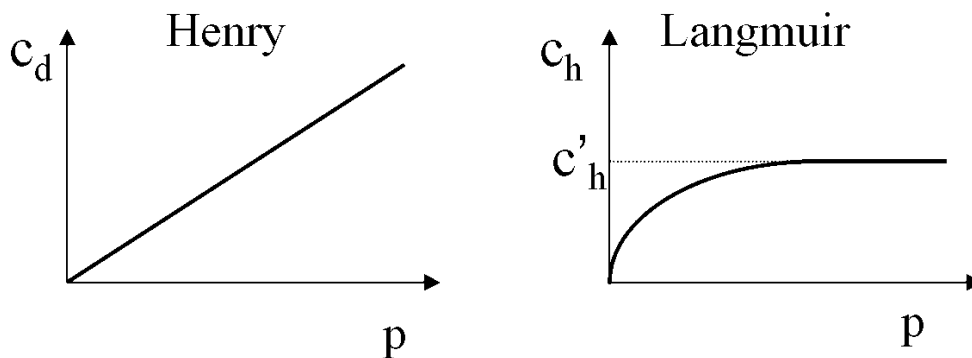


Abb. 5 Henry- und Langmuir Isothermen [14]

Anhand dieser Gleichungen und Zusammenhänge erkennt man den Unterschied im Diffusionsverhalten eines Polymers oberhalb und unterhalb der T_g in Abhängigkeit von Temperatur, Löslichkeit und anderen Parametern die Diffusionsprozesse beeinflussen. Dazu zählen z.B. Glasübergangstemperatur, Vernetzungsgrad, Polarität u.a.

Der 2. Fick'sche Gesetz beschreibt die Diffusion die Moleküle durch Polymergefüge in

einer x -Richtung, verursacht durch einen Konzentrationsgradienten zwischen der Polymeroberfläche und Polymergefüge im Laufe der Zeit und hat folgende Form [15,83]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right], \quad (5)$$

dabei C ist die Konzentration des Lösungsmittels und D ist der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels in dem Polymerfilm, t ist die Zeit und x ist die Ortskoordinate. Für die praktische Anwendung dieses Gesetzes werden die Näherungslösungen der Gleichung (5) verwendet, wo die Abhängigkeit zwischen dem Quellungsgrad und Diffusionskoeffizienten als eine exponentielle Funktion dargestellt ist (Siehe Theorie - Teil auf der Seite 43).

2.6 Freies Volumen

Die physikalischen Prozesse wie Diffusion und Quellung werden durch die Wechselwirkung zwischen Permeat - Molekülen wie Wasser und Alkohol sowie den polaren Gruppen des Lackes und Substrates beeinflusst. Signifikante Diffusionsprozesse können nur in amorphen Polymerstrukturen stattfinden. Bei der Permeation der Lösungsmittelmoleküle in das Polymer werden die Adhäsionskräfte zwischen der Beschichtung und Substrat dadurch beeinträchtigt, dass die Wechselwirkungen zwischen Permeat und diesen Systemen stattfinden.

Die treibenden Kräfte eines Diffusionsprozesses sind Konzentrationsgradienten, seine Effizienz hängt stark von der Temperatur ab. Bei einer Temperaturerhöhung wird die Kettenbeweglichkeit des Polymernetzwerks verstärkt, was die Diffusion der kleinen Moleküle begünstigt. Bei Überschreitung der Glasübergangstemperatur wird eine sprunghafte Erhöhung der Beweglichkeit von größeren Kettensegmenten eines Makromoleküls beobachtet [80,84].

Die Kettensegmente versuchen einen günstigen entropischen Zustand zu erreichen, indem sie neue Konformationen annehmen. Dadurch entstehen freie Räume zwischen den Kettensegmenten. So können die kleinen Moleküle sich im Polymer von einem Raum in einen anderen bewegen und es findet eine Diffusion von der Oberfläche durch das Polymergefüge statt. Gleichzeitig sind die Permeat-Moleküle direkt an den Umstrukturierungen der Kettensegmente des Polymers beteiligt [84,85]. Laut der Theorie des freien Volumens, gibt es freie Räume zwischen den Polymerketten, die nicht mit Polymersegmenten besetzt sind. Der Zusammenhang dieser Räume ergibt das freie

Volumen (V_f). Das von Polymerketten besetzte Volumen bezeichnet man als besetztes Volumen (V_o , wo „o“ steht für engl. occupied). Das gesamte Volumen eines Polymerfestkörpers (V) ist die Summe von besetzten und freien Volumens [85,86]

$$V = V_o + V_f \quad (6)$$

Das freie Volumen ist eine Funktion der Temperatur und für Festkörper relativ klein. Bei $T < T_g$ frieren die Polymerketten einer Polymermatrix ein und des freien Volumens bleibt relativ konstant, während bei $T > T_g$ die Anzahl der freien Räume mit steigender Temperatur zunimmt und dementsprechend wird der Anteil an das freie Volumen im Polymer größer. Der Anteil des freien Volumens am Gesamtvolumen unter der Glasübergangstemperatur wird als f_g (fractional free volume) bezeichnet und ist eine Materialkonstante [13,86].

2.7 Diffusion in den gequollenen Filmen

Es wurde von Felicia et al. berichtet, dass die PUR-Beschichtungen hauptsächlich eine Barriere-Rolle spielen und ein geringes Wechselwirkungspotential mit Wasser und organischen Substanzen aufweisen sollten [1,7]. Es wurde auch berichtet, dass die Änderung des Verhältnisses von Polyol zu Isocyanat die Permeabilität von niedrig beeinflussen könnte -molekulare Substanzen und verbessern den Barriere Effekt der Beschichtung durch Erhöhung ihrer Vernetzungsdichte [6,7]. Es wurde jedoch nicht nachgewiesen, dass dieser Effekt die Barriereigenschaften von PUR-Klarlacken gegen Wasser verbessert.

Um die Eigenschaften von Polyurethanbeschichtungen zu ändern, kann im Allgemeinen der Gehalt an harten Segmenten, weichen Segmenten oder einer Vernetzung systematisch variiert werden [7,8,41,66,68,72]. Mit zunehmender Härtermenge wird die Anzahl der Vernetzungen Aufgrund der Reaktion freier Isocyanatgruppen zu dreidimensionalen Netzwerken von Allophanat-, Biuret- und polaren Harnstoffgruppen werden auch die Verbindungen zunehmen [6,9,63]. Außerdem neigen die Polyurethangruppen dazu, Wasserstoffbrücken zu bilden und ein stabiles physikalisches Material zu bilden Netzwerk. Mit der Zunahme dieser Gruppen wird eine höhere Menge an H-Bindungen erwartet [9–11]. In der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit zwischen der Variation der Vernetzungsdichte und der Verbesserung der Barriereigenschaften von zwei PUR-

Beschichtungen mit unterschiedlichem Polyol untersucht Präpolymere werden untersucht. Dies wird durch Ändern der Isocyanat-Konzentration erreicht. Der verwendete Härter basiert auf aromatischen und aliphatischen Diisocyanaten TDI (Toluoldiisocyanat) und HDI (Hexamethylendiisocyanat), die als steife und elastische Domänen wirken [6,9,46]. Durch die Erhöhung des Steifdomänengehalts wird ein steiferer Die Struktur wird aufgrund der Tendenz steifer Segmente erreicht, physikalische Vernetzungen zu bilden. Mit Hilfe der weichen Domänen werden die elastischen Eigenschaften bereitgestellt [6,41,68].

Es ist notwendig, die physikalisch-chemischen Prozesse zu verstehen, die im Beschichtungspolymersystem unter dem Einfluss von Umgebungsflüssigkeiten wie Wasser oder Ethanol stattfinden, um die Delaminierung des Beschichtungslaminats vom Polymersubstrat, z. Blasenbildung [7,63,71].

Um die Abweisungseigenschaften von Beschichtungen gegen Quellen zu verbessern, muss der Gehalt an weichen (Polyol) oder harten (Isocyanat) Segmenten variiert werden, um die Vernetzungsdichte der resultierenden Beschichtung zu beeinflussen [7,41,49,66,68,72]. Durch die Variation weicher Segmente kann aufgrund der Zunahme von Domänen mit elastischen Eigenschaften eine höhere Flexibilität erreicht werden [6,41,68]. Durch die Variation harter Segmente erhält man aufgrund der Tendenz eine steifere Struktur von harten Segmenten, um chemische und physikalische Bindungen zu bilden. Insbesondere Polyurethangruppen neigen dazu, Wasserstoffbrücken mit Carbonylgruppen oder Wasser aufzubauen [6,9–11,63]. Aufgrund der Variation der Härtermengen ist eine Änderung der Vernetzungsdichte zu erwarten. Eine zunehmende Konzentration führt zur Bildung zusätzlicher dreidimensionaler Netzwerkverbindungen in der Beschichtung durch Reaktion bestehender Polyurethangruppen mit Isocyanat, was zum Aufbau neuer Allophanat-, Biuret- und Harnstoffgruppen führt [6,9,63].

2.8 Einführung in die Dielektrische Analyse

Die dielektrische Aushärtungsüberwachung misst die Leitfähigkeit eines aushärtenden Materials. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes eines dielektrischen Sensors fließen Ionen durch das zu testende Harz. Während das Material aushärtet, verbinden sich immer mehr Moleküle miteinander und bilden ein Netzwerk, das die mechanische Viskosität erhöht und gleichzeitig den Fluss dieser Ionen einschränkt, was wiederum die Leitfähigkeit verringert oder umgekehrt den spezifischen Widerstand erhöht. Zur Überwachung der Aushärtung kann deshalb der Gleichstromwiderstand genutzt werden. Während des frühen

Teils der Aushärtung folgt der Gleichstromwiderstand die Viskosität, weshalb auch der Begriff Ionenviskosität verwendet wird, der einfach ein anderer Name für den spezifischen Gleichstromwiderstand ist. Selbst nachdem das Harz hart geworden ist und die Viskosität des Polymernetzwerks quasi unendlich ist, steigen der Gleichstromwiderstand und die Ionenviskosität weiter an, und dielektrische Messungen können immer noch die fortschreitende Aushärtung beobachten [87].

Neben der Leitfähigkeit (σ), die sich aus dem Ionenstrom (Translationsbewegungen von frei beweglichen Ionen) ergibt, liefern frequenzabhängige dielektrische Messungen insbesondere Informationen zur Permittivität (ϵ), die rotatorischen Bewegungen von Dipolen im Material unter dem Einfluss von elektrischen Wechselfeldern resultieren. Bei Polymeren sind bewegliche Ionen typischerweise auf Verunreinigungen und Additive zurückzuführen, während permanente Dipole durch die Ladungstrennung in den Monomeren entstehen, aus denen das Material besteht (siehe Abb. 6). Bei der Analyse der dielektrischen Messdaten ist es notwendig, die Beiträge von Ionen von Dipolen zu trennen, um deren individuelles Verhalten zu analysieren [87].

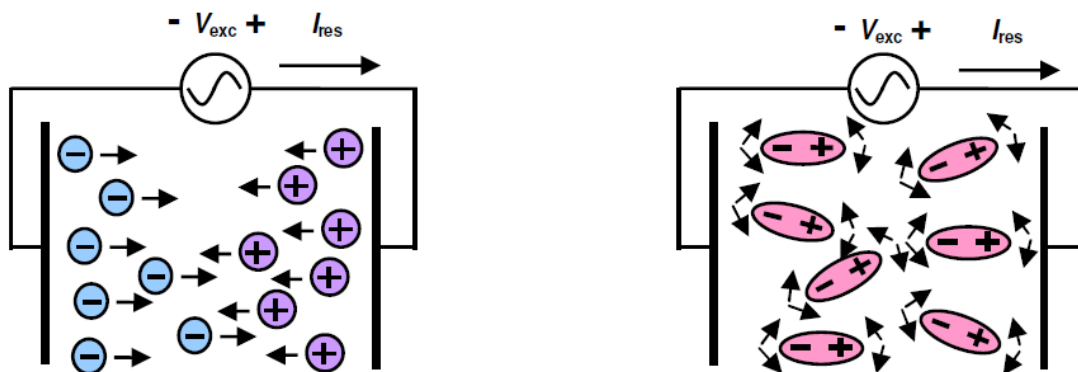


Abb. 6 Bewegliche Ionen und Dipolrotation in einem Polymer [87]

Der Ionenfluss unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ist verantwortlich für den fließenden Strom und damit für die Leitfähigkeit (σ). Folglich kann die Gleichstromleitfähigkeit als Produkt von Ladungsträgerzahl und Mobilität beschrieben werden. Die Mobilität von Ionen hängt stark von der Art des umgebenden Mediums ab - Ionen bewegen sich schneller durch ein Material mit niedriger Viskosität und werden mit zunehmender Viskosität langsamer. Für die Überwachung der Aushärtung ist es deshalb zweckmäßig, die Ionenviskosität (η) zu beobachten, die dem spezifischen Gleichstromwiderstand entspricht, und als Kehrwert der Gleichstromleitfähigkeit berechnet

werden kann

$$\rho_{DC} = \frac{1}{\sigma_{DC}} \quad (7)$$

Wenn die physikalische Viskosität eines aushärtenden Polymers zunimmt, nimmt auch die Ionenviskosität zu, solange die Anzahl der Ladungsträger (Ionen) konstant bleibt. Diese Beziehung ermöglicht die Beobachtung des Aushärtungszustands basierend auf dielektrischen Messungen zur Leitfähigkeit [87].

Frequenzabhängige dielektrische Messungen detektieren Admittanz Y^* , d.h. den komplexen Leitwert des zu prüfenden Materials gemäß

$$Y^* = \frac{I^*}{U^*} = i\omega C_0 \varepsilon^* = i\omega C_0 (\varepsilon' - i\varepsilon'') \quad (8)$$

wobei die I^* , U^* und ε^* die frequenzabhängigen Werte für den elektrischen Strom, die elektrische Spannung und die komplexe Permittivität sind. C_0 ist die Leerkapazität des während der eigentlichen Messung mit Material gefüllten Kondensators.

Die Beiträge infolge Ionenleitfähigkeit (σ_{DC}) und dielektrischer Polarisation sind in der frequenzabhängigen Permittivität ε^* additiv und müssen im Rahmen einer Analyse frequenzabhängiger Daten separiert werden [87,88].

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (9)$$

wobei σ^* und ε_0 frequenzabhängige komplexe Leitfähigkeit und Permittivität des Vakuums sind. Der Real- und Imaginär Teil der komplexen Leitfähigkeit ist gegeben durch

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega); \quad \sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (10)$$

Für die reine Ionenleitung kommt kein Beitrag zu ε' , während ε'' mit abnehmender Frequenz linear ansteigt.

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0\omega} \quad (11)$$

σ_{DC} ist die (ionische) Gleichstromleitfähigkeit. Daher ist in der Leitfähigkeitsdarstellung für die Ionenleitung der Realteil $\sigma'(\omega)$ konstant (σ_{DC}) und der Imaginär Teil σ'' nimmt linear mit der Frequenz zu. Von besonderem Interesse für die Überwachung der Aushärtung ist der spezifische Gleichstromwiderstand aufgrund seiner Beziehung zur mechanischen Viskosität eines Fluides.

$$\rho_{DC} = \frac{1}{\sigma_{DC}} = \frac{1}{\varepsilon'' \varepsilon_0 \omega} = IV \quad (12)$$

Die Vernetzungsdichte, die ein Maß für den Aushärtungszustand ist, beeinflusst sowohl die mechanische Viskosität als auch die Bewegung der Ionen und damit die Ionenviskosität (IV). IV und mechanische Viskosität unterscheiden sich oft nur durch einen Skalierungsfaktor und hängen mit dem Härtungszustand von Duroplasten wie Epoxiden, Polyurethanen, Polystyrolen, Formmasse und Folienformmasse zusammen. Die Messung von IV erfordert keine mechanische Anregung und liefert dennoch Informationen über eine mechanische Eigenschaft [87,88].

3 Experimentelles

3.1 Materialien

Lacke

Zwei kommerzielle Polyurethan - Beschichtungsrezepturen (R1702 und R1703) wurden für die Experimente verwendet. Die zweite Beschichtungsvariante (R1703) soll eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Ethanol aufweisen. Die genaue chemische Zusammensetzung der Beschichtungsrezeptur ist nicht bekannt. Die Menge an Härter jeder Beschichtungsrezeptur wurde systematisch variiert, um Beschichtungsvariation mit den besten Widerstandsfähigkeiten zu finden.

Die Härter-Konzentrationen wurden relativ zum vom Hersteller empfohlenen Verhältnis (0) variiert. Zusätzlich zu der empfohlenen Zusammensetzung wurden die Formulierungen mit 10% (-10), 20% (-20) und 30% (-30) weniger Härter und mit 10% (+10), 20% (+20) und 30% (+30) mehr Härter hergestellt. Dementsprechend ergibt sich eine Versuchsmatrix von 14 Beschichtungsvariationen (Tabelle 2 und 3). Die Lackkomponenten wurden von der Karl Wörwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co., Stuttgart, Deutschland, zur Verfügung gestellt.

Tabelle 2 Die Beschichtungszusammensetzung der Rezeptur R1702 (Gewichtsteile pro 100 Teile Polyol)

Bezeichnung	Polyol Grundierung und Klarlack	Härter Grundierung	Härter Klarlack	Primer	Klarlack	Lösungsmittel Menge
				Isocyanat zu Polyol- Index	Isocyanat zu Polyol- Index	
R1702-30	100	6.3	36.4	1.92	0.96	20
R1702-20	100	7.2	41.6	2.20	1.10	20
R1702-10	100	8.1	46.8	2.47	1.23	20
R1702-0	100	9	52	2.74	1.37	20
R1702+10	100	9.9	57.2	3.02	1.51	20
R1702+20	100	10.8	62.4	3.29	1.65	20
R1702+30	100	11.7	67.6	3.57	1.78	20

Tabelle 3 Die Beschichtungszusammensetzung der Rezeptur R1703 (Gewichtsteile pro 100 Teile Polyol)

Bezeichnung	Polyol Grundierung und Klarlack	Härter Grundierung	Härter Klarlack	Primer Isocyanat zu Polyol-Index	Klarlack Isocyanat zu Polyol-Index	Lösungsmittel Menge
R1703-30	100	16.8	24.5	0.71	0.67	20
R1703-20	100	19.2	28	0.81	0.77	20
R1703-10	100	21.6	31.5	0.92	0.87	20
R1703-0	100	24	35	1.02	0.96	20
R1703+10	100	26.4	38.5	1.12	1.06	20
R1703+20	100	28.8	42	1.22	1.16	20
R1703+30	100	31.2	45.5	1.32	1.25	20

Substrate

IXEF™

Bei „IXEF 1032“ (Nylon-mxD6 mit 60% Glasfasern von Solvay Advanced Polymers LLC, USA) handelt es sich um einen mit 60% Glasfaser verstärkten Polyarylamid (weiter bezeichnet als IXEF), der sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften wie hohe Festigkeit und Härte auszeichnet. Für die Herstellung dieses Verbundwerkstoffes wird ein Polymetoxilylenadipamid (Nylon mxD6) mit einem typischen Konstitutionseinheit: $H - [NHCH_2 - m - C_6H_4CH_2NHCO(CH_2)_4CO]_n - OH$ verwendet [89]. Nylon mxD6 hat eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber aliphatischen, sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln und eine „gute“ Hydrolyse Beständigkeit [90]. Man erwartet eine mäßige Haftung des Lackes an diesem Substrat aufgrund seiner ausgezeichneten Beständigkeit.

XENOY™

Beim Verbundwerkstoff „Xenoy X2500UV“ (Polycarbonat/Polyethylenterephthalat Blend von GE Advanced Materials Plastics, General Electric Company, USA) handelt es sich um einen 80% zu 20% Polycarbonat/Polyethylenterephthalat (PC/PET) Blend [91,92] (weiter bezeichnet als Xenoy). Der Werkstoff zeichnet sich durch „mäßige“ bis „mittelmäßige“ Beständigkeit gegenüber den aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie heißem Wasser aus (bis 80 °C) und hat eine „gute“ Beständigkeit gegenüber den Alkoholen [93]. Hier wird eine gute Anbindung Haftung der

Beschichtung an dem Substrat erwartet, aufgrund der guten Quellbarkeit des Substrates durch Lösungsmittel des Lackes [94].

Probenpräparation

Für die Untersuchungen wurden freistehende Beschichtungen mit einer Dicke von ungefähr 80 bis 150 μm verwendet. Die Proben wurden durch Auftragen des Lacks auf Polytetrafluorethylen (PTFE) -Platten und Entfernen nach 30-minütigem Aushärten bei 80 °C hergestellt. Nach der Aushärtung wurden die Lackfilme von der Platte abgezogen und bei Raumtemperatur abgekühlt. Nach Empfehlung des Herstellers wurden die Proben durch Lagerung bei Raumtemperatur (RT) mit 50% relativer Luftfeuchtigkeit (RH) für 14 Tage nachgehärtet.

Die Substratpolymerfilme für die Quellversuche wurden durch Schmelzen und Pressen der Polymersubstrate Xenoy und IXEF auf der Plattenpresse hergestellt. Die Dicke der Substratfilme betrug 80 bis 100 μm . Für die FTIR-Untersuchungen und statischen Quellversuche wurden Xenoy- bzw. IXEF-Platten mit Lackrezepturen, R1702 und R1703, mit variiertem Härter Anteil beschichtet. Die beschichteten Platten wurden durch Lagerung bei RT und 50% RH für 14 Tage nachgehärtet.

3.2 Methoden

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die Dynamisch-mechanische Analyse (DMA, engl.: dynamic mechanical analysis) eignet sich zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Vernetzungsdichte der freistehenden Lackfilme. Die Probe wird einer sich zeitlich ändernden sinusförmigen mechanischen Zugbeanspruchung in Abhängigkeit von der Temperatur ausgesetzt. Gemessen werden dabei die Kraftamplitude, die Verformungsamplitude und die Phasenverschiebung [95]. Aus dem Verhältnis des Verlustmoduls (E'') zum Speichermodul (E') wird $\tan \delta$ ermittelt und aus dessen Maximum die Glasübergangstemperatur (T_g).

Für die Untersuchungen wurden die freistehenden Beschichtungsfilme Lackvariationen, R1702 und R1703, mit variiertem Härter Anteil (siehe Versuchsmatrix) verwendet. Die Messung erfolgte an dem DMA 242C der Fa. Netzsch-Gerätebau GmbH in einem Temperaturintervall von 20 bis 200 °C bei einer Messfrequenz von 1 Hz mit einer konstanten Amplitude von 30 μm . Die Messungen mit dem Feuchtegenerator aDROP ebenfalls von der Netzsch-Gerätebau GmbH wurden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30%, 50% und 90% durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mittels der Auswertesoftware Netzsch Proteus Analysis.

Die Vernetzungsdichten wurden exemplarisch für die Beschichtungen der Rezeptur R1703 mit variiertem Härter Anteil bestimmt. Die Werte wurden aus dem Plate-Modul der Temperaturabhängigen Speichermodulkurve nach folgender Beziehung berechnet [96,97]

$$\vartheta_e = \frac{E'}{3kT} \quad (13)$$

wobei ϑ_e die Vernetzungsdichte in cm^{-3} , k die Boltzmann – Konstante in J/K ($1.38 \cdot 10^{-23}$), E' der Speichermodul in MPa und T – Temperatur in K ist.

Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die FTIR (ATR) Technik ermöglicht, anhand der Bestimmung der Bandenintensitäten der freien Isocyanat-Gruppen und Carbonyl-Gruppen der Polyurethangruppe, sowie der Polyolester-Gruppe der Beschichtungen, Rückschlüsse auf die Wechselwirkung mit der Quellmedien und die Unterschiede in der Vernetzung dieser Beschichtungen zu ziehen [12]. Für die Bestimmung des Crosslink-Index wurden Lackvariationen der Rezepturen, R1702 und R1703, mit variiertem Härter Anteil (siehe Versuchsmatrix) verwendet. Zur Detektion und Änderung der Konzentration der freien Isocyanat-Gruppen der Lackvariation R1702-0 (siehe Versuchsmatrix) während der Quellung wurden freistehende Beschichtungsfilme verwendet, welche in einer Wasser-/Ethanol-Mischung (1:1) bei RT 24 Stunden lang gelagert wurden und in regelmäßigen Abständen gemessen wurden. Außerdem wurde die Rezeptur R1703+20, 24 Stunden lang in purem Ethanol (99.8% Ethanol vergällt mit 0.2% Methylethylketon (MEK)) und Isopropanol (99.9%) gequollen und in regelmäßigen Abständen die Bandenintensität der Bande bei der Wellenzahl von 2225 cm^{-1} (freie Isocyanat-Gruppe) bestimmt. Für die Untersuchung wurde ein FTIR Spektrometer AVATAR 360 mit einer attenuated total reflection (ATR) – Einheit Golden Gate von Thermo Scientific verwendet. Die Messung wurde in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} mit der Datenerfassung von 4 cm^{-1} durchgeführt.

