



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

**Rheologische Interaktionen von
Polyurethandispersionen
in wasserbasierten Lacksystemen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Madeleine Beck

aus Essen

Bergische Universität Wuppertal
Fakultät 4 – Mathematik und Naturwissenschaften
Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie

Wuppertal, März 2018

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20180530-114350-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20180530-114350-5>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von April 2015 bis März 2018
unter der Anleitung von
Prof. Dr. Hans-Willi Kling.

Die Arbeit fand in Kooperation
mit der analytischen Abteilung der Firma
Axalta Coating Systems
statt.

Danksagung

Ohne die Hilfe vieler Menschen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich möchte all diesen Menschen herzlichst danken, egal wie groß oder klein ihr Anteil daran war.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Hans-Willi Kling für die freundliche Betreuung und die zahlreichen aufschlussreichen und richtungsgebenden Diskussionen.

Zudem danke ich Herrn Professor Dr. Thorsten Benter für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke *Axalta Coating Systems* in Wuppertal für die finanzielle Unterstützung und die uneingeschränkte Möglichkeit, meine praktischen Arbeiten und Forschungen in den dortigen Laboratorien durchzuführen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Nicole Gross, Frau Dr. Katharina Dreger und Herrn Dirk Kegelbein für die herzliche Aufnahme in die Abteilung der analytischen Chemie von *Axalta Coating Systems* sowie die Unterstützung in Form von Diskussionen und Ratschlägen.

Ein herzliches Dankeschön gilt außerdem Frau Dr. Carmen Flosbach für die Unterstützung im Bereich der Kunstharzsynthese und die ständige Bereitschaft zur fachlichen Diskussion.

Ein großer Dank gilt allen Mitarbeitern der Analytik für die offene und vertrauensvolle Zusammenarbeit sowie die Möglichkeit, direkte und ausführliche Einblicke in die analytische Abteilung zu gewinnen. Dabei danke ich besonders Frau Sophie Pompetzki, Frau Yvonne Voskuhl und Herrn Jörg Wabbels.

Zudem danke ich den Mitarbeitern der Kunstharzsynthese und der Wasserbasislackentwicklung von *Axalta Coating Systems*, da sie mir bei Problemen jeglicher Art stets zur Seite standen.

Herrn Dr. Roland Somborn und Frau Sabine Schiemer danke ich für die organisatorische Unterstützung.

Herrn Professor Dr. Jürgen Scherckenbeck (Bioorganische Chemie, Bergische Universität Wuppertal) danke ich für die nette Unterstützung und die Anfertigung von molekularen Modellierungen von Modellharzen. Diese trugen maßgeblich zu den Erkenntnissen dieser Arbeit bei.

Schlussendlich möchte ich meiner Familie danken, deren Unterstützung in vielen Bereichen für mich von unschätzbarem Wert ist.

Abstract

Polyurethane dispersions are important components in waterborne coatings. They are mostly used as main compound, which greatly influences the coating properties. This applies particular in the rheology of waterborne basecoats.

There are high requirements for the rheological behavior of waterborne basecoats. The flow after application and also the sagging at required layer thickness is controlled by the rheological behavior. Additionally the storage stability is influenced. For these reasons the coating is rheologically adjusted to the needs of the customer and has to stay consistent from the production to the application at the customer's production process.

Within this work the significance of the polyurethane and its conformation is characterized and the influences of basecoat rheology are shown. The different structural arrangements form varying superstructures manifestations in the coating. Superstructures are stabilized by interactions like H-bondings. In rheological measurements a strong network results in a high viscosity and a high flow stress.

A model formulation is used for the examination of the coating. Using a model formulation, which is limited to its essential ingredients, enables a good assessment of rheological properties with only minor influence of other coating components.

During production the polymer is in a hydrophobic structure. With aging it rearranges into a hydrophilic structure. A different behavior between old and new batches of the polyurethane dispersion can be observed. The different batches are examined by spectroscopic investigations in the near-infrared range and by analysis of molecular weight by size exclusion chromatography (SEC). For better understanding regarding the structures Monte Carlo simulations are carried out. These simulations calculate the different conformations of the polyurethane and allow to visualize the structure.

The hydrophobic structure of the polymer is stabilized by intramolecular hydrogen bonds. In addition, the polyurethane is coordinated in such a way that the polar centers are inside and there are only a few weak points for external influences. In the course of time the polymer, by the influence of water, changes its structure in such a way that the polar centers are directed outwards and surrounded by many intermolecular hydrogen bonds. As a result, the appearance of superstructures in the waterborne basecoat is different, which has an effect on the rheology. Freshly prepared polyurethane dispersions build up a weak network in the coating and the viscosity is correspondingly lower.

Furthermore, the temperature has an influence on the polyurethane dispersion and its structural arrangement as well as on the water-based coating, the aging of which is accelerated by temperature stress.

In addition, the solvent 2-Butoxyethanol, which is used alongside water as a cosolvent in the coating, has a great influence on the extent of the superstructures and the strength of the network in the coating. 2-Butoxyethanol can lead to a constant base viscosity, as is otherwise achieved only by equilibrated and temperature-loaded polyurethane dispersions.

Inhaltsverzeichnis

1	<u>Einleitung</u>	1
2	<u>Ziel der Arbeit</u>	4
3	<u>Theoretische Grundlagen</u>	5
3.1	<u>Wasserbasislacke</u>	5
3.1.1	<u>Entwicklung von Wasserbasislacken</u>	5
3.1.2	<u>Anforderungen an Wasserbasislacke</u>	6
3.2	<u>Zusammensetzung von Wasserbasislacken</u>	7
3.2.1	<u>Lösemittel</u>	7
3.2.2	<u>Bindemittel</u>	8
3.2.2.1	<u>Polyurethandispersionen</u>	9
3.2.2.2	<u>Polyacrylatdispersionen</u>	11
3.2.2.3	<u>Wasserverdünnbare Melaminharze</u>	13
3.2.3	<u>Additive</u>	13
3.2.3.1	<u>Entschäumer</u>	14
3.2.3.2	<u>Rheologieadditive</u>	15
3.3	<u>Rheologie</u>	18
3.3.1	<u>Rheologische Grundbegriffe</u>	18
3.3.2	<u>Messgeräte und Messsysteme</u>	21
3.3.3	<u>Rheologie von Wasserbasislacken</u>	29
3.4	<u>Gelpermeationschromatographie</u>	32
3.5	<u>Nahinfrarot-Spektroskopie</u>	33
4	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	35
4.1	<u>Herstellung der Modellrezeptur</u>	35
4.2	<u>Alterung der Polyurethandispersion</u>	37
4.2.1	<u>Einfluss der Alterung auf die Rheologie der Lacke</u>	37
4.2.2	<u>GPC-Analyse der Polyurethandispersion</u>	43
4.2.3	<u>Untersuchung zur Hydrolyse</u>	45
4.2.4	<u>NIR-Analyse der Polyurethandispersion</u>	46
4.2.5	<u>Konformationsänderung der Polyurethandispersion</u>	51
4.3	<u>Alterung der Polyacrylatdispersion und des Melaminharzes</u>	52

4.4	<u>Molekulare Modellierung der Polyurethandispersion</u>	<u>53</u>
4.5	<u>Alterung der Wasserbasislacke</u>	<u>59</u>
4.6	<u>Einfluss von Temperatur auf die Polyurethandispersion</u>	<u>61</u>
4.7	<u>Lösemitteleinfluss auf die Rheologie der Wasserbasislacke</u>	<u>67</u>
4.7.1	<u>Einfluss von 2-Buthoxyethanol als Colösemittel</u>	<u>67</u>
4.7.2	<u>Einfluss von weiteren Lösemitteln</u>	<u>73</u>
5	<u>Zusammenfassung</u>	<u>80</u>
6	<u>Ausblick</u>	<u>82</u>
	<u>Literaturverzeichnis</u>	<u>85</u>
	<u>Abbildungsverzeichnis</u>	<u>89</u>
	<u>Tabellenverzeichnis</u>	<u>93</u>
	<u>Abkürzungsverzeichnis</u>	<u>95</u>
	<u>Anhang</u>	<u>97</u>
A.1	<u>Verwendete Messmethoden</u>	<u>97</u>
A.1.1	<u>Rheologische Messmethoden</u>	<u>97</u>
A.1.2	<u>GPC-Messmethode</u>	<u>98</u>
A.1.3	<u>NIR-Messmethode</u>	<u>99</u>
A.2	<u>Verwendete Geräte</u>	<u>99</u>
A.3	<u>Verwendete Chemikalien</u>	<u>100</u>
	<u>Erklärung</u>	<u>103</u>

1 Einleitung

Von jeher ist die Oberflächenbehandlung von großer Bedeutung. Überzüge bieten Schutz vor mechanischer Beanspruchung und dienen als Barriere für Witterung und Chemikalien.

Lackierungen sind eine gängige Methode zur Oberflächenbehandlung. Es werden Nass- oder Pulverlacke eingesetzt, die im Wesentlichen zwei Aufgaben erfüllen sollen: den Schutz des lackierenden Untergrundes und die Dekoration des Werkstückes. Zudem werden bei der Verwendung von Lackierungen Lacke mit Sonderfunktionen entwickelt, die wichtige Aufgaben erfüllen können. Diese Funktionslacke fungieren zum Beispiel als Flammenschutz oder zur Elektroisolierung [1, 2].

In der Automobilbranche ist der Einsatz von Lacken besonders wichtig. Die Karosserie besteht hauptsächlich aus Stahlblech. Dies ist ein kostengünstiges Material, das für die Stabilität von Fahrzeugen entscheidend ist, jedoch neigt es zur Korrosion und muss demnach nachhaltig geschützt werden [3].

Zusätzlich zu dieser Schutzfunktion erfüllt die Lackierung von Automobilen den Dekorationszweck. Dazu werden bestimmte Farb- und Effektlackierungen verwendet, da Käufer sich vor allem von schönen und außergewöhnlichen Farbtönen beeinflussen lassen. Wenn die Fahrzeuge ansprechend aussehen, können sie zudem schnell und gewinnbringend verkauft werden.

Weil für die Automobile jedoch nicht ausschließlich Karosserieblech verwendet wird, sondern auch andere Materialien wie zum Beispiel Kunststoffe, ist es außerdem wichtig, dass diese sich nach der Lackierung nicht mehr voneinander unterscheiden lassen. Auch dieser Aspekt muss bei der Lackierung von Automobilen beachtet werden und stellt eine besondere Herausforderung dar.

Im Jahr 2016 wurden in Deutschland 118.000 Tonnen Lack für Autoserien- und 24.000 Tonnen Lack für Autoreparaturbeschichtungen gefertigt [4]. Dies sind circa 15 % der Gesamtproduktion der Farben und Lacke, was einem Umsatz von 1,1 Milliarden Euro entspricht [4].

Automobilbeschichtungen setzen sich aus verschiedenen Lackschichten zusammen. Diese Lackschichten müssen aufeinander haften und miteinander verträglich sein. Zudem erfüllt jede einzelne Lackschicht eine besondere Eigenschaft.

	Klarlack	Glanz und Schutz vor äußeren Einflüssen
	Basislack	Farb- und Effektgebung
	Füller	Ausgleich von Unebenheiten und Schutz vor mechanischer Beanspruchung (Steinschläge etc.)
	Kathodische Tauchlackierung	Korrosionsschutz
	Zinkphosphatierung	Korrosionsschutz
	Karosserieblech	Substrat

Abb. 1-1: Lackaufbau einer Automobilbeschichtung auf Karosserieblech (*Analytik; Axalta Coating Systems*)

Lacke bestehen im Wesentlichen aus Bindemitteln, Lösemitteln, Additiven, Pigmenten und Füllstoffen [5]. Je nach Anforderung und Verwendungszweck können die Bestandteile jedoch variieren. Für die Herstellung von Klarlacken wird auf den Einsatz von Pigmenten und Füllstoffen verzichtet und in Pulverlacken werden keine Lösemittel verwendet.

Lackierungen werden seit der Mitte des 18. Jahrhunderts verwendet, als die ersten Walzbleche, zum Schutz des Bleches, mit Lösungen aus Leinöl beschichtet wurden [1, 6]. Dabei verlieh die Zugabe von Asphalt dem Blech einen tiefschwarzen Glanz und erfüllte somit zusätzlich einen Dekorationsaspekt. Blei(II)-oxid wurde als Additiv eingesetzt und verhalf zur Trocknung, welche dennoch mehrere Tage dauerte [1, 6]. Der Beginn der Serienproduktion mit der Fließbandfertigung der Automobile erforderte Lacke mit schnellerer Trocknung, wodurch es zur Entwicklung von Nitrocelluloselacken kam [1, 6]. Diese Lacke erfüllten die oben genannten Anforderungen, jedoch war für eine glatte Oberfläche eine Politur notwendig [1, 6]. Um diesen zusätzlichen Produktionsschritt zu umgehen, wurden Lacke auf Alkydharzbasis gefertigt, welche 1929 zum ersten Mal für die Automobillackierung eingesetzt wurden [1, 6]. Heute gibt es eine Vielfältigkeit an Autoserienbeschichtungen, die komplexe, mehrphasige Systeme sind, welche aus vielen hochwertigen Einzelkomponenten bestehen und aus aufwendigen Rezepturen gefertigt werden [6, 7].

Die Automobillacke waren zunächst lösemittelbasiert, jedoch mussten durch gesetzliche Vorschriften zur Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen viele Lacksysteme auf wasserbasierte Rezepturen umgestellt werden [8, 9]. Aus dem Grund werden wasserbasierte Lacke in der

Autoserienbeschichtung eingesetzt. Diese haben jedoch eine entscheidende Eigenschaft: sie sind rheologisch aktiv [10, 11].

Durch die Rheologie wird das Verhalten der Lacke bestimmt. Dies ist besonders wichtig für die Applikation sowie für weitere Anforderungen wie beispielsweise die Lagerstabilität der Lacke. Bei den wasserbasierten Lacken sind die Viskositäten, die bei der Herstellung eingestellt werden, oft nicht stabil. Die Interaktionen, die dies bewirken, sind zumeist nicht erforscht.

Die Forschung zu rheologischen Einflüssen durch Interaktionen von verschiedenen Lackbestandteilen insbesondere von Polymerdispersionen auf wasserbasierte Lacksysteme ist sehr komplex. Die große Produktvielfalt der Lackindustrie und die vielen unterschiedlichen Rezepturen erschweren das Zurückgreifen auf Forschungserkenntnisse. Die Eignung für die Serienproduktion wird vielmehr häufig durch Reihenversuche beurteilt.

2 Ziel der Arbeit

Ausgehend von empirischen Beobachtungen des rheologischen Verhaltens von komplexen Lacksystemen sollen Möglichkeiten der gezielten Beeinflussung der Rheologie der Lacke untersucht werden. Vor allem Wasserbasislacke unterscheiden sich sehr stark in der Rheologie, was im Allgemeinen auf unterschiedliche Überstrukturen im Lack zurückgeführt wird. In dieser Arbeit sollen diese Einflüsse systematisch untersucht und mit einem wissenschaftlichen Modell hinterlegt werden. Dafür muss das Zusammenspiel der einzelnen Bestandteile des Lackes sowie auch deren Verarbeitung zum Lack im Bezug auf das rheologische Verhalten qualifiziert und wenn möglich auch quantifiziert werden.

Für ein solches Vorgehen muss zunächst eine Modellrezeptur aufgestellt werden. Diese wird in Anlehnung an Wasserbasislacke der Autoserienbeschichtung rezeptiert. Unter Berücksichtigung von Reproduzierbarkeit, Handhabbarkeit und Verfügbarkeit wird dieser Modelllack dabei auf seine Basiskomponenten reduziert, jedoch nur so weit, um repräsentativ für das rheologische Verhalten von Wasserbasislacken zu bleiben.

Mittels dieser Modellformulierung werden die Einflüsse der Zeit, der Temperatur und der Komponenten des Lackes auf die Rheologie untersucht, wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen der Einfluss der verwendeten Polyurethandispersion ist. Die Ergebnisse dieser Versuche sollen dann anhand von Modellvorstellungen erläutert und beschrieben werden

Auf der Basis dieser modellhaften Vorstellung sollen anschließend Wege aufgezeigt werden, wie das rheologische Verhalten solcher komplexen, mehrphasigen Lacksysteme kontrolliert werden kann.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Wasserbasislacke

Bei Automobillackierungen im Mehrschichtaufbau werden Wasserbasislacke als farb- und effektgebende Schicht eingesetzt.

3.1.1 Entwicklung von Wasserbasislacken

Basislacke werden seit Anfang der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts eingesetzt [6]. Zuvor wurden Decklacke verwendet und auf die Klarlackschicht verzichtet [6]. Durch die Einführung von Aluminiumpigmenten zur Effektgebung wird die schützende Klarlackschicht jedoch benötigt, da die Lacke aufgrund der Größe der Aluminiumteilchen empfindlich gegen Abrieb und Witterung sind [6]. Somit kam es zur Entwicklung von Basislacken.

Bei etwa 80 % der Fahrzeuge handelt es sich um einen Lackschichtaufbau mit Basislack und Klarlack und nur 20 % der Fahrzeuge haben einen Schichtaufbau mit pigmentiertem Decklack [12].

Die Basislacke waren zunächst lösemittelhaltig. Die Nachfrage nach wasserbasierten Basislacken ist jedoch seit der EU-Richtlinie 1999/13/EG stark angestiegen [9, 13]. Diese regelt die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen bei der Verwendung organischer Lösungsmittel entstehen [9, 13].

Physikalische Kennzahlen wie die Dichte oder der nichtflüchtige Anteil von Wasserbasislacken variieren sehr stark, je nachdem, welche Pigmente verwendet werden. Der nichtflüchtige Anteil (nfA) von Metallic- und Unifarbtönen liegt im Bereich von 18 bis 22 %. Weiße Lacke oder Pastellfarbtöne haben mit annähernd 40 % einen relativ hohen nfA.

Beim Lackierprozess in der Autoserienbeschichtung werden Wasserbasislacke mittels Spritzapplikation auf den Füller auflackiert. Danach trocknen die Lacke fünf Minuten bei 80 °C [6]. Bei dieser Temperatur kommt es lediglich zu einer Vorgelierung [6]. Erst nach Applikation des Klarlackes und einer kurzen Abluftzeit werden die Lacke für 20 Minuten bei 140 °C eingebrannt und härten aus [6].

3.1.2 Anforderungen an Wasserbasislacke

Wasserbasislacke müssen unterschiedliche Anforderungen erfüllen. Nach der Verträglichkeit mit den anderen Lackschichten des Gesamtaufbaus sind gute Verarbeitungseigenschaften die wichtigsten Ansprüche. Bei der Fertigung muss eine gute Vermischung gewährleistet werden und die Lacke müssen lagerstabil sein. Damit ein Wasserbasislack überhaupt verwendet werden kann, muss somit zuerst die Rheologie eingestellt werden.

Die Rheologie steuert auch die Anforderungen bezüglich des Applikationsverhaltens. Bei der automatisierten Applikation der Wasserbasislacke muss ein optimaler Lackverlauf vorhanden sein [6]. Außerdem dürfen keine „Krater“, „Stippen“ oder „Kocher“ auftreten, es darf kein Ablaufen stattfinden ebenso wie kein Wiederanlösen [6]. Der Lack muss deckend applizierbar sein und zusätzlich muss in einem breiten Applikationsfenster eine gute Reproduzierbarkeit des Farbtons gegeben sein [6].