Quellversuche

Die freistehenden Beschichtungsfilme der Lackrezepturen, R1702 und R1703, mit unterschiedlichem Härter Anteil (-30, -10, +10 und + 30% Härter) wurden 48 Stunden bei RT (ca. 25°C) in Ethanol gequollen, bis das Gleichgewicht der Masseaufnahme erreicht wurde. Ethanol von Roth (99.8% Ethanol, denaturiert mit ca. 0.2% MEK) wurde verwendet. Nach dem Erreichen des Gleichgewichts, wurden die gequollenen Beschichtungsfilme getrocknet, gewogen und unter denselben Bedingungen weitere 48 Stunden lang gequollen. Die Unterschiede vom Anfangs- und Trockengewicht wurden zur Berechnung des Solgehalts verwendet. Nach 48 Stunden wurden die gequollenen Beschichtungsfilme auf einer Analysenwaage (AT 261 von METTLER TOLEDO) noch einmal gewogen und die Gewichtsreduzierung registriert, bis ein Gewichtsgleichgewicht der Masse der Probe erreicht war. Daraus wurden die Quellungsgrade und Diffusionskoeffizienten berechnet. Der Quellungsgrad ließ sich gemäß folgender Gleichung berechnen

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100\%, \quad (14)$$

wobei Q den Quellungsgrad in% angibt, m_1 die Anfangsmasse des Beschichtungsfilms vor dem Quellen in g und m_2 ist die Masse des gequollenen Beschichtungsfilms nach Erreichen des Massengleichgewichts in g. Die Teile des Solgehalts wurden gemäß der folgenden Gleichung berechnet

$$P = \frac{m_{initial} - m_{dry}}{m_{initial}} * 100\%, \quad (15)$$

P ein Teil des Solgehalts in%; $m_{initial}$ ist die anfängliche Masse des Beschichtungsfilms vor dem Quellen in g und m_{dry} ist die Masse des Beschichtungsfilms nach dem Quellen und nachfolgenden Trocknen in g. Die Diffusionskoeffizienten wurden gemäß der folgenden Gleichung berechnet [83,98]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{4l^2}\right), \quad (16)$$

wobei das Verhältnis $\frac{M_t}{M_\infty}$ die relative Änderung der Masse des Lösungsmittels im Beschichtungsfilm darstellt (M_t ist die Menge des Diffusionsmittels, die durch die Beschichtung in einer Zeit t aufgenommen wird und M_∞ ist die Masse bei Quellungs-gleichgewicht); l - ist die Gesamtschichtdicke des Beschichtungsfilms in cm²; t - ist die Zeit in s und D ist der Diffusionskoeffizient in cm²/s. Der Mittelwert nach drei Messungen wurde für jede Beschichtungszusammensetzung berechnet.

Frequenzabhängige dielektrische Spektroskopie

Die Frequenzabhängigkeit des Realteils der komplexen Ionenleitfähigkeit (σ') von der gequollenen Beschichtung R1703-30 wurde während der Desorption des Ethanol aus einem freistehenden Beschichtungsfilm untersucht. Der gequollene Beschichtungsfilm mit einer Dicke zwischen ca. 100 μm und 200 μm , der 24 h in Ethanol gequollen wurde (99.8% Ethanol, denaturiert mit ca. 0.2% MEK), wurde zwischen zwei Messingelektroden mit einem Durchmesser von 20 mm, die als Kondensatoren verwendet wurden, platziert. Die Probe wurde unter Verwendung des Quatro Cryosystems von Novocontrol einem temperaturgeregelten Stickstoffgasstrom ausgesetzt. Die Temperatur wurde direkt an der unteren Elektrode gemessen.

Um die Veränderungen von σ_{DC} während der Desorption zu beobachten, wurden 39 Läufe kontinuierlich nacheinander durchgeführt. Jeder Lauf dauerte ungefähr 15 Minuten. Die Gesamtmesszeit betrug ca. 375 Minuten. Deutliche Änderungen der $\sigma'(\omega)$ wurden im Plateaubereich (von 10^{-1} bis 10^3 Hz, siehe Abb. 18) festgestellt, bevor σ_{DC} zu gering wurde, um in diesem Frequenzbereich gemessen zu werden (nach ~ 375 Minuten). Die Messungen wurden unter isothermen Bedingungen bei 40°C unter Verwendung eines Novocontrol-Systems durchgeführt, das mit einem Alpha-Analyser ausgestattet war, der den Frequenzbereich von 0.1 Hz bis 1 MHz erfasst.

Zeitabhängige dielektrische Spektroskopie (DEA)

Mit Hilfe von DEA bei einer festen Frequenz von 10 Hz konnten die Quellkinetiken der Beschichtung bei einem simulierten Prozess untersucht werden, welches das Reinigungsprozess eines lackierten kleinen Elektrohaushaltsgerätes nachstellt. Für die Messungen wurden kammförmige Elektroden mit einem Elektrodenabstand von 115 μm verwendet. Der experimentelle Aufbau sowie die Darstellung der kammförmigen Elektroden ist in der Abb. 7 dargestellt.

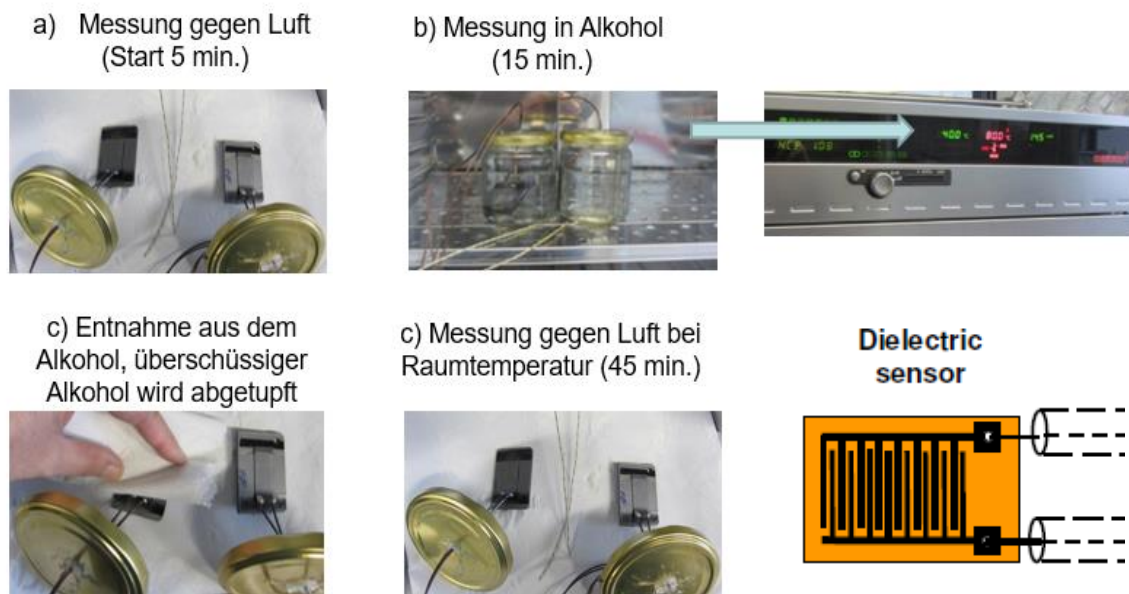


Abb. 7 Experimentelle Aufbau und Darstellung einer kammförmigen Elektroden [87]

Die Beschichtungen wurden auf die Oberseite der Elektrode aufgebracht und 30 Minuten bei 80°C im Ofen gemäß den Anweisungen des Herstellers gehärtet. Danach wurden die Proben 14 Tage an der Luft gelagert. Die resultierende Schichtdicke der gehärteten Beschichtungen betrug etwa 50 μm , was der tatsächlichen Beschichtungsdicke bei den Anwendungen ähnlich ist. Die Dicke der einzelnen Schichten betrug für Primer ca. 18 μm , für Basislack ca. 8 μm und für Klarlack ca. 24 μm . Das für die Versuche verwendete Quellmittel war Ethanol der Carl Roth GmbH & Co KG (99.8% Ethanol, denaturiert mit ca. 0.2% MEK). Der simulierte Reinigungsprozess wurde gemäß dem folgenden Programm durchgeführt:

- Die Messung beginnt in der Luft um ca. 20°C und 50% RH und läuft 5 Minuten;
- Danach wird die Elektrode mit der Beschichtung in warmes Ethanol getaucht (auf 40°C erhitzt) und 15 Minuten lang gemessen;

- Zum Schluss wird die Elektrode aus dem Ethanol genommen und an der Luft bei ca. 45 Minuten bei 20°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit gemessen.

Die Messungen wurden mit einem DEA 288 Epsilon Slim Version Gerät der Netzsch Gerätebau GmbH durchgeführt. Die Versuche wurden sechsmal wiederholt, um die Veränderungen der Desorptionskinetik durch wiederholte Exposition gegenüber Ethanol zu beobachten. Die 1. und 6. Messung wurden miteinander verglichen und Diffusionskoeffizienten für verschiedene Beschichtungszusammensetzungen berechnet. Die Berechnungen wurden durchgeführt, indem Desorptionskurven mit der Anpassungsfunktion gemäß Gleichung (28) angepasst wurden. Die berechneten Diffusionskoeffizienten wurden als Parameter zur Abschätzung der Beständigkeit der Beschichtungen gegen Quellen in Ethanol verwendet.

Kratzfestigkeitstest

Xenoy- bzw. IXEF-Platten der Abmessung 50x10x5 mm³ wurden mit der Beschichtung der Lackvariation R1703-0 (siehe Versuchsmatrix) zwecks quantitativem Vergleich der Ablösekraft und der daraus resultierenden Haftungsqualität beschichtet. Die Prüfung erfolgte an der zertifizierten Kratzprüfmaschine 79-200-100 Gauge Tester der Fa. Coesfeld. Der verwendete Indenter ist ein Rockwell HRC mit Diamanthalbkugel mit einem Durchmesser von 400 µm. Als Regelart wurde die kraftgeregelte Methode mit Kraframpe gewählt. Damit wurde eine von 0 N bis 40 N ansteigende Last aufgebracht. Im Abstand von 2 mm wurden zwei Ritzspuren mit gleichen Parametern erzeugt. Die Kratzgeschwindigkeit betrug 40 mm / s. Gekratzt wurde im Mittelbereich der Probe zwischen den profilierten Flächen. Dies ermöglichte eine Gesamtlänge von 40 mm, wovon 38 mm für die Ritzspur verwendet wurden und je 1 mm für den Vor- und Nachlauf zur Bestimmung der Nulllinie. Dabei wurde die Ritztiefe registriert und als Ergebnis in Abhängigkeit von Position des Indenter dargestellt. Die Messungen wurden jeweils dreimal wiederholt, um den statistischen Mittelwert zu repräsentieren.

Quellversuche. Vergleich der Quellmedien und der Quellbarkeit der Substrate und Beschichtungen

Zwecks des Vergleichs der Unterschiede in den Quellungsgraden zwischen den Beschichtungen R1702 und R1703 mit Härteranteil und Substraten in unterschiedlichen Quellmedien, wurden zusätzliche Quellversuche durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurden freistehende Beschichtungsfilme (R1702-20, - 0, + 20 und R1703-20, -0, + 20) und Polymersubstratfilme aus Substraten IXEF und Xenoy verwendet. Die Proben wurden sowohl im Ethanol (99.8% Ethanol, denaturiert mit ca. 0.2% MEK) als auch im Wasser 48 Stunden lang bei RT (ca. 25 °C) gequollen, bis das Gleichgewicht der Massenaufnahme erreicht wurde, danach getrocknet und wieder für die gleiche Zeit gequollen. Die erste Quellung diente der Auflösung der Sol Phase aus der Beschichtung. Die Gewichtszunahme des zweiten Quellvorgangs wurde mithilfe einer Analysenwaage AT 261 von METTLER TOLEDO (Columbus, Ohio, USA) registriert. Die Quellungsgrade wurden nach Gleichung (14) berechnet.

Quellung im Ethanol- / Wasser- Gemisch

Es wurden jeweils 6 Xenoy- bzw. IXEF-Platten mit Abmessungen 50 x 10 x 5 mm³ mit den Lackvariationen R1702- bzw. R1703-20, - 0, + 20 beschichtet (siehe Versuchsmatrix), ausgehärtet, nachgehärtet und anschließend getestet. Die Quellung der Proben erfolgte im Quellmedium (Ethanol- / Wasser mit einem volumetrischen Verhältnis von 1:1) in geschlossenen Gefäßen 14 Tage lang bei einer Temperatur von 40°C. Für die Herstellung des Quellmediums wurden destilliertes Wasser sowie Ethanol (99.8% Ethanol vergällt mit 0.2% MEK) verwendet. Die Gefäße mit den Proben wurden in einem Klimaschrank der Fa. Memmert HCP 108 bei einer konstanten Temperatur von 43 °C gelagert. Nach 14 Tagen Lagerung wurden die Proben aus dem Quellmedium genommen abgetupft, fotografiert und die Anzahl der gebildeten Blasen sowie die Größe der Blasen gemessen und dokumentiert. Außerdem wurde ein separater Test, an vorbehandelten Proben, durchgeführt, der des Einflusses der freien Isocyanate auf die Blasenbildung bei der Quellung ausschließen soll. Die freien Isocyanate wurden zum einen durch Quellung im Ethanol (99.8% Ethanol vergällt mit 0.2% MEK) und zum anderen durch Quellung im destillierten Wasser gesättigt. Die Vorbehandlung wurde an den nativen Proben durchgeführt. Die Quellung erfolgte bei einer RT, 12 Stunden lang in geschlossenen Gefäßen. Anschließend wurden die Proben getrocknet bei RT und nach dem oben beschriebenen Verfahren 14 Tage lang bei 40°C in einer

Ethanol- / Wasser- Mischung gequollen. In jedem Test wurden jeweils 2 Plättchen mit gleicher Lackierung einmal vorbehandelt und einmal nicht vorbehandelt zwecks Vergleichs. Nach den 14 Tagen Lagerung wurden die Proben aus dem Quellmedium entnommen abgetupft, fotografiert und die Anzahl der gebildeten Blasen sowie die Größe der Blasen gemessen und dokumentiert. Alle Tests wurden dreimal wiederholt, um repräsentative Ergebnisse zu erzielen.

Gaschromatographie mit der Massenspektroskopie (GC/MS)

Zur Untersuchung der Zusammensetzung des Blaseninhalts, der sich auf den Kunststoffoberflächen gebildet haben, wurde Gaschromatographie mit einem Massenspektrometer als Detektor verwendet. Für die Untersuchung wurden die lackierten IXEF-Platten mit besonders großen Blasen ausgewählt. Den „worst case“ bei den Quelltests zeigten die lackierten Platten mit der Lackvariante R1703+20 (siehe Versuchsmatrix) auf dem IXEF – Substrat, da es bis zu 60% aus den Glasfasern besteht.

Um für die Untersuchung ausreichend große Blasen generieren zu können, wurden die lackierten IXEF – Platten bei einer konstanten Temperatur von 40°C in einer Ethanol- / Wasser- Mischung (1:1 V:V) ca. 300 h lang gequollen. Nachdem sich Blasen gebildet hatten, wurden Proben aus dem Gefäß entnommen. Jeweils eine möglichst große Blase wurde mit einer scharfen Klinge eröffnet und mit einer Injektionsspritze die Lösung aufgenommen (ca. 0,5 µl). Der Spritzeninhalt wurde möglichst schnell in den Injektor eines Gaschromatographes (GC) injiziert. Für den Vergleich wurden von der Lösung, in der die Proben gelagert wurden, ebenfalls GC/MS - Chromatogramme angefertigt, indem unter gleichen Bedingungen davon ebenfalls 0,5 µl eingespritzt wurden.

Die Untersuchungen wurden an einem Trace GC Ultra von Thermo Scientific mit einem Massenspektrometer MS - DSQ auch von Thermo Scientific durchgeführt. Für die Trennung der Substanzen wurde eine gaschromatographische Säule WAX plus und das Trägergas Helium verwendet. Die Messung erfolgte nach einem Temperaturprogramm, bei dem die Probe zuerst im Injektor bei 280°C verdampft wurde, danach gelangte sie auf die Säule, die auf 60°C geheizt wurde, wo sie eine Verweilzeit von 3 min hatte. Mit einer Temperaturrampe von 15 K / min wurde die Säule mit den analysierenden Substanzen auf 300°C erhitzt und weitere 15 min bei konstanter Temperatur gehalten. Nach der Trennung in der Säule gelangten die getrennten Substanzen in das MS, wo sie mit einer Ionisierungsenergie von 70 e.V. in Bruchstücke gespalten wurden [99,100].

NMR-Imaging. Analyse des Blaseninhaltes

Als zusätzliche zerstörungsfreie Methode zur Analyse des Blaseninhaltes wurde das NMR – Imaging herangezogen. Die Untersuchung erfolgte an lackierten IXEF-Platten wegen der Neigung der Lacke, besonders große Blasen auf diesem Substrat zu bilden. Es wurde die Standard-Variation R1702-0 (siehe Versuchsmatrix) für diese Untersuchung ausgewählt, da mit dieser Lackvariante ausreichend große Blasenbildung beim Quellen in einer Ethanol- / Wasser- Mischung (Volumetrisches Verhältnis 1:1) festgestellt wurde. Die Quellung erfolgte in einem geschlossenen Gefäß bei einer Temperatur von 40°C, 14 Tage lang. Die Untersuchung wurde an der ungequollenen Probe, sowie an der gequollenen Probe mit optisch erkennbaren Blasen durchgeführt. Die Untersuchung der experimentellen NMR-Bildgebung wurde an einem NMR-Spektrometer Bruker 300 mit einer Frequenz von 300 MHz mit einem Widebore Magnet und Tecmag Apollo NMR-Konsole bei einer Pulsbreite von 26 µm und 256 Akkumulationen durchgeführt.

4 Theorie zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus Quellungsexperimenten und Dielektrischen Analyse

4.1 Berechnung von Diffusionskoeffizienten für Quellversuche

Der Diffusionsprozess in einem Polymerfilm kann wie folgt in drei Phasen unterteilt werden. Zuerst wird das Lösungsmittel an die Oberfläche des Polymers adsorbiert, danach diffundiert es durch das Polymergefüge und schließlich desorbiert es an der anderen Seite des Polymerfilms. Dieser Prozess kann mit dem zweiten Fick'sche Gesetz beschrieben werden, welches eine eindimensionale Konzentrationsänderung des Lösungsmittels im Polymerfilm im Laufe der Zeit darstellt [15,83]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right], \quad (17)$$

wobei C die Konzentration des Lösungsmittels und D der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels im Polymerfilm, t die Zeit und x die Diffusionsrichtung beschreibt. Die Lösung dieser Gleichung (17) wurde von Crank et al. vorgeschlagen [15] und ist anwendbar für übliche experimentelle Techniken zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen in Polymerfolien aufgrund von Quellung oder Permeation [15,16]

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \cos \left[\frac{(2n+1)\pi x}{2l} \right], \quad (18)$$

hier stellt C_t die Konzentration des Lösungsmittels im Polymerfilm zum Zeitpunkt t und C_∞ die Konzentration des Lösungsmittel nach unendlich langer Zeit dar [15]. Wenn M_t die Gesamtmasse des Lösungsmittels ist, das zum Zeitpunkt t in die Polymerfilm eingetreten ist, und M_∞ die entsprechende Menge des Lösungsmittels nach unendlich langer Zeit, dann nimmt die Gleichung (18) folgende Form an [15,16]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right], \quad (19)$$

die grafisch für Dt / l^2 gelöst werden kann, woraus D aus gemessenen Sorptionskurven

ermittelt werden kann [15]. In der Literatur findet man eine Näherungslösung für Gleichung (19) für kurze Zeiten bei $M_t / M_\infty \leq 0.5$,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{l} \sqrt{\left(\frac{D}{\pi}\right) t} \quad (20)$$

und für lange Zeiten bei $M_t / M_\infty \geq 0.5$ [83,98].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{4l^2}\right) \quad (21)$$

In der Publikation von Barbari et al. wird berichtet, dass der geschätzte Fehler unter Verwendung dieser Näherung im Vergleich zu Gleichung (19) etwa 0.1% beträgt. Die Diffusionskoeffizienten, welche aus den Gleichungen (20) oder (21) berechnet werden, sind Durchschnittswerte über den anwendbaren Konzentrationsbereich [83]. Die Gleichungen (19) bis (21) beschreiben einen Sorptionsprozess und im Falle eines Desorptionsprozesses nimmt die Gleichung (21) die folgende Form an

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{4l^2}\right) \quad (22)$$

In diesem Fall ist M_∞ der Lösemittelgehalt im Ausgangszustand (t_0). Die Gleichung (22) wurde zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten sowohl bei den Quellversuchen als auch bei der DEA verwendet. Der Diffusionskoeffizient in dieser Gleichung repräsentiert eine Material – Konstante der Diffusionsbewegung des Lösungsmittelmoleküls im Polymersystem mit geringer Menge des Lösungsmittels und charakterisiert die Diffusionseigenschaften des Polymernetzwerks.

4.2 Korrelationen zwischen gemessener Ionenviskosität und Massenverlust des Lösungsmittels in verschiedenen gequollenen Beschichtungen

Die DEA-Messung basiert auf der Messung der Änderung der Ionenviskosität in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ionenviskosität entspricht dem Kehrwert der Ionenleitfähigkeit unter der Bedingung, dass die gemessene Leitfähigkeit frequenzunabhängig ist. Bei der Messung der Ionenleitfähigkeit ist darauf zu achten, dass die Anzahl der Ionen in der gequollenen Beschichtung konstant bleibt. In diesem Fall kann die DEA zur Überwachung von Diffusionsprozessen verwendet werden. Da Ionen aus der Beschichtung während des Quellens in das Lösungsmittel entweichen können, werden Desorptionseffekte im Langzeitbereich verwendet, um die Diffusion des Lösungsmittels zu verfolgen. Die Beziehung zwischen der Ionenleitfähigkeit σ_{ion} (Ohm⁻¹ * cm⁻¹), Ionenladung e_{ion} (A*s), Ionenkonzentration n_{ion} (cm⁻³) und Ionenmobilität μ_{ion} (cm² / (V * s)) wird durch die folgende Gleichung gegeben [87,101]

$$\sigma_{ion} = e_{ion} * n_{ion} * \mu_{ion} \quad (23)$$

Die Ionenkonzentration gibt die Anzahl der Ionen N pro Volumeneinheit V (cm³) an

$$n_{ion} = \frac{N}{V} \quad (24)$$

Die Ionenkonzentration bleibt für lange Desorptionszeiten nahezu konstant, wenn die Menge des Lösungsmittels in der Beschichtung sehr gering ist. Die Ionenleitfähigkeit ist der Kehrwert der Ionenviskosität. In Analogie zur Doolittle-Gleichung [22,25], die die Dynamik in gummiartigen Materialien beschreibt, kann der Zusammenhang zwischen Ionenviskosität und Volumenänderung der gequollenen Beschichtung mit der Zeit durch folgende Gleichung angenähert werden

$$\eta_{ion} = \frac{1}{\sigma_{ion}} = \frac{1}{e_{ion} * n_{ion} * \mu_{ion}} = A_0 * \exp\left(\frac{B'}{f}\right) = A_0 * \exp\left(\frac{B'}{\frac{V_{sg} - V_g}{V_{sg}}}\right), \quad (25)$$

dabei ist η_{ion} die Ionenviskosität (Ohm * cm), A_0 der Präexponentialfaktor und B' das für

Ionenmobilität und -transport relevante fraktionelle freie Volumen [17]. V_{sg} steht für das Volumen des gequollenen Gels (gequollener Beschichtung) (cm^3) und V_g für das Volumen der trockenen Beschichtung (cm^3). Bei der Vernachlässigung der Effekte höherer Ordnung kann V_{sg} folgendermaßen definiert werden

$$V_{sg} = \frac{m_g}{\rho_g} + \frac{m_{solv}}{\rho_{solv}}, \quad (26)$$

wobei m_g (g) und ρ_g (g / cm^3) die Masse und die Dichte der Polymermatrix und m_{solv} (g) und ρ_{solv} (g / cm^3) die Masse und Dichte des Lösungsmittels sind. Mit Gl. (26) ist die Beziehung zwischen der zeitabhängigen Ionenviskosität und der Änderung des Volumens der gequollenen Beschichtung aufgrund der Desorption des Lösungsmittels gegeben durch

$$\log \eta_{ion}(t) = \log A_0 + \left(\frac{B'}{\frac{V_{sg}(t) - V_g}{V_{sg}(t)}} \right) = \log A_0 + \left(\frac{B'}{1 - \frac{V_g}{V_{sg}(t)}} \right) \quad (27)$$

Durch Zusammenfassung der Gleichung (22), die die Desorption des Lösungsmittels in der Langzeitgrenze beschreibt, mit den Gleichungen (26) und (27) bekommt man zu

$$\log \eta_{ion}(t) = \log A_0 + \left(\frac{B'}{1 - \frac{V_g}{V_g + \frac{M_\infty * \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{4l^2}\right)}{\rho_{solv}}}} \right). \quad (28)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung ist es möglich, die Diffusionskoeffizienten von Lösungsmitteln in verschiedenen Beschichtungssystemen abzuschätzen, um sie hinsichtlich der Erhöhung der Schutzeigenschaften gegen das Quellen zu charakterisieren.

5 Ergebnisse

5.1 Ermittlung von anwendungsrelevanten Lackeigenschaften.

DMA. Bestimmung der Glasübergangstemperaturen

Die gemessenen Speicher- (E') und Verlust- (E'') Module sowie $\tan \delta$ den Beschichtungsrezepturen, R1702 und R1703, sind in Abb. 8 dargestellt. Der Vergleich der Speichermodule der Beschichtungen, R1702 und R1703, mit variiertem Härter-Menge zeigt, dass im Fall von R1702 kein erkennbarer Anstieg des Kautschukplateaus bei Erhöhung der Härter-Menge erreicht wird, während im Fall von R1703 eine Erhöhung des Kautschukplateaus mit Erhöhung des Härter - Anteils festgestellt wird. Der Vergleich der auf Basis des Maximums in $\tan \delta$ ermittelten Glasübergangstemperaturen zeigt deren Anstieg mit der Erhöhung der Härter-Menge für beide Lackrezepturen.

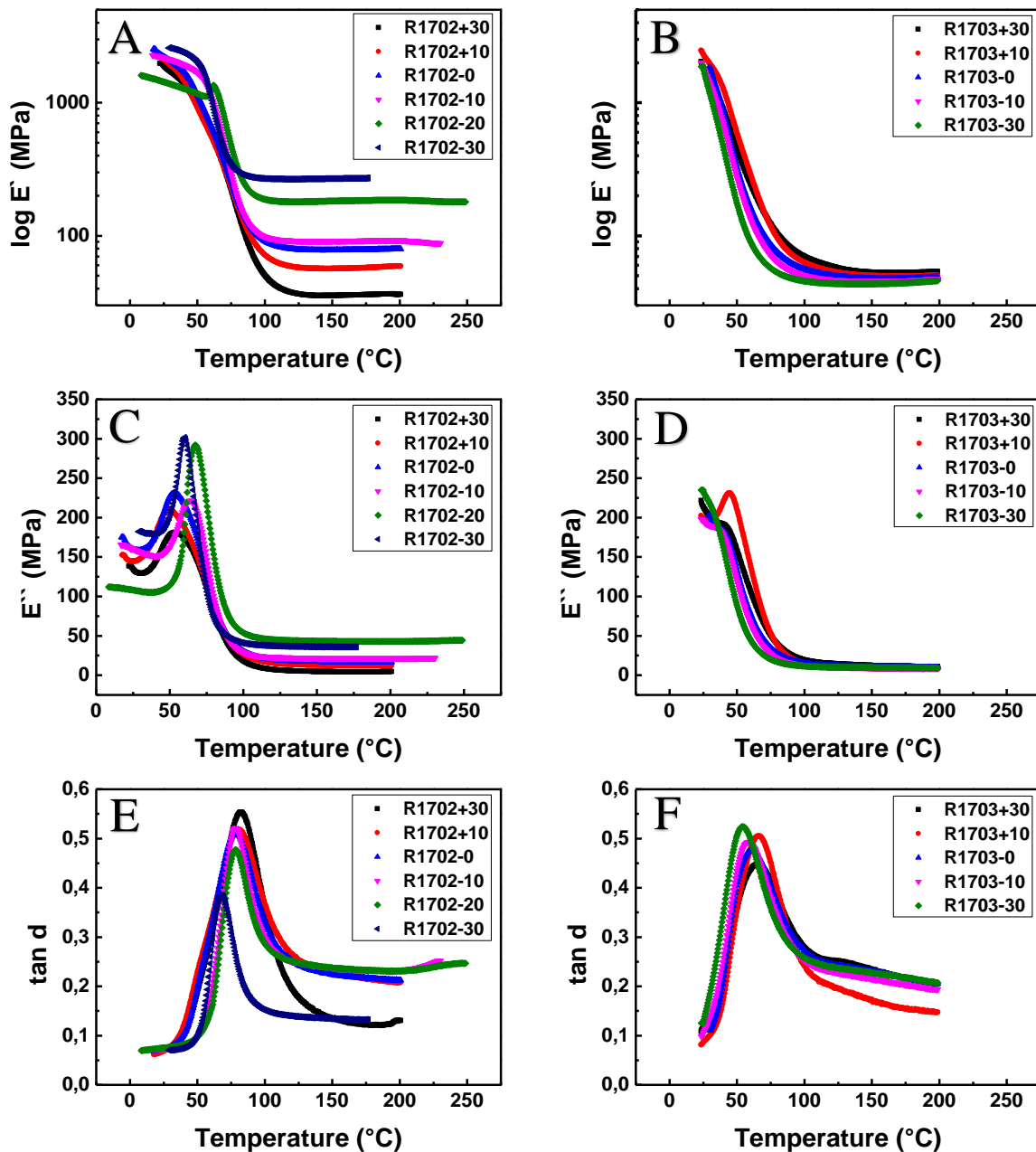


Abb. 8 Änderung der Speicher- und Verlustmodule, sowie der Glasübergangstemperatur $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Härter-Konzentration für die Beschichtungen R1702 und R1703

Einen detaillierten Vergleich der Unterschiede in den Glasübergangstemperaturen ($\tan \delta$) der beiden Beschichtungen, R1702 und R1703, mit variiertem Härter-Anteil zeigen die Abb. 9 und 10. Die Abb. 9 (A und B) belegt den Anstieg der Glasübergangstemperaturen ($\tan \delta$) der Beschichtung R1703 in Abhängigkeit vom Härter-Anteil dar. Die gefundene Tg-Zunahme beträgt für die hier untersuchte Variation des Härter Gehalts von -10% bis 10% der Originalkonzentration etwa 10-12 K.

Außerdem zeigt Abb. 9 C und D die zu erwartende Korrelation zwischen den Werten für den Speichermodul $E'p$ im Kautschukplateau und den Vernetzungsdichten der Beschichtungen der Rezeptur R1703 in Abhängigkeit von der Härter-Konzentrationen. Die Vernetzungsdichten ν wurden aus den $E'p$ Werten gemäß der klassischen Elastizitätstheorie für nicht gefüllte vernetzte Kunststoffe [96,97,102] berechnet. Die Vernetzungsdichte ergibt sich gemäß Gleichung (29)

$$\nu_e = \frac{E'p}{3kT} \quad (29)$$

aus dem Plateaumodul $E'p$ bestimmt wurde, wo ν_e – Vernetzungsdichte in cm^{-3} , k – Boltzmann – Konstante in J/K ($1.38 \cdot 10^{-23}$), $E'p$ - Plateaumodul in MPa und T – Temperatur in K. Aufgrund der Addition des Härter über stöchiometrische Verhältnis von Isocyanat zu Polyol der Lackrezeptur R1702 ist zu erwarten, dass freie Isocyanate in der Beschichtung vorhanden sind und als Weichmacher agieren. Dementsprechend es ist kein ungefülltes Polymernetzwerk vorhanden und dessen Vernetzungsdichte kann eigentlich nicht nach der klassischen Elastizität-Theorie berechnet werden. Die Abb. 9 C und D zeigen dennoch die Erhöhung des Kautschukplateaus sowie der Vernetzungsdichte der Beschichtungen der Rezeptur R1703 mit Erhöhung der Härter Konzentration. Der Anstieg ist nahezu linear.

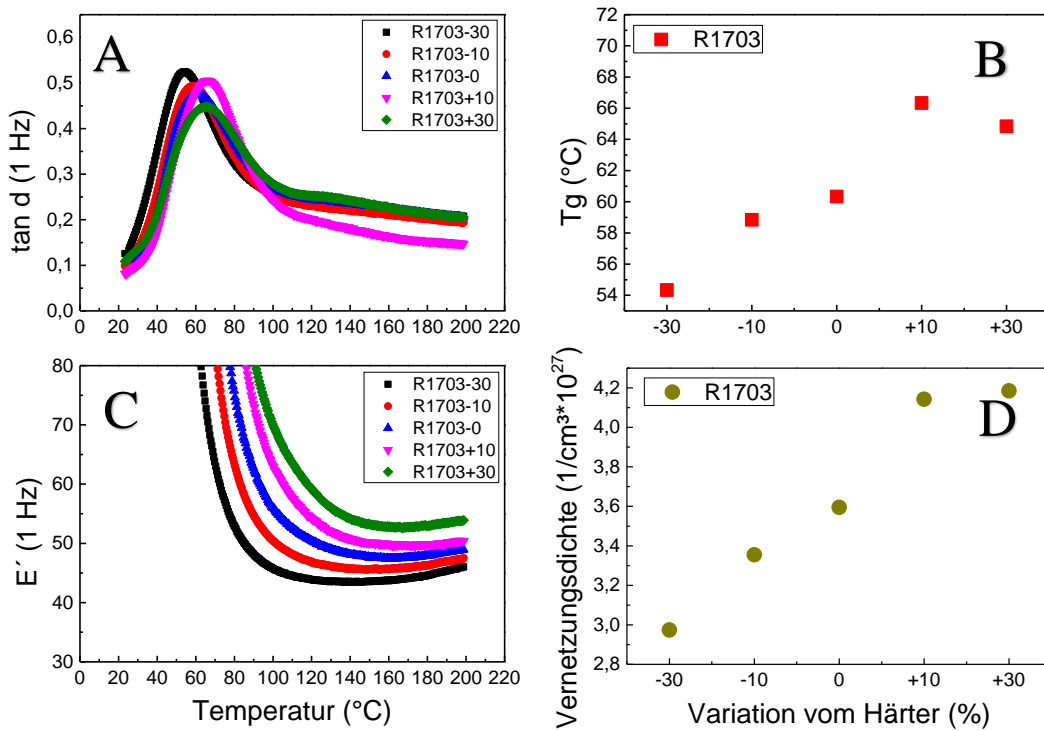


Abb. 9 Änderung des Speichermoduls sowie Glasübergangstemperatur $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Härter-Konzentration der Beschichtung R1703. Vergleich der Vernetzungsdichten der Beschichtungen R1703-30; -10, -0, +10 und +30

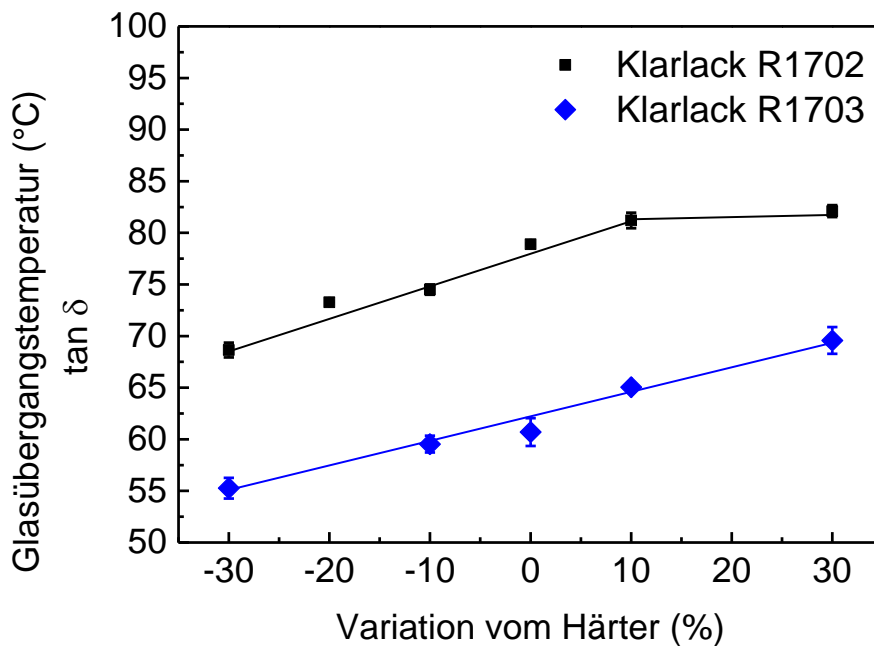


Abb. 10 Vergleich der Glasübergangstemperaturen $\tan \delta$ der Rezepturen R1702 und R1703 mit dem variierten Härter-Anteil

Abb. 10 zeigt den Vergleich der Glasübergangstemperaturen aus dem Maximum in $\tan \delta$ für die Beschichtungsrezepturen R1702 und R1703 in Abhängigkeit von Härter-Anteil. Es ist erkennbar, dass mit steigender Härter-Menge die Glasübergangstemperaturen von beiden Rezepturen fast linear ansteigen. Eine gewisse Ausnahme bildet Rezeptur R1702 bei maximaler Erhöhung der Härter Menge auf 10% zusätzlichen Härter relativ zur Ausgangsmenge. Es deutet sich an, dass nach Erhöhung der Härtermenge um mehr als 10% eine Sättigung der Tg Werte eintritt. Die Differenz zwischen den Tg-Werten für die Beschichtungen der Rezepturen R1702 und R1703 beträgt für alle Härter Konzentrationen im Durchschnitt 15 K. Dabei sind die Tg-Werte der Beschichtungen der Rezeptur R1702 durchgehend höher als die der Beschichtungen der Rezeptur R1703, was auf höheren IP – Werte zurückzuführen sein dürfte.

Einfluss der Feuchte

Die Abb. 11 zeigt die Abhängigkeit der Tg ($\tan \delta$) vom Feuchtegehalt am Beispiel von Beschichtungsvariation R1703+20. Aus dem Diagramm kann man erkennen, dass die Tg ($\tan \delta$) mit steigender Luftfeuchte sinkt. Die Gesamtabenkung der Tg bei der Steigerung der Luftfeuchte von ca. 30% auf 90% beträgt für diese Rezeptur (R1703+20) ca. 5 K. Dies entspricht typischen Verhältnissen, wie sie auch für andere niedermolekulare Weichmacher beobachtet werden.

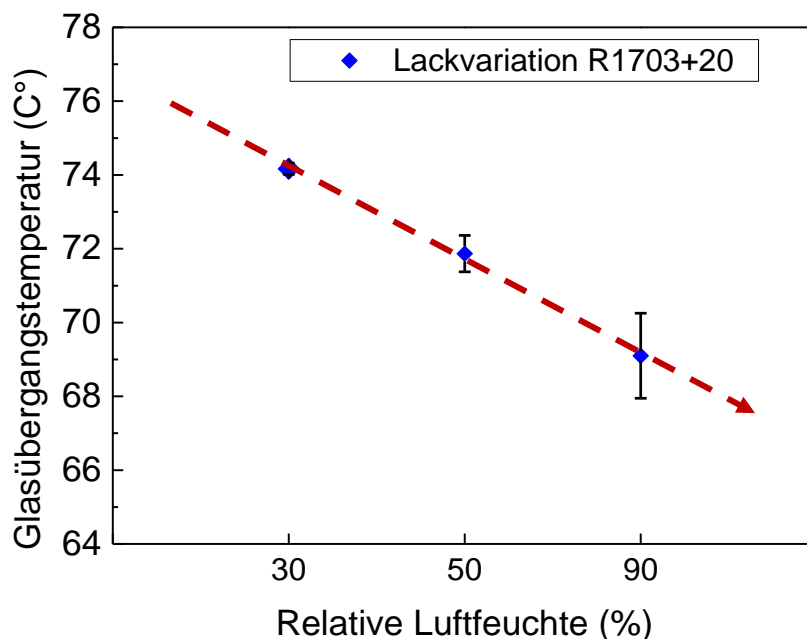


Abb. 11 Änderung der Glasübergangstemperatur mit steigendem Anteil an der Luftfeuchte

FTIR-ATR. Bestimmung des „crosslink-index“

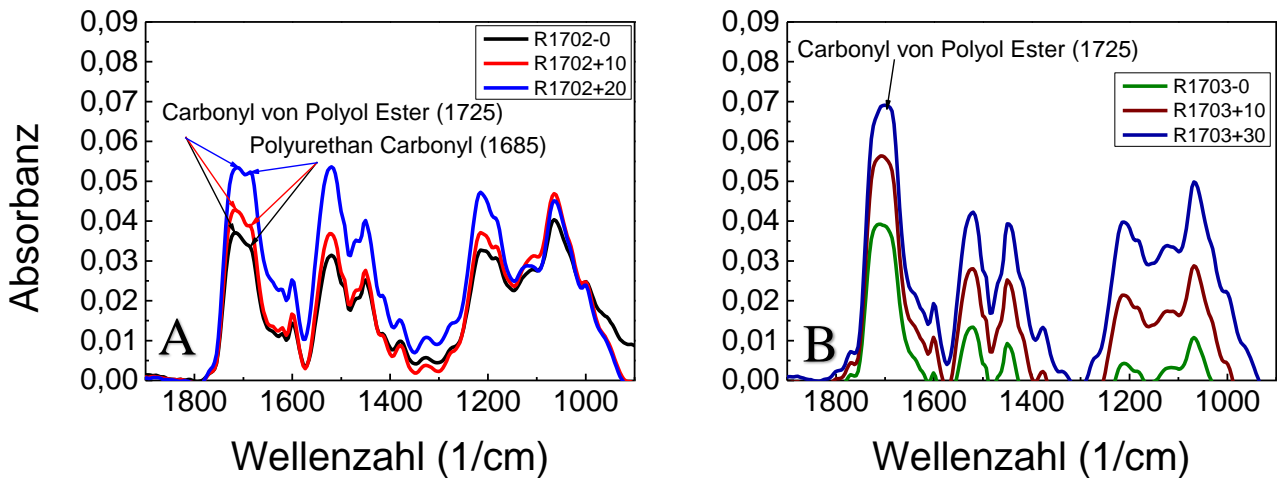


Abb. 12 Vergleich der IR-Spektren von Beschichtung R1702 und R1703 mit variiertem Härterer-Anteil

Die Abb. 12 zeigt die Änderung der Banden-Intensitäten (Absorbanz) der IR-Spektren von den Beschichtungen, R1702 und R1703, in Abhängigkeit vom Härter Gehalt. Die Banden der Carbonyl-Gruppe des Polyurethans sowie der Carbonyl-Gruppen vom Polyolester, die bei 1685 cm^{-1} bzw. 1725 cm^{-1} detektiert werden können, zeigen eine Änderung der Absorbanz mit Erhöhung des Härter Anteils.

Aus Abb. 12 A (Proben R1702-0; +10; +20) ist erkennbar, dass die Absorbanz der Carbonyl-Bande des Polyurethans im Vergleich zur Carbonyl-Bande des Polyolesters mit steigender Menge an Härter zunimmt. Im Fall der Beschichtungsrezeptur R1703 (Proben R1703-0; +10; +20) ist lediglich die Carbonyl-Bande vom Polyolester zu sehen, die eventuell die Carbonyl-Bande des Polyurethans überdeckt. Dies spricht für eine Untervernetzung der Beschichtung von Rezeptur R1703.

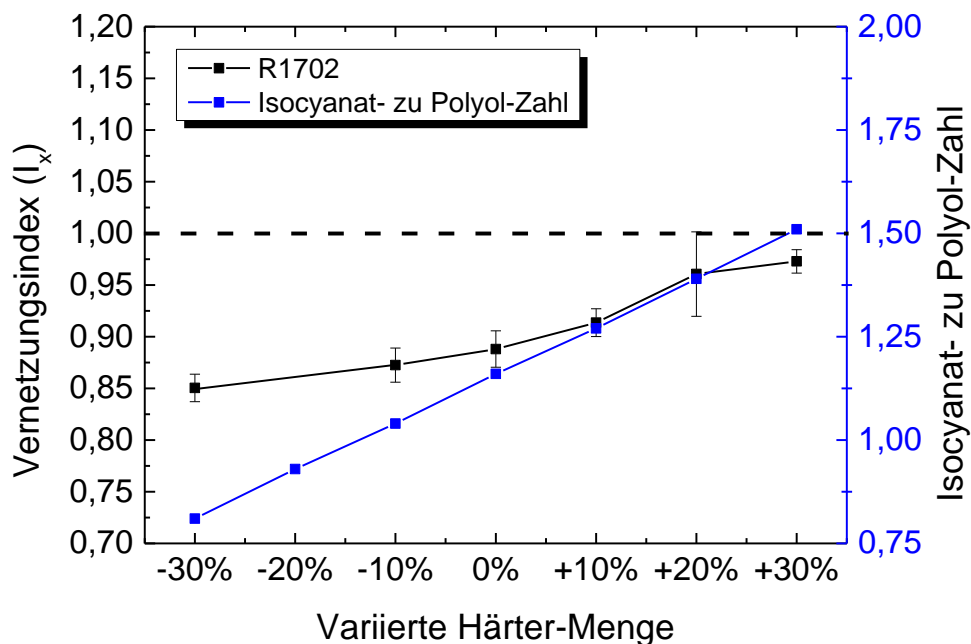


Abb. 13 Korrelation von Vernetzungsindex IX - Link und Isocyanat- zu Polyol - Index mit steigendem Härter-Gehalt

Das Verhältnis der Absorbanzen von 1685 cm^{-1} zu 1725 cm^{-1} beschreibt die Konzentration an vernetzten Urethangruppen pro Konzentration der verfügbaren Polyol-Endgruppen und ist somit ein Maß für die Vernetzungsdichte. Aus diesem Grund wird dieses Verhältnis als „Crosslink - Index“ (IX-link) $\text{IX - link} = A^{1685} / A^{1725}$ bezeichnet.

In Abb. 13 ist der IX-link der Lackrezeptur R1702 in Abhängigkeit von Härter-Konzentration aufgetragen und im Verhältnis zum Isocyanat- zu Polyol - Index (IP - Index) dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass der IX-link mit steigendem Anteil an Härter zunimmt. Es ist auch zu sehen, dass der IX-link dem Verlauf des Trends des Isocyanat-zu Polyol-Index sehr ähnlich ist.

Aus der Abb. 13 kann man deutlich erkennen, dass der Vernetzungsindex der Beschichtung R1702 den Wert von ca. 1.0 hat (optimale Vernetzung) bei der IP-Zahl zwischen 1.4 und 1.5 erreicht wird. Bei der Lackrezeptur R1703 lässt sich lediglich die dominierende Carbonyl - Bande vom Polyol-Ester zu sehen, was für eine deutliche Untervernetzung spricht.

Quellversuche

Die Abb. 14 zeigt den Vergleich der Quellungsgrade der Beschichtungen, R1702 und R1703, mit variiertem Härter Anteil. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Härtermenge der Quellungsgrad beide Rezepturen abnimmt. Außerdem sind die Quellungsgrade der Beschichtungsvariationen der Rezeptur R1703 höher als die von R1702, was für eine niedrigere Vernetzung spricht.

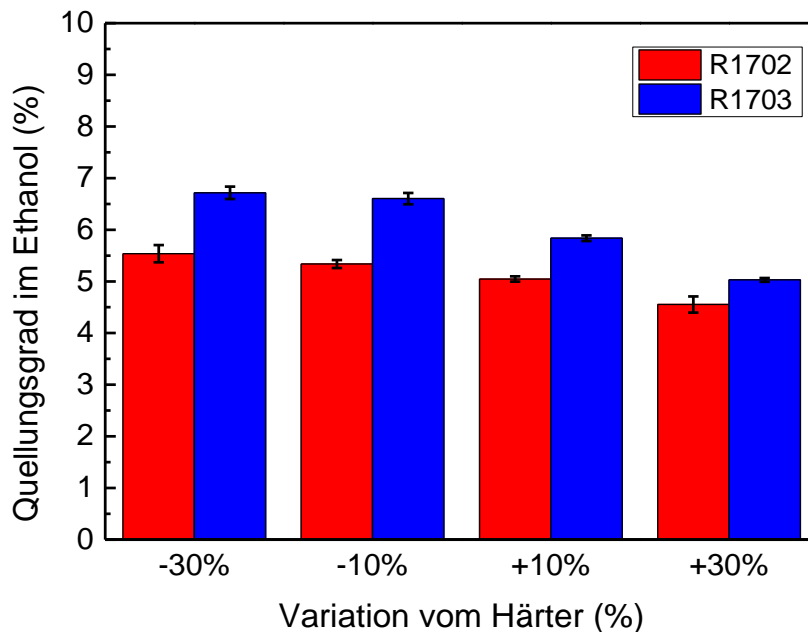


Abb. 14 Vergleich der Quellungsgrade der Beschichtungsvariationen, R1702 und R1703, bei Quellung in Ethanol

Abb. 15 zeigt den Vergleich der Anteile des Solgehalts für die Beschichtungsrezepturen R1702 und R1703. Es ist zu erkennen, dass der Gehalt der migrierten Sol - Phase von den Beschichtungen in das Lösungsmittel mit zunehmender Menge an Isocyanat für beide Beschichtungsrezepturen abnimmt. Im Vergleich zu einander zeigen die beiden Beschichtungsrezepturen ähnliche Abgaben des Sol-Teils.