Auch die Farb- und Effektgebung wird durch eine gut eingestellte Rheologie beeinflusst, indem sie die Pigmente bei der Filmbildung ausrichtet und fixiert. Während lösemittelbasierte Basislacke über eine gute Effektpigmentausrichtung verfügen, haben die Effektpigmente in Wasserbasislacken aufgrund der langsamen Verdunstung genügend Zeit sich falsch auszurichten (siehe Abbildung 3-1) [14]. Durch das Einstellen der Rheologie kann dieser Fehlausrichtung entgegengewirkt werden.

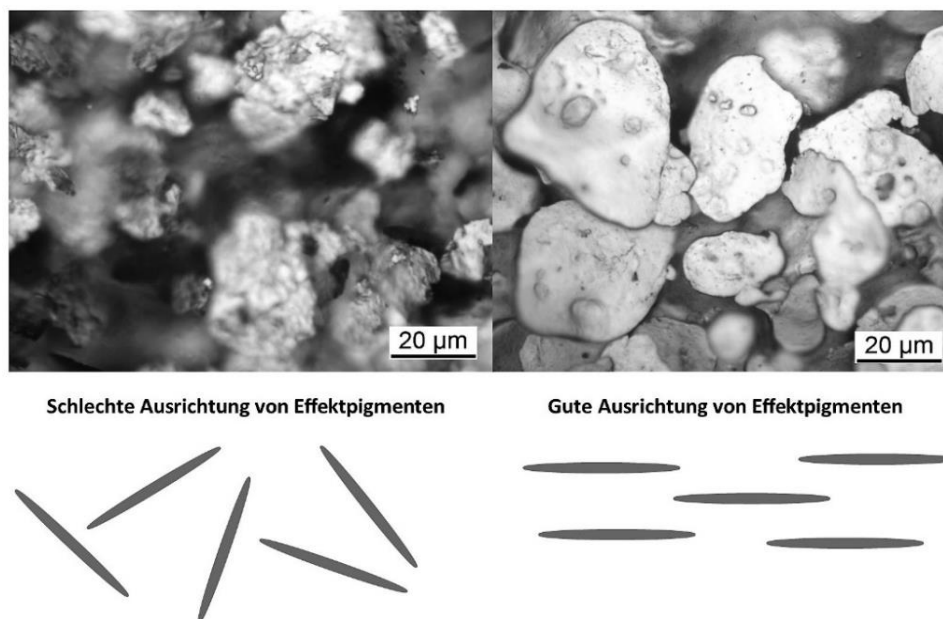


Abb. 3-1: Ausrichtung von Effektpigmenten (Analytik; Axalta Coating Systems)

Weitere Anforderungen an Wasserbasislacke sind der Beitrag zu einer guten Zwischenhaftung der Lackschichten sowie Witterungsbeständigkeit für den gesamten Lackaufbau [6]. Außerdem sollte eine Resistenz gegenüber Feuchtigkeit gegeben sein [2].

3.2 Zusammensetzung von Wasserbasislacken


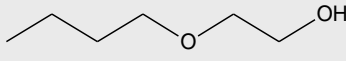
Wasserbasislacke setzen sich aus Bindemitteln, Lösemitteln, Additiven und Pigmenten zusammen [7]. In den folgenden Abschnitten werden jedoch nur die für diese Arbeit relevanten Bestandteile erläutert.

3.2.1 Lösemittel

Lösemittel werden in Lacken eingesetzt, um diese in einen verarbeitungsfähigen Zustand zu überführen [15, 16]. Dabei nimmt Wasser als Lösemittel eine Sonderstellung ein. Das polare Molekül, welches in wasserbasierten Lacken als Hauptlösemittel eingesetzt wird, unterscheidet sich aufgrund seiner kleinen, gewinkelten Struktur und der Fähigkeit zum Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen sehr stark von anderen Lösemitteln und nimmt somit einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Lacke.

Zusätzlich zum Hauptlösemittel Wasser werden maximal 15 % Colösemittel verwendet [16]. Diese stammen zum Teil aus den Lieferformen der Bindemittel, aber sie werden auch gezielt eingesetzt, um die Eigenschaften der Lacke zu verbessern [6]. Durch eine gute Benetzung und einen optimalen Verlauf des Lackes wird zum Beispiel die Oberflächenqualität erhöht [6]. Die Colösemittel sorgen zudem für eine gleichmäßige Verdunstung gemeinsam mit dem Wasser und für eine verbesserte Lagerstabilität [6]. Bei diesen Colösemitteln handelt es sich zumeist um Alkohole oder Glycole, wie zum Beispiel das 2-Buthoxyethanol [6]. 2-Buthoxyethanol ist bei Raumtemperatur mit Wasser und organischen Lösemitteln mischbar [16].

Tab. 3-1: Physikalische Daten von Wasser und 2-Buthoxyethanol [7]

	Wasser	2-Buthoxyethanol
Siedepunkt bzw. Siedebereich [°C]	100	167 – 173
Verdunstungszahl [Dieethylether = 1]	80	160
Verdampfungswärme [kJ/kg]	2258	368
Dichte [g/cm ³]	1,00	0,90
Oberflächenspannung (20 °C) [mN/m]	72,2	27,8
Elektrischer Widerstand [kΩ/cm]	10	100
Struktur		

3.2.2 Bindemittel

Die Basis eines Beschichtungstoffes sind die Harze. Sie bestehen aus organischen Monomeren, die sich bei der Herstellung zu Oligomeren und Polymeren verbinden. Die Aufgabe dieser Polymere ist es, einen zusammenhängenden und auf den jeweiligen Untergrund haftenden Lackfilm zu bilden und dabei die übrigen nicht flüchtigen Lackbestandteile, wie den nichtflüchtigen Anteil von Additiven und besonders die Pigmente und Füllstoffe, einzubetten und somit zusammenzuhalten [2]. Sie werden aus dem Grund in der Lackchemie häufig als Bindemittel oder Filmbildner bezeichnet.

Bindemittel gibt es in den unterschiedlichsten Zusammensetzungen und Spezifikationen. Je nach ihrer Herkunft können sie in Naturstoffe, modifizierte Naturstoffe und synthetische Stoffe unterteilt werden. In Autoserienlacken werden zumeist synthetische Kunstharze eingesetzt [7]. Diese können je nach Herstellungsverfahren in Polymerisationsharze, Polyadditionsharze und Polykondensationsharze unterschieden werden.

Als Bindemittel für Wasserbasislacke werden Polymerdispersionen und wasserverdünnbare Polymere verwendet. Diese werden häufig als Bindemittelkombination aus mehreren verschiedenen Polymeren eingesetzt, wie zum Beispiel Polyurethan- und Polyacrylatdispersionen [12]. Zusätzlich zu dieser Bindemittelkombination werden oft wasserverdünnbare, gesättigte Polyester und Melaminharze verwendet [6].

3.2.2.1 Polyurethandispersionen

Polyurethanharze entstehen durch Polyaddition, wobei das Polymer schrittweise aufgebaut wird und keine Reaktionsprodukte abgespalten werden.

Ein Urethan ist ein Ester der Carbamidsäure und entsteht durch die Reaktion eines Alkohols mit einem Isocyanat. Bei der Verwendung von Diisocyanaten und Diolen bilden sich lineare Polyurethane aus. Durch den Einsatz von mehrfunktionellen Isocyanaten und Polyolen bilden sich verzweigte Polyurethane aus.

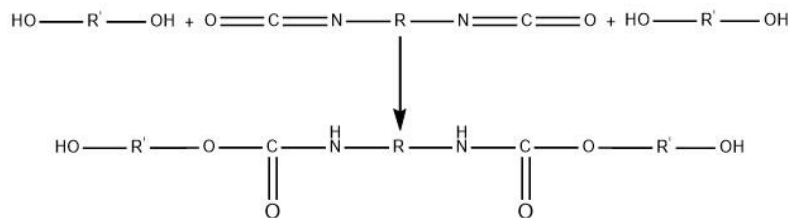


Abb. 3-2: Reaktionsgleichung zur Herstellung von linearen Polyurethanen

Die lackchemisch wichtigsten Isocyanate für die Herstellung von Polyurethanharzen sind Toluylendiisocyanat (TDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI) [2, 17].

Durch die Verwendung von verschiedenen Monomerbausteinen und durch weitreichende Modifikationsmöglichkeiten sind Polyurethanharze vielseitig einsetzbar [12]. Ein Beispiel für eine wichtige Modifizierung ist der Einsatz von Prepolymeren, bei dem Diisocyanate mit längererkettigen Polyolen wie Polyesterdiolen, aber auch Polyetherpolyolen oder Polycarbonatdiolen, umgesetzt werden [12].

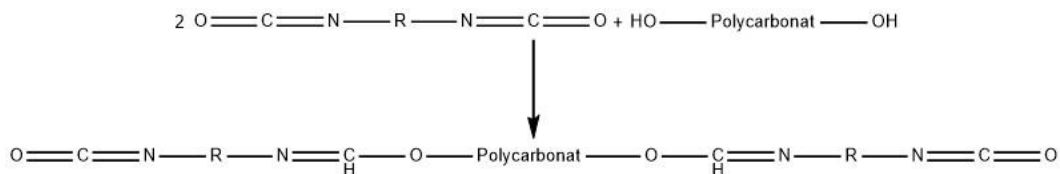


Abb. 3-3: Reaktionsgleichung zur Herstellung von Polyurethanen mit einem Polycarbonatprepolymer

Für die Verwendung als Bindemittel in Wasserbasislacken werden Polyurethane als Dispersionen hergestellt. Dadurch sind sie wasserverdünnbar und können mit annähernd beliebig hohem Molekulargewicht gefertigt werden, ohne dabei die Viskosität der Dispersionen nennenswert zu beeinflussen [12, 18].

Im ungünstigen Zustand der Dispersion muss mindestens ein Polymerbaustein in der Lage sein, die anionische Trägergruppe für die wässrige Phase auszubilden [12, 19]. Dafür wird zumeist Dimethylolpropionsäure verwendet [20, 21]. Die Säuregruppe wird anschließend mit Trialkylaminen, Alkali-hydroxiden oder anderen Basen neutralisiert [12].

Anstelle der anionischen Trägergruppe können auch andere Emulgatoren verwendet werden. Dazu kommen sowohl externe als auch interne Emulgatoren zum Einsatz, wobei die internen Emulgatoren in das Polymergerüst eingebaut werden. So wird eine höhere Variabilität in der Anwendung ermöglicht und zudem können verbesserte Kunstharz- und Lackeigenschaften erreicht werden [12].

Es können zum einen ionische und zum anderen nichtionische, hydrophile Komponenten gewählt werden. Wichtige Vertreter wären Polyether mit hohem Ethenoxidgehalt oder OH-funktionelle Polyvinylpyrrolidone [12]. Auch die interne kationische Hydrophilierung ist möglich. Dazu wird eine tertiäre Aminogruppe eingebaut, die anschließend durch Säurezugabe protoniert wird [12].

Die Herstellung von Polyurethandispersionen ist mit einer Vielzahl an Verfahren möglich. Während andere Dispersionen mittels Emulsionspolymerisation direkt im Wasser gefertigt werden können, müssen Polyurethandispersionen aufgrund der NCO-Reaktivität gegenüber Wasser auf andere Herstellungsformen zurückgreifen [12, 22].

Ein gängiges Herstellungsverfahren ist das Aceton-Verfahren (Abbildung 3-4). Dabei reagiert das Polyesterdiol, Polyetherdiol oder Polycarbonatdiol und die Dimethylolpropionsäure mit dem Diisocyanat in Aceton [12, 23]. Anschließend wird die Säuregruppe neutralisiert, Di- oder Polyamine für die Kettenverlängerung zugegeben und die Polymerlösung wird mit Wasser versetzt [12, 23]. Für die Kettenverlängerung werden Di- oder Polyamine eingesetzt [12, 23]. Nach Abdestillation des Acetons ergibt sich eine feinteilige Polyurethandispersion, die durch ihre Stabilisierung daran gehindert wird, zu agglomerieren und somit wird eine Sedimentation oder ein Aufschwimmen verhindert [12, 23].

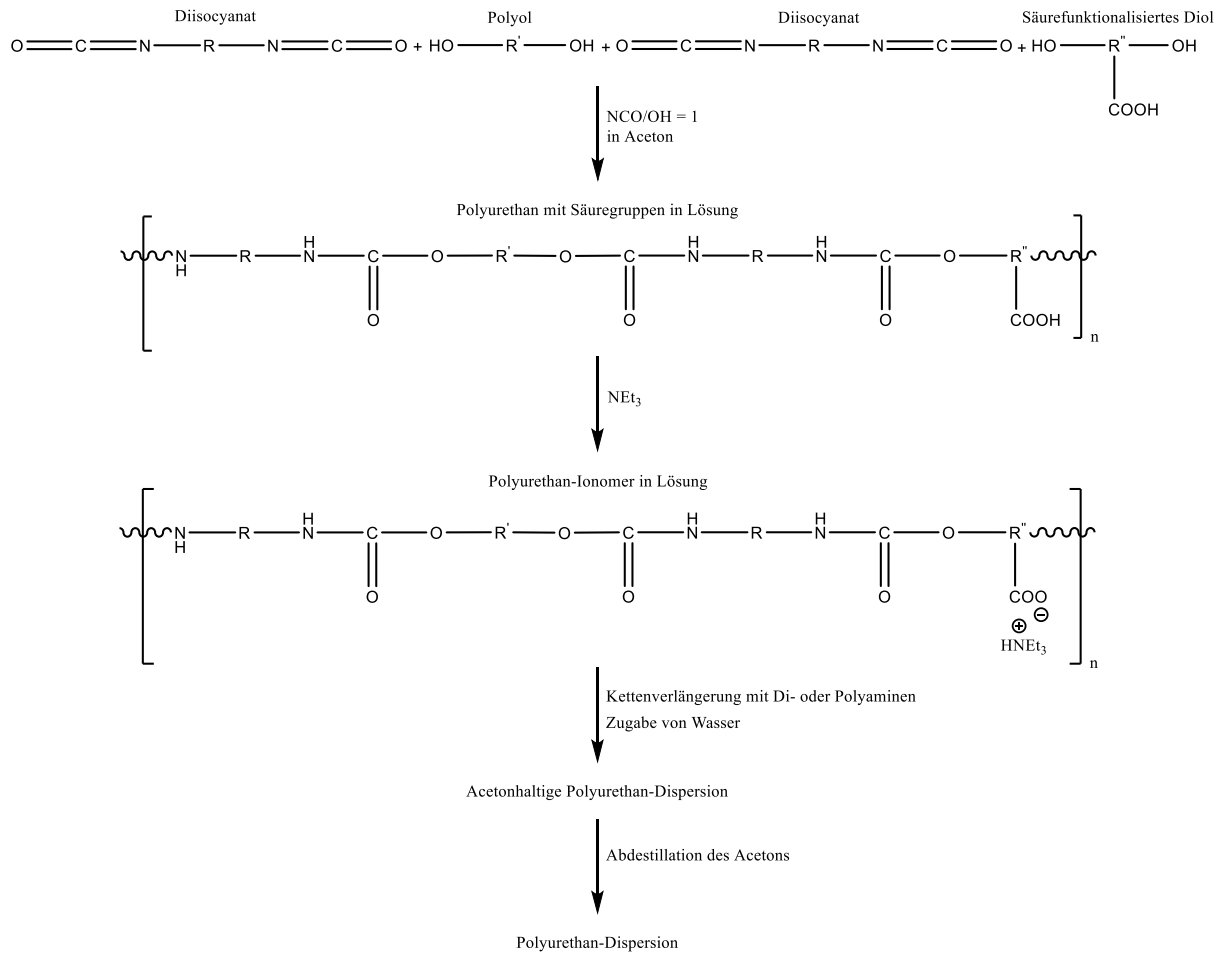


Abb. 3-4: Aceton-Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen

Weitere Methoden zur Herstellung von Polyurethandispersionen sind das Emulgator/Scherkraft-Verfahren, das Ketimin- bzw. Ketazin-Verfahren und das Schmelzdispergierverfahren [12, 22, 24]. Zudem werden sehr häufig Mischformen der verschiedenen Herstellungsverfahren verwendet [25].

3.2.2.2 Polyacrylatdispersionen

Polyacrylatharze entstehen durch Polymerisation. Dabei wird das Polymer radikalisch schrittweise aus den Acrylatmonomeren aufgebaut. Initiatoren wie Peroxide oder Azoverbindungen werden homolytisch gespalten und bilden Radikale, die an die vinylische Doppelbindungen der Acrylate

addieren [17]. Es wird dadurch ein neues Radikal gebildet, was zum Polymerwachstum führt. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Disproportionsreaktionen oder Rekombinationsreaktionen.

Polyacrylatdispersionen können entweder in Primär- oder Sekundärdispersionen unterteilt werden. Die Unterscheidung erfolgt aufgrund der Herstellung.

Primärdispersionen werden in Wasser durch Emulsionspolymerisation aus den Acrylatmonomeren hergestellt. Dabei werden wasserlösliche Initiatoren, wie Ammoniumperoxydisulfat und Emulgatoren, zum Beispiel Alkylsulfonate oder Alkylethoxylate, verwendet [6]. Es bilden sich dabei Mizellen aus dem Emulgator, die Initiator enthalten [26]. Die Acrylatmonomere diffundieren in die Mizelle, wo dann die Polymerisation stattfindet [26].

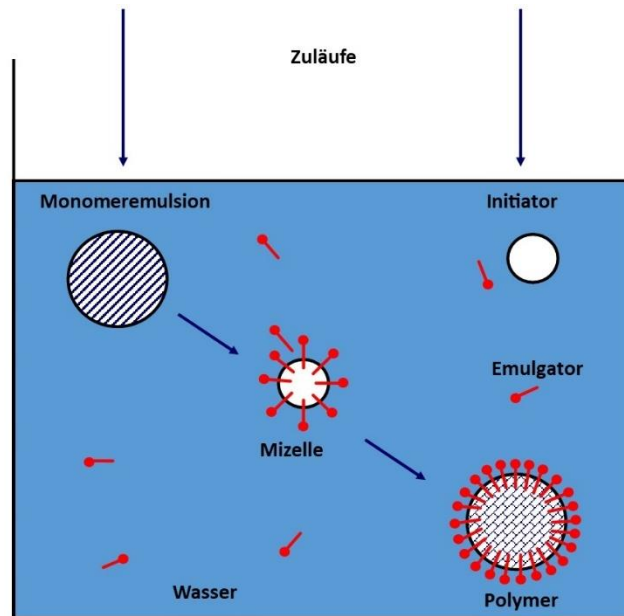


Abb. 3-5: Schematischer Ablauf einer Emulsionspolymerisation (Abbildung nach [6])

Sekundäre Acrylatdispersionen werden aus den Acrylatmonomeren in einem geeigneten organischen Lösemittel gefertigt, das zumindest teilweise wasserträglich sein muss. Für dieses Herstellungsverfahren geeignete Acrylatharze enthalten Hydroxy- und Carboxygruppen, die mit Aminen neutralisiert werden und somit zu einer partiellen kolloidalen Wasserlöslichkeit führen [6]. Danach wird das Harz in die wässrige Phase überführt. Das Lösemittel kann nun entweder abdestilliert werden oder als Colösemittel für den Lack im Bindemittel verbleiben.

3.2.2.3 Wasserverdünnbare Melaminharze

Melaminharze werden in Wasserbasislacken als Vernetzer eingesetzt. Es sind Polykondensationsharze, die durch die Reaktion von Melamin mit Aldehyden entstehen. Dabei bilden sich Methylolgruppen, an denen zum einen die Polykondensationsreaktionen ablaufen, aber auch eine Veretherung mit Alkoholen stattfindet. Für den Einsatz in Wasserbasislacken wird bevorzugt Methanol zur Veretherung eingesetzt [2, 17].

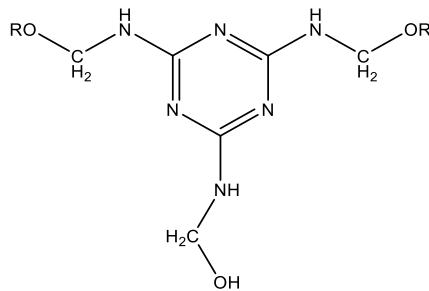


Abb. 3-6: Wasserverdünnbares Melaminharz

Die thermische Vernetzung im Lack findet säurekatalysiert statt, wobei dabei bereits die Carboxygruppen von Acrylat- und Polyurethanharzen katalytisch wirken können [6, 7].

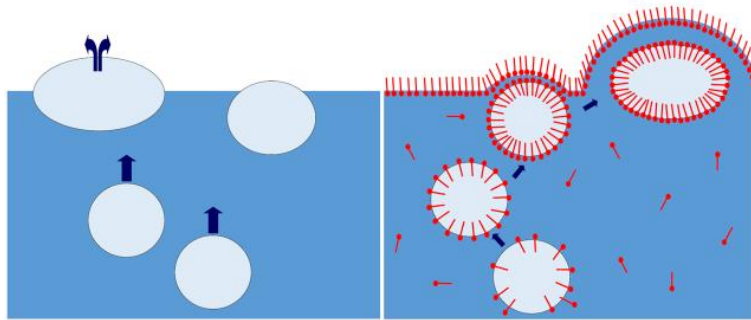
3.2.3 Additive

Im Wasserbasislack werden bereits viele Funktionen, die durch Additive erreicht werden sollen, durch die eingesetzten Bindemittel gewährleistet [6]. Zum Beispiel unterstützen ionisch stabilisierte Bindemittel durch ihr tensidähnliches Verhalten die Pigment- und die Untergrundbenetzung [6]. Die mit Aminen neutralisierten Carboxygruppen der Polymere agieren zudem als Verlauf- und Oberflächennittel [6].

Trotz des positiven Einflusses durch die Bindemittel müssen in den modernen Wasserbasislacken Additive eingesetzt werden. Diese werden je nach Funktion unterteilt in Entschäumer, Entlüfter, Gleit- und Verlaufsadditive, Netz- und Dispergieradditive, Rheologieadditive und Hydrophobierungsmittel [27, 28].

3.2.3.1 Entschäumer

Beim Herstellungs- und Verarbeitungsprozess von Wasserbasislacken kann sich schnell Schaum bilden, der zu erheblichen Störungen führen kann. Die im Wasserbasislack enthaltenen Tenside stabilisieren den Schaum und ein Entweichen der Luft wird erschwert [28]. Dadurch kann der Produktionsprozess gestört werden, da zum Beispiel die Umdrehungsgeschwindigkeiten von Rührern nicht mehr erreicht werden, oder der Schaum am Rand antrocknen, zurück in den Lack rieseln und zu „Stippen“ führen kann [28]. Außerdem können bei der Applikation weitere Oberflächenstörungen wie „Krater“ oder „Dellen“ auftreten und die schützende Wirkung der Beschichtung stören [28].



**Abb. 3-7: Aufstieg und Platzen von Luftblasen in tensidfreien Lacken (links)
Aufstieg und Stabilisierung von Luftblasen in tensidhaltigen Lacken (rechts)
(Abbildung nach [27])**

Entschäumermoleküle müssen in der Lage sein, die Tensidmolekülschichten, die sich an den Flüssigkeitsoberflächen ausbilden, zu destabilisieren. Dazu dringen sie in die Schaumlamelle ein, verdrängen die Tensidmoleküle und führen durch Spreitung zu einer Destabilisierung und somit zum Zusammenbruch der Schaumlamelle [27].

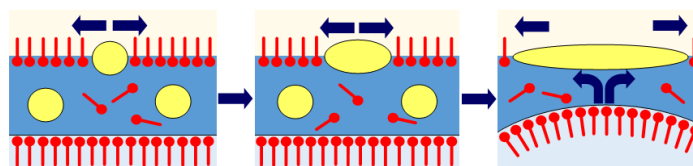


Abb. 3-8: Eindringen des Entschäumers (Abbildung nach [27])

Als Entschäumer in wasserbasierten Lacken werden Silikonentschäumer wie Polysiloxane, Mineralölentschäumer, Pflanzenölentschäumer oder polymerbasierende Entschäumer, wie modifizierte Fettsäuren, Amide oder Polyether eingesetzt [27, 28]. Ein weiterer oberflächenaktiver Stoff ist 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (Abb. 3-8). Dieses Additiv wird häufig eingesetzt, da es zudem als Netzmittel agiert [29].

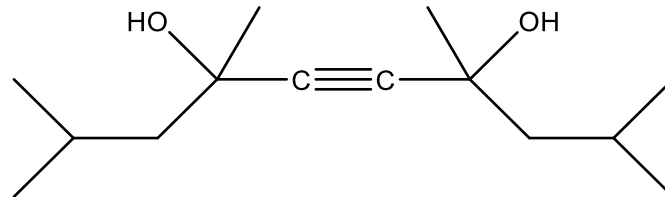


Abb. 3-9: 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol

3.2.3.2 Rheologieadditive

Eine sehr wichtige Eigenschaft von Lacken ist das Fließverhalten, welches nahezu jede weitere lack-spezifische Eigenschaft und Anforderung beeinflusst.

Während in lösemittelbasierten Lacken die Rheologie sehr einfach über das Molekulargewicht der eingesetzten Bindemittel sowie der Menge an Lösemitteln gesteuert wird, müssen in wasserbasierten Lacken rheologisch aktive Substanzen eingesetzt werden [16]. Diese verändern das Fließverhalten der Lacke und steuern somit die Fertigung, die Lagerstabilität, die Applikation und den Verlauf mit der optimalen Ausrichtung der Effektpigmente [6, 14].

Es werden verschiedene Arten von Rheologieadditiven eingesetzt, die auch unterschiedliche Wirkungsweisen besitzen. In Wasserbasislacken werden zumeist Organoschichtsilikate und rheologisch aktive Polymere verwendet, welche in der folgenden Tabelle 3-2 aufgelistet sind.

Tab. 3-2: Rheologieadditive für Wasserbasislacke [1, 10, 16, 30]

Arten der Rheologieadditive	Wirkmechanismus	Wirkprinzip
Hydrokolloide wie Cellulose-ether oder Stärke	Wasserphasenverdicker	Erhöhung des hydrodynamischen Volumens (Assoziation von Wassermolekülen entlang der Polymerkette durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und intramolekulare Verknäuelung).
Alkalische quellbare Emulsionen (ASE = A lkali S wellable E mulsion)	Wasserphasenverdicker	Die Bildung von Carboxylatgruppen führt einerseits zur intramolekularen Abstoßung und Entknäuelung und außerdem zur Bildung einer Gelstruktur über Wasserstoffbrücken und Assoziation von Wassermolekülen entlang der Polymerkette.
Hydrophob modifizierte alkalische quellbare Emulsionen (HASE = H ydrophobically modified A lkali S wellable E mulsion)	Assoziative Verdicker	Aufgrund der Bildung der Carboxylatgruppen kommt es zu einer alkalischen Verdickung. Zudem sind diese Polymere tensidähnlich und haben eine lange hydrophobe Kette, welche durch Wechselwirkungen mit anderen Lackbestandteilen Netzwerke ausbilden.
Hydrophob modifizierte Ethylenoxid-Urethan-Rheologieadditive (HEUR = H ydrophobically modified E thylenoxide U rethane R heology modifier)	Assoziative Verdicker	Diese Polymere sind amphiphile Blockcopolymere. Der hydrophile Anteil bildet Wasserstoffbrückenbindungen. Die hydrophoben Polymerenden bilden durch Assoziation ein Netzwerk aus. Dieses Netzwerk wird durch Einbindung anderer hydrophober Lackbestandteile verstärkt.
Hydrophob modifizierte Polyether (HMPE = H ydrophobically M odified P oly E ther)	Assoziative Verdicker	Gleiche Funktionsweise wie bei hydrophob modifizierten Ethylenoxid-Urethan-Rheologieadditiven. Der Lack wird durch die Verknüpfung der hydrophoben Bestandteile verdickt.
Hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC = H ydrophobically M odified H ydroxy E thyl C ellulose)	Assoziative Verdicker	Es findet eine Wasserphasenverdickung an der Hydroxyethylcelluloseeinheit statt. Zudem kommt es durch die hydrophoben Anteile zu einer assoziativen Verdickung.
Organoschichtsilikate	Anorganische Verdicker	Aus den anorganischen Primärpartikeln bilden sich im Ruhezustand des Lackes kartenhausähnliche Gelstrukturen als Überstrukturen aus. Dies geschieht aufgrund unterschiedlicher Ladungen.

In dieser Arbeit wurde ein modifiziertes Acryl-Copolymer als Rheologieadditiv verwendet. Das Polymer verfügt über einen großen Anteil an Säuregruppen und reagiert somit nach dem Prinzip der alkalisch quellbaren Emulsion. Damit die Wirkmechanismen stattfinden, muss dem Lack als Neutralisationsmittel eine Base zugegeben werden. In Wasserbasislacken wird sehr häufig Dimethylethanolamin (DMEA) verwendet. Weitere wichtige Neutralisationsbasen sind Triethylamin, Diethanolamin oder Triethanolamin [28].

Eine vollständige Dissoziation der Säuregruppen zu anionischen Carboxylatgruppen findet bei einem pH-Wert von 8 bis 9 statt [30]. Die Moleküle weiten sich aufgrund der elektrostatischen Abstoßung und es bilden sich Polyelektrolyte [30]. An der Polymerkette lagern sich Wassermoleküle an und Hydrathüllen bilden sich aus [30]. Zudem bilden sich intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Polymeren, welche eine Gelstruktur aufbauen und diese stabilisieren [30]. Dadurch kommt es zu einer Verdickung des Lackes

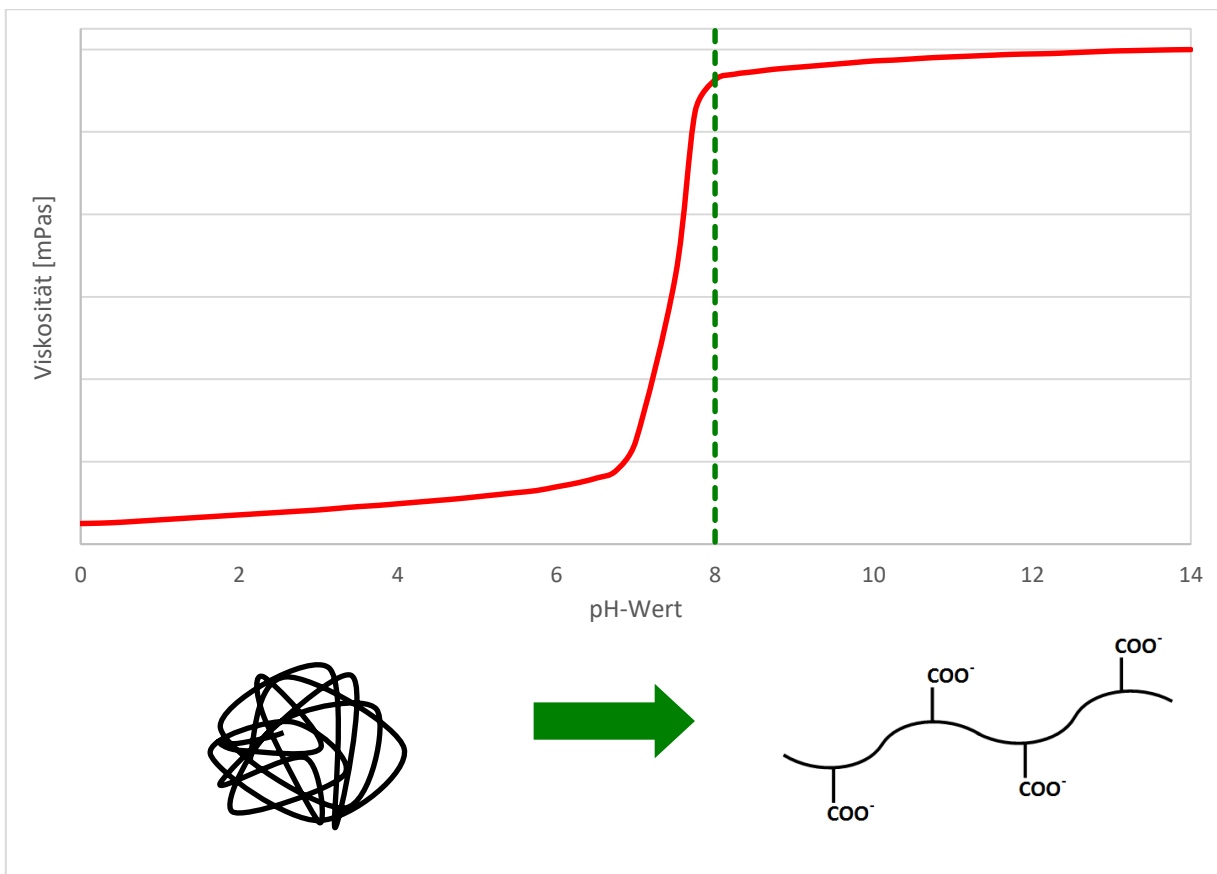


Abb. 3-10: Einfluss des pH-Wertes auf alkalisch quellbare Emulsionen (Abbildung nach [31])

3.3 Rheologie

3.3.1 Rheologische Grundbegriffe

Die Rheologie ist die Lehre von der Deformation und von dem Fließen der Substanzen. Rheologische Größen lassen sich mit Hilfe des Zwei-Platten-Modells beschreiben [10].

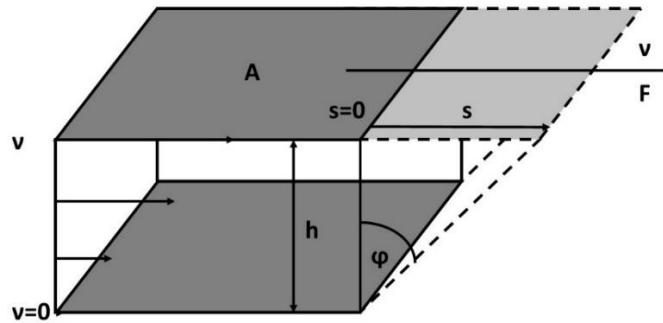


Abb. 3-11: Zwei-Platten-Modell (Abbildung nach [10])

Die untere Platte ist fixiert. Die obere Platte mit der Fläche A wird mit der Kraft F bewegt und dabei die Geschwindigkeit gemessen. Die Messflüssigkeit wird im Spalt h zwischen den Platten geschert. Dabei müssen laminare Fließbedingungen vorhanden sein, es darf keine turbulente Strömung auftreten [10]. Zudem muss die Messflüssigkeit an der Wand haften [10]. Sie darf nicht durch den Spalt gleiten.

Die Deformation ist die Auslenkung pro Scherspaltbreite und beschreibt somit die Verformung einer Probe.

$$\gamma = \frac{s}{h}$$

γ = Deformation

s = Auslenkung

h = Scherspaltbreite

(Gl. 3-1)

Zur Beschreibung des Fließverhaltens werden die Scherrate (Gleichung 3-2) und die Schubspannung (Gleichung 3-3) benötigt.

Die Scherrate ist die zeitliche Deformationsrate und somit die Fließgeschwindigkeit pro Scherspaltbreite.

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$$

$\dot{\gamma}$ = Scherrate

v = Fließgeschwindigkeit

h = Scherspaltbreite

(Gl. 3-2)

Die Schubspannung ist definiert als Scherkraft pro Scherfläche.

$$\tau = \frac{F}{A}$$

τ = Schubspannung

F = Scherkraft

A = Scherfläche

(Gl. 3-3)

Das newtonsche Viskositätsgesetz (Gleichung 3-4) verknüpft die Schubspannung und die Scherrate. Es definiert die dynamische Viskosität. Diese wird in der Lackindustrie üblicherweise in Milli-Pascalsekunden angegeben.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

η = dynamische Viskosität

τ = Schubspannung

$\dot{\gamma}$ = Scherrate

(Gl. 3-4)

Eine graphische Darstellung ist durch eine Fließkurve möglich, welche die gegenseitige Abhängigkeit von Schubspannung und Scherrate aufzeigt. Zudem werden häufig Viskositätskurven angegeben. Anhand dieser Kurven kann unterschiedliches Fließverhalten bestimmt werden.

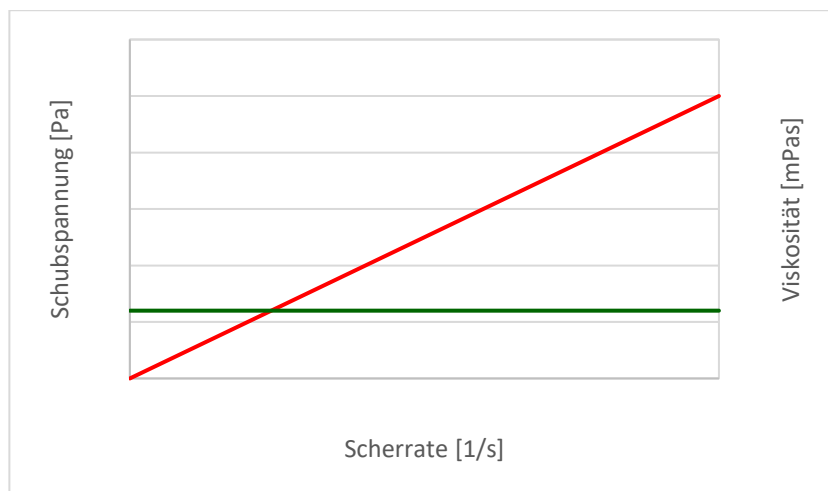


Abb. 3-12: Fließkurve (rot) und Viskositätskurve (grün) einer idealviskosen Flüssigkeit

Idealviskoses oder auch newtonsches Fließverhalten tritt auf, wenn die Schubspannung proportional zur Scherrate ist. Viele Lösemittel, Öle oder Wasser sind newtonsche Flüssigkeiten [10]. Auch einige Polymerlösungen oder Dispersionen verhalten sich idealviskos [10].

Bei scherverdünnendem Fließverhalten ist die Viskosität abhängig von der Scherbelastung. Je höher die Scherbelastung, desto niedriger ist die Viskosität. Flüssigkeiten mit diesem Verhalten werden strukturviskos genannt. Die meisten Lacke und Polymerlösungen sind strukturviskos [10].