Abb. 16 zeigt den Vergleich der berechneten Diffusionskoeffizienten, die aus Desorptionskurven der gequollenen Beschichtungsfilme nach Gleichung (20) ermittelt wurden. Die beiden Beschichtungsrezepturen, R1702 und R1703, mit unterschiedlicher Härtermenge zeigen eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Isocyanat-Menge. Im Fall von Rezeptur R1702 kann man die stärkere Abnahme der Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Härtermenge im Vergleich zu Rezeptur R1703 beobachten.

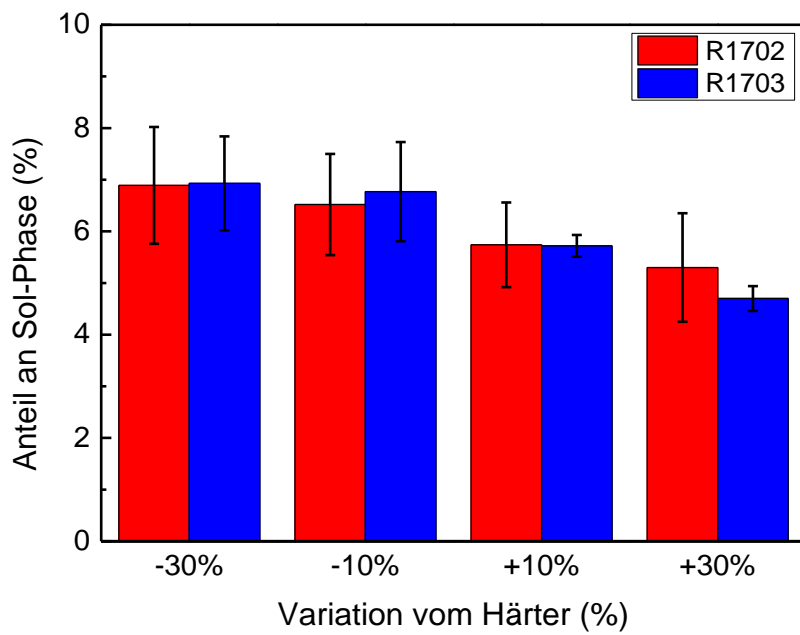


Abb. 15 Vergleich des Solgehalts für verschiedene Beschichtungsrezepturen R1702 und R1703

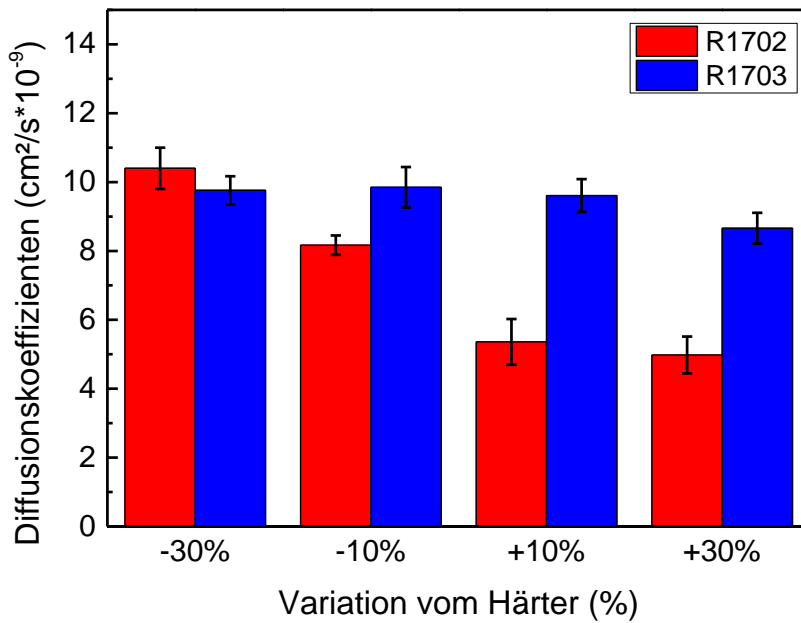


Abb. 16 Vergleich der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Lackrezepturen R1702 und R1703

DEA Messungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten. Frequenzabhängige dielektrische Spektroskopie

Die Abb. 17 zeigt die Abhängigkeit des Realteils der komplexen Ionenleitfähigkeit (σ'_{ion}) von der Frequenz und der Zeit des Desorptionsexperiments für die Beschichtung R1703-30 nach 24-stündigem Quellen ein ca. 50 μm dicken Films in Ethanol. Die Messung erfolgt zwischen zwei kreisrunden vergoldeten Elektroden mit einem Durchmesser von 20 mm. Mit zunehmender Anzahl von Messläufen nimmt die Menge an Lösungsmittel im gequollenen Beschichtungsfilm ab, weshalb in den Messdaten systematische Veränderungen zu beobachten sind. Im Ausgangszustand ist im Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 1 MHz ein Plateau von σ'_{ion} gegenüber der Frequenz zu sehen, welches der frequenzunabhängigen Ionenleitfähigkeit σ_{ion} entspricht. Mit zunehmender Anzahl von Scans nimmt die Ionenleitfähigkeit σ_{ion} ab. Es wird beobachtet, dass sich die Plateauregion nach einer Zeit von ungefähr 375 Minuten (ca. 25 Läufe) zu verkürzen beginnt. Für alle kürzeren Desorptionszeiten erreicht die gequollene Beschichtung die σ_{ion} -Grenze bei der Messfrequenz von 10 Hz, die anschließend für zeitabhängige Messungen verwendet wird. Das Ionenplateau verschwindet erst nach sehr langen Desorptionszeiten ($\gg 375$ min), wo wahrscheinlich der Übergang in den trockenen (glasigen) Zustand zu beobachten ist und im untersuchten Frequenzbereich aufgrund extrem geringer Leitfähigkeit kein σ_{ion} -Plateau mehr erreicht wird.

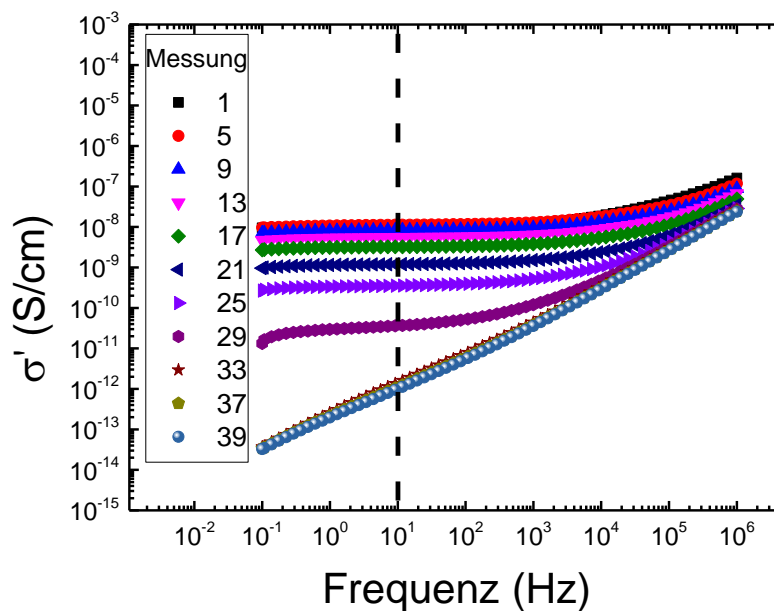


Abb. 17 Ionenleitfähigkeit als Funktion der Frequenz. Vergleich der Messungen während der Desorption des Ethanols aus dem gequollenen Beschichtungsfilm (Beschichtungsrezept R1703-30)

Zeitabhängige dielektrische Spektroskopie (DEA)

Die Abb. 18 zeigt die Abhängigkeit der Ionenviskosität von der Zeit bei gezielter Veränderung der Umgebungsbedingungen (Luft, Alkohol, Luft) und der Temperatur bei konstanter Frequenz von 10Hz. Das gewählte Programm simuliert einen Reinigungsvorgang für kleine elektrische Haushaltsgeräte, die routinemäßig mit Reinigungsflüssigkeit auf Ethanol-Basis gereinigt werden. Die schwarze Kurve zeigt die Änderung des logarithmischen Werts der Ionenviskosität in Abhängigkeit von der Zeit und die rote Kurve die Änderung der Temperatur mit der Zeit. Die Strichpunktcurve entspricht einer Anpassung der Ionenviskositätsdesorptionskurve mit Gleichung (28). Am Ende des durchgeführten Desorptionsexperiments enthält die Probe nur noch geringe Mengen des Lösungsmittels.

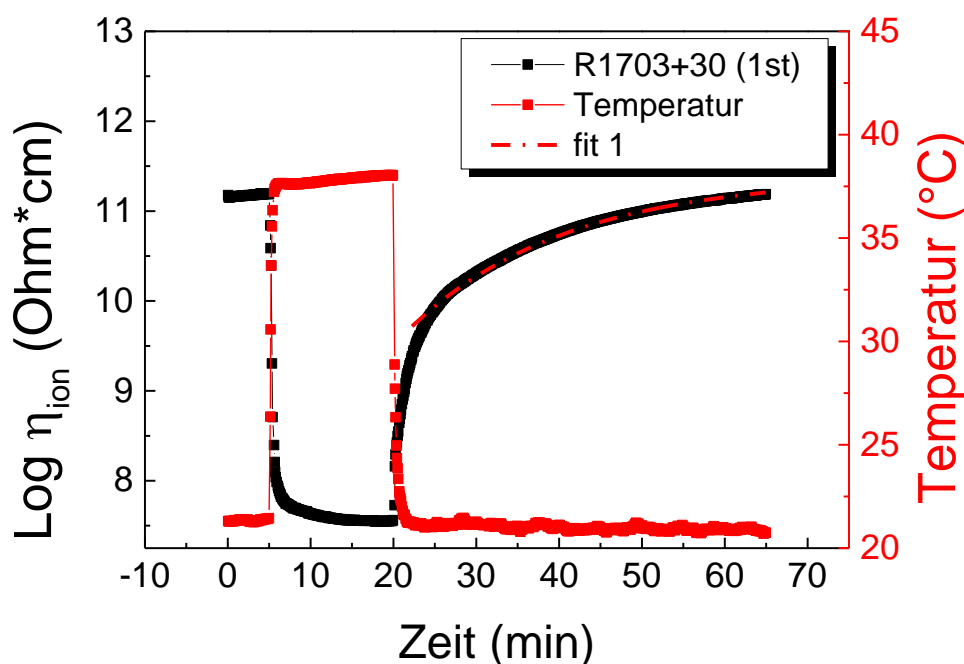


Abb. 18 Die Ergebnisse der DEA: Die schwarze Kurve gibt den zeitlichen Verlauf der Ionenviskosität an. Die rote Kurve entspricht der Temperaturänderung während der Messung und die Strichpunktcurve zeigt die Anpassung der Ionenviskositätsdesorptionskurve mittels Gleichung (28)

Der aus der DEA - Desorptionskurvenanpassung berechnete Diffusionskoeffizient ($11.03 \cdot 10^{-9}$ cm²/s) liegt in der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten, die aus Quellungsexperimenten für dieselbe Probe berechnet wurden ($9,61 \cdot 10^{-9}$ cm²/s). Wie aus Abb. 18 ersichtlich, beschreibt die Anpassungskurve die Messdaten gut.

Die berechneten Diffusionskoeffizienten der beiden Beschichtungsrezepte R1702 und R1703 als Funktion der Härtermenge und der Anzahl der Messungen (1. und 6.) sind in der folgenden Abb. 19 dargestellt. Die Grafiken A und B (Beschichtungsrezeptur R1702) und C und D (Beschichtungsrezeptur R1703) zeigen den Vergleich der Desorptionskurven mit den Fits nach der Gleichung (28) verschiedener Beschichtungszusammensetzungen in Abhängigkeit von der Anzahl der Messungen. Es ist zu erkennen, dass bei Beschichtungsrezeptur R1702 die Erhöhung der Härtermenge zu einer Abnahme der Ionenviskositätswerte führt. Bei Beschichtungsrezeptur R1703 führt die Erhöhung der Härtermenge zu einer Erhöhung der Ionenviskositätswerte.

Die Diagramme E und F zeigen den Vergleich der Diffusionskoeffizienten, die aus den gemessenen Desorptionskurven der ersten und sechsten Messung berechnet wurden. Für die Beschichtungsrezeptur R1702 beobachtet man eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Härtermenge, während für die Beschichtungsrezeptur R1703 die Zunahme der Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Härtermenge. Zusätzlich ist zu sehen, dass die Werte der Diffusionskoeffizienten von der 1. Messung höher als von den Werten der 6. Messung sind. Die Gründe für die unterschiedlichen Trends in den Diffusionskoeffizienten liegen an der Untervernetzung der Beschichtungsrezeptur R1703 und werden ausführlich in der Diskussion besprochen.

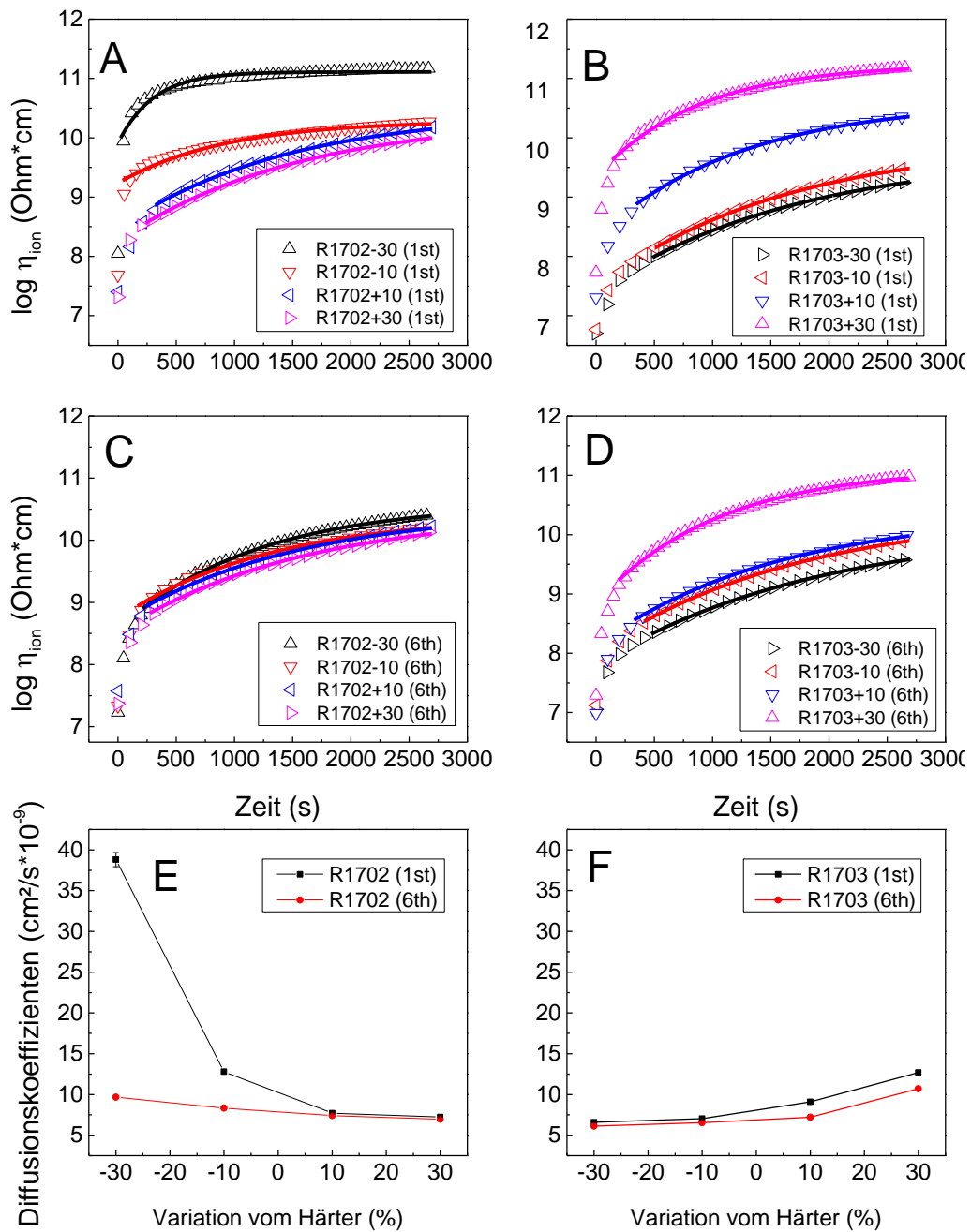


Abb. 19 Der Vergleich von Desorptionskurven (A und C Rezeptur R1702 1. Und 6. Messung bzw. B und D Rezeptur R1703 1. Und 6. Messung) mit Fits nach Gleichung (28) und Diffusionskoeffizienten (E R1702 und D R1703) in Abhängigkeit von Rezeptur, Härtermenge und Anzahl der Messungen

5.2 Untersuchungen zur Haftung der Beschichtungen an den Substraten und Ursachen der Blasenbildung

Kratzfestigkeitstest

Die Abb. 20 und 21 präsentieren die Ergebnisse des Kratzfestigkeitstests an den der Proben R1703-0-X (die Xenoy Platte beschichtet mit dem Lack der Rezeptur R1703-0) und R1703-0-I (die IXEF Platte beschichtet mit dem Lack der Rezeptur R1703-0). Eine Serie repräsentiert zwei Kratz-Messungen (1 und 2) auf einer Probe. Der Vergleich innerhalb der Serien zeigt ein ähnliches Verhalten für den Kraft- und Eindringtiefenverlauf der beiden Ritzspuren. In Abb. 20 ist zu erkennen, dass mit steigender Kraft der Last von 0 auf 40 N keine Änderung im Verlauf des Kraft- sowie Ritztiefenverlaufs zu beobachten ist. Das deutet darauf hin, dass keine Ablösungen des Lackes vom Substrat stattfinden bzw. auf eine gute Haftung der Beschichtung R1703-0 im angewendeten Kraftbereich auf dem Substrat Xenoy.

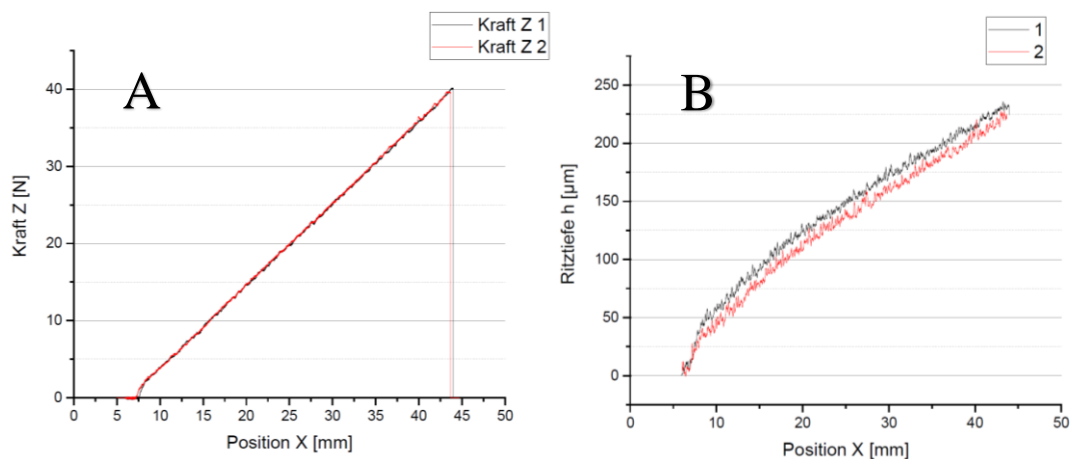


Abb. 20 Kraft- und Eindringtiefenverlauf der Probe R1703-0-X (Xenoy-Substrat). Rot ist die 1. Kratz – Messung und Schwarz die Wiederholungsmessung

In Abb. 21 ist zu erkennen, dass der Kraft- sowie Ritztiefenverlauf der Probe R1703-0 - I (IXEF - Substrat) sich deutlich von der Probe R1703-0-X (Xenoy-Substrat) unterscheidet und nicht homogen ist. Es ist festzustellen, dass ab ca. 15 N (Abb. 22 A) die Kraft zu schwingen beginnt, was auf ein verändertes Kratzverhalten, z. B. beginnende Ablösung des Lacks vom Substrat, hinweist. Auch der Sprung im Verlauf der Ritztiefe am 22 mm Kratzpunkt in x-Richtung zeigt eine sprunghafte Erhöhung dieses Wertes, aufgrund der beginnenden Delamination. Dies korreliert gut mit den optischen Beobachtungen an den Proben.

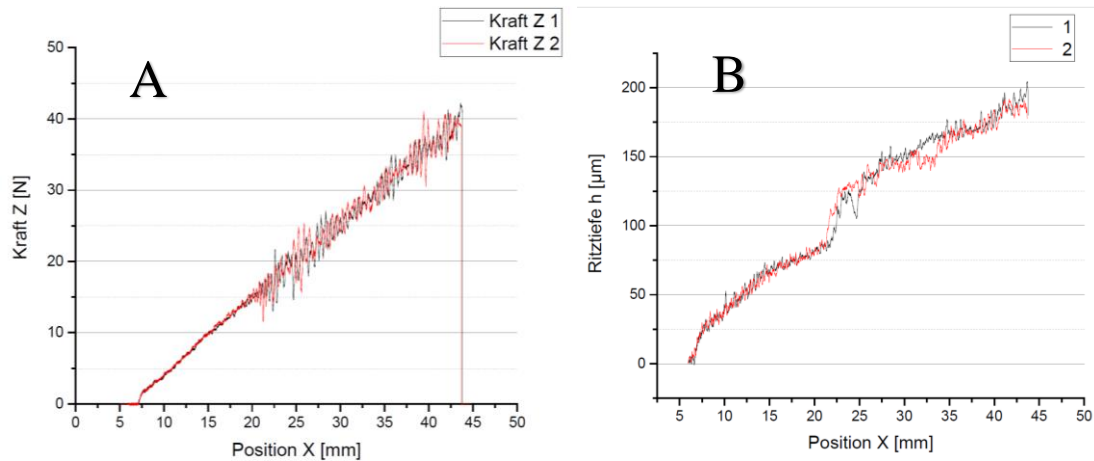


Abb. 21 Kraft- und Eindringtiefenverlauf der Probe R1703-0-B (IXEF-Substrat). Rot ist die 1. Kratz – Messung und Schwarz ist die Wiederholungsmessung

Quellversuch (Ethanol bzw. Wasser). Bestimmung der Quellungsgrade der Beschichtungen und Substrate

Die Ergebnisse des Quelltests sind in Abb. 22 und Tabelle 4 dargestellt. Sie zeigen, dass es Unterschiede in den Quellungsgraden sowohl zwischen den Beschichtungen und den Substraten, den Beschichtungen untereinander (R1702 und R1703) und auch abhängig vom Quellmedium gibt (Ethanol oder Wasser). Es ist deutlich zu erkennen, dass die größten Unterschiede bei der Quellung zwischen Substraten und Beschichtungen im selben Quellmedium und zwischen Beschichtungen in unterschiedlichen Quellmedien gibt.

Z.B. die Quellungsgrade zwischen IXEF-Substrat und der Beschichtung unterscheiden sich etwa um das 6-fache und zwischen Xenoy - Substrat um etwa 7-fache. Die Quellungsgrade bei der Quellung derselben Probe im Ethanol und Wasser unterscheiden sich um das etwa 11-fache bei der Probe R1702+20 und das 13-fache bei der Probe R1702-20. Im Fall von der Beschichtungsrezeptur R1703-0 unterscheiden sich die Quellungsgrade um etwa das 10-fache bei der Probe R1703-20 und etwa 12-fache bei der Probe R1703+20.

Der Quellungsgrad von IXEF-Substrat ist in beiden Quellungsmedien fast identisch und liegt bei 0.70% und 0.71% seiner ursprünglichen Masse, im Gegensatz zu Xenoy, dessen Quellungsgrad von 0.63% in Ethanol zu 0.16% in Wasser variiert.