Plastisches Fließverhalten tritt bei Flüssigkeiten mit scherverdünnendem Fließverhalten auf, bei denen zudem eine Fließgrenze vorliegt. Dies bedeutet, dass eine gewisse Mindestkraft benötigt wird, bevor die Flüssigkeit zu fließen beginnt. Unterhalb der Fließgrenze verhält sich die Flüssigkeit elastisch wie ein Festkörper, der unter Belastung lediglich eine geringe Deformation aufweist, die nach der Entlastung aber vollständig zurückgeht [10].

Der Gegenspieler von strukturviskosen Flüssigkeiten sind dilatante Flüssigkeiten. Sie besitzen ein scherverdickendes Fließverhalten. Dieses Verhalten tritt zum Beispiel bei Stärkelösungen auf [10]. Dilatante Lacke sind nicht erwünscht, da durch diese Eigenschaft Probleme bei technischen Prozessen wie Fertigung, Abfüllung und Applikation auftreten [32].

Das Fließverhalten kann auch zeitabhängig sein. Dabei tritt eine Veränderung durch mechanische Belastung auf. Der Vorgang ist vollständig reversibel.

Thixotropes Verhalten ist zeitabhängig. Durch die Scherbelastung kommt es zu einer Verringerung der Strukturstärke, welche jedoch während der darauffolgenden Ruhephase vollständig wieder aufgebaut wird [33]. Thixotropie tritt sehr häufig bei Lacken und Beschichtungen auf [10].

Auch die Rheopexie ist zeitabhängig. Dieses Fließverhalten beinhaltet eine Erhöhung der Strukturstärke während der Scherbelastung und einen darauffolgenden vollständigen Abbau in der Ruhephase. Da rheopexe Flüssigkeiten zu inhomogenem Fließen neigen und somit stets mit Wandleiteffekten und Entmischung gerechnet werden müssen, ist auch dieses Fließverhalten in der Lackindustrie nicht wünschenswert [10].

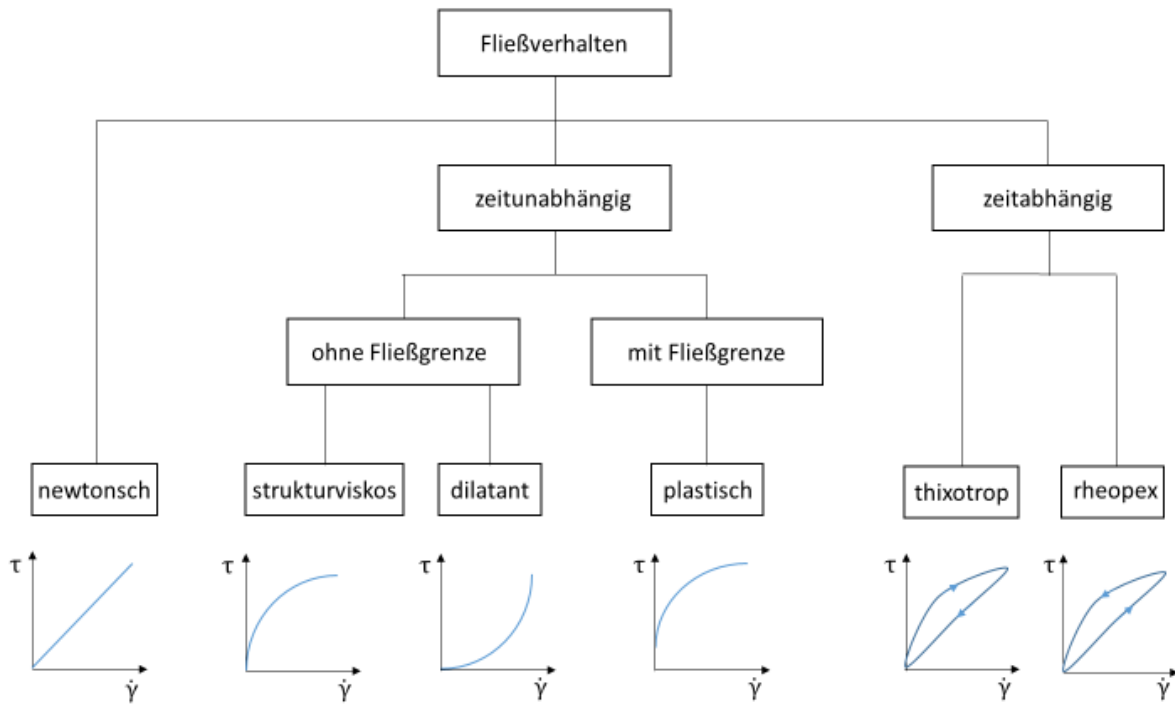


Abb. 3-13: Fließkurven von unterschiedlichen Fließverhalten (Abbildung nach [34])

3.3.2 Messgeräte und Messsysteme

In der Lackindustrie gibt es viele verschiedene Arten zur Bestimmung von Viskositäten. Die einfachste Methode ist die Verwendung von Auslaufbechern. Jeder Auslaufbecher hat eine definierte Geometrie und das Bechervolumen sowie der Durchmesser der Auslaufkapillare sind genau festgelegt [10]. Für die Messung wird der Becher mit der zu messenden Flüssigkeit befüllt und die Zeit gemessen, die diese benötigt, um vollständig durch die Düse zu laufen. Über diese Auslaufzeit kann die kinematische Viskosität, der Quotient aus dynamischer Viskosität und Dichte der Flüssigkeit, berechnet werden.

$$v = \frac{\eta}{\rho}$$

v = kinematische Viskosität

η = dynamische Viskosität

ρ = Dichte

(Gl. 3-5)

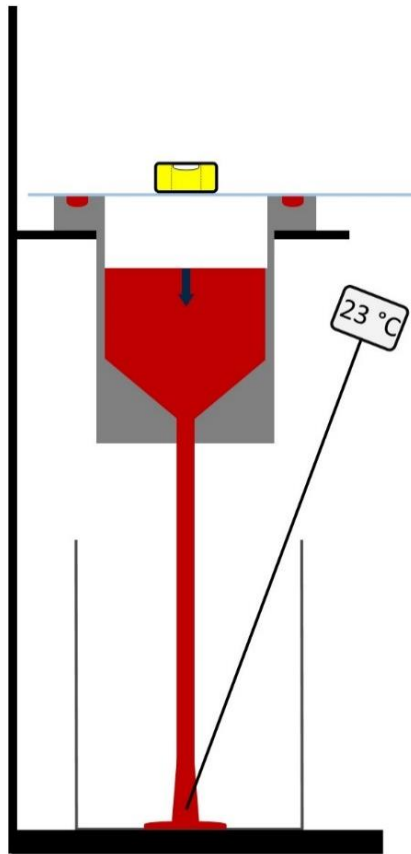


Abb. 3-14: Messung der Auslaufzeit mit einem Auslaufbecher (Abbildung nach [32])

Obwohl Auslaufbecher nur für newtonsche Flüssigkeiten geeignet sind, wird in der Praxis wegen der leichten und schnellen Handhabung nicht auf die Messung der Auslaufzeit verzichtet. Die Ergebnisse sind aufgrund von Fließanomalien der Lacke jedoch meist irreführend oder falsch.

Zur Messung der Viskosität von klaren Flüssigkeiten wie zum Beispiel Polymerlösungen werden oft Kugelfall-Viskosimeter verwendet. Mit dieser Methode beschäftigte sich *George G. Stokes* bereits 1851 und *Fritz Höppler* konstruierte 1934 ein Gerät, nach dessen Prinzip heute noch gemessen wird [35, 36].

Für die Messung wird ein Fallrohr verschlossen, welches mit einer Flüssigkeit sowie einer definierten Kugel bestückt wird. Dabei wird die Sinkzeit der Kugel zwischen zwei Messmarken mit definiertem Abstand bestimmt. Unter der Annahme, dass die Gewichtskraft der Kugel und die Strömungswiderstandskraft der Flüssigkeit annähernd gleich groß sind (Gleichung 3-6), kann die Viskosität berechnet werden (Gleichung 3-7) [10].

$$\eta = \frac{\Delta m \cdot g}{3 \cdot \pi \cdot d \cdot v}$$

η = dynamische Viskosität

m = Masse

g = Fallbeschleunigung

d = Durchmesser der Kugel

v = Geschwindigkeit der Kugel

(Gl. 3-6)

$$\eta = \frac{d^2 \cdot g \cdot \Delta \rho \cdot \Delta t}{18 \cdot \Delta s}$$

η = dynamische Viskosität

d = Durchmesser der Kugel

g = Fallbeschleunigung

ρ = Dichte der Kugel

t = Fallzeit

s = Messstrecke

(Gl. 3-7)

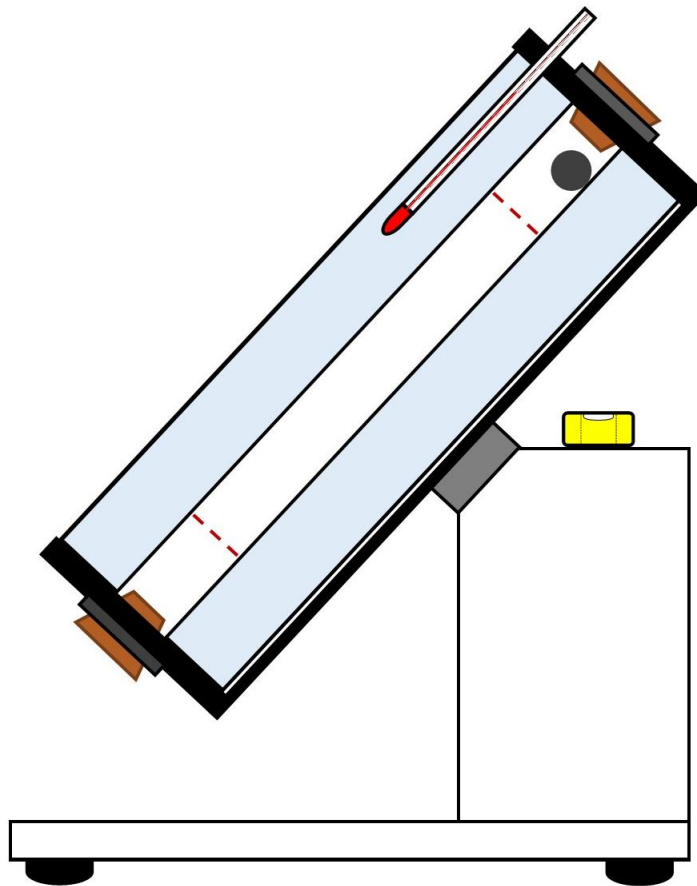


Abb. 3-15: Kugelfall-Viskosimeter nach Höppler (Abbildung nach [37, 38])

Für die Messung von Basislacken ist diese Methode jedoch nicht geeignet, da diese nicht transparent sind und dieses Messverfahren nicht für Materialien mit Fließanomalien geeignet ist. Deshalb muss die Überprüfung der rheologisch aktiven Wasserlacke mit anderen Messmethoden stattfinden. Dazu können Relativ- und Absolut-Messsysteme verwendet werden.

Relativ-Messsysteme werden mit verschiedenen Spindeln und Kugeln betrieben [10]. Zur Messung wird die Spindel bis zu einer Markierung in den Lack eingetaucht und in der Messprobe gedreht. Als Ergebnis wird das relative Drehmoment erhalten, welches auf das maximale Drehmoment des Viskosimeters bezogen ist [10]. Die Schubspannung ließe sich über die Scherfläche berechnen, ohne definierten Scherspalt können jedoch keine Scherraten ermittelt werden [10].

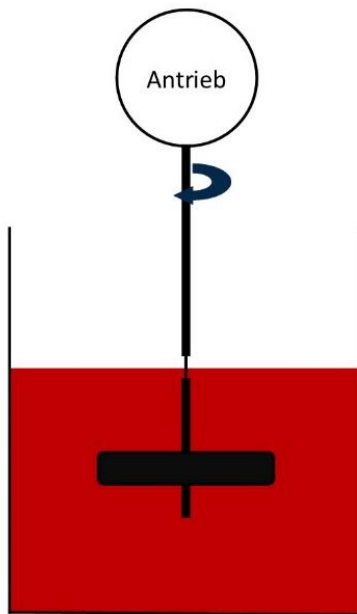


Abb. 3-16: Spindel-Viskosimeter (Abbildung nach [10])

Da diese Messsysteme keine klar definierten Scherbedingungen liefern können und somit keine exakte rheologische Auswertung zulassen, wird von der Verwendung in dieser Arbeit abgesehen.

Für diese Arbeit wurde zur Bestimmung des Fließverhaltens ein Absolut-Messsystem mit konzentrischem Zylinder verwendet.

Ein Zylindermesssystem besteht aus einem Messkörper und einem Messbecher. Ist der Messkörper der Rotor, dann handelt es sich um die Searle-Methode. Wird der Messbecher angetrieben, handelt es sich um die Couette-Methode.

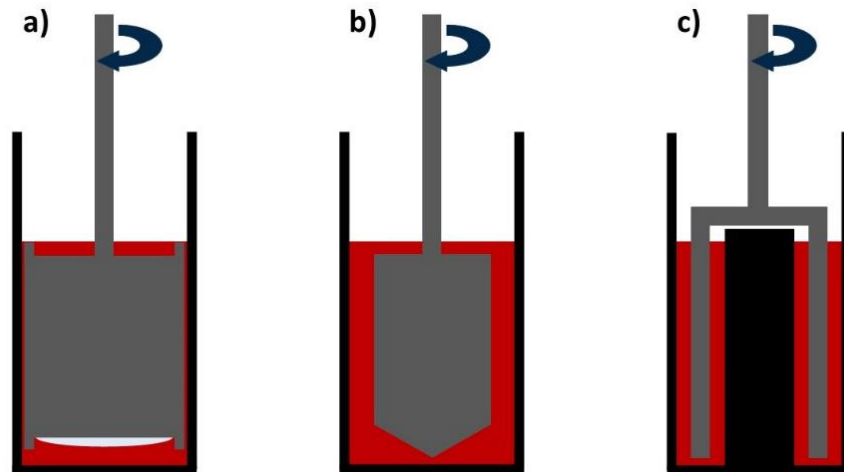
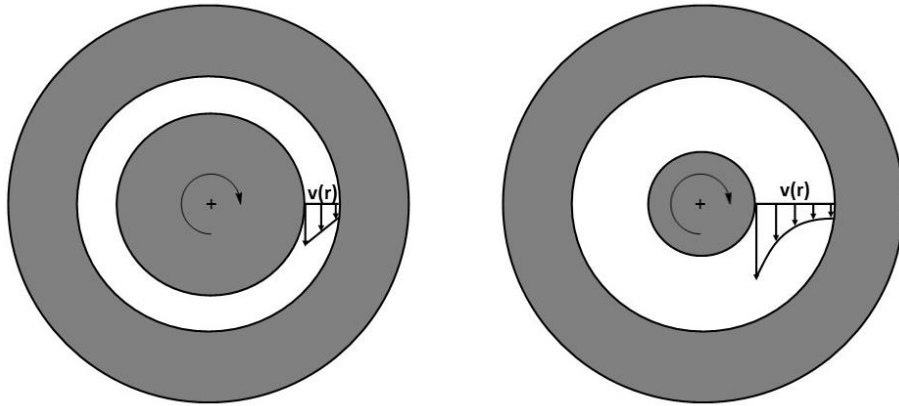


Abb. 3.17: Diverse konzentrische Zylinder-Messsysteme (Abbildung nach [10])

- a) Zylinder mit engem Scherspalt und geringem Stirnflächeneinfluss
- b) Zylinder mit weitem Scherspalt und Kegelstirnfläche
- c) Doppelspalt-Messsystem

Je nach zu messendem Material können unterschiedliche Messgeometrien eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde ein Zylinder-Messsystem nach der Searle-Methode mit engem Messspalt verwendet (Abb. 3-16a). Dieses eignet sich für nieder- bis mittelviskose Flüssigkeiten. Durch die besondere Geometrie wird zudem eine genaue Berechnung ermöglicht, da sich unter dem Rotor eine Luftblase bildet, die ungefähr 90 % der Stirnfläche einnimmt [39, 40]. Diese Luftblase verhindert bei Scherung der eingefüllten Probe das Mitscheren der unterhalb des Messkörpers befindlichen Flüssigkeit und somit kann kein zusätzliches, verfälschendes Drehmoment entstehen [40].

Der enge Messspalt wirkt sich ebenfalls positiv auf die Berechnung aus. Durch diesen wird eine konstante Deformation und Scherrate erhalten [10].



**Abb. 3-18: Querschnitt zweier Zylinder-Messsysteme mit unterschiedlich weiten Scherspalten
(Abbildung nach [10])**

Das verwendete Zylindermesssystem nach DIN 53019 ist schematisch in Abbildung 3-19 dargestellt und die rheologischen Kenngrößen können mit den folgenden Gleichungen berechnet werden.

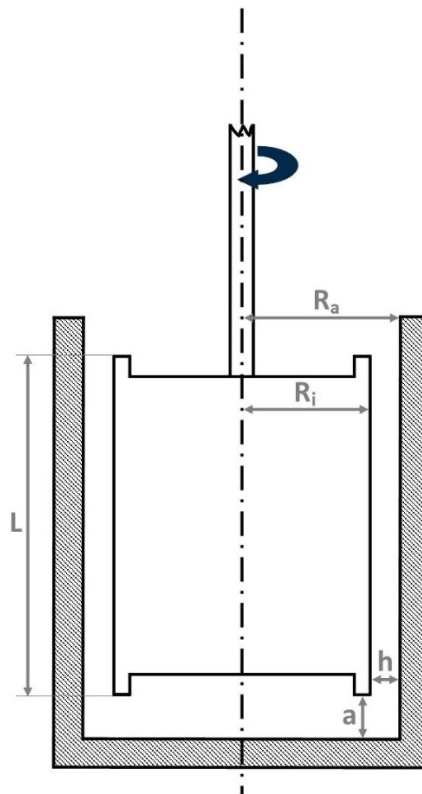


Abb. 3-19: Zylindermesssystem (Abbildung nach [10])

Die repräsentative Schubspannung im engen Messspalt ergibt sich aus den Werten an der Messbecher-
oberfläche (τ_a) und an der Zylinderfläche des Messkörpers (τ_i).

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{\tau_i + \tau_a}{2}$$

τ_{rep} = repräsentative Schubspannung
 τ_i = Schubspannung am Innenzylinders
 τ_a = Schubspannung am Außenzylinders

(Gl. 3-8)

Unter Einbeziehung des Widerstandsbeiwertes für die Stirnflächenkorrektur (C_L) und der Abmessungen
des Messsystems, wobei δ das Radienverhältnis ist, ist die Schubspannung nach Gleichung 3-9 zu
berechnen. C_{SS} ist eine Messsystemkonstante, die zur Umrechnung zwischen Drehmoment und Schub-
spannung verwendet wird.

$$\tau = \tau_{\text{rep}} = \frac{\tau_i + \tau_a}{2}$$

$$= \frac{1 + \delta^2}{2 \cdot \delta^2} \cdot \frac{M}{2 \cdot L \cdot R_i^2 \cdot C_L}$$

$$= C_{SS} \cdot M$$

τ = Schubspannung
 δ = Radienverhältnis
 L = Länge des zylindrischen Teils des Messkörpers
 R_i = Radius des Messkörpers
 C_L = Widerstandsbeiwert
 C_{SS} = Messsystemkonstante
 M = Drehmoment

(Gl. 3-9)

Die Scherrate kann mit Hilfe des Radienverhältnisses und der Winkelgeschwindigkeit (ω) ermittelt
werden. C_{SR} ist eine Messsystemkonstante, die zur Umrechnung zwischen Drehzahl und Scherrate
verwendet wird. Im engen Messspalt ist die Winkelgeschwindigkeit nahezu konstant.