Tabelle 4 Quellungsgrade der Substrat- und Lack-Filme

	Ethanol	Water
Xenoy	0.63 ± 0,02	0.16 ± 0,02
IXEF	0.70 ± 0.02	0.71 ± 0.03
R1702-20	5.43 ± 0.12	0.41 ± 0.02
R1702-0	5.19 ± 0.06	0.24 ± 0.05
R1702+20	4.80 ± 0.10	0.32 ± 0.04
R1703-20	6.66 ± 0.12	0.33 ± 0.03
R1703-0	6.22 ± 0.08	0.42 ± 0.06
R1703+20	5.43 ± 0.05	0.35 ± 0.01

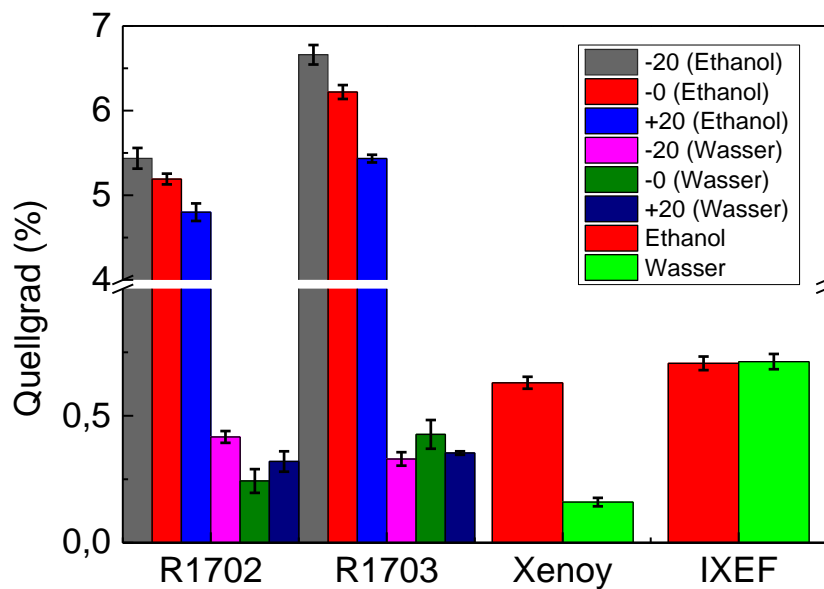


Abb. 22 Vergleich der Quellungsgrade der Beschichtungen in unterschiedlichen Quellungsmedien (linke Balken Ethanol, rechte Balken Wasser)

Aus dem Vergleich der Quellungsgrade beider Beschichtungen, R1702 und R1703, in Ethanol ist ein Abwärtstrend erkennbar, d.h. je geringer die Menge an Vernetzter ist, desto höher wird der Quellungsgrad. Darüber hinaus zeigen sich große Unterschiede im maximalen Quellungsgrad zwischen Xenoy gequollen in Wasser und Xenoy gequollen in Ethanol.

FTIR-ATR. Sättigung der freien Isocyanate mit einer Ethanol- / Wasser-Mischung

In Abb. 23 sind die Ergebnisse der FTIR-ATR Messungen präsentiert. Die in zeitlicher Reihenfolge nacheinander folgenden Spektren der Probe R1702-0 sind gestaffelt von oben (Anfang) bis unten (Ende) dargestellt. Die erste Messung ist mit Start gekennzeichnet. Man kann erkennen, dass bei der Wellenzahl von 2267 cm^{-1} eine nicht abreagierte Isocyanat-Gruppe detektiert wird. Es ist bemerkbar, dass trotz des Nachhärtungsprozesses (14 Tage Lagerung der Beschichtung nach Aushärtung bei der RT von ca. 25 °C und RH von ca. 50%), immer noch freie Isocyanat-Gruppen in der ausgehärteten Beschichtung detektierbar sind. Nach 1,5 Stunden Quellung wurde eine erste Absenkung der Intensität der Isocyanat-Bande festgestellt. Im Laufe der 24 h Mess-Zeit ist eine weitere Absenkung der Bande bei 2267 cm^{-1} zu beobachten, bis sie erlischt.

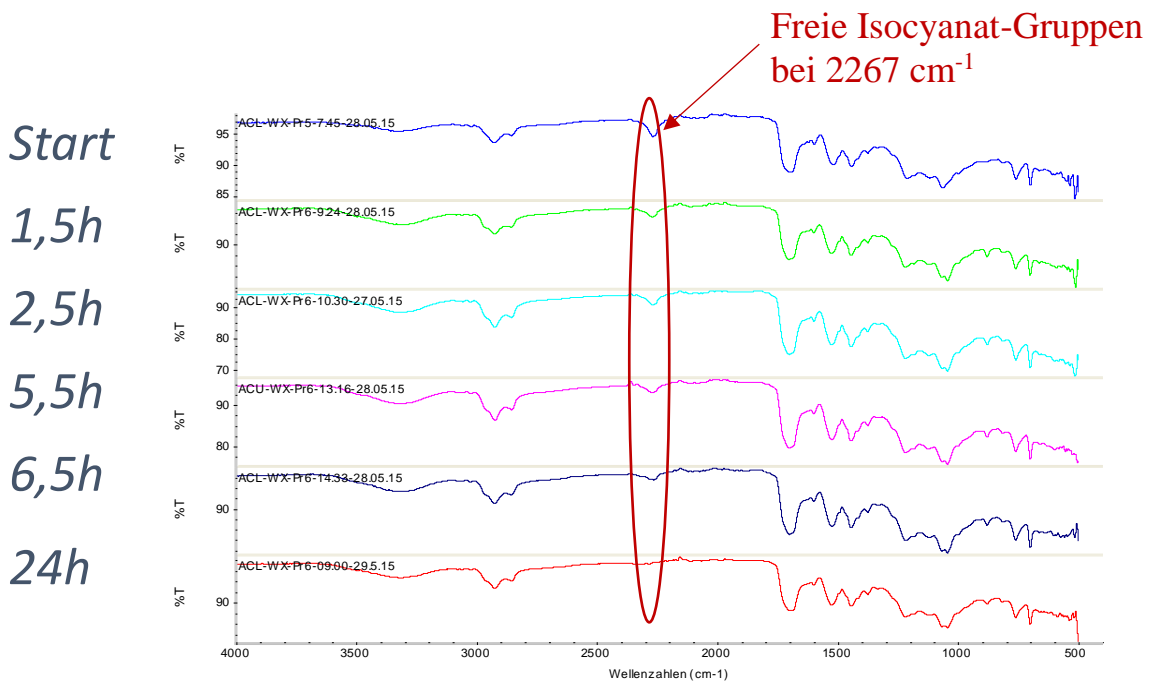


Abb. 23 Detektion der freie Isocyanat-Bande bei Quellung in Wasser/Ethanol Mischung

Absättigung der freien Isocyanat-Gruppen mit Ethanol bzw. Isopropanol

Detaillierter ist die Absättigung der freien Isocyanate in der Abb. 24 dargestellt. Dieses Diagramm stellt eine Abhängigkeit der Absorbanz der Bande bei 2267 cm^{-1} der Probe R1703+20 von der Quellung im Ethanol bzw. Isopropanol dar. Es ist ersichtlich, dass zu Beginn der Messung, im gehärteten Beschichtungsfilm ein Überschuss an freien Isocyanaten vorliegt. Die freien Isocyanate reagieren mit den Quellmedien. Diese Reaktion dauert bei RT (ca. 25°C) ungefähr 30 Stunden, bis fast alle Isocyanat-Gruppen abreagiert sind. Dies gilt sowohl für die Quellung im Ethanol als auch im Isopropanol.

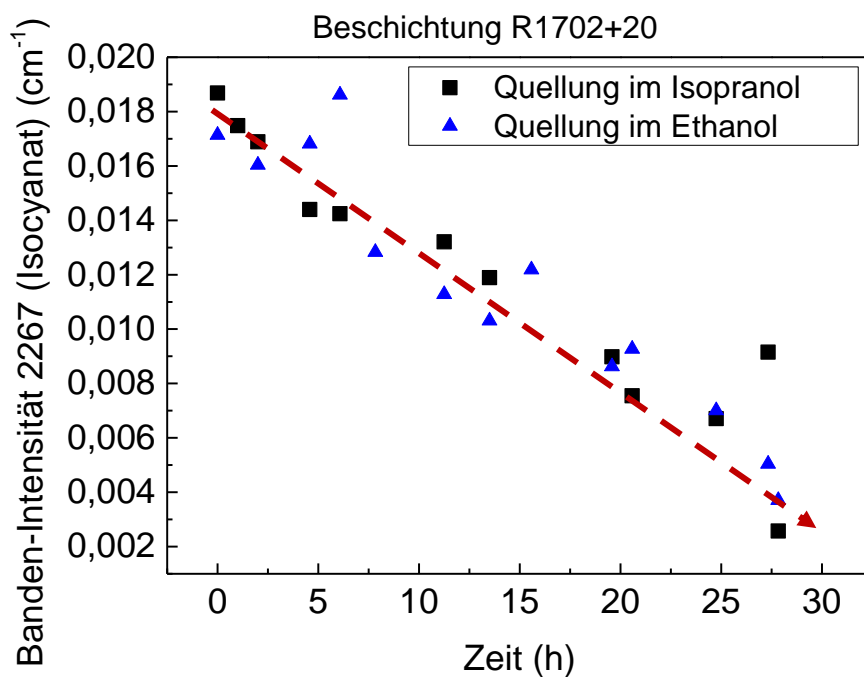


Abb. 24 Verfolgung der Bandenintensität der freien Isocyanat-Banden während der Quellung in Ethanol bzw. Isopropanol bei RT

Quellung in Ethanol- / Wasser- Gemisch. Optische Beurteilung der Blasenbildung

In den Tabellen 5, 6, 7 und 8 sind Ergebnisse der statischen Quellmessungen der Lackfilme in Ethanol-/Wasser-Mischung dargestellt. Es ist erkennbar, dass die größten Schäden nach der 67 h Quellung bei den Lackvariationen R1703-20, - 0 und + 20 auf dem IXEF-Substrat aufgetreten sind. Insbesondere bei den Lackvariationen R1703-0 und + 20 sind die meisten Schäden, in Form von Blasen, entstanden. Die Lackvariationen R1702-20, - 0 und + 20 haben eine wesentlich geringere Blasenbildung auf dem IXEF-Substrat im Vergleich zu den Lackvariationen R1703-20, - 0 und + 20. Auf dem Xenoy - Substrat (Tabelle 7 und 8) ist kaum Schädigung des Lackes den beiden Rezepturen, R1702 und R1703, zu erkennen.

Tabelle 5 IXEF-Platten, Lackvariation R1702 (ca. 67 h Lagerung)


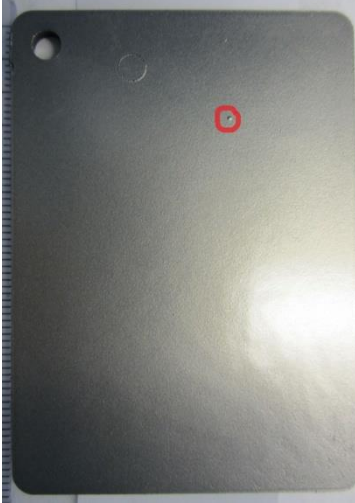

R1702-20	R1702-0	R1702+20
		
2 Blasen (Größenordnung 0.3-0.5 mm)	1 Blasen (Größenordnung ca. 0.7 mm)	2 Blasen (Größenordnung 0.3-0.8 mm)

Tabelle 6 IXEF-Platten, Lackvariation R1703 (ca. 67 h Lagerung)

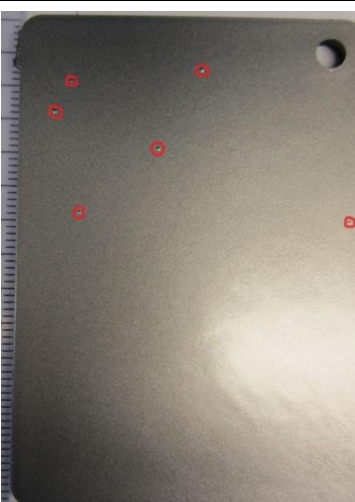

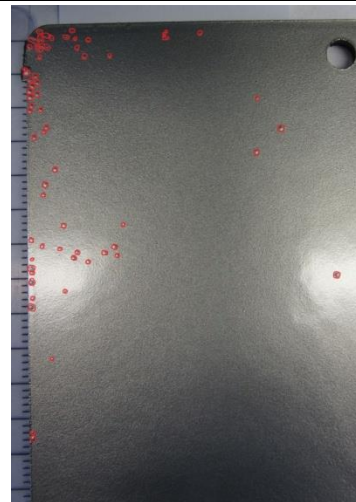
R1703-20	R1703-0	R1703+20
		
6 Blasen (Größenordnung 0.3-1.0 mm)	Großflächige Blasenbildung (Größenordnung 0.3-1.0 mm)	Großflächige Blasenbildung (besonders große Blasen, Größenordnung von 0.5 bis 2.0 mm)

Tabelle 7 Xenoy - Platten, Lackvariation R1702 (ca. 67 h Lagerung)


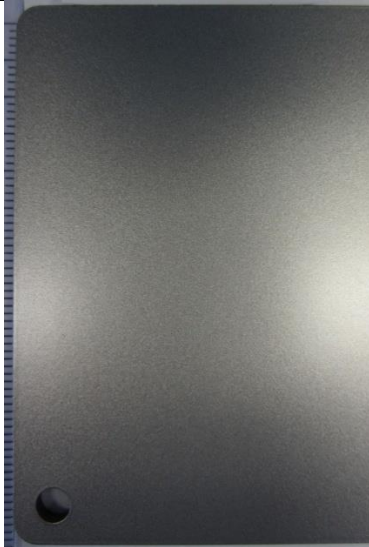
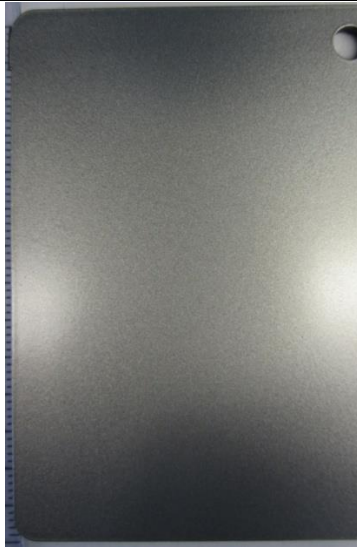



R1702-20	R1702-0	R1702+20
		
Keine Defekte	Keine Defekte	Keine Defekte

Tabelle 8 Xenoy - Platten, Lackvariation R1703 (ca. 67 h Lagerung)

R1703-20	R1703-0	R1703+20
		
Keine Defekte	Keine Defekte	1 kleine Blase (Größenordnung ca. 0.5 mm)

Einfluss der Vorbehandlung auf die Blasenbildung der Beschichtungen

In der Tabellen 9 und 10 sind die Ergebnisse der Quellung der vorbehandelten und nicht vorbehandelten Beschichtungen der Rezepturen R1702 und R1703 dargestellt. Der Vergleich zeigt die unterschiedliche Reaktion der vorbehandelten und nativen Beschichtungen beim statischen Quelltest.

Tabelle 9 IXEF-Platten beschichtet mit Lackrezeptur R1702 mit variiertem Härter Anteil (ca. 1 Woche Lagerung)


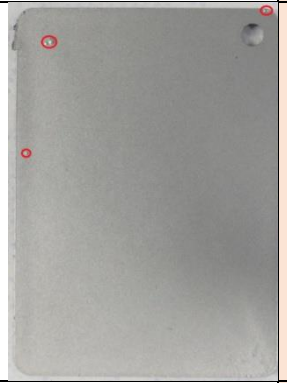
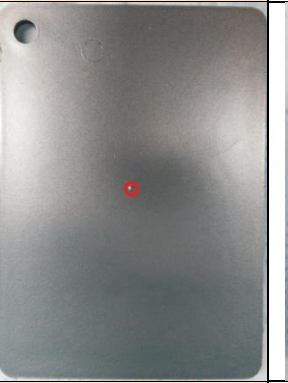





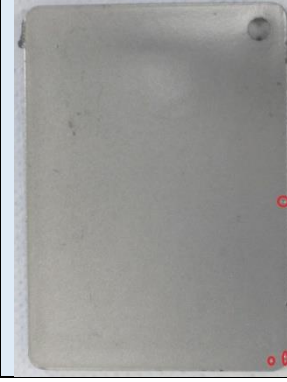
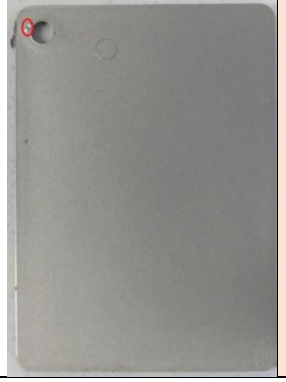
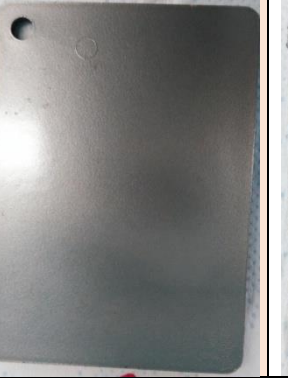


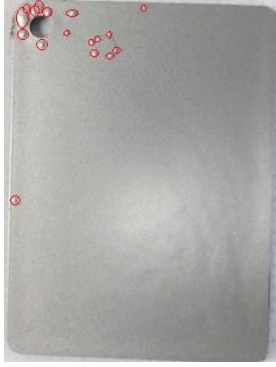

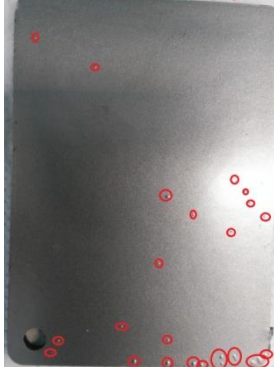
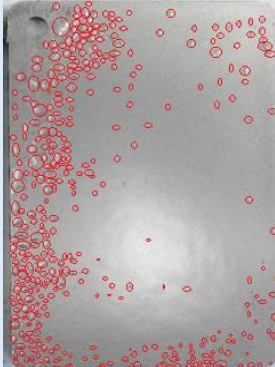
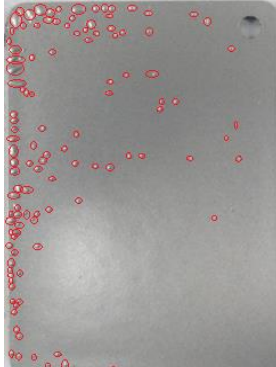

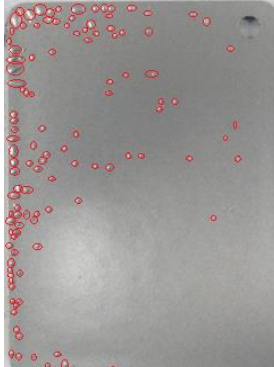
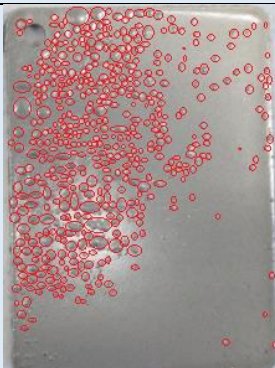
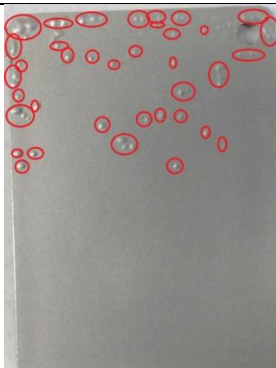

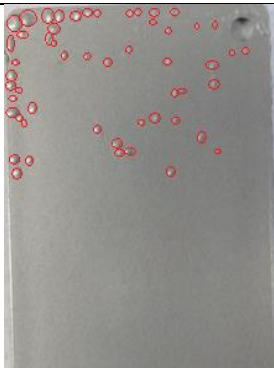
mit Wasser vorbehandelt	ohne Vorbehandlung	mit Ethanol vorbehandelt	ohne Vorbehandlung
R1702-20	R1702-20	R1702-20	R1702-20
			
R1702-0	R1702-0	R1702-0	R1702-0
			
R1702+20	R1702+20	R1702+20	R1702+20
			

Tabelle 10 IXEF-Platten beschichtet mit Lackrezeptur R1703 mit variiertem Härter Anteil (ca. 1 Woche Lagerung)

mit Wasser vorbehandelt	ohne Vorbehandlung	mit Ethanol vorbehandelt	ohne Vorbehandlung
R1703-20	R1703-20	R1703-20	R1703-20
			
R1703-0	R1703-0	R1703-0	R1703-0
			
R1703+20	R1703+20	R1703+20	R1703+20
			

Es ist deutlich zu erkennen, dass die mit Wasser vorbehandelten Beschichtungen zu einer größeren Blasenbildung im Vergleich zu den mit Ethanol vorbehandelten Beschichtungen neigen. Die deutlich größere Blasenbildung aufgrund der Vorbehandlung mit Wasser ist besonders bei den Proben R1702-0 (Tabelle 9) sowie R1703-20, - 0 und + 20 (Tabelle 10) im Vergleich zu nativen Proben zu sehen. Bei den Proben R1702-20 und +20 sind keine großen Unterschiede zwischen vorbehandelten und nicht vorbehandelten Beschichtungen festgestellt worden. Eine geringe Verbesserung des Widerstandsvermögens der

Beschichtungen R1703-20 sowie R1703-0 gegenüber der Einwirkung einer Wasser- / Ethanol - Mischung ist bei Vorbehandlung mit Ethanol zu sehen. Eine deutliche Verringerung der Blasenbildung ist bei der mit Ethanol vorbehandelten Beschichtung R1703+20 feststellbar.

GC/MS. Analyse des Blaseninhaltes

Die Analyse des Inhalts der Blasen und des Quellungsmediums (Ethanol-/Wasser-Gemisch) erfolgten als Dreifachbestimmung. Die nachfolgende Abb. 25 zeigt ein GC/MS - Chromatogramm von der Bestimmung des Wassers zu Ethanol Verhältnisses in der analysierten Flüssigkeit. Die Tabelle 11 fasst die Ergebnisse der Analysen zusammen, bei denen die Peak-Flächen von Alkohol und Wasser ausgewertet wurden.

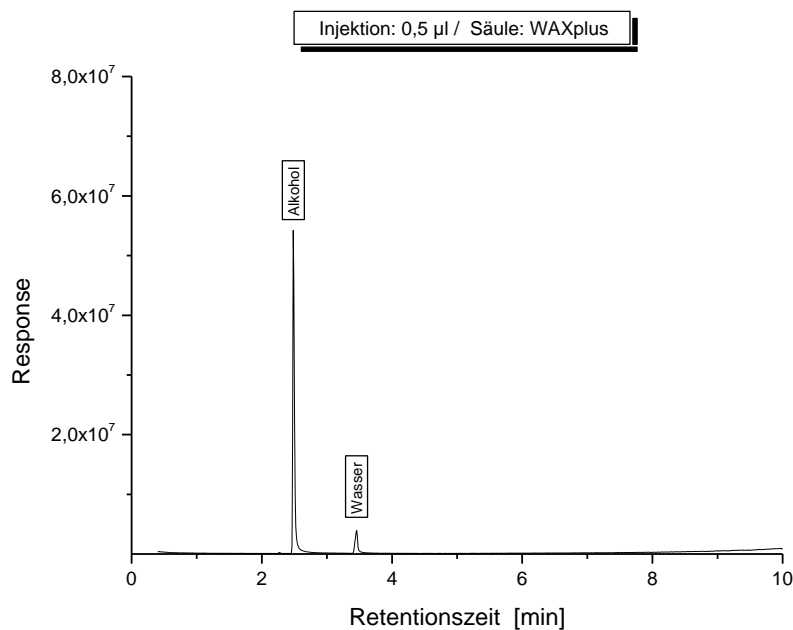


Abb. 25 Chromatogramm von der Blasenflüssigkeit

Aus den Mittelwerten der Peak-Flächen Verhältnisse der beiden Flüssigkeiten (Blasenflüssigkeit und Quellungsmedium) ergibt sich, dass in den Blasen ein etwas erhöhter Wassergehalt vorliegt (50.0 Vol.% → 53.7 Vol.%).

Tabelle 11 Peak-Flächen und Auswertung

	A_{Alkohol}	$A_{\text{H}_2\text{O}}$	$A_{\text{H}_2\text{O}}/A_{\text{Alkohol}}$
Lösung	111.902	11.8834	0.1062
Lösung	102.622	10.9052	0.1063
Lösung	110.441	12.0270	0.1089
		Mittelwert	0.1071
Blase	105.002	12.2005	0.1162
Blase	95.449	11.1920	0.1172
Blase	95.114	10.6240	0.1117
		Mittelwert	0.1150

NMR-Imaging. Analyse des Blaseninhaltes

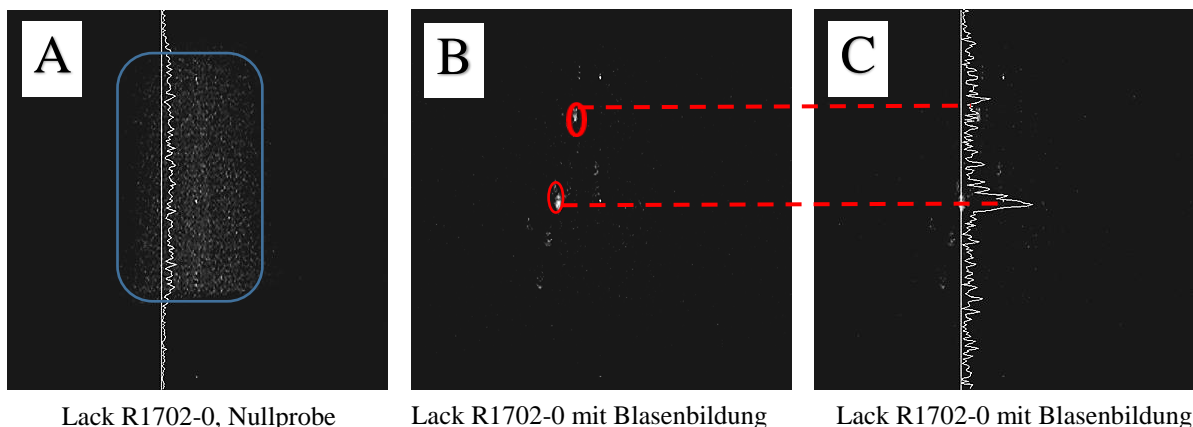


Abb. 26 Vergleich von NMR-Bildern von ungequollenen (A) und gequollenen Proben mit Blasen x-, y- (B) und y- (C) Richtungen

In Abb. 26 sind die Ergebnisse der NMR-Imaging Analyse von nicht aufgequollenen (A ohne Blasen), sowie der in der Ethanol-/Wasser-Mischung aufgequollenen Beschichtungsprobe R1702-0 (B und C mit gebildeten Blasen) auf dem IXEF Substrat, dargestellt. Die nicht aufgequollene Probe kann als Referenz betrachtet werden und zeigte keine Peaks, die auf eine molekulare Beweglichkeit deuten würden (siehe Abb. 26 A). Im Vergleich dazu ist in den Abb. 26 B und C erkennbar, dass bei der gequollenen Probe, auf den Stellen mit generierten Blasen eine Erhöhung der molekularen Beweglichkeit des Wassers feststellbar ist, was auf eine Anwesenheit von Wassers in der Blasenflüssigkeit hinweist.

6 Diskussion

6.1 Quantifizierung der Barriereigenschaften der Polyurethanbeschichtungen

Durch die Variation der Isocyanat- zu Polyol-Zahl (IP-Zahl) ist die Änderung der Vernetzungsdichte der Beschichtung möglich, sodass die optimale Sperrwirkung dieser erreicht werden kann. Die Erhöhung der Vernetzungsdichte der Beschichtung steht im direkten Zusammenhang mit einer Reduktion der hindurchdiffundierenden niedermolekularen Substanzen [7]. Die Diffusion ist einerseits direkt proportional zur Maschenweite zwischen den Vernetzungspunkten und andererseits abhängig von der Geometrie des Moleküls, das durch das Polymernetzwerk hindurchdiffundiert. Auch die Polarität der beiden Substanzen, Polymermatrix und Lösungsmittel, beeinflusst die Diffusionsgeschwindigkeit und den Quellungsgrad [14,16,80,86,98]. Je größer das Molekül ist, desto langsamer kann es durch das Polymernetzwerk diffundieren und je niedriger die Polarität der Beschichtung ist, desto niedriger ist die Löslichkeit der polaren Substanzen wie Wasser und Ethanol in der Beschichtung [1,7].

Bei dem Vergleich der Diffusionskoeffizienten aus den klassischen Quellexperimenten und aus dem DEA kann geschlussfolgert werden: Die klassischen Quellexperimente zeigen eine systematische Abnahme von Quellgrad, Solgehalt und Diffusionskoeffizienten beider Beschichtungsformulierungen, R1702 und R1703, mit zunehmendem Vernetzungsanteil (Abb. 14, 15, 16). Die Zunahme der Härtermenge führt erwartungsgemäß zu einer Zunahme der Vernetzungsdichte. Aufgrund der Reaktion von Isocyanatgruppen zu dreidimensionalen Netzwerken wie Allophanat-, Biuret- und Harnstoffgruppen, die zusätzliche chemische und physikalische Bindungen liefern [9–11]. Unter dem Gesichtspunkt der Anwendung sollte die höhere Vernetzungsdichte zu einem geringeren Quellungsgrad, einer geringeren Diffusionsfähigkeit und einer verringerten Migration der niedermolekularen Substanzen führen. Es ist zu erkennen, dass der Quellgrad des Beschichtungsrezeptes R1703 im Allgemeinen höher ist als bei R1702. Basierend auf diesen Ergebnissen und den Daten des Isocyanat- zu Polyol - Index (siehe Tabelle 1 und 2) ist anzunehmen, dass die Formulierung R1702 eine höhere Vernetzungsdichte im Vergleich zu R1703 aufweist. Dementsprechend hat die Zusammensetzung R1702+30 im Vergleich zu anderen Zusammensetzungen eine geringere Fähigkeit in Ethanol zu quellen. Aus den durchgeführten Messungen zu Vernetzungsdichtebestimmung mittels Quellversuch, DMA und FTIR ist festgestellt worden, dass der steigende Härter-Anteil zu tatsächlichen Erhöhung der Vernetzungsdichte

führt, wie in der folgenden Abbildung verbildlicht.

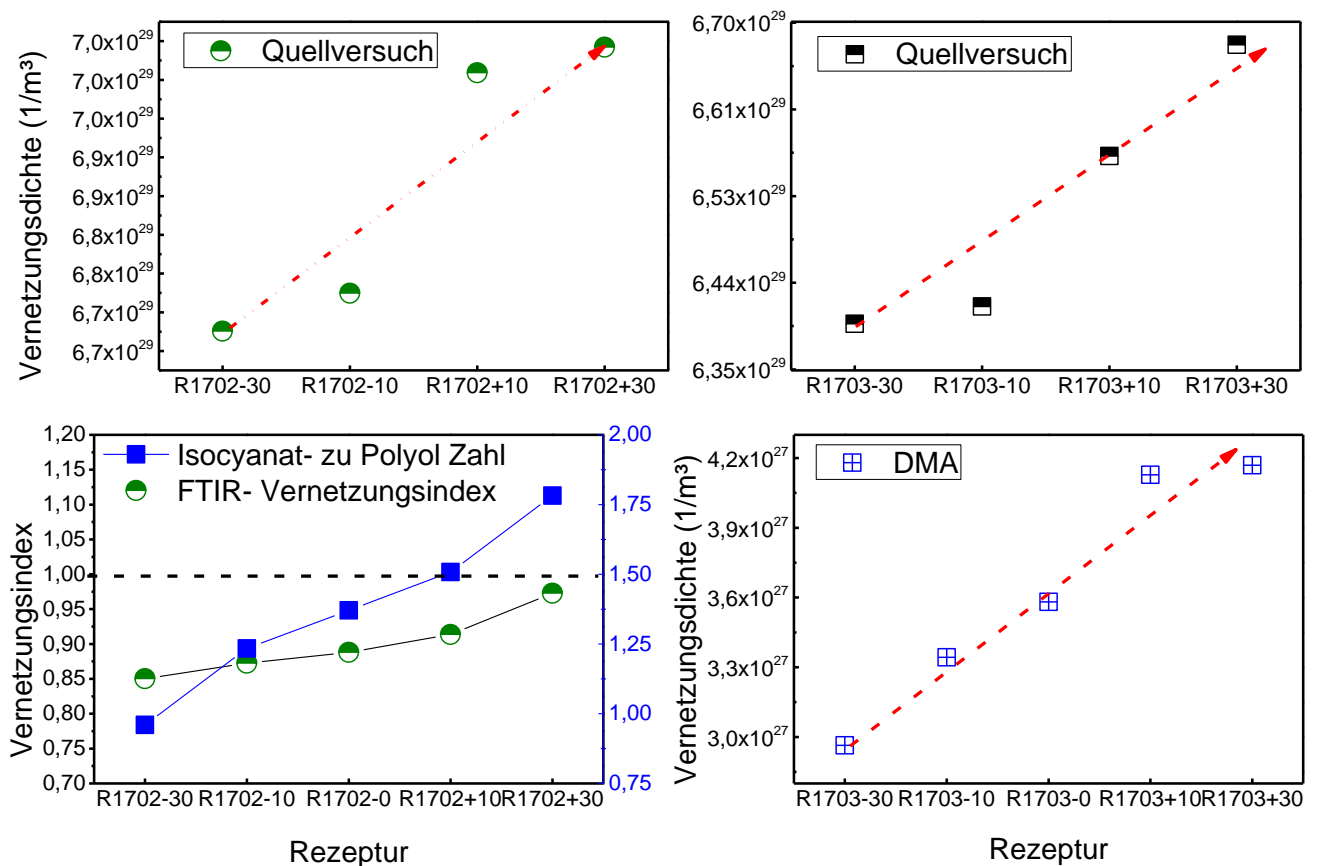


Abb. 27 Korrelation der Vernetzungsdichten mit Erhöhung des Härter-Anteils, bestimmt aus den unterschiedlichen Experimenten (Quellversuch, DMA und FTIR)

Die Abweichung der absoluten Zahlen der Vernetzungsdichten zwischen den Quellexperimenten und DMA geht auf die Unterschiede in den gemessenen Proben zurück. Für Quellexperiment wurde wurden 3-Schicht Lacksysteme und für DMA nur der Klarlack verwendet. Es ist auch aus dem Vergleich des Vernetzungsindex und IP-Zahl zu sehen, dass die optimale Vernetzung mit Vernetzungsindex 1.0 und Isocyanat- zu Polyol Zahl 1.5 bei der Lackrezeptur R1702 (Klarlack) nicht vollständig erreicht ist.

Der Nachteil der klassischen Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten liegt am großen Zeitaufwand zur Ermittlung der Desorptionskurven sowie relativ großen Unsicherheiten der gravimetrischen Bestimmung der Massenänderung der Proben. Des Weiteren ist die Anzahl der Punkte der Desorptionskurven, die für Berechnungen von Diffusionskoeffizienten verwenden werden, gering (aufgrund der relativ großen Zeitabstände zwischen Ermittlungen der einzelnen Messpunkte, die zwischen 1 bis 10 Minuten variieren).

Anhand der dielektrischen Analyse ist es möglich die Desorptionskurven *in situ* zu

bestimmen. Sie basiert auf die Messung der zeitabhängigen Ionenleitfähigkeit (σ_{ion}). Die theoretischen Grundlagen zu dielektrischen Analyse und zum Fitting der Desorptionskurven aus der DEA wurden in dem Paragraf 2.8, Seite 25 und Paragraf 4.2, Seite 43 abgebildet. Basierend auf frequenzabhängigen dielektrischen Spektroskopiemessungen (Abb. 17) konnte die zeitabhängige σ_{ion} gequollener Beschichtungsfilme im Bereich von 0,1 Hz bis 1 MHz gemessen werden (für 375 Minuten nach Entfernung des gequollenen Beschichtungsfilms aus dem Lösungsmittel). Dies bedeutet, dass unter Messbedingungen des simulierten Reinigungsprozesses (45 Minuten Desorption) die σ_{ion} aus einer DEA-Messung bei 10 Hz bestimmt werden kann. Die σ_{ion} – Werte korrelieren mit dem Massenverlust des Lösungsmittels gemäß Gleichung (28). Damit ist DEA eine Alternative zum klassischen Quellversuch zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Polyurethanbeschichtungen.

Die Ergebnisse von DEA-Analysen zeigen, dass die berechneten Diffusionskoeffizienten für die Rezepturen R1702 und R1703 mit variiertem Härteranteil mit Diffusionskoeffizienten aus Quellversuchen vergleichbar sind. Die Trends der Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Vernetzeranteil sind für beide Beschichtungsformulierungen unterschiedlich (siehe Abb. 28).

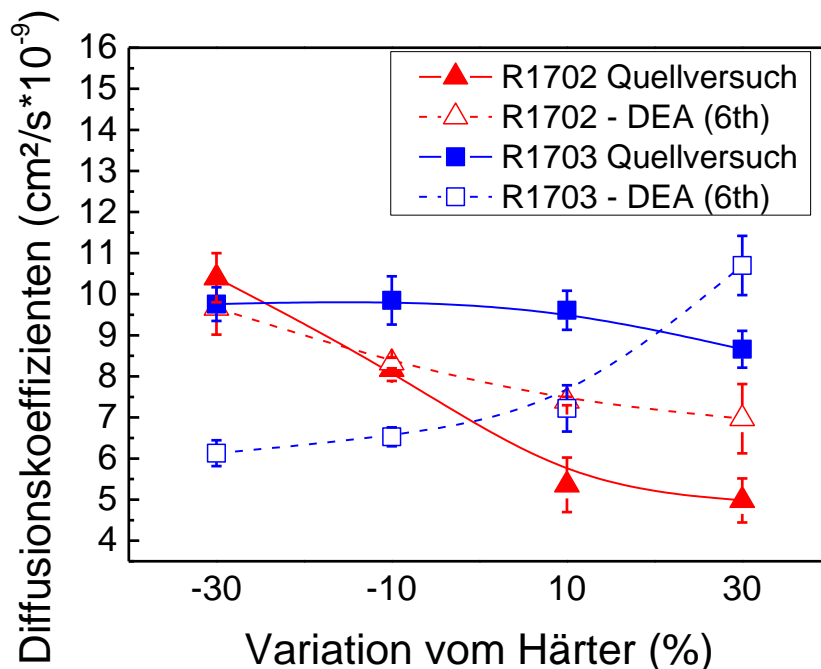


Abb. 28 Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten, berechnet aus Quellversuchen (Vollsymbole) und DEA (offene Symbole)

Der Vergleich des Diffusionskoeffizienten aus dem Quellversuch und der DEA in Abhängigkeit vom Vernetzer zeigt, dass bei Beschichtungsrezeptur R1702 die Trends für beide Methoden ähnlich, bei Beschichtungsrezeptur R1703 jedoch unterschiedlich sind. Eine naheliegende Interpretation ist, dass die in DEA-Experimenten festgestellte anfängliche Quellkinetik für die Formulierung R1703 viel langsamer ist als für R1702, da in R1703 freie OH-Gruppen vorhanden sind, die zu einer stärkeren Wechselwirkung der Ethanol Moleküle mit der Beschichtung führen. Dies führt zu geringeren Diffusionskoeffizienten nach DEA für die Rezeptur R1703 bei geringen Härter Gehalten (-30%) im Vergleich zu R1702, jedoch zu einem umgekehrten Trend bei großen Härtermengen (+30%). Mit zunehmendem Anteil an Isocyanat nimmt die Polarität der Beschichtung aufgrund der Reaktion freier Isocyanatgruppen mit freien OH-Gruppen ab. Die Wechselwirkung des Ethanols mit der Polymermatrix wird schwächer. Dies führt zu größeren Diffusionskoeffizienten der Rezeptur R1703 mit zunehmender Härtermenge. Dieser spezifische Wechselwirkungseffekt fehlt bei R1702 aufgrund der optimalen Stöchiometrie. Das durch Quellversuche zum Gleichgewicht erhaltene Langzeitverhalten wird in beiden Fällen R1702 und R1703 von der Vernetzungsdichte dominiert. Dies zeigt, dass nicht nur die Vernetzungsdichte die Diffusion, sondern auch die Polarität der Polymermatrix beeinflusst.

6.2 Einfluss von Quellkinetik und Vernetzung auf das Verformungsverhalten von Mehrschichtlacken und mögliche Ursachen für Blasenbildung

Die Abb. 29 zeigt eine Skizze des Quellverhaltens des freistehenden dreischichtigen Beschichtungsfilmes über die Zeit, dass während der Quellungsexperimente an beiden Beschichtungsformulierungen, R1702 und R1703, beobachtet wurde. Es wurde beobachtet, dass im Falle des Rezepts R1702 keine Umkehrung des Biegens der gequollenen Beschichtung im Verlauf der Quellung auftritt, was bei der Formulierung R1703 der Fall war. Hinweise auf Unterschiede im Quellverhalten der einzelnen Schichten liefert das zeitabhängige Verhalten von Mehrschicht-Beschichtung während des Quellvorgangs (siehe Abb. 29).

Die Symbole auf der rechten Seite der Skizze geben eine qualitative Information über die Beziehungen zwischen Vernetzungsdichten und Diffusionskoeffizienten. Die unterschiedlichen Krümmungen des Dreischichtfilms in Abhängigkeit von der Zeit hängen sehr wahrscheinlich mit Unterschieden in der Quellkinetik von Primer und Klarlack zusammen.

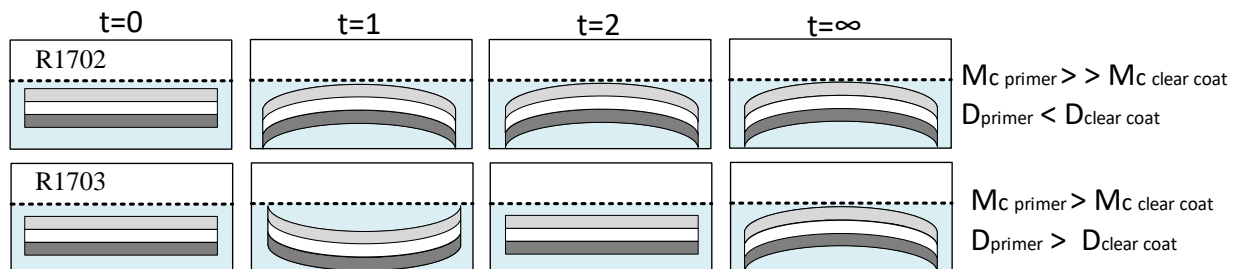


Abb. 29 Die Unterschiede zwischen dem Quellverhalten der freistehenden Beschichtungsfilme während des Quellens im Ethanol über die Zeit. (hellgrauer Klarlack, weißer Grundlack, dunkelgrauer Primer). Die Zeit $t = 0$ gibt den Anfangszustand der Beschichtung zum Anfang des Quellens an; die Zeit $t = 1$ stellt einen Zustand dar, in dem eine der Schichten dominiert; Zeitpunkt $t = 2$, der Zeitpunkt, zu dem die andere Schicht zu quellen beginnt und Zeitpunkt $t = \infty$ stellt den Gleichgewichtszustand dar

Um dieses Ergebnis zu interpretieren, muss berücksichtigt werden, dass beide Rezepturen dreischichtig beschichtet sind. Die unterschiedliche Quellkinetik ergibt sich aus unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten in den einzelnen Schichten (Primer, Klarlack). Bei R1702 ist die dominantere Quellwirkung von schwach vernetztem Klarlack vom Anfang ($t = 1$) bis zum Ende ($t = \infty$) zu erkennen. Bei R1703 führt die im Vergleich zum Klarlack schnellere Quellkinetik des Primers zu Beginn zu einer stärkeren Primer-Quellung ($t = 1$) und damit zu einer schnelleren Permeationsrate und höheren

Diffusionskoeffizienten im Vergleich zum niedrig vernetzten Klarlack, die im Gleichgewicht eine stärkere Quellung aufweist ($t = \infty$). Dies zeigt, dass das Zusammenspiel von Quellkinetik und Gleichgewichtsquellgrad der einzelnen Schichten das Gesamtverhalten von Mehrschichtlacksystemen unter dem Einfluss des Lösungsmittels beeinflusst. Aus der Sicht der Anwendung kann dies zu einer unterschiedlichen Neigung zur Blasenbildung führen.

6.3 Optimierungsvorschläge zur Vermeidung der Blasenbildung und Verbesserung der Barriereigenschaften

Nach der Angabe des Herstellers unterscheiden sich die beiden Lackrezepturen, R1702 und R1703, in der chemischen Zusammensetzung sowohl beim Primer, als auch beim Klarlack und diese wurde nicht bekannt gegeben, bzw. durften nicht untersucht werden. Dabei sollte die Beschichtung R1703 eine verbesserte Beständigkeit gegen Ethanol aufweisen. Was bekannt ist, ist die Isocyanat- zu IP-Zahl. Diese Zahl dient als Maß für die Vernetzungsdichte der resultierenden Beschichtung und ist für die Beschichtungen, R1702 und R1703, in der folgenden Abb. 30 dargestellt.

Aus der Abb. 30 wird ersichtlich, dass sich die Vernetzungsdichte des Klarlacks der Beschichtungsrezeptur R1702 deutlich vom Primer derselben Rezeptur unterscheidet. Dies bringt gewisse Vorteile und Nachteile für das resultierende drei-Schicht-System mit sich. Zu den Vorteilen wird sicherlich eine optimale Vernetzung des Klarlackes R1702 mit der Zahl von 1.5 gezählt, da in der Literatur eine IP-Zahl von 1.5 für die eins zu eins Vernetzung empfohlen wird [20,38]. Die optimale Vernetzung verspricht ein geringes Reaktionsvermögen aufgrund geringer Anwesenheit der nicht abreagierten Isocyanat-Gruppen sowie eine geringe Hydrophilie aufgrund der Abreaktion aller OH-Gruppen.

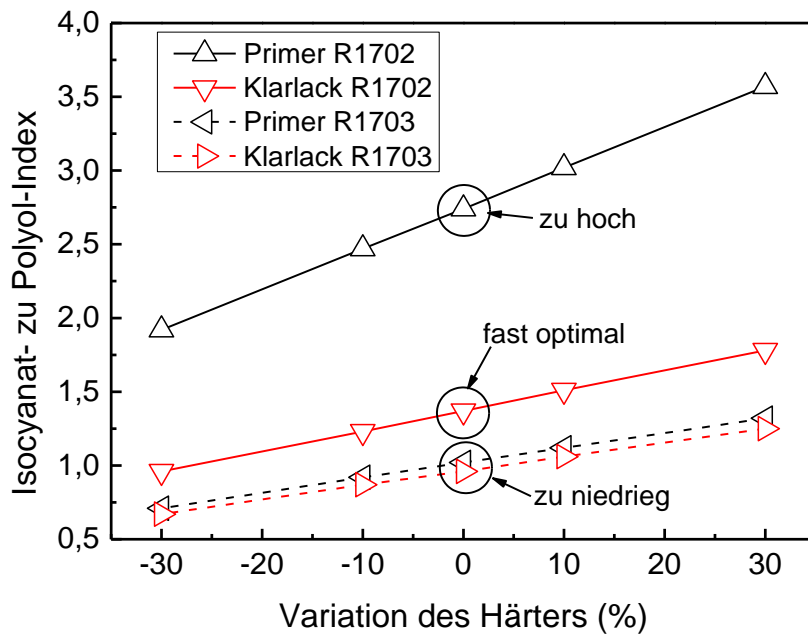


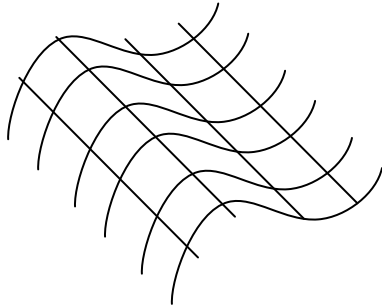
Abb. 30 Vergleich der Polyol- zu Isocyanat-Zahlen der Beschichtungsrezepturen R1702 und R1703

Diese zwei Charakteristiken sind entscheidend für eine optimale Widerstandsfähigkeit der Beschichtung gegen eine wiederholte Quellung. Zu den Nachteilen zählen in erster Linie die Übervernetzung des Primers mit der IP-Zahl von 2.7. Das bringt ein höheres Reaktionspotenzial aufgrund der hohen Anzahl an freien Isocyanaten mit sich. Diese können mit Wasser oder Ethanol reagieren und entsprechend der Polarität die Beschichtung verändern. Die Ergebnisse der FTIR - Untersuchungen zeigen die Anwesenheit der freien Isocyanat-Gruppen an der Oberfläche der Beschichtung R1702-0 sowie an einigen Proben der Beschichtung R1703. Auch nach der Lagerung der Proben für 14 Tage nach der Vernetzung an der Luft, zwecks Nachhärtung, durch Reaktion der freien Isocyanate mit der Luftfeuchtigkeit, konnte man die freien Isocyanat-Gruppen immer noch detektieren.

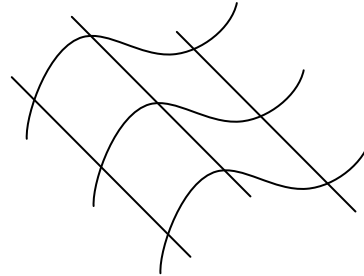
Des Weiteren führt eine wesentlich höhere Vernetzung des Primers im Vergleich zum Klarlack zu einer Wölbung der resultierenden 3 - Schicht-Beschichtung nach außen, sowie zur Verringerung von deren Flexibilität bei der Quellung. Einer der Vorteile wäre der geringere Unterschied in den Ausdehnungsraten zwischen Primer und Substrat im Vergleich zu Primer R1703. Damit verringert sich die Spannung an der Grenzfläche zwischen Primer und Substrat. Zur Veranschaulichung der Unterschiede in den Vernetzungsdichten von beiden Rezepturen, R1702 und R1703, wurden folgende Beschichtungsnetzwerkmodelle

basierend auf den Informationen zu den IP – Zahlen in Abb. 31 dargestellt. Generell ist zu erkennen, dass die Klarlacke eine niedrigere Vernetzung im Vergleich zu den Primern haben.