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{rep}} = \frac{\dot{\gamma}_i + \dot{\gamma}_a}{2}$$

$$= \frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1} \cdot \omega$$

$$= C_{SR} \cdot M$$

$\dot{\gamma}_{\text{rep}} = \dot{\gamma}$ = Scherrate
 $\dot{\gamma}_i$ = Scherrate am Innenzylinder
 $\dot{\gamma}_a$ = Scherrate am Außenzylinder
 δ = Radienverhältnis
 ω = Winkelgeschwindigkeit
 C_{SR} = Messsystemkonstante
 M = Drehmoment

(Gl. 3-10)

Wobei $\omega = \frac{2\pi \cdot n}{60}$

n = Drehzahl

(Gl. 3-11)

und $v = \omega \cdot r$

v = Umfangsgeschwindigkeit
 r = Radius an der Scherspaltmitte

(Gl. 3-12)

Die Viskosität wird bezogen auf die Scherspaltmitte berechnet.

$$\eta_{\text{rep}} = \frac{\tau_{\text{rep}}}{\dot{\gamma}_{\text{rep}}}$$

η_{rep} = repräsentative Viskosität
 τ_{rep} = repräsentative Schubspannung
 $\dot{\gamma}_{\text{rep}}$ = repräsentative Scherrate

(Gl. 3-13)

Da die Messung der Viskosität von der Temperatur abhängig ist, muss eine exakte Temperatursteuerung gewährleistet sein. Zudem sollte eine genaue Befüllung des Zylinders stattfinden. Eine Über- oder Unterfüllung verfälscht die Messergebnisse. Außerdem ist, aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Messung, auf ein einwandfreies Messsystem zu achten. Die Prüfung des Messsystems findet mit zertifizierten Referenzflüssigkeiten statt.

Weitere Absolutmesssysteme, die für die genaue Messung verwendet werden könnten, wären Platte/Kegel- und Platte/Platte-Messsysteme.

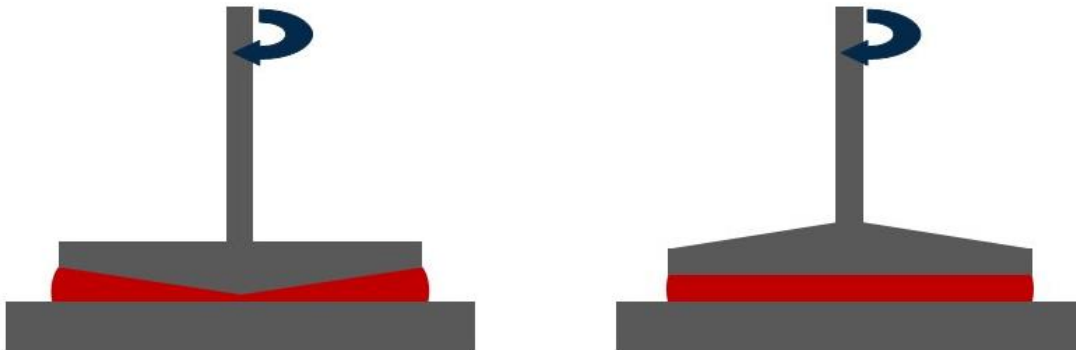


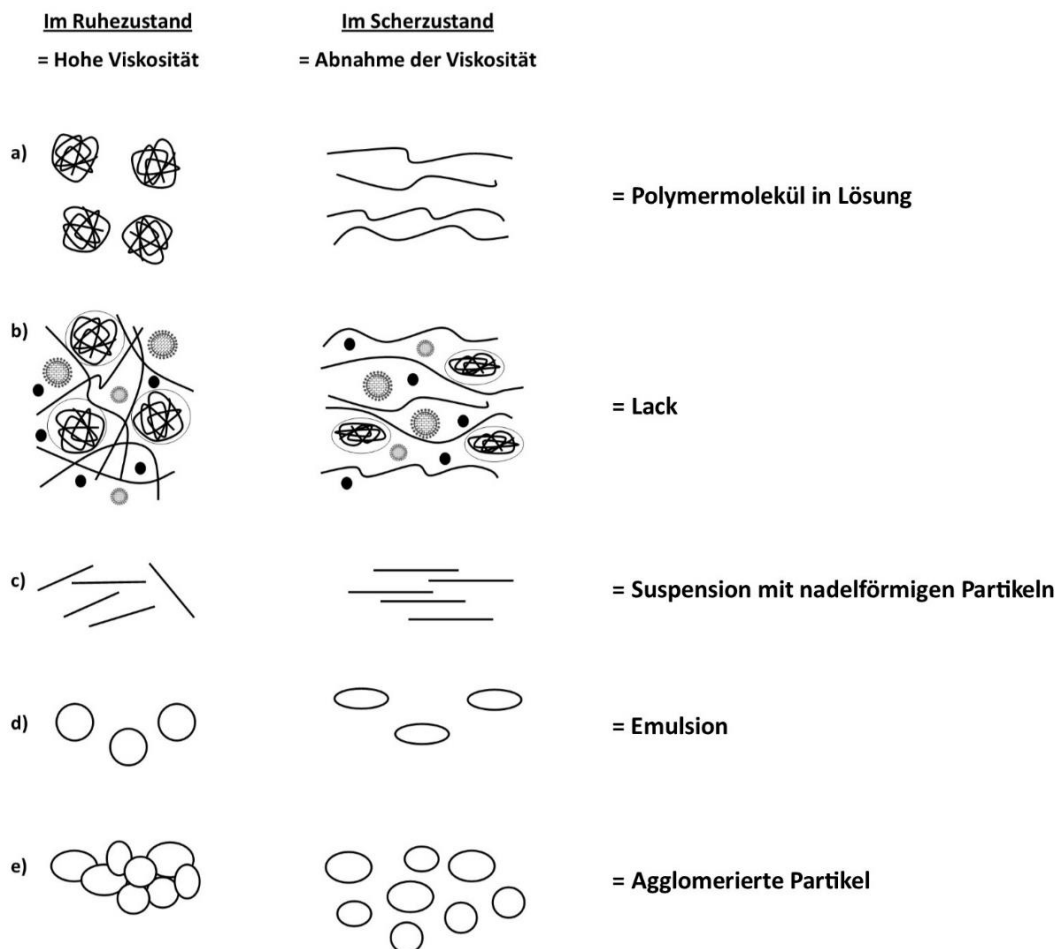
Abb. 3-20: Platte/Kegel- und Platte/Platte-Messsystem (Abbildung nach [10])

Da es am Rand des rotierenden Kegels oder der rotierenden Platte zur Fließinhomogenität, zur turbulenter Strömung, zu Trägheitseffekten durch Zentrifugalkräfte, zur Spaltentleerung durch Herauskriechen oder Wegfließen der Messprobe oder zu Lösemittelverlusten und Hautbildung kommen kann, ist es für die Messungen in dieser Arbeit nicht geeignet [10].

3.3.3 Rheologie von Wasserbasislacken

Durch die Rheologie kann ermittelt werden wie sich eine Flüssigkeit bei Beanspruchung durch äußere Kräfte verhält. Dies ist vor allem für das Verständnis von Wasserbasislacken von großer Bedeutung, da diese Fließanomalien aufweisen [41]. Fließanomalien kommen durch zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte zustande. Durch diese werden im Lack dreidimensionale Überstrukturen aufgebaut und stabilisiert. Dabei sind vor allem Wasserstoffbrückenbindungen von großer Bedeutung [10].

Besitzt der Lack ein strukturviskoses Fließverhalten, so werden die Strukturen erst bei der Scherung aufgebrochen. Strukturviskosität wird durch Abbildung 3-21 verdeutlicht:



**Abb. 3-21: Schematische Darstellung von strukturviskosem Verhalten verschiedener Stoffsysteme
(Abbildung nach [10])**

Am Aufbau der Strukturen sind viele Lackbestandteile beteiligt, wobei das Rheologieadditiv eine wichtige Rolle beinhaltet. Dieses bildet über Wasserstoffbrückenbindungen und Assoziaten von Wassermolekülen entlang der Polymerkette eine Gelstruktur aus. Die Gelstruktur führt zu einer Verdickung der wässrigen Phase und erhöht somit die Viskosität der Wasserbasislacke [27].

Auch die Polyurethandispersion beeinflusst die Lackrheologie. Aufgrund ihres Polymeraufbaus mit Urethan- und Harnstoffgruppen sind Polyurethandispersionen in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen und damit die Ausprägung der Strukturen zu beeinflussen.

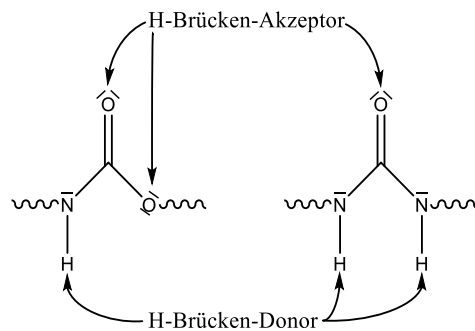


Abb. 3-22: Fähigkeit von Urethanen und Harnstoffen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen

Die Polyurethandispersion kann inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Polyurethandispersion unterscheiden sich in ihrer Stärke, je nachdem wie viele Wasserstoffatome am Sauerstoff- oder Stickstoffatom koordinieren.

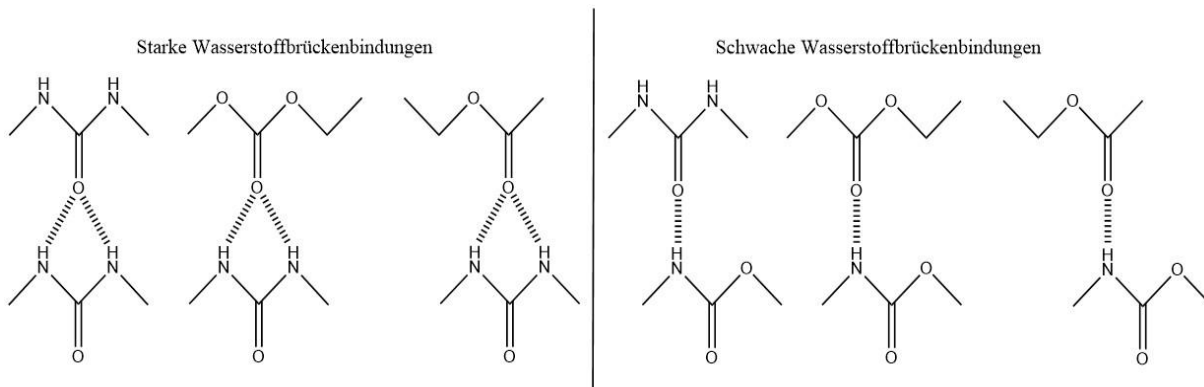


Abb. 3-23: Beispiele für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Polyurethandispersion

Durch die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich Sekundärstrukturen des Polyurethans aus. Die Polymere liegen als feinverteilte Tröpfchen im Wasser vor. Die Anordnung des Polymers kann sich jedoch unterscheiden. Sie kann chaotisch geknäult sein, aber auch strukturiert und organisiert, zum Beispiel faltblattähnlich oder maximal aufgespalten.

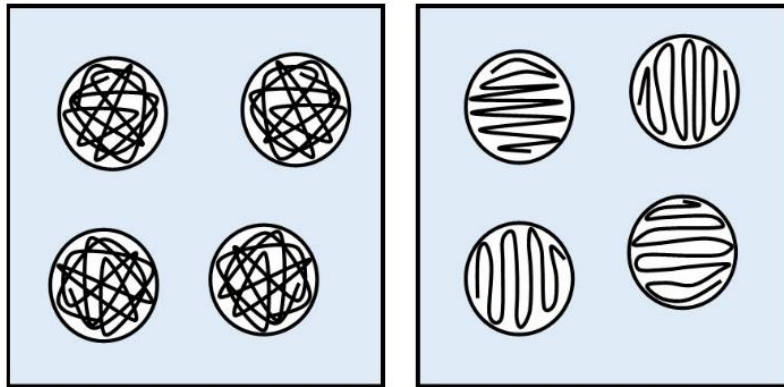


Abb. 3-24: Polymerstrukturen im Wasser

Je nachdem wie die Sekundärstruktur der Polymere ist, können verschieden starke Wechselwirkungen auftreten und somit die rheologischen Eigenschaften des Lackes beeinflussen. Werden starke Sekundärstrukturen mit hohen Wechselwirkungen ausgebildet, so ist die Viskosität höher, da diese durch die Scherung zuerst aufgebrochen werden müssen. Apolares Verhalten hingegen verhindert Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und führt somit zu einer geringen Viskosität.

Um Aussagen über das rheologische Verhalten des Lackes in Bezug auf die Stärke seiner Überstrukturen treffen zu können, sind Rotationsversuche zur Bestimmung des Fließverhaltens und der Viskosität nicht ausreichend. In diesem Fall müssen oszillierende Messungen durchgeführt werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung eines Amplitudentests.

Dabei wird das Verformungsverhalten des Wasserbasislackes bestimmt, indem bei konstanter Schwingungsfrequenz die Auslenkung in Stufen erhöht und über die Schubspannung gesteuert wird [32]. Durch den Amplitudentest können drei aussagekräftige Informationsgrößen ermittelt werden. Diese Größen sind die Phasenverschiebung δ , der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' .

Die Phasenverschiebung ist die zeitliche Verzögerung zwischen der vorgegebenen und der resultierenden Sinusschwingung. Ideal-elastisches Deformationsverhalten hat eine Phasen-

verschiebung von 0° und ideal-viskoses Fließverhalten von 90° . Im flüssigen Zustand liegt der Lack in einem Phasenverschiebungsbereich von 45° bis 90° [32]. Gelförmige Substanzen befinden sich in einem Phasenverschiebungsbereich zwischen 0° und 45° , wo im Ruhezustand das feste Verhalten überwiegt [32]. Der Speichermodul G' repräsentiert den elastischen Anteil und der Verlustmodul G'' den viskosen Anteil der gemessenen Probe [32].

Die Verwendung eines Amplitudentests verdeutlicht, wann Überstrukturen aufgrund von Wechselwirkungen aufgebrochen werden und liefert somit Rückschlüsse auf die Strukturen im Lack.

3.4 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography (SEC)), die im Idealfall die Fraktionierung der Probe ausschließlich nach den hydrodynamischen Radien der einzelnen Moleküle ermöglicht [42]. Dabei durchläuft die gelöste Probe ein spezielles Säulensystem. Dieses enthält mikroporöses Füllmaterial (hier: Polystyrol), welches einen größeren Porenraum für kleinere Moleküle liefert und dadurch zu einer längeren Verweilzeit führt. Moleküle, die ein großes hydrodynamisches Volumen aufweisen, können nicht in Poren eindringen, weshalb ihre effektive Wegstrecke gering ist. Die Detektion erfolgt zum Beispiel mittels RI-Detektor. Dieser registriert alle Substanzen, die einen anderen Brechungsindex als die mobile Phase haben [42].

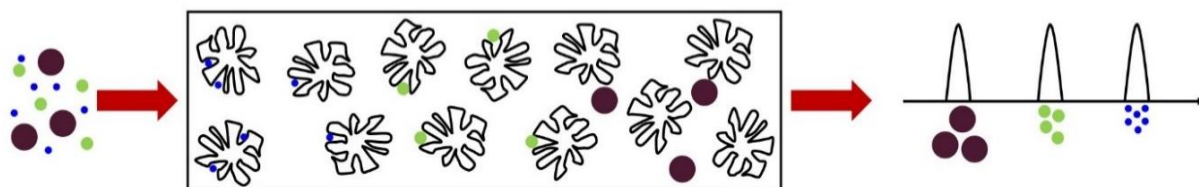


Abb. 3-25: Prinzip der Trennung mittels Gelpermeationschromatographie (Abbildung nach [43])

Polymere, die bei gleichem Molekulargewicht unterschiedliche Strukturen besitzen, führen zu einer Verfälschung der Ergebnisse [42]. Dies gilt ebenso für solvatisierte Moleküle [42]. In beiden Fällen werden durch größere hydrodynamische Radien kürzere Retentionszeiten erreicht und somit ein höheres Molekulargewicht ermittelt [42].

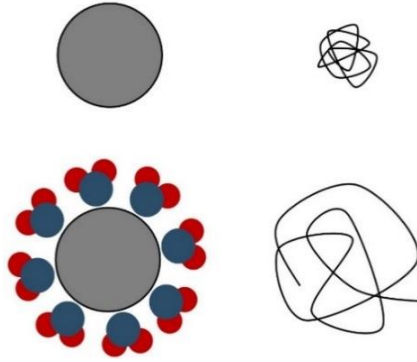


Abb. 3-26: Scheinbare Molekülgrößen durch die Ausbildung von Hydrathüllen und durch Polymerknäuel in unterschiedlichen Quellungszuständen (Abbildung nach [42])

Enthalten die Polymere polare Gruppen, kann es zu Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial kommen, was ebenfalls zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen kann [44]. Für diese polaren Polymere kann somit selbst bei gleichem Molekulargewicht aufgrund der Wechselwirkungen ein Unterschied ermittelt werden.

3.5 Nahinfrarot-Spektroskopie

Die Energie der meisten Molekülschwingungen und Rotationen liegen im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums [45]. Somit ist die Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR), ebenso wie die IR- und Raman-Spektroskopie, eine Analysenmethode, die auf den Schwingungen von Molekülen beruht.

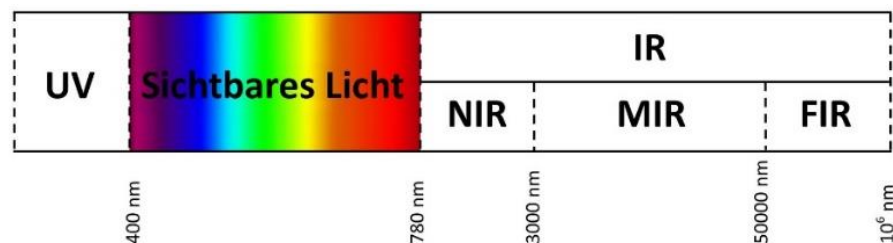


Abb. 3-27: Elektromagnetisches Spektrum (Abbildung nach [46, 47])

In der NIR-Spektroskopie werden elektromagnetische Wellen absorbiert und erzeugen so eine Anregung der Kombinations- und Oberschwingungen von Molekülen. Durch identische oder ähnliche Energien von mehreren Schwingungen kommt es im Spektrum zu sehr breiten Banden [48, 49].

Aufgrund der Komplexität der NIR-Spektren ist eine Auswertung über eine direkte Kalibrierung auf der Basis des Lambert-Beer'schen Gesetzes nicht möglich [48, 49]. Für die Verwendung zur quantitativen oder qualitativen Analyse müssen chemometrische Methoden verwendet werden, die jedoch Referenzdaten benötigen, was sehr zeitaufwendig ist [50, 51]. Zudem muss eine weitere Methode herangezogen werden, welche ebenfalls eine Kalibrierung benötigt [52].