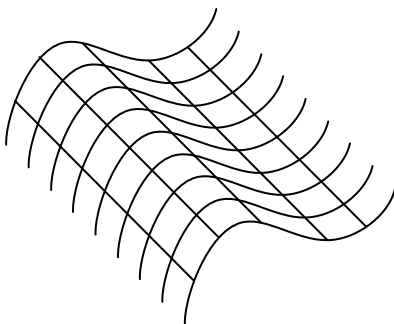
Klarlack R1702



Klarlack R1703



Primer R1702



Primer R1703

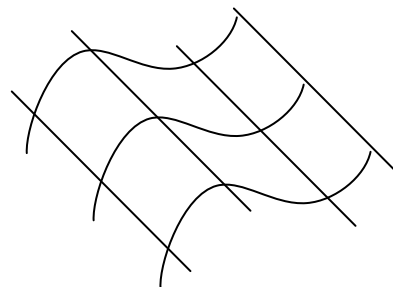


Abb. 31 Vergleich der Vernetzungen der Klarlacke und Primer der Beschichtungsrezepturen R1702 und R1703

Beim Vergleich der IP-Zahlen von Primer und Klarlack der Beschichtungsrezeptur R1703 kann man feststellen, dass die beiden (Primer und Klarlack) untervernetzt sind, da sie deutlich unter der Zahl von 1.5 liegen. Zu den Vorteilen dieser Beschichtungsrezeptur (R1703) zählt der geringe Unterschied in der Vernetzungsdichte zwischen Primer und Klarlack, was eine gute Flexibilität der drei-Schicht-Beschichtung beim Quellen gewährleistet. Außerdem besteht ein Verbesserungspotential dieser Beschichtung beim Erreichen der gewünschten IP-Zahl von 1.5 durch Erhöhung des Härter Anteils. Zu den Nachteilen des gesamten drei-Schicht-Systems der Rezeptur R1703 zählen die Untervernetzung bzw. geringere Sperrwirkung aufgrund einer erhöhten Hydrophilie wegen der Anwesenheit der freien OH-Gruppen in der Beschichtung.

Durch die chemische Beständigkeit der thermoplastischen Substrate IXEF und Xenoy kann man abschätzen, ob die Lackhaftung an dem jeweiligen Substrat ausreichend gut ist. Z.B.

IXEF hat eine „ausgezeichnete“ Beständigkeit gegenüber aliphatischen, sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln [90]. Das bedeutet, dass die Aufweichung der Oberfläche des Substrates durch Lösungsmittel des Lackes, welches aus aliphatischen / sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe besteht, sich eher als schwierig gestalten wird.

Außerdem besteht IXEF bis zu 60% aus Glasfasern, was die Aufweichung der Substrat - Oberfläche durch das Lösungsmittel des Lackes erheblich hindert. Dadurch kann der Lack nur an der Oberfläche des Substrates aushärten, was lediglich zu einer rein physikalischen Anbindung des Lacks am Substrat führt. Diese Art der Anbindung wird als Monolage auf Monolage Grenzschicht bezeichnet [4,76].

Im Gegensatz dazu hat Xenoy eine „mäßige“ bis „mittelmäßige“ Beständigkeit gegenüber aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen [93]. Dies ermöglicht eine gute Aufweichung der Oberfläche des Substrats durch die Einwirkung des Lösungsmittels des Lackes und eine Diffusion der Bestandteile des Lackes in das Substrat. Das führt zur Ausbildung einer Diffusionsgrenzschicht zwischen Lack und Substrat mit kovalenten Bindungen [4,76].

Aus der Literaturrecherche geht hervor, dass mehrere Haftungsmodelle im Bezug der Haftung des Lackes am Substrat vorstellbar sind. Das vorteilhaftere Modell in Bezug auf die Lackhaftung ist die Diffusionsgrenzschicht. Diffusionsgrenzschichten haben besondere Eigenschaften, die es ermöglichen sie als Zwischenschicht zwischen verschiedenen Materialien einzusetzen, um mechanische Spannungen aufgrund thermischer Ausdehnung zu reduzieren [4,76].

Das nachteilige Modell zur Haftung des Lackes am Substrat ist die Monolage auf Monolage Grenzschicht. Monolagen auf Monolage - Grenzschichten bilden sich aus, wenn keine oder nur geringe chemische Bindungen zwischen zwei Kontaktmaterialien auftreten, z.B. wenn nur eine geringe Löslichkeit oder Verunreinigungen zwischen den beiden Kontaktmedien auftreten [4,76]. Schematisch dargestellt können die beiden Schicht-Modelle folgendermaßen abgebildet werden:

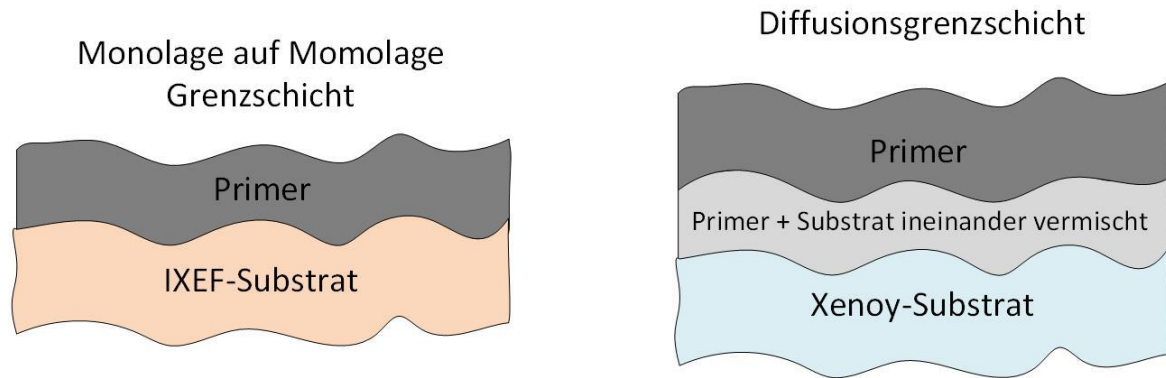


Abb. 32 Modelle der Haftung des Lackes auf dem Substrat. Links Monolage auf Monolage- und rechts Diffusionsgrenzschnitt

Die Ergebnisse des Kratzfestigkeitstests belegen die Modellvorstellungen zur Haftung des Lackes auf den Substraten und zeigen, dass die Lackhaftung auf dem IXEF-Substrat wesentlich schlechter als auf dem Xenoy-Substrat ist. Die Delamination der Beschichtung R1703-0 von dem IXEF-Substrat findet schon bei der angelegten Kraft von 14 N statt (Abb. 20). Im Gegenteil dazu findet auf dem Xenoy-Substrat keine Ablation der Beschichtung R1703-0 auch bei einer maximalen Kraftaufwendung von 40 N statt (siehe Abb. 21).

Die oben diskutierten Vorteile und Nachteile der beiden Beschichtungsrezepturen, sowie der beiden Substrate bestätigen die Ergebnisse der Quelltests im Ethanol- / Wassergemisch (statischer Quelltest). Die Rezepturen R1702-20, -0, +20 schneiden im Durchschnitt besser ab, da der Klarlack R1702 optimal vernetzt und nicht hydrophil ist. Die Rezepturen R1703-20, -0 und +20 weisen eine erhöhte Blasenbildung auf dem Substrat IXEF auf. Grund dafür ist die nicht optimale Vernetzung dieser Rezeptur und eine erhöhte Hydrophilie der Beschichtung, aufgrund der Anwesenheit der freien OH-Gruppen. Des Weiteren zeigt der statische Quellversuch mit vorbehandelten Proben, dass die Hydrophilie/Hydrophobie des Lackes durch die Sättigung der freien Isocyanate beeinflusst werden kann. Dieses Phänomen spielt auch bei der Blasenbildung eine bedeutende Rolle. Durch das Vorbehandlungsexperiment sieht man die Notwendigkeit der Erhöhung des Härter Anteils der Rezeptur R1703 zwecks Erreichens der gewünschten IP-Zahl von 1.5.

Beim Vergleich der Lackrezepturen R1702 und R1703 ist feststellbar, dass bei der kombinierten Wirkung von Wasser und Ethanol im gleichen Verhältnis die Lackrezeptur R1702 beständiger als R1703 ist. Nach den Angaben des Herstellers, bei Quellung ausschließlich im Ethanol, schneidet die Rezeptur R1702 schlechter ab. Bezüglich der Performance von Substraten, ist ersichtlich, dass die Blasenbildung dominierend auf dem

IXEF-Substrat sattfindet.

Die Abb. 33 stellt die Modellvorstellung zur Blasenbildung im Fall von Beschichtungsrezeptur R1703 auf dem IXEF-Substrat bei einer kombinierten Wirkung von Ethanol und Wasser dar.

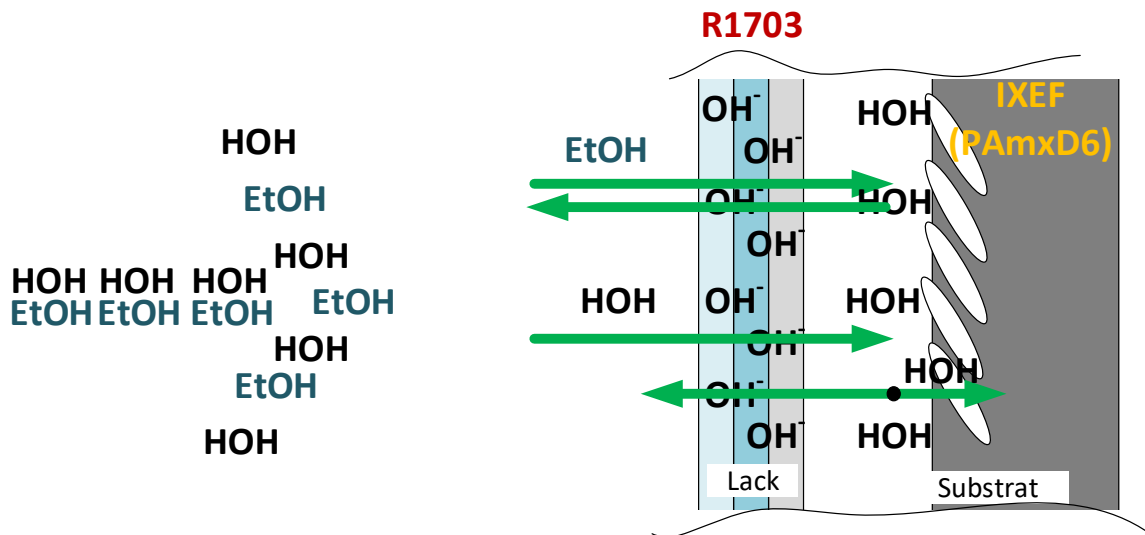


Abb. 33 Modellvorstellung zur Blasenursache bei der Quellung von Beschichtungsrezeptur R1703 auf dem IXEF-Substrat in einer Ethanol-/Wasser-Mischung

Dieses Modell zeigt, dass aufgrund der erhöhten Hydrophilie der Beschichtung, des Transportes des Wassers zur Grenzfläche zwischen der Beschichtung und dem Substrat begünstigt wird. Dadurch entsteht eine Stauung des Wassers an der Grenzfläche im Form von Clustern und deren weitere Diffusion in das Substrat sowie in die Kanäle zwischen dem Substrat und den Glasfasern. Durch entstehende Kapillarkräfte und Osmose baut sich lokaler Druck auf, was zur Delamination der Beschichtung bzw. Blasenbildung führt.

Die Voraussetzung für die Osmose ist ein Konzentrationsunterschied zwischen dem z.B. Wasser im Medium und dem Wasser in der Blasenflüssigkeit. Die Ergebnisse der GC /MS -Analyse bestätigen das Vorhandensein eines solchen Konzentrationsgradienten. Auch zusätzliche NMR-Imaging Messungen haben deutlich gezeigt, dass das Wasser in der Blase vorhanden ist, was auf das Vorhandensein eines Konzentrationsgradienten zwischen den Medium- und Blasenflüssigkeit hinweist.

Zusammenfassend steht fest, dass die Kombination von Beschichtungsrezeptur R1703 im untervernetzten Zustand mit dem Substrat IXEF einen „worst case“ im Fall von Quellung im Ethanol-Wassergemisch darstellt. Die hauptsächlichen Gründe dafür sind eine erhöhte Hydrophilie wegen der Untervernetzung der Beschichtung R1703, sowie schlechte Haftung

auf dem IXEF-Substrat und ein hoher Anteil an den Glasfasern, was in Kombination mit wasseraufnehmenden Polyarylamid zur einer Blasenbildung führt.

Andererseits weist die Beschichtungsrezeptur R1702 auch einige Nachteile auf. Das sind zu große Unterschiede in der Vernetzung zwischen dem Primer und dem Klarlack. Der übervernetzte Primer dehnt sich bei Quellung langsamer als der Klarlack aus, was eine Wölbung der drei-Schicht-Beschichtung nach außen hervorruft und die Entstehung der Spannungen sowohl an der Grenzfläche zwischen dem Primer und Klarlack. In Abb. 34 ist die Ablation des Klarlackes der Beschichtungsrezeptur R1702+20 vom Primer zu sehen ist (Interne Bezeichnung dieser Beschichtung ist V9).



Abb. 34 Ablation des Klarlackes der Beschichtungsrezeptur R1702+20 (V9) vom Primer bei einer Quellung im Ethanol

Im Fall von Xenoy-Substrat treten die oben beschriebenen Probleme die bei IXEF-Substrat festgestellt wurden nicht auf. Durch eine gute Anbindung der Schutzbeschichtung aufgrund der Bildung eines Diffusionsgrenzschichtes mit dem Substrat hat dieser Verbundwerkstoff ein gutes Widerstandsvermögen gegen Quellung im Ethanol und Wasser und neigt nicht zu Blasenbildung.

6.4 Vor und Nachteile von Beschichtungsrezepturen R1702 und R1703 und Substraten für die Anwendung im Bereich kleinen Elektrohaushaltsgeräten

In der folgenden Tabelle 12 sind die Vorteile und Nachteile der Beschichtungsrezepturen, R1702 und R1703, sowie der Substrate, IXEF und Xenoy, zusammengestellt.

Tabelle 12 Vorteile und Nachteile der Beschichtungsrezepturen, R1702 und R1703, sowie der Substrate, IXEF und Xenoy

	Vorteile	Nachteile
R1702	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Optimale Vernetzung des Klarlackes; ✓ Geringerer Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten zwischen Primer und Substrat im Vergleich zum Primer R1703; • Übervernetzung des Primers, höhere Sperrwirkung; • Geringe Hydrophilie. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Erhöhter Anteil an freien Isocyanaten; ✓ Wölbung des 3-Schicht-Beschichtung nach außen beim Quellen; ✓ Zu großer Unterschied der Vernetzungsdichten zwischen Primer und Klarlack.
R1703	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Geringer Unterschied in den Vernetzungsdichten zwischen Primer und Klarlack; ✓ Flexible 3-Schicht Beschichtung bei Quellung; ✓ Geringer Anteil bis kaum freie Isocyanate; ✓ Verbesserungspotenzial durch Erhöhung der Härter-Menge. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Untervernetzter Primer und Klarlack; ✓ Erhöhte Hydrophilie.
IXEF	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Hohe Steifigkeit und gute Formgebung. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ausgezeichnete chemische Beständigkeit und als Folge schlechte Lackhaftung; ✓ Ein hoher Anteil an den Glasfasern; ✓ Wasseraufnahme.
Xenoy	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Exzellente Lackhaftung; ✓ Gute mechanische Eigenschaften. 	

In Tabelle 13 sind vorteilhafte bzw. nachteilige Kombinationsmöglichkeiten der Beschichtungsrezepturen, R1702 und R1703, sowie der Substrate, IXEF und Xenoy zusammengefasst

Tabelle 13 Vorteilhafte bzw. nachteilige Kombinationsmöglichkeiten der Beschichtungsrezepturen, R1702 und R1703, sowie der Substrate, IXEF und Xenoy

	IXEF	Xenoy
R1702	+/-	+
R1703	-	+/-

7 Zusammenfassung

Verschiedene Beschichtungsvariationen der Rezepturen, R1702 und R1703, mit variiertem Härter-Gehalt wurden mithilfe ausgewählter Polymercharakterisierungsmethoden untersucht und für den Anwender relevanten Parametern zwecks Optimierung der polyurethanbasierten Beschichtungen gegenüber dem Einfluss von Umgebungsmedien wie Ethanol und Wasser ermittelt.

Ein Vergleich der Vernetzungsdichten, die aus Quellversuchen und DMA bestimmt wurden, zeigt im Fall von beiden Rezepturen R1702 und R1703 eine Erhöhung der Vernetzungsdichte mit zunehmender Härterer-Konzentration, was erwartungsgemäß zu einer Erhöhung der Barriereigenschaften der Beschichtungen führen sollte. Mit FTIR bestimmter Crosslinking-Index bestätigt diese Korrelation.

Diffusionskoeffizienten für verschiedene Beschichtungsverbunde mit variablem Härtergehalt wurde auf klassischem Weg mithilfe von Quellexperimenten sowie mit einer hier entwickelten Methode unter Einsatz von DEA in situ bestimmt. Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten D , die aus Quellungsexperimenten und aus DEA-Daten erhalten wurden, zeigt im Fall von R1702 eine Abnahme von D für beide Methoden mit zunehmender härterer Konzentration, aber konkurrierenden Trends im Fall von R1703. Für letztere nehmen nur die D -Werte aus Quellungsexperimenten mit zunehmendem Härtergehalt ab, während die D -Werte aus DEA zunehmen. Dieser unerwartete Befund für die Beschichtungsformulierung R1703 könnte das Ergebnis einer Verringerung der Anzahl freier OH-Gruppen mit zunehmendem Härtergehalt sein, die mit dem Lösungsmittel Ethanol wechselwirken. Basierend auf Quellungsexperimenten wurde ferner der Schluss gezogen, dass aufgrund von Unterschieden in der Vernetzungsdichte von Primer- und Klarlackschichten ein bimetallartigen Effekt auftreten kann. Unterschiede in der Wölbung während des Quellprozesses wurden beobachtet. Während das Rezept R1702 während des gesamten Quellprozesses eine gleichbleibende Wölbung zeigt, werden für R1703 im Verlauf des Quellprozesses alternierende Krümmungen gefunden. Dies deutet wahrscheinlich auf eine Konkurrenz der Quellkinetik und des Quellgleichgewichtsgrads hin, die das Biegeverhalten der Mehrschichtlacke während des Quellprozesses steuert. Mögliche Wechselbeziehungen eines solchen Bimetall-ähnlichen Verhaltens mit Blasenbildungseffekten in Mehrschichtlacken, die in praktischen Anwendungen bekannt sind, sind zu erwarten. Die Ergebnisse der Experimente belegen, dass die DEA zur Charakterisierung von Schutzbeschichtungen verwendet werden kann insbesondere im

Bereich kleiner Elektrogeräte unter der Anwendung der Reinigungssimulationstest und in dieser Arbeit abgeleiteten Fit-Gleichung (28). Man erhält vernünftige Werte der Diffusionskoeffizienten beider Beschichtungsrezepte, R1702 und R1703, mit variiertes Härtermenge, die prinzipiell gut mit den Werten übereinstimmen, die aus klassischen Quellungsexperimenten erhalten wurden.

In Bezug auf die Optimierung der Polyurethanbeschichtungen R1702 und R1703 konnten folgende Vorschläge formuliert werden: Die Rezeptur R1702 hat einen gut vernetzten Klarlack mit gewünschtem IP-Zahl von 1.5 und übervernetzten Primer. Die Unterschiede in der Vernetzung führen zu unterschiedlichen Ausdehnungen bei Quellung was zu Spannungen an der Grenzfläche zwischen Primer und Klarlack führt und zur Beschichtungsschädigung. Es wäre sinnvoll die IP-Zahl von Primer der Beschichtungsrezeptur R1702 zu verringern, hin zu einer Variation R1702-30 oder sogar -40. Das würde zur gleichmäßigen Ausdehnung von Klarlack und Primer bei Quellung führen. Außerdem wird dadurch die Anzahl der freien Isocyanat-Gruppen verringert was zu einer verbesserten Stabilität der Schutzbeschichtung führen sollte. Die Rezeptur R1703 hat in gleichen Umfang untervernetzten Klarlack und Primer. Dadurch hat der Mehrschichtlack eine erhöhte Anzahl an die freien OH-Gruppen. In diesem Fall sollte die IP-Zahl von Klarlack und Primer bis zu 1.5 in Richtung der Variation R1703 + 30 erhöht werden.

Es wurde festgestellt, dass IXEF aufgrund des hohen Anteils an Glasfasern (60%) zu einer höheren Wasseraufnahme neigt. Bei beschichteten Kunststoffteilen kann die hohe Wasseraufnahme durch die Bildung von Wasserclustern an den Grenzflächen zur Lockerung der Grenzschichtverbindungen zwischen Untergrund und Grundierung beitragen. Es kann angenommen werden, dass die Glasfasern durch Wasserabsorption zusammenwirken und eine Art von Kapillarkanälen zwischen Glasfasern und Polymermasse auftreten kann. Dies kann zum Auftreten von Kapillarkräften führen, die einen lokalen Druck auf die Beschichtungsschicht erzeugen und zu Blasenbildung führen. Darüber hinaus wurden Unterschiede im maximalen Quellungsgrad zwischen Substraten und Beschichtungen in denselben Medien, insbesondere für Xenoy ((Polycarbonat/Polyethylenterephthalat Blend), beobachtet. Das bedeutet, dass es während des Quellprozesses zu einem unterschiedlichen Expansionsverhältnis zwischen Polymersubstrat und Beschichtungsfilm kommt, was zu einer mechanischen Belastung der Grenzfläche Beschichtung-Polymer und zu Delamination-Prozessen und Blasenbildung bei beschichteten Polymerteilen führen kann.

Aus dieser Sicht und auf Grund der mäßigen Haftung der Schutzbeschichtung wegen der

Bildung ausschließlich eines Monolage- auf Monolage- Grenzsichtes, ist das IXEF-Substrat nachteilig für die Lackierung mit den untersuchten Polyurethanbeschichtungen und für die Anwendung im Bereich kleinen Elektrohaushaltsgeräten, die mit Reinigungsflüssigkeiten in Kontakt kommen. Das Xenoy-Substrat zeigt eine ausgezeichnete Haftung mit den Schutzbeschichtungen aufgrund der Bildung einer Diffusionsgrenzschicht und eignet sich auch deshalb gut für die Anwendung im Bereich kleiner Elektrohaushaltsgeräte, die regelmäßig in Kontakt mit Reinigungsflüssigkeiten kommen, da die Blasenbildung vermindert ist.