Für diese Arbeit ist ein solches Verfahren jedoch nicht notwendig. Vielmehr wird mit dem Unterschied zwischen den Spektren von gealterten Proben einer Polyurethandispersion und den jeweiligen Analysenproben gearbeitet. Es wird jeweils die spektrale Distanz ermittelt, welche proportional zu der Fläche zwischen den beiden Kurven ist [53].

Schematisch ist dies in Abbildung 3-28 dargestellt. Die Spektren a und b sind beispielhaft für das Spektrum einer Probe und das einer Referenz (hier: gealterte Polyurethandispersion). Die Berechnung erfolgt dabei nach Gleichung 3-14.

$$D = \sqrt{\sum_k (a(k) - b(k))^2} \quad (\text{Gl. 3-14})$$

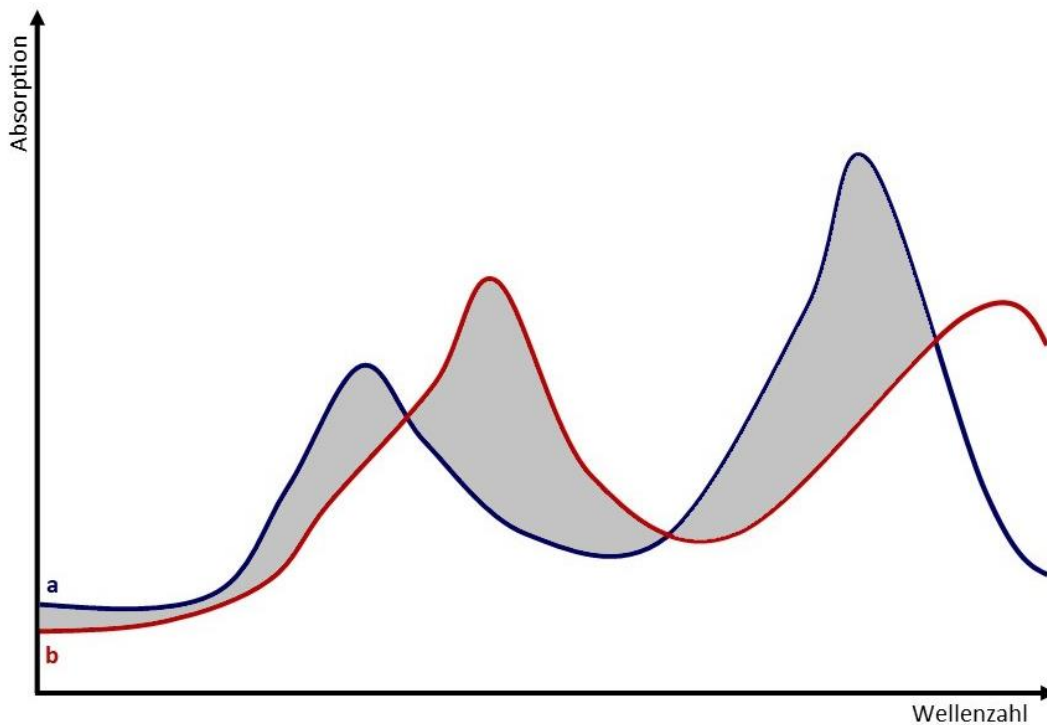


Abb. 3-28: Zwei Spektren und ihre spektrale Distanz (Abbildung nach [53])

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung der Modellrezeptur

Lacke sind sehr komplex und es treten vielfältige Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten auf. Jede Änderung der Rezeptur kann eine Veränderung der Rheologie beinhalten. Für eine systematische Herangehensweise einer genauen Untersuchung der Wasserbasislacke und des Einflusses der einzelnen Bestandteile, insbesondere der Polyurethandispersion, auf die Rheologie der Lacke, wird somit eine Modellrezeptur verwendet. Um Querempfindlichkeiten auszuschließen, ist dieser Modelllack auf die wesentlichen Basisbestandteile eines Wasserbasislackes reduziert. Dabei muss der Modelllack jedoch stark genug an der Realrezeptur von Wasserbasislacken der Autoserienbeschichtung orientiert sein, um repräsentativ für diese zu sein.

Bei der Herstellung von Wasserbasislacken werden häufig Vorprodukte aus Bindemitteln, Lösemitteln und Additiven eingesetzt. Je nach Farbton werden anschließend verschiedene Pigmente zugegeben. Dieses Vorgehen bietet produktionstechnische Vorteile und führt zu einer erheblichen Zeiteinsparung. Die Modellrezeptur besteht ähnlich wie diese Vorprodukte lediglich aus verschiedenen Bindemitteln, Additiven und Lösemitteln. Zur Untersuchung der rheologischen Interaktionen der Polyurethandispersion in Wasserbasislacken würde ein Modelllack, welcher als Bindemittel lediglich die Polyurethandispersion beinhaltet, die Forschung erleichtern. Diese Vorgehensweise lässt sich jedoch nicht mit der Realität der Wasserbasislacke vereinbaren und es wären keine Anwendungen möglich. Um reale Bindemittelverhältnisse zu schaffen, wird zusätzlich zur Polyurethandispersion eine Acrylatdispersion verwendet und für die thermische Vernetzung ein wasserverdünnbares Melaminharz hinzugegeben.

Der Lack wird anhand der Tabelle 4-1 gefertigt. Dazu wird ein Schrägblattrührer mit 6 Blättern verwendet. Position 1 und 2 werden vorgelegt. Anschließend werden die anderen Lackbestandteile unter Rühren hinzugegeben. Dadurch können Unverträglichkeiten aufgrund zu hoher Konzentrationsunterschiede verhindert werden. Um eine Homogenisierung zu erhalten, müssen Rührzeiten beachtet werden.

Tab. 4-1: Wasserbasislack-Modellrezeptur

Position	Rohstoff	Funktion	[%]
1	Vollentsalztes Wasser	Lösemittel	23
2	Polyurethandispersion	Bindemittel	22
3	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	Entschäumer	2
4	Acrylatdispersion	Bindemittel	13
5	2-Buthoxyethanol	Lösemittel	5
5 Minuten rühren			
6	Acryl-Copolymer	Rheologieadditiv	6
10 Minuten rühren			
7	Vollentsalztes Wasser	Lösemittel	17
8	Dimethylethanolamin-Lösung	Neutralisationsmittel	4
15 Minuten rühren			
9	Wasserverdünnbares Melaminharz	Bindemittel	8
30 Minuten rühren			
			100

Die Lacke der Modellrezeptur haben einen Festkörper von 20,5 % ($\pm 0,5$ %) und einen pH-Wert von 8,9 ($\pm 0,1$).

Das Rheologieadditiv wird als Emulsion eingesetzt. Diese Emulsion wird einen Tag vor der Lackfertigung nach Tabelle 4-2 angesetzt. Zur Fertigung wird ebenfalls ein Schrägblattrührer mit 6 Blättern verwendet. Dazu wird Position 1 vorgelegt, im Anschluss Position 2 zugegeben und danach Position 3 langsam zugetropft.

Tab. 4-2: Rezeptur der Rheologieadditivemulsion

Position	Rohstoff	[%]
1	Vollentsalztes Wasser	64
2	Acryl-Copolymer	33
3	Dimethylethanolamin	3
30 Minuten rühren		
		100

4.2 Alterung der Polyurethandispersion

Die Polyurethandispersion nimmt einen wesentlichen Bestandteil im Lack ein und ist in der Lage starke Wechselwirkungen einzugehen. Diese Wechselwirkungen können die Rheologie der Wasserbasislacke beeinflussen.

Das rheologische Verhalten von Wasserbasislacken unterscheidet sich oft stark, obwohl die Rezeptur nicht verändert wurde. Dies betrifft vor allem die Viskositäten der Lacke. Es tritt häufig ein großer Viskositätsabfall zwischen Fertigung und Applikation beim Kunden auf. Die Viskosität muss jedoch konstant sein, um lagerstabil und applizierbar zu sein und Eigenschaften wie einen guten Verlauf oder eine optimale Pigmentausrichtung zu gewährleisten.

Die Polymere wie die eingesetzte Polyurethandispersion können sich im Laufe der Lagerung verändern und somit einen unterschiedlichen Einfluss auf die Viskosität der Wasserbasislacke nehmen. Aus diesem Grund muss untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen dem Alter der Polyurethandispersion und der Viskosität besteht.

4.2.1 Einfluss der Alterung auf die Rheologie der Lacke

Um den Einfluss der Alterung der Polyurethandispersion auf die Rheologie der Wasserbasislacke zu untersuchen, werden Versuche mit verschiedenen Chargen einer Dispersion durchgeführt. Dazu werden die einzelnen Chargen der Polyurethandispersion auf einen nichtflüchtigen Anteil von 32,5 % eingestellt. Zur Einstellung des nichtflüchtigen Anteils wird vollentsalztes Wasser verwendet.

Im Anschluss werden diverse Kenngrößen, wie zum Beispiel die Teilchengröße, die Säurezahl oder die Anzahl der Milli-Equivalente (MEQ) an Base, die in 100 g des Polyurethans enthalten sind, ermittelt. Diese Kenngrößen verhalten sich vom Alter der Dispersion unabhängig und sind in allen untersuchten Chargen konstant.

Tab. 4-3: Kenngrößen von verschiedenen Chargen der Polyurethandispersion

Charge	Alter der Charge	Nicht-flüchtiger Anteil [%]	Teilchengröße [nm]	Säurezahl [mg KOH/g Festharz]	MEQ-Base [m eq/100 g Festharz]
1	3 Jahre	32,5	114	16,2	24,2
2	1 Jahr	32,5	119	16,2	24,1
3	9 Monate	32,5	115	16,1	24,1
4	6 Monate	32,5	117	16,0	24,0
5	30 Tage	32,5	116	16,2	24,2
6	24 Stunden	32,5	117	16,2	24,0

Für die rheologischen Untersuchungen werden die Wasserbasislacke mit den unterschiedlichen Chargen der Polyurethandispersion nach der Modellrezeptur hergestellt. In Abbildung 4-1 sind die Korrelationen zwischen dem Alter der Polyurethanharzcharge und der Viskosität der Wasserbasislacke dargestellt.

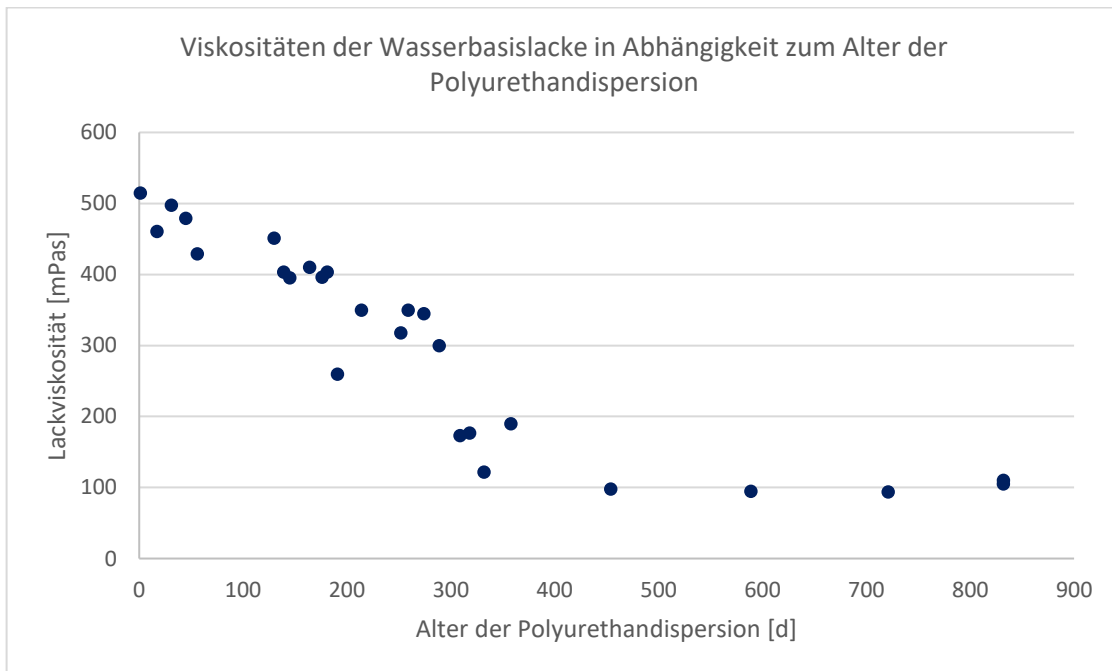


Abb. 4-1: Korrelation zwischen Lackviskosität und Alter der Polyurethandispersion

Obwohl die chemischen Kennzahlen der Lacke sich nicht ändern und zudem in den Lacken viele Einflüsse durch die weiteren Lackkomponenten hinzukommen, werden durch den Einsatz der verschiedenen Chargen unterschiedliche Viskositäten erreicht. Dies verdeutlicht den starken Einfluss der Polyurethandispersion. Je frischer die Polyurethandispersion nach der Fertigung im Lack eingesetzt wird, desto höher ist die Lackviskosität. Das Altern der Polyurethandispersion führt zu einer Verringerung der Lackviskositäten. Durch den Einsatz von frischen Chargen der Polyurethandispersion kann eine Lackviskosität von ungefähr 500 mPas erreicht werden. Chargen ab einem Alter von ungefähr 400 Tagen erreichen hingegen eine konstante Viskosität von circa 100 mPas (± 10 mPas). Es ist somit ein Zusammenhang zwischen den Viskositäten der Wasserbasislacke und dem Alter der eingesetzten Charge der Polyurethandispersion vorhanden.

Dieser Zusammenhang ist auch in den Viskositäts- und Fließkurven der Wasserbasislacke in den Abbildungen 4-2 und 4-3 zu erkennen.

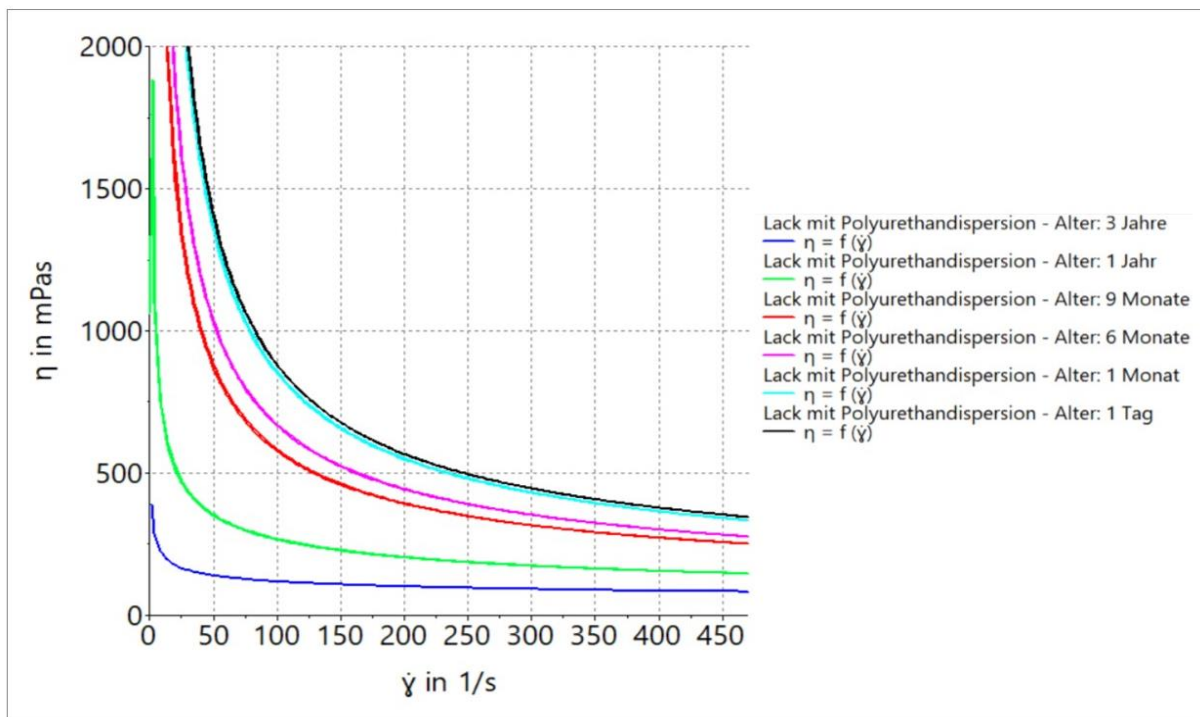


Abb. 4-2: Viskositätskurven von Wasserbasislacken nach Einsatz von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion

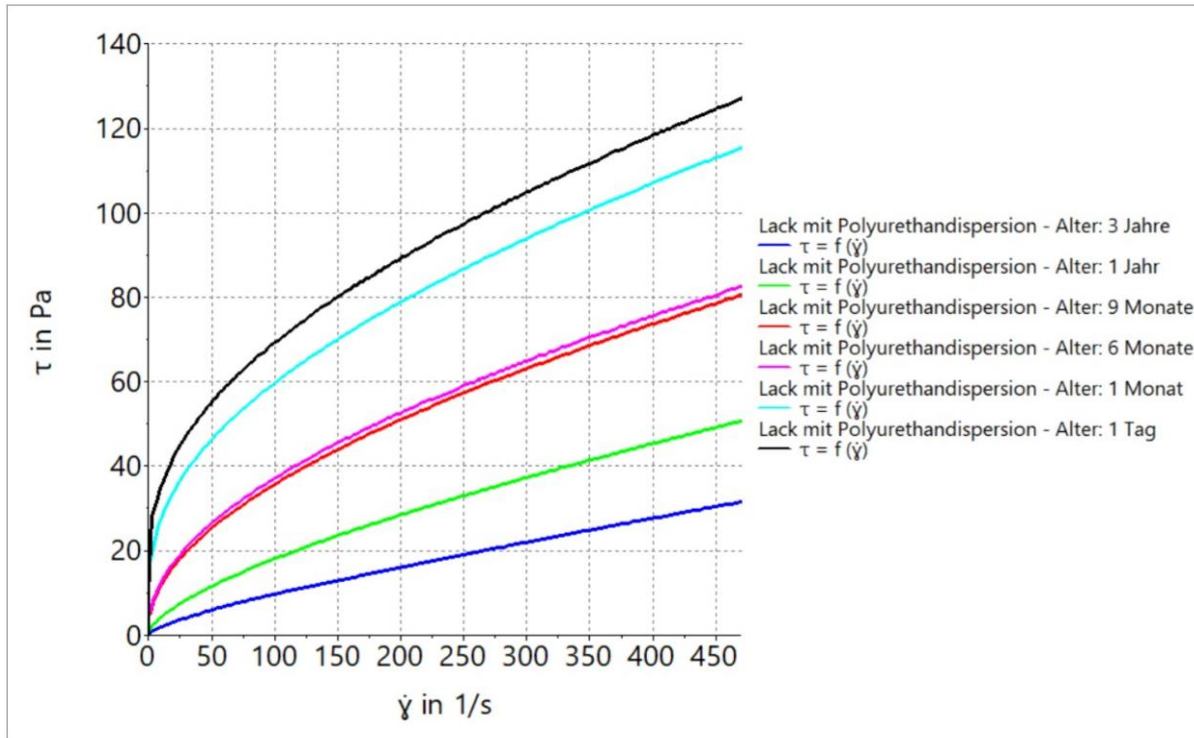


Abb. 4-3: Fließkurven von Wasserbasislacken nach Einsatz von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion

Alle Lacke zeigen trotz der Verwendung der unterschiedlichen Chargen ein scherverdünnendes Fließverhalten. Die Stärke der Schubspannung und somit auch die Höhe der Viskosität variiert jedoch mit dem Alter der Polyurethandispersion. Je älter die verwendete Charge ist, desto geringer ist die Viskosität und desto geringer ist die Schubspannung der Lacke.

Die Ausprägung der Fließanomalien der Wasserbasislacke wird zudem um so stärker, je frischer die eingesetzte Polyurethanharz-Charge ist. Während bei Verwendung der gealterten Chargen eine leichte Plastizität auftritt, führt der Einsatz der frischen Chargen zu einem ausgeprägten plastischen Fließverhalten. Die Lacke unterscheiden sich somit sehr stark in der Ausprägung ihrer Fließgrenzen, was deutlich in den Fließkurven zu erkennen ist.

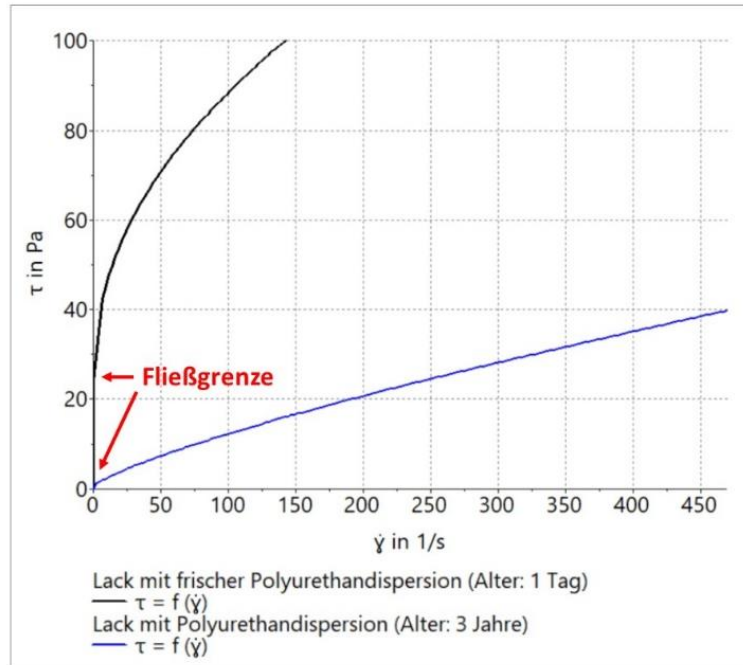


Abb. 4-4: Ausschnitt der Fließkurven zur Verdeutlichung der Fließgrenzen

Die hohen Fließgrenzen der frischen Chargen deuten auf starke Strukturen zwischen den einzelnen Lackbestandteilen hin. Dieses rheologische Verhalten kann zwei verschiedene Ursachen haben. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die Polyurethandispersion im Laufe der Zeit hydrolysiert und die kleineren Moleküle nicht in der Lage sind starke Überstrukturen im Lack aufzubauen. In diesem Fall müssen die gealterten Chargen ein geringeres Molekulargewicht aufweisen. Die andere Möglichkeit wäre, dass dieses Verhalten durch starke Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lackbestandteilen auftritt. Bei der Messung muss zuerst eine bestimmte Schubspannung erreicht sein, bis sich der Lack wie eine Flüssigkeit verhält. Ist die Fließgrenze überwunden, beginnt das Aufbrechen der Überstrukturen und der Lack beginnt zu fließen. Je größer dabei die Scherrate ist, desto geringer ist die Viskosität. Die Stärke der Wechselwirkungen wäre hierbei in der Struktur der Polyurethandispersion begründet. Die Polyurethandispersionen, die sich konstant verhalten, gehen vermutlich viele Wechselwirkungen in Form von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Dispersionsmedium Wasser ein. In dem Fall wären sie von einer Hülle aus Wasserstoffbrückenbindungen umgeben, die die Ausprägung der Überstrukturen im Lack behindert. Es werden somit wenig Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Lackbestandteilen eingegangen. Aus diesem Grund könnten die Überstrukturen im Lack schneller aufgebrochen werden und es würden nur geringe Viskositäten erreicht.

Frische Polyurethandispersionen haben womöglich eine Konformation, die zu einer Ausprägung von starken Wechselwirkungen mit den anderen Lackbestandteilen führt. Sie können in dem Fall intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Polymerketten, dem Rheologieadditiv und dem Colösemitel 2-Buthoxyethanol eingehen. Diese Strukturen müssen zuerst überwunden werden, bevor das Material fließen kann, wodurch die hohen Fließgrenzen und Viskositäten erreicht werden.

Dass die Stabilität der Überstrukturen im Lack mit der Polyurethandispersion zusammenhängt, kann auch anhand von Oszillationsversuchen bestätigt werden. Dazu werden mit Wasserbasislacken, die frische und gealterte Chargen der Polyurethandispersion enthalten, Amplitudentests durchgeführt. Abbildung 4-5 zeigt dies beispielhaft für die Verwendung von zwei unterschiedlichen Chargen.

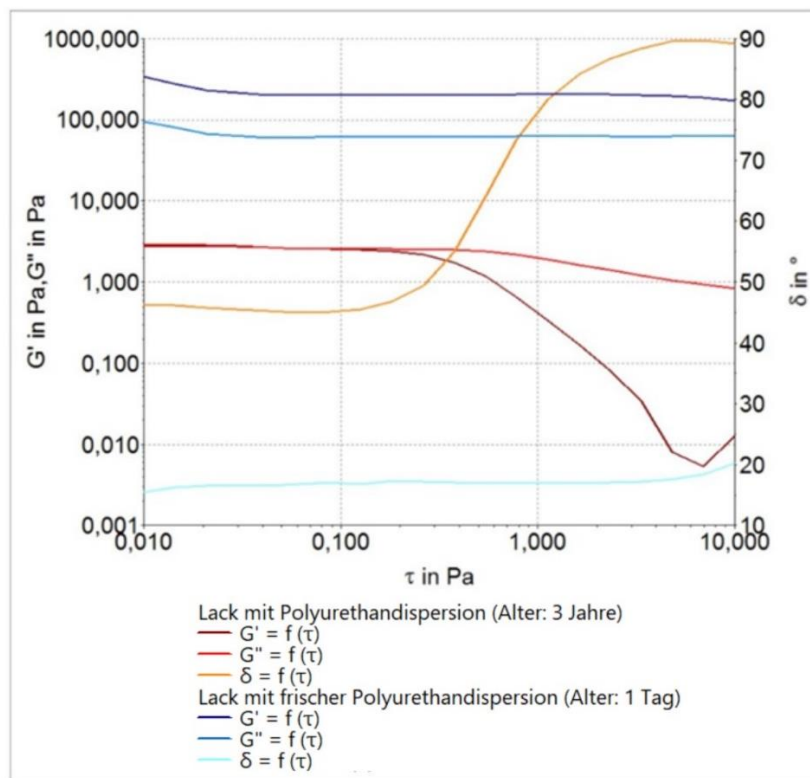


Abb. 4-5: Amplitudentest von Wasserbasislacken nach Einsatz von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion

Die frischen Chargen haben einen großen Unterschied zwischen dem Speichermodul und dem Verlustmodul. Der elastische Anteil des Lackes überwiegt, somit ist das Festkörperverhalten größer als das Flüssigkeitsverhalten. Die Lacke mit konstanten Polyurethandispersionen unterscheiden sich nicht

im viskosen und elastischen Verhalten. Der Kurvenverlauf ist im linearviskoelastischen Bereich deckungsgleich. Die Phasenverschiebung ist bei ungefähr 45° , so dass sich die Probe zu gleichen Anteilen viskos und elastisch verhält.

Während der linearviskoelastische Bereich des Lackes mit der frischen Polyurethandispersion über die gesamte Schubspannung konstant und stabil ist, bricht dieser beim Lack mit der gealterten Polyurethandispersion bei 0,2 Pa ein. Dies ist ein deutliches Zeichen für die Zerstörung von Überstrukturen im Lack. Das Netzwerk aus Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen zu den anderen Lackbestandteilen ist sehr schwach und zerfällt, so dass die Stabilität nicht aufrecht gehalten werden kann.

4.2.2 GPC-Analyse der Polyurethandispersion

Zur Kontrolle, ob bei gealterten Chargen der Polyurethandispersion eine Abnahme des Molekulargewichts stattfindet, werden Messungen mittels Gelpermeationschromatographie durchgeführt. In der Abbildung 4-6 sind die Molekulargewichte unterschiedlichen Alters der Polyurethandispersion dargestellt.

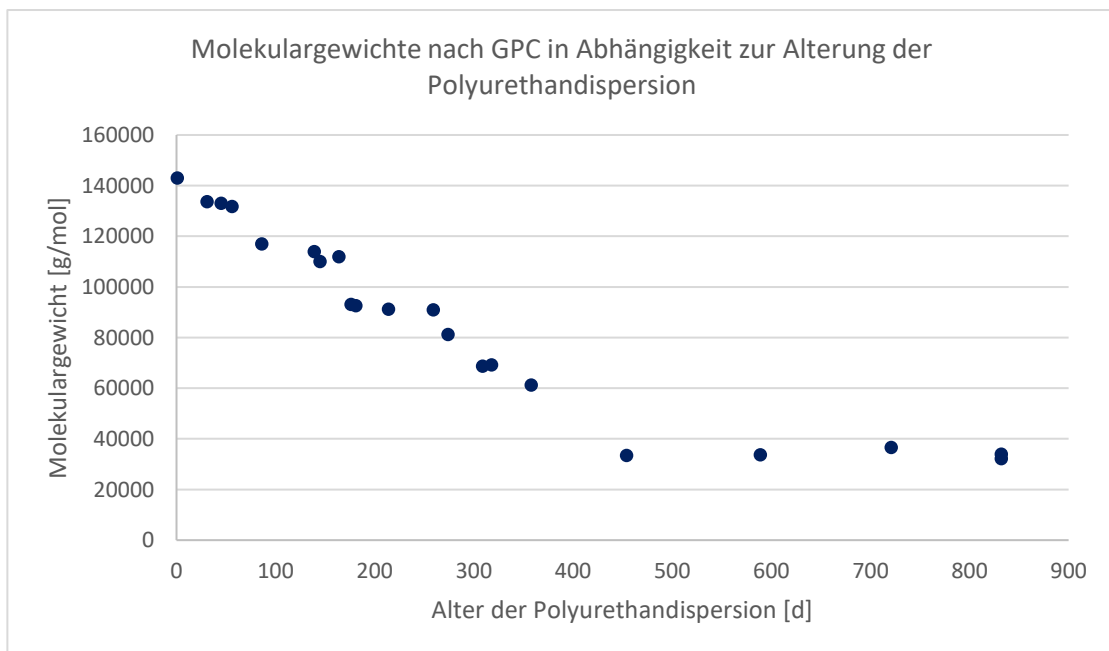


Abb. 4-6: Korrelation zwischen Molekulargewicht und Alter der Polyurethandispersion

Die chromatographischen Untersuchungen zeigen Korrelationen zwischen dem Alter der Polyurethandispersion und den ermittelten Molekulargewichten. Die unter GPC ermittelten Molekulargewichte nehmen mit dem Alter der Polyurethandispersion kontinuierlich ab. Die Abnahme erfolgt, genau wie bei der Messung der Lackviskositäten, bis zu einem Alter von ungefähr 400 Tagen. Ab diesem Alter sind die Messergebnisse der Chargen konstant bei 35000 g/mol (± 3000 g/mol) im Massenmittel. Diese Ergebnisse deuten auf einen Molekulargewichtsabbau zum Beispiel durch Hydrolyse hin. Abbildung 4-7 zeigt die GPC-Analyse von verschiedenen Chargen der Polyurethandispersion und verdeutlicht die Abhängigkeit der Molekulargewichte vom Alter dieser Chargen.

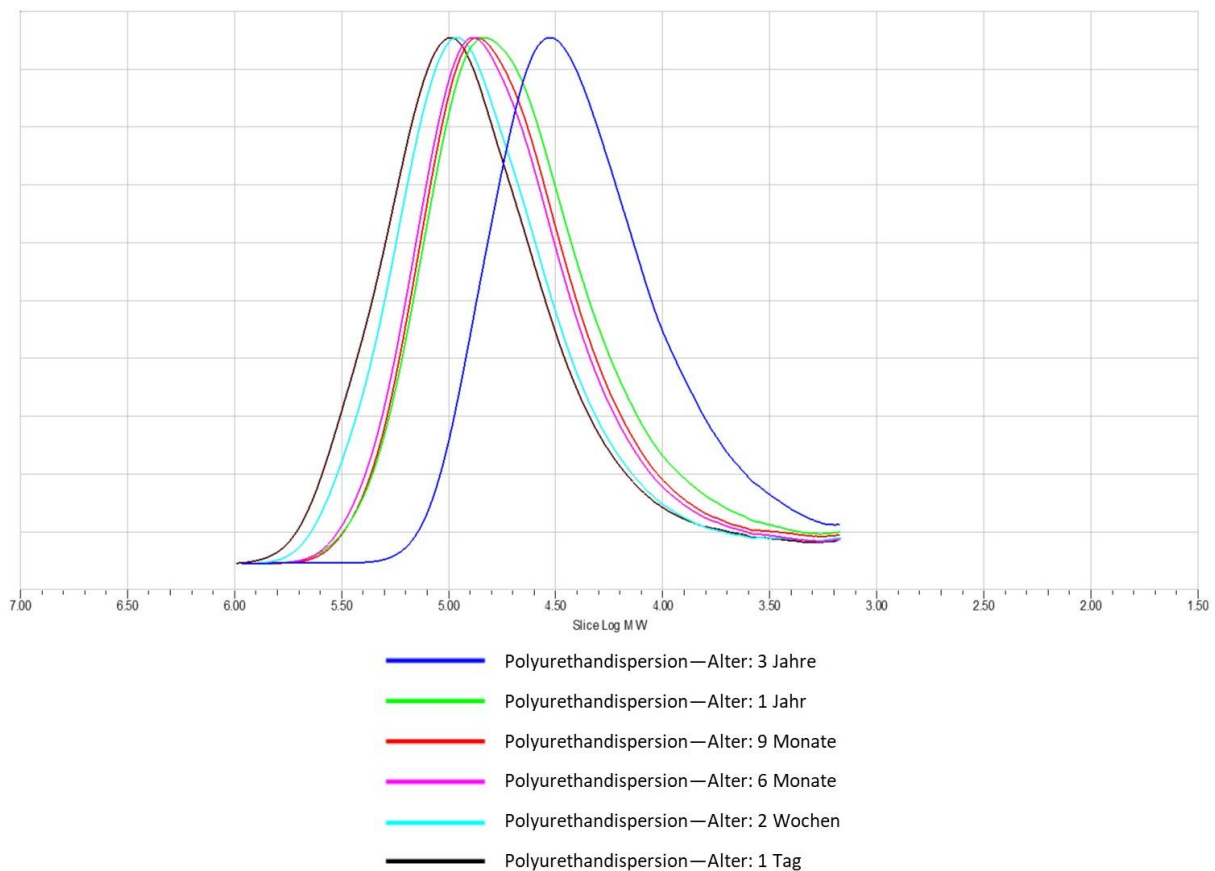


Abb. 4-7: GPC-Analyse von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion

4.2.3 Untersuchung zur Hydrolyse

Die eingesetzte Polyurethandispersion gilt aufgrund der verwendeten Monomere als hydrolysestabil. Da die Molekulargewichtsbestimmungen nach GPC jedoch auf eine Hydrolyse hindeuten, muss diese Aussage unter extremen Bedingungen (2 Stunden; 2 bar; 120 °C) experimentell bestätigt werden.

Bezogen auf die Hydrolysestabilität ist das verwendete Polycarbonatprepolymer der Schwachpunkt der Polyurethandispersion. Somit wird dieses für zwei Stunden im Druckreaktor bei 120 °C in Wasser vorbehandelt (Verhältnis Polycarbonat : Wasser = 1 : 3). Die wässrige Phase wird im Anschluss für die chromatographische Analyse abgetrennt.

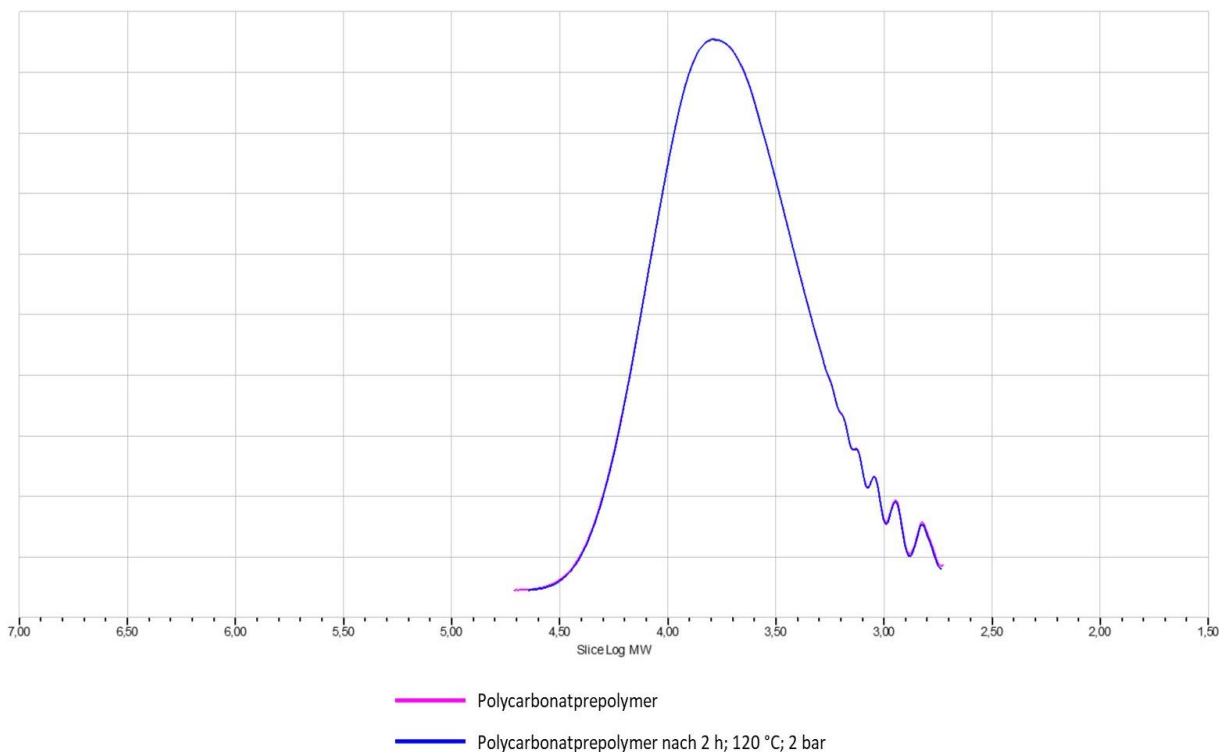


Abb. 4-8: GPC-Analyse des Polycarbonatprepolymers

Durch die GPC-Analysen kann die Aussage bestätigt werden, dass die Polyurethandispersion bei den Versuchsbedingungen hydrolysestabil ist. Beide Kurven verlaufen deckungsgleich und es treten nach der Vorbehandlung keine Veränderungen im Molekulargewicht des Polycarbonatprepolymers auf.