Literatur

- [1] W.P. Öchsner, B. Bergk, E. Fischer, Wasseraufnahme von Beschichtungen, *Farbe Lack*. 111 (2005) 42–51.
- [2] J. Bomba, J. Ježek, Š. Hýsek, A. Sikora, R. Stolariková, A. Palacká, M. Berková, T. Kolbabová, Polyurethane coatings on hardwood and softwood surfaces: Their resistance to household liquids as an educational case study, *BioResources*. 12 (2017) 5867–5877. doi:10.15376/biores.12.3.5867-5877.
- [3] C. Bischof, W. Possart, Adhäsion - Theoretische und experimentelle Grundlagen, Akademie-Verl., Berlin, 1982.
- [4] D. Nikolova, Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund, *Measurement*. (2004) 1–6. doi:10.1114/1.245.
- [5] J.Y. Bae, D.J. Chung, J.H. An, D.H. Shin, Effect of the structure of chain extenders on the dynamic mechanical behaviour of polyurethane, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 2523–2527. doi:10.1023/A:1004680127857.
- [6] S. Desai, I.M. Thakore, B.D. Sarawade, S. Devi, Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 711–725. doi:10.1016/S0014-3057(99)00114-7.
- [7] F. Levine, J. Escarsega, J. La Scala, Effect of isocyanate to hydroxyl index on the properties of clear polyurethane films, *Prog. Org. Coatings*. 74 (2012) 572–581. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.02.004.
- [8] Q. Wang, S. Chen, T. Wang, X. Zhang, Damping, thermal, and mechanical properties of polyurethane based on poly(tetramethylene glycol)/epoxy interpenetrating polymer networks: Effects of composition and isocyanate index, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 104 (2011) 375–382. doi:10.1007/s00339-010-6153-7.
- [9] W. Panwiriyarat, V. Tanrattanakul, J.F. Pilard, P. Pasetto, C. Khaokong, Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 453–462. doi:10.1002/app.39170.
- [10] O.R. Pardini, J.I. Amalvy, FTIR, ¹H-NMR spectra, and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 1207–1214. doi:10.1002/app.27188.
- [11] C.S. Paik Sung, N.S. Schneider, Structure-property relationships of polyurethanes

- based on toluene di-isocyanate, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 1689–1699.
doi:10.1007/BF00548732.
- [12] R. Dietrich, *Dietrich Roger, Instrumentelle Lackanalytik: das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*, Hannover : Vincentz, 2006.
- [13] A.K. Doolittle, *Studies in newtonian flow. II. the dependence of the viscosity of liquids on free-space*, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 1471–1475. doi:10.1063/1.1699894.
- [14] J. Elliott, *Diffusion in polymers*, Lect. 6. (2004) 14.
- [15] J. Crank, *THE MATHEMATICS OF DIFFUSION*, (1975).
- [16] J. Crank, G.S. Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, 1968. h
- [17] J.E. Companik, S.A. Bidstrup, *The viscosity and ion conductivity of polydimethylsiloxane systems: 1. Chain length and ion size effects*, *Polymer (Guildf)*. 35 (1994) 4823–4833. doi:10.1016/0032-3861(94)90739-0.
- [18] B. Müller, *Lackformulierung und Lackrezeptur: 4., überarbeitete Auflage*, Vincentz Network GmbH & C, 2017.
- [19] U. Poth, *Autolacke formulieren: Chemie, Physik und Praxis*, Vincentz Network, 2007.
- [20] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition*, Taylor & Francis, 2012.
- [21] P. Rajalingam, G. Radhakrishnan, *Synthesis and characterization of new urethane-acrylic polymers*, 181 (1991) 1–10.
- [22] W.R. Furlan, *Synthesis and characterization of urethane / acrylic hybrid dispersions*
AUTHOR : Furlan , Wayne Robert TITLE : Characterization of Urethane / Acrylic Hybrid DATE : May 29 , 1994, (1994).
- [23] V. V. Gite, P.P. Mahulikar, D.G. Hundiwale, *Preparation and properties of polyurethane coatings based on acrylic polyols and trimer of isophorone diisocyanate*, *Prog. Org. Coatings.* (2010). doi:10.1016/j.porgcoat.2010.03.008.
- [24] D. Kukanja, J. Golob, A. Zupančič-Valant, M. Krajnc, *The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions and comparison with physical blends*, *J. Appl. Polym. Sci.* (2000). doi:10.1002/1097-4628(20001003)78:1<67::aid-app100>3.3.co;2-w.
- [25] U. Šebenik, J. Golob, M. Krajnc, *Comparison of properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions prepared by batch and semibatch processes with monomer emulsion feed*, *Polym. Int.* (2003). doi:10.1002/pi.1127.
- [26] J. Kozakiewicz, *Developments in aqueous polyurethane and polyurethane-acrylic*

- dispersion technology Part II. Polyurethane-acrylic dispersions and modification of polyurethane and polyurethane-acrylic dispersions, *Polimery/Polymers*. (2016). doi:10.14314/polimery.2016.081.
- [27] C. Wang, F. Chu, C. Graillat, A. Guyot, C. Gauthier, J.P. Chapel, Hybrid polymer latexes: Acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: Properties of hybrid latexes versus blends, in: *Polymer (Guildf)*., 2005. doi:10.1016/j.polymer.2004.11.051.
- [28] R.A. Brown, R.G. Coogan, D.G. Fortier, M.S. Reeve, J.D. Rega, Comparing and contrasting the properties of urethane/acrylic hybrids with those of corresponding blends of urethane dispersions and acrylic emulsions, in: *Prog. Org. Coatings*, 2005. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.03.009.
- [29] G.T. Grant, R.M. Taft, S.T. Wheeler, Practical application of polyurethane and Velcro in maxillofacial prosthetics, *J. Prosthet. Dent.* (2001). doi:10.1067/mpr.2001.114089.
- [30] A.C. Aznar, O.R. Pardini, J.I. Amalvy, Glossy topcoat exterior paint formulations using water-based polyurethane/acrylic hybrid binders, *Prog. Org. Coatings*. (2006). doi:10.1016/j.porgcoat.2005.11.001.
- [31] Y. Zhu, J. Xiong, Y. Tang, Y. Zuo, EIS study on failure process of two polyurethane composite coatings, *Prog. Org. Coatings*. (2010). doi:10.1016/j.porgcoat.2010.04.017.
- [32] A. Lopez, E. Degrandi, E. Canetta, J.L. Keddie, C. Creton, J.M. Asua, Simultaneous free radical and addition miniemulsion polymerization: Effect of the diol on the microstructure of polyurethane-acrylic pressure-sensitive adhesives, *Polymer (Guildf)*. (2011). doi:10.1016/j.polymer.2011.04.053.
- [33] R.J. Pieper, A. Ekin, D.C. Webster, F. Cassé, J.A. Callow, M.E. Callow, Combinatorial approach to study the effect of acrylic polyol composition on the properties of crosslinked siloxane-polyurethane fouling-release coatings, *J. Coatings Technol. Res.* (2007). doi:10.1007/s11998-007-9032-1.
- [34] S. Zhou, L. Wu, J. Sun, W. Shen, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica, *Prog. Org. Coatings*. (2002). doi:10.1016/S0300-9440(02)00085-1.
- [35] A. Lopez, E. Degrandi-Contraires, E. Canetta, C. Creton, J.L. Keddie, J.M. Asua, Waterborne polyurethane-acrylic hybrid nanoparticles by miniemulsion polymerization: Applications in pressure-sensitive adhesives, *Langmuir*. (2011).

doi:10.1021/la104830u.

- [36] A. Atef El-Sayed, L.K. El Gabry, O.G. Allam, Application of prepared waterborne polyurethane extended with chitosan to impart antibacterial properties to acrylic fabrics, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* (2010). doi:10.1007/s10856-009-3900-4.
- [37] P.J. Peruzzo, P.S. Anbinder, O.R. Pardini, J. Vega, C.A. Costa, F. Galembeck, J.I. Amalvy, Waterborne polyurethane/acrylate: Comparison of hybrid and blend systems, *Prog. Org. Coatings.* (2011). doi:10.1016/j.porgcoat.2011.05.016.
- [38] H. Stepanski, M. Leimenstoll, *Polyurethan-Klebstoffe: Unterschiede und Gemeinsamkeiten*, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.
- [39] Y. Li, Z. Ren, M. Zhao, H. Yang, B. Chu, Multiphase Structure of Segmented Polyurethanes : Effects of Hard-Segment Flexibility, *Macromolecules.* (1993) 612–622. doi:10.1021/ma00056a010.
- [40] E. Yilg, I. Yilg, I. Yilgör, E. Yilgör, G.L. Wilkes, Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review, *Polymer (Guildf).* 58 (2015) A1–A36. doi:10.1016/j.polymer.2014.12.014.
- [41] C. Prisacariu, E. Scortanu, I. Stoica, B. Agapie, V. Barboiu, Morphological features and thermal and mechanical response in segmented polyurethane elastomers based on mixtures of isocyanates, *Polym. J.* 43 (2011) 613–620. doi:10.1038/pj.2011.23.
- [42] S. Ioan, G. Grigorescu, A. Stanciu, Effect of segmented poly(ester-siloxane)urethanes compositional parameters on differential scanning calorimetry and dynamic-mechanical measurements, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 2295–2303. doi:10.1016/S0014-3057(02)00108-8.
- [43] S. Adnan, M.T.I. Tuan Noor, N.H. Ain, K.P.P. Devi, N.S. Mohd, Y. Shoot Kian, Z.B. Idris, I. Campara, C.M. Schiffman, K. Pietrzyk, V. Sendijarevic, I. Sendijarevic, Impact of the hard-segment concentration on highly resilient polyurethane foams based on palm olein polyol, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017). doi:10.1002/app.45440.
- [44] B.N. Rao, P.J.P. Yadav, K. Malkappa, T. Jana, P.U. Sastry, Triazine functionalized hydroxyl terminated polybutadiene polyurethane: Influence of triazine structure, *Polymer (Guildf).* 77 (2015) 323–333. doi:10.1016/j.polymer.2015.09.046.
- [45] S. Ioan, G. Grigorescu, A. Stanciu, Dynamic-mechanical and differential scanning calorimetry measurements on crosslinked poly(ester-siloxane)-urethanes, *Polymer (Guildf).* 42 (2001) 3633–3639. doi:10.1016/S0032-3861(00)00747-3.

- [46] D.K. Chattopadhyay, D.C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 1068–1133.
doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.
- [47] S.M. Guillame, H. Khalil, M. Misra, Green and sustainable polyurethanes for advanced applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017). doi:10.1002/app.45646.
- [48] J. Zhang, W. Tu, Z. Dai, Synthesis and characterization of transparent and high impact resistance polyurethane coatings based on polyester polyols and isocyanate trimers, *Prog. Org. Coatings.* 75 (2012) 579–583.
doi:10.1016/j.porgcoat.2012.05.005.
- [49] Y. Chen, R. Wang, J. Zhou, H. Fan, B. Shi, Membrane formation temperature-dependent gas transport through thermo-sensitive polyurethane containing in situ-generated TiO₂nanoparticles, *Polymer (Guildf).* 52 (2011) 1856–1867.
doi:10.1016/j.polymer.2011.02.021.
- [50] G.T. Howard, Biodegradation of polyurethane: A review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 49 (2002) 245–252. doi:10.1016/S0964-8305(02)00051-3.
- [51] M.E.I.K. Ohan, M.I.K. Associates, U. States, , MIK Associates, Wilmington, Delaware 19 810, United States S, (1938). doi:10.1002/14356007.a21.
- [52] L. Wu, B. You, D. Li, Synthesis and characterization of urethane/acrylate composite latex, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 1620–1628.
doi:10.1002/app.10526.
- [53] M. Abdelrehim, H. Komber, J. Langenwaller, B. Voit, B. Bruchmann, Synthesis and characterization of hyperbranched poly(urea-urethane)s based on AA* and B2B* Monomers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42 (2004) 3062–3081.
doi:10.1002/pola.20154.
- [54] M. Melchiors, M. Sonntag, C. Kobusch, E. Jürgens, Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings, *Prog. Org. Coatings.* 40 (2000) 99–109. doi:10.1016/S0300-9440(00)00123-5.
- [55] D.B. Otts, M.W. Urban, Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water, *Polymer (Guildf).* 46 (2005) 2699–2709. doi:10.1016/j.polymer.2005.01.053.
- [56] Y. Wang, Y. Li, R. Zhang, L. Huang, W. He, Synthesis and characterization of nanosilica/polyacrylate composite latex, *Polym. Compos.* 27 (2006) 282–288.
doi:10.1002/pc.20200.
- [57] S. Wittchen, V. Cepus, Analytical and Physico-Chemical Characterization of

- Interactions Between Polyurethane Coatings and Ambient Fluids Leads to Implications for an Improved Coating System, *Macromol. Symp.* 1800152 (2019) 1–7. doi:10.1002/masy.201800152.
- [58] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, T. Liu, Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 2658–2667. doi:10.1002/app.
- [59] K.A. Norton, A.S. Popel, N.B. Pandey, Heterogeneity of chemokine cell-surface receptor expression in triple-negative breast cancer, *Am. J. Cancer Res.* 5 (2015) 1295–1307. doi:10.1002/app.
- [60] A. Alonso-varona, T. Palomares, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Studies on the morphology, properties and biocompatibility of aliphatic diisocyanate-polycarbonate polyurethanes, *122* (2015) 153–160. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.023.
- [61] Y. Chen, Y. Liu, H. Fan, H. Li, B. Shi, H. Zhou, B. Peng, The polyurethane membranes with temperature sensitivity for water vapor permeation, *J. Memb. Sci.* 287 (2007) 192–197. doi:10.1016/j.memsci.2006.10.028.
- [62] K. Kojio, S. Nakashima, M. Furukawa, Microphase-separated structure and mechanical properties of norbornane diisocyanate-based polyurethanes, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 997–1004. doi:10.1016/j.polymer.2006.12.057.
- [63] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 352–418. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003.
- [64] P. Król, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 915–1015. doi:10.1016/j.pmatsci.2006.11.001.
- [65] M.L. Hallensleben, H. Chemie, *Plastics, Properties and Testing*, Ullmann's Encycl. Ind. Chem. 29 (2012) 6.5-621. doi:10.1002/14356007.a21.
- [66] S. Mondal, J.L. Hu, Z. Yong, Free volume and water vapor permeability of dense segmented polyurethane membrane, *J. Memb. Sci.* 280 (2006) 427–432. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.047.
- [67] L.M. Gradinaru, M. Mandru, C. Ciobanu, D. Filip, D. Macocinschi, S. Vlad, Influence of diisocyanate structure on the properties of some polyetherurethanes based on renewable resources, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 13 (2011) 286–292.

doi:10.1038/ajh.2012.62.

- [68] Y.M. Song, W.C. Chen, T.L. Yu, K. Linliu, Y.H. Tseng, Effect of isocyanates on the crystallinity and thermal stability of polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.* 62 (1996) 827–834. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19961031)62:5<827::aid-app15>3.3.co;2-m.
- [69] M. Zajac, H. Kahl, B. Schade, T. Rödel, M. Dionisio, M. Beiner, Relaxation behavior of polyurethane networks with different composition and crosslinking density, *Polymer (Guildf)*. 111 (2017) 83–90. doi:10.1016/j.polymer.2017.01.032.
- [70] T.S. Velayutham, A.B. Ahmad, W.H. Abd Majid, G.S. Neon, Electrical properties of polyurethane graphite composites, *J. Fiz. Malaysia*. 29 (2008) 25–28.
- [71] X.F. Yang, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, S.G. Croll, S. Rohlik, Blistering and degradation of polyurethane coatings under different accelerated weathering tests, *Polym. Degrad. Stab.* 77 (2002) 103–109. doi:10.1016/S0141-3910(02)00085-X.
- [72] T.J. Dearlove, G.A. Campbell, R.P. Atkins, Optimizing the properties of isocyanate-terminated polyurethane prepolymers by statistically designed experiments, *J. Appl. Polym. Sci.* 22 (1978) 927–941. doi:10.1002/app.1978.070220406.
- [73] G.T.T. Fieldson, T.A.A. Barbari, The use of F T i . r . - a . t . r . spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers lexp L , *Polymer (Guildf)*. 34 (1993) 1146–1153. doi:10.1016/0032-3861(93)90765-3.
- [74] S.S. Voyutskii, V.L. Vakula, The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion, *J. Appl. Polym. Sci.* 7 (1963) 475–491. doi:10.1002/app.1963.070070207.
- [75] C. Bischof, ND-Plasmatechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymer-Verbunden, *Materwiss. Werksttech.* 24 (1993) 33–41. doi:10.1002/mawe.19930240208.
- [76] Mattox D. M., OF FORMATION DEPOSITED AND THIN THE ADHESION Approved for Public Release, (1965).
- [77] K. -G Häusler, K. Hummel, K. -F Arndt, H. Bartz, Zur charakterisierung von polymerfilmen und lichtleitfaserummantelungen aus additionsvernetztem siliconkautschuk, *Die Angew. Makromol. Chemie.* 187 (1991) 187–205. doi:10.1002/apmc.1991.051870116.
- [78] T.H. Leuna-merseburg, F. Chemie, C. Von Polymeren, V. Der Nachvernetzung, V. Poly, Charakterisierung von vernetzten Polymeren, 9", 246 (1997) 137–168.

- [79] P. Membranes, Measurement of Diffusivity of Organic Liquids through Polymer Membranes, (n.d.) 82–85. doi:10.1021/ed067p82.
- [80] L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science: Fourth Edition, 2005. doi:10.1002/0471757128.
- [81] A. Jacobasch, H.J.; Grundke, K.; Schneider, S. ; Janke, Zum Mechanismus der Lackhaftung auf Kunststoffoberflächen, Farbe Und Lack. 99 (1993) 602–607.
- [82] C.M. Hansen, Diffusion in polymers, Polym. Eng. Sci. 20 (1980) 252–258. doi:10.1002/pen.760200405.
- [83] G.T. Fieldson, T.A. Barbari, The use of FTi.r.-a.t.r. spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers, Polymer (Guildf). 34 (1993) 1146–1153. doi:10.1016/0032-3861(93)90765-3.
- [84] E.H. F.H. Müller, Polymere Permeation, Quellung, Diffusion und Relaxation in Polymeren, (1962).
- [85] C. Schepers, Molekulardynamische Simulationen von Sorptions- und Diffusionsvorgängen in Pervaporationsmembranen, (n.d.).
- [86] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, Birkhäuser Basel, 2010.
- [87] H.L. Lee, The handbook of dielectric analysis and cure monitoring, Boston, MA, Lambert Technol. LLC. (2014) 156. doi:10.1016/j.plantsci.2008.11.006.
- [88] F. Kremer, A. Schönhals, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [89] J.E. Mark, S. Contents, P. Class, Polymer Data, October. (1999).
- [90] I. Para, more perfection, (n.d.).
- [91] S.S. Pesetski, O. V. Filimonov, V.N. Koval, V. V. Golubovich, Structural features and relaxation properties of PET/PC blends containing impact strength modifier and chain extender, Express Polym. Lett. 3 (2009) 606–614. doi:10.3144/expresspolymlett.2009.76.
- [92] L.C. Mendes, I.A. Mallet, S.P. Cestari, F.G. De Albuquerque Dias, P.S. Da Costa Pereira, Solid state polymerization of PET/PC extruded blend: Effect of reaction temperature on thermal, morphological and viscosity properties, Polimeros. 24 (2014) 422–427. doi:10.1590/0104-1428.1518.
- [93] T. Value, Xenoy * Resin X2500UV Europe-Africa-Middle East : COMMERCIAL

MECHANICAL UNIT Xenoy * Resin X2500UV Europe-Africa-Middle East :
COMMERCIAL TYPICAL PROPERTIES ¹, (2006).

- [94] M. Bock, U. Zorll, Polyurethane für Lacke und Beschichtungen, Vincentz, 1999.
- [95] Elmer Parkin, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) A Beginner 's Guide, (2011).
- [96] A. Mujtaba, M. Keller, S. Ilisch, H.J. Radusch, T. Thurn-Albrecht, K. Saalwächter, M. Beiner, Mechanical properties and cross-link density of styrene-butadiene model composites containing fillers with bimodal particle size distribution, *Macromolecules*. 45 (2012) 6504–6515. doi:10.1021/ma300925p.
- [97] H. Lin, T. Kai, B.D. Freeman, S. Kalakkunnath, D.S. Kalika, The effect of cross-linking on gas permeability in cross-linked poly(ethylene glycol diacrylate), *Macromolecules*. 38 (2005) 8381–8393. doi:10.1021/ma0510136.
- [98] J. Markoš, MASS TRANSFER IN CHEMICAL Edited by Jozef Markoš, 2011.
- [99] H.-J. Hübschmann Handbuch der GC/MS, 1996.
- [100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, 2005.
- [101] B. Van Zeghbroeck, Principles of Semiconductor Devices, (2002).
- [102] V. V. Krongauz, Diffusion in polymers dependence on crosslink density: Eyring approach to mechanism, *J. Therm. Anal. Calorim.* 102 (2010) 435–445. doi:10.1007/s10973-010-0922-6.

Abkürzungsverzeichnis

ATR	attenuated total reflection
BDS	Dielektrische Spektroskopie
BPA	Bisphenol – A
D	Diffusionskoeffizient
DC	frequenzunabhängig
DEA	Dielektrische Analyse
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
e.V	Elektron Volt
FTIR	Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
IP-Zahl	Isocyanat- zu Polyol - Zahl
IV	Ionenviskosität
IXEF	Nylon-mxD6 mit 60% Glasfasern
IX-link	Crosslink - Index
MDI	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
MEK	Methylethylketon
MS	Massenspektroskopie
NCO / OH	Isocyanat- zu Polyol
Nylon mxD6	Polymetoxilylenadipamid
PC/PET	Polycarbonat/Polyethylenterephthalat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
Q	Quellungsgrad
RH	Luftfeuchtigkeit
RT	Raumtemperatur
TDI	Toluoldiisocyanat
Tg	Glasübergangstemperatur
Xenoy	Polycarbonat/Polyethylenterephthalat Blend

Formelzeichen und Symbole

Mt/M_{∞}	Änderung der Masse des Lösungsmittels im Beschichtungsfilm
ρg	Dichte der Beschichtung
ρ_{solv}	Dichte des Lösungsmittels
μ_{ion}	Ionenmobilität
A_0	Präexponentialfaktor
C_{∞}	Konzentration C_{∞} nach unendlich langer Zeit
M_{∞}	Gleichgewichtsmasse
Mt	die Menge des Lösungsmittels ist, die durch die Beschichtung in einer Zeit t aufgenommen wird
V_f	freies Volumen
V_g	Volumen der trockenen Beschichtung
V_o	besetztes Volumen
V_{sg}	Volumen des gequollenen Gels
ch	Konzentration des Permeates in den amorphen Bereichen eines teilkristallines Polymers
e_{ion}	Ionenladung
f_g	fraktionelles freies Volumen
m_g	Masse der Beschichtung
m_{solv}	Masse des Lösungsmittels
n_{ion}	Ionenkonzentration
η_{ion}	Ionenviskosität
σ_{ion}	Ionenleitfähigkeit
ϑ_e	Vernetzungsdichte
ρ_{AC}	frequenzabhängige spezifische Widerstand, Gleichstromwiderstand
ρ_{DC}	frequenzunabhängige spezifische Widerstand
ΔH_s	Enthalpie Änderung
B'	für Ionenmobilität und -transport relevante fraktionelles freies Volumen
C	Konzentration
C_t	Konzentration eines Lösungsmittels in den Polymerfilm zum Zeitpunkt t
D	Diffusionskoeffizienten

E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
J	Stofffluss
k	Boltzmann – Konstante, Löslichkeitsparameter (Henry-Konstante)
N	Anzahl der Ionen
p	partiellen Druck
P	Permeabilität
r	Umkehrwiderstand
R	Gaskonstante
S	Entropie
T	Temperatur
$\tan \delta$	Glasübergangstemperatur
V	Gesamtvolumen
σ	Leitfähigkeit
σ'	komplexen Ionenleitfähigkeit
σ_{AC}	frequenzabhängige Leitfähigkeit
σ_{DC}	frequenzunabhängige Leitfähigkeit
P	Teil des Solgehalts
Q	Quellungsgrad
l	Gesamtschichtdicke
m	Masse
ε	Permittivität

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sergei Wittchen
Geburtsdatum: 26.09.1985
Geburtsort: St. Petersburg
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

-
- 10/2015 – 04/2020 **Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Kooperation mit Hochschule Merseburg und Fraunhofer IMWS**
Thema: „Untersuchung der langfristigen Haftungs- und Wechselwirkungsmechanismen Polyurethan-basierter Beschichtungen auf thermoplastischen Substraten unter Einfluss alkoholischer und wässriger Umgebungsmedien.“
- 10/2012 – 11/2014 **Master Chemie- und Umweltingenieurwesen (M. Eng.)**
Abschlussnote: gut (1,9)
Hochschule Merseburg
- Vertiefungsrichtung: Kunststofftechnik
 - Thema der Abschlussarbeit:
 - Herstellung und Bewertung von Wood-Plastic-Composites aus biobasiertem Polyamid 11 und Buchenholzfaser
 - Note der Masterarbeit: sehr gut (1,3)
- 05/2011 – 07/2012 **Deutschkurs am Herder - Institut der Universität Leipzig**
Abschluss: DSH-3 (sehr gut)
- 09/2002 – 02/2008 **Diplom Umwelttechnik**
Abschlussnote: gut
Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)
- Fachrichtung: Technologische Prozess- und Produktionssicherheit
 - Note der Diplomarbeit: sehr gut
- 09/1991 – 06/2002 Grund- und Gesamtschule in St. Petersburg

Halle (Saale), 02.12.2020

Sergei Wittchen

Publikationen

Referierte Fachbeiträge

- S. Wittchen, V. Cepus: „Analytical and Physico-Chemical Characterization of Interactions Between Polyurethane Coatings and Ambient Fluids Leads to Implications for an Improved Coating System“, Macromol. Symp. 2019
- Shahzad, S. Wittchen, V. Cepus: „ In Situ Migration Analysis and Diffusion Coefficient Determination of Bio-Based Plasticizer From NBR Using FTIR-ATR and Estimation of Migrated Plasticizer Contents by TGA Analysis“, Macromol. Symp. 2019
- S. Wittchen, H. Kahl, D. Waltschew, I. Shahzad, M. Beiner, V. Cepus: „Diffusion coefficients of polyurethane coatings by swelling experiments using dielectric spectroscopy“, Journal of Applied Polymer science 2020

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Untersuchung der langfristigen Haftungs- und Wechselwirkungsmechanismen Polyurethan-basierter Beschichtungen auf thermoplastischen Substraten unter Einfluss alkoholischer und wässriger Umgebungsmedien.“ selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literaturquellen und Hilfen angefertigt habe. Den verwendeten Literaturquellenwörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Halle (Saale), 02.12.2020

Sergei Wittchen