Der Ausschluss der Hydrolyse deutet darauf hin, dass die chromatographischen Messergebnisse aufgrund von unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der stationären Phase der GPC zustande kommen. Da eine GPC-Analyse nur bei gleichem Erscheinungsbild des Polymers zu verlässlichen Ergebnissen führt, kann aufgrund einer Konformationsänderung des Polymers eine Veränderung in der Stärke der Wechselwirkungen auftreten.

Die Chargen der Polyurethandispersion mit einem Molekulargewicht von circa 35000 g/mol im Massenmittel haben eine lange Verweilzeit auf der stationären Phase. Dieses Verhalten deutet auf eine Polyurethan-Konformation hin, welche polare Zentren enthält, die nach außen gerichtet sind und über π -Wechselwirkungen mit dem Polystyrol der stationären Phase den Durchlauf der Polyurethandispersion verzögern. Frische Chargen der Polyurethandispersion haben geringe Wechselwirkungen mit der Säule und somit werden hohe Molekulargewichte ermittelt. Die Ergebnisse deuten somit auf den Einfluss der Konformation der Polyurethandispersion hin und ermöglichen die Aufstellung einer Strukturmodellvorstellung, bei der das Polymer nach der Fertigung nach außen hin abgeschottet vorliegt, wohingegen die gealterten Chargen im Laufe der Lagerung immer stärker mit dem Wasser wechselwirken und somit die polaren Gruppen nach außen gerichtet vorliegen.

Diese Interpretation der GPC-Analyse deckt sich mit dem Herstellungsprozess der Polyurethandispersion. Diese wird zunächst in Aceton gefertigt und danach in das stark polare Wasser invertiert. Frische Chargen der Polyurethandispersion sind somit so angeordnet, dass polare Zentren innen liegen. Im Laufe der Alterung führt der Einfluss der wässrigen Phase zu einer Änderung der Sekundärstruktur des Polymers, was durch die GPC-Messung erfasst werden kann.

Da die Konformationsänderung des Polyurethans durch die Wechselwirkungen im Polymer und mit dem Dispersionsmedium begünstigt wird und es sich dabei hauptsächlich um Wasserstoffbrückenbindungen handelt, welche spektroskopisch nachweisbar sind, werden NIR-Messungen durchgeführt.

4.2.4 NIR-Analyse der Polyurethandispersion

Durch die NIR-Analyse der Polyurethandispersion können Hinweise auf eine Änderung der Sekundärstruktur des Polyurethans geliefert werden. Diese Änderung kann anhand eines Auf- oder Abbaus von Wasserstoffbrückenbindungen gezeigt werden. Dazu wird der Unterschied zwischen gealterten sowie in ihrem Verhalten konstanten Chargen einer Polyurethandispersion und weiteren

Chargen ermittelt. Dieser Unterschied wird anhand des Abstandes der Spektren von gealterten Chargen zu den Messchargen erfasst. Die Spektren der gealterten Chargen werden somit zur Referenz für die Messungen.

Abbildung 4-9 zeigt ein Spektrum einer NIR-Analyse der Polyurethandispersion. Im Spektrum sind drei Bereiche zu erkennen, die nicht innerhalb des Rauschens liegen. In diesen Bereichen befinden sich Schwingungen von Gruppen, die im Polyurethan enthalten sind und zudem Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die spektrale Distanz der Messcharge zur Referenz lässt somit einen Rückschluss auf die Ausprägung von Wasserstoffbrückenbindungen zu und liefert Hinweise auf die Polymerkonformation.

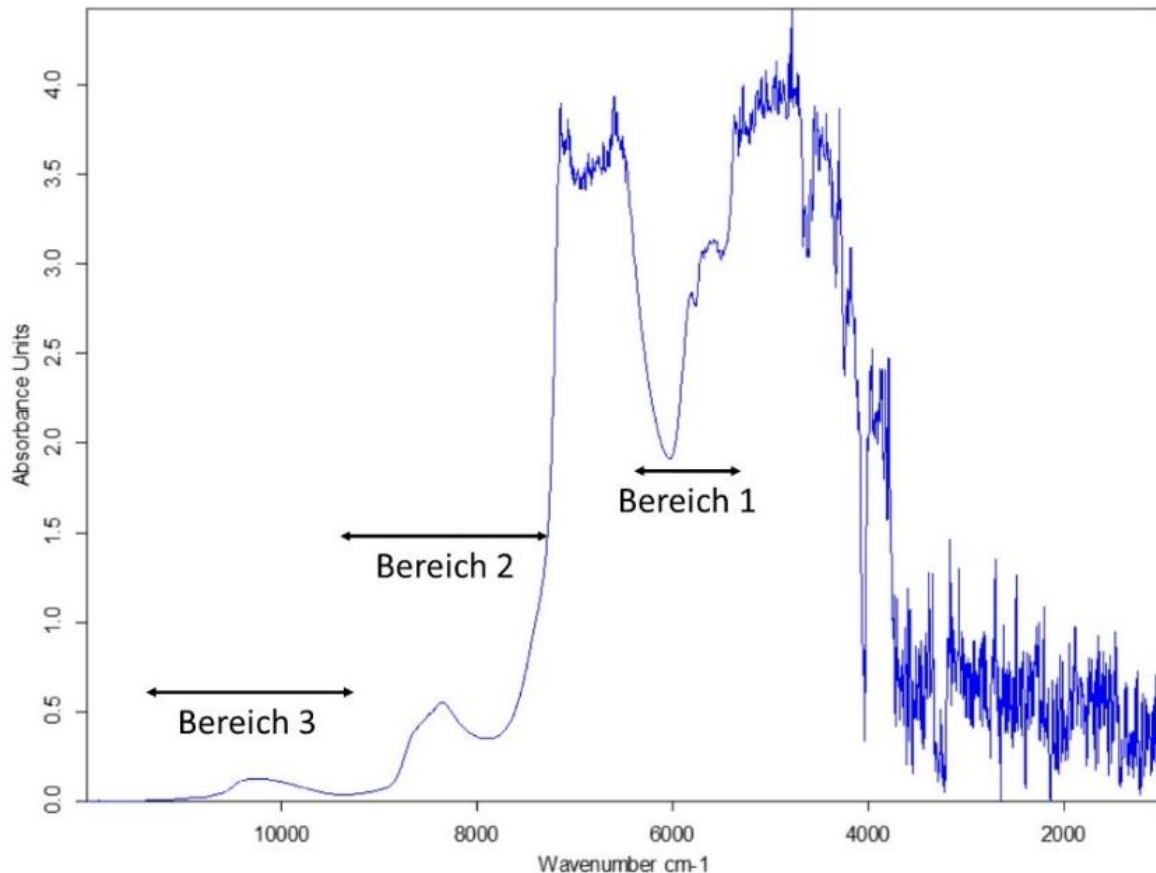


Abb. 4-9: NIR-Spektrum einer Polyurethandispersion

Tab. 4-4: Bereiche zur Auswertung der NIR-Messungen (Tabelle nach [48, 54, 55])

Bereich	Wellenzahl-Bereich [cm ⁻¹]	Gruppen	Schwingungen	Wellenzahl-Bereich der Schwingungen [cm ⁻¹]	Bemerkungen
1	6450 – 5350	-CONH ₂	Erster Oberton	6250 - 6170	Hinweis auf Wasserstoffbrückenbindungen
		-CONH	Erster Oberton	6540 - 5990	Hinweis auf Wasserstoffbrückenbindungen
2	9200 - 7200	-CONH ₂	Zweiter Oberton	9350 – 9170	Hinweis auf Wasserstoffbrückenbindungen
3	10700 - 9000	-CONH ₂	Zweiter Oberton	9350 – 9170	Hinweis auf Wasserstoffbrückenbindungen
				9850 – 9660	Hinweis auf Wasserstoffbrückenbindungen
				10000 – 9800	Zweiter Oberton der symmetrischen NH ₂ -Streckschwingung
				10310 - 10100	Zweiter Oberton der asymmetrischen NH ₂ -Streckschwingung
		-CONH	Zweiter Oberton	9660 - 8930	Hinweis auf Wasserstoffbrückenbindungen
		-NH ₂	Zweiter Oberton	9800 - 9620	Zweiter Oberton der symmetrischen NH ₂ -Streckschwingung
				10000 – 9800	Zweiter Oberton der asymmetrischen NH ₂ -Streckschwingung
				10200 - 9800	ArNH ₂
-NH	Zweiter Oberton	9900 - 9620			

Abbildung 4-10 beinhaltet die Spektren von drei unterschiedlich alten Chargen. Der Kurvenverlauf ist ähnlich, jedoch sind Unterschiede in der spektralen Distanz zu erkennen.

Die drei Jahre gealterte Charge besitzt in allen drei Messbereichen einen höheren Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen. Dies deutet auf eine Konformation des Polymers hin, in der die polaren Zentren an der Oberfläche des Polymers liegen und somit vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen eingegangen werden können. Die Oberfläche des frischeren Polymers hingegen besitzt weniger polare Zentren, so dass weniger Wasserstoffbrückenbindungen eingegangen werden können.

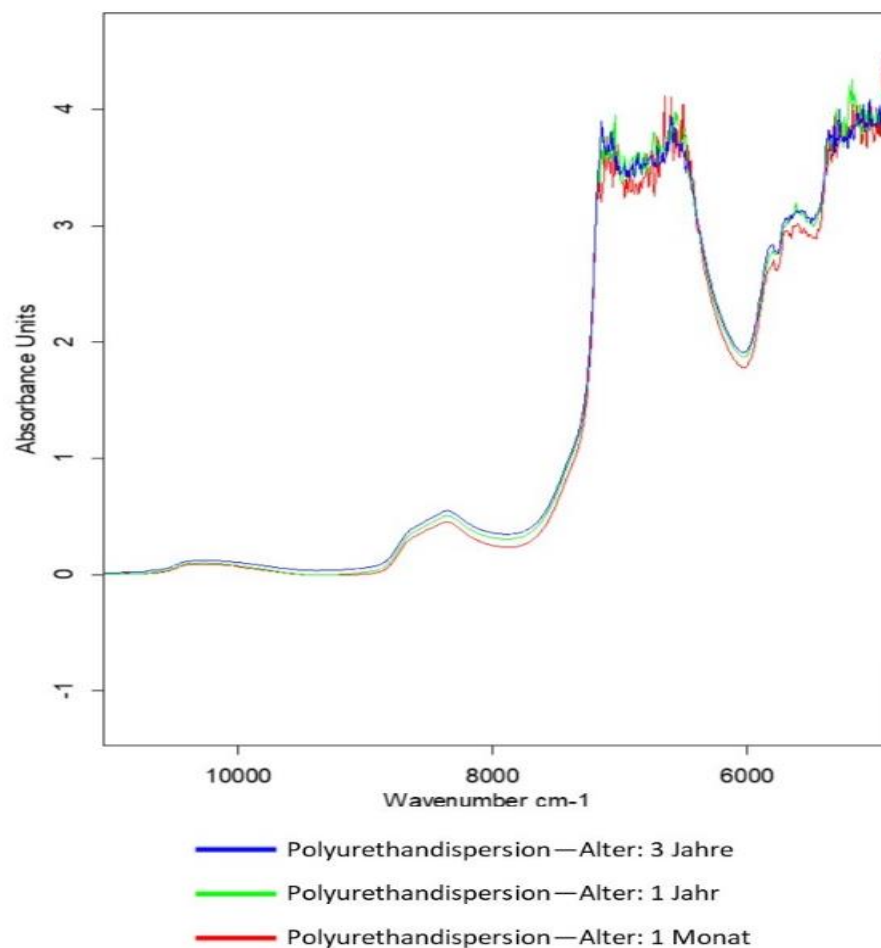


Abb. 4-10: NIR-Analyse von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion

Diese Beobachtungen können anhand des spektralen Abstandes zwischen den gemessenen Chargen und den Referenzchargen verdeutlicht werden. Abbildung 4-11 zeigt eine gealterte und eine einen Monat alte Charge. Die gealterte Charge verhält sich in allen drei Bereichen analog zur Referenz und hat somit einen hohen Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen. Die frischere Charge hingegen hat eine hohe spektrale Distanz und unterscheidet sich stärker von der gealterten und äquilibrierten Referenzcharge.

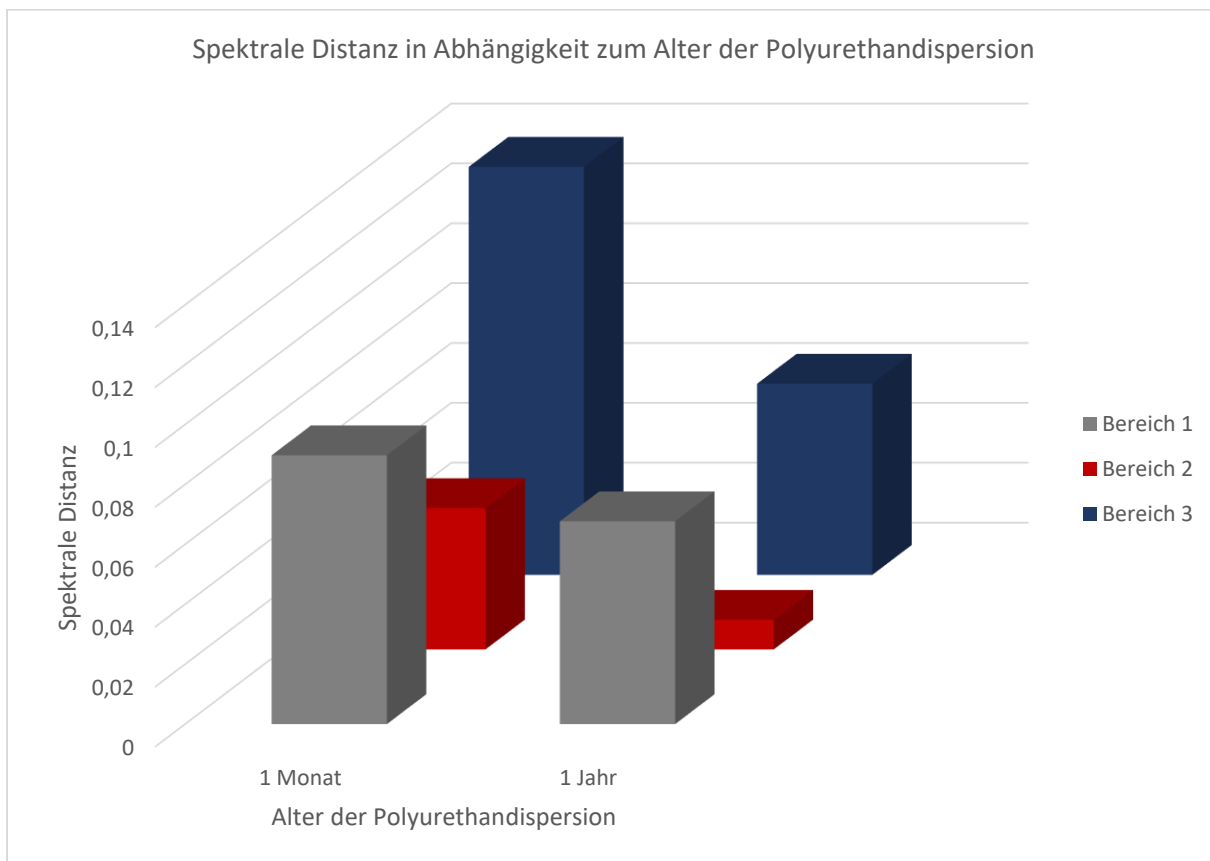


Abb. 4-11: Spektrale Distanzen der verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion

Die NIR-Analyse zeigt somit ebenfalls einen Einfluss des Alters der Polyurethandispersion und bestätigt zudem eine Konformationsänderung des Polymers, welche eine unterschiedliche Ausprägung von Wasserstoffbrückenbindungen beinhaltet.

4.2.5 Konformationsänderung der Polyurethandispersion

Durch die spektroskopischen Messungen kann die zuvor aufgestellte Strukturvorstellung der Polyurethandispersion verfeinert werden. Je nach Konformation der Polyurethandispersion werden unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen des Polymers ausgebildet. Frische Chargen der Polyurethandispersion liegen in einer abgeschotteten Konformation vor. Dies ist in der Fertigung der Polyurethandispersion begründet. Da diese in Aceton gefertigt wird und erst im Anschluss Wasser hinzugegeben wird, liegt das Polymer vorerst isoliert vom Wasser vor. Es gibt wenige Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche des Polyurethans, da die polaren Zentren nach innen gerichtet sind und die Struktur somit durch eine hohe Anzahl an intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen fixiert und stabilisiert wird. Die GPC-Analyse bestätigt diese Strukturmodellvorstellung, da weniger π -Wechselwirkungen mit dem Polystyrol auftreten.

Stark gealterte Chargen haben einen größeren Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche des Polymers, was auf eine Konformation hindeutet, bei der die polaren Zentren nach außen gerichtet vorliegen und somit viele Wechselwirkungen mit dem Wasser eingegangen werden können. Zudem wird durch diese Konformation die Ausbildung von Wechselwirkungen mit der stationären Phase der GPC begünstigt, wodurch es zu den vorgetäuschten kleinen Molekulargewichten kommt. Die bei der Alterung bis zu ungefähr 400 Tagen abnehmende Viskosität deutet darauf hin, dass der Prozess der Konformationsänderung des Polyurethans unter dem Einfluss von Wasser nach und nach stattfindet und damit ebenso der Wechsel von intramolekularen zu intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Häufung der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungsarten führt zu einer unterschiedlichen Ausprägung der Überstrukturen im Lack und somit zu einer Unterscheidung in der Rheologie der Wasserbasislacke. Da bei den gealterten Chargen viele Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser eingegangen werden, können weniger mit anderen Lackbestandteilen gebildet werden. Die Ausprägung der Überstrukturen ist daher schwächer als bei frischen Chargen. Diese sind vorerst durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen abgeschottet. Durch eine Veränderung der Umgebung verändert das Polymer seine Sekundärstruktur und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen brechen auf. An diesen Positionen können andere Lackbestandteile mit dem Polymer wechselwirken und starke Überstrukturen aufbauen.

Die alterungsbedingte Strukturänderung der Polurethandispersion nimmt damit einen großen Einfluss auf die Wasserbasislacke und ihre Rheologie.

4.3 Alterung der Polyacrylatdispersion und des Melaminharzes

In der Modellrezeptur werden zusätzlich zu einer Polyurethandispersion auch eine Polyacrylatdispersion und ein wasserverdünbares Melaminharz eingesetzt. Die Alterung der beiden letztgenannten Bindemittel nimmt keinen Einfluss auf die Rheologie der Wasserbasislacke. Wird jeweils eine Charge der Polyacrylatdispersion und des wasserverdünbaren Melamins innerhalb eines Jahres in Wasserbasislacken der Modellrezeptur mit je frischen Chargen einer Polyurethandispersion eingesetzt, sind die Viskositäten konstant.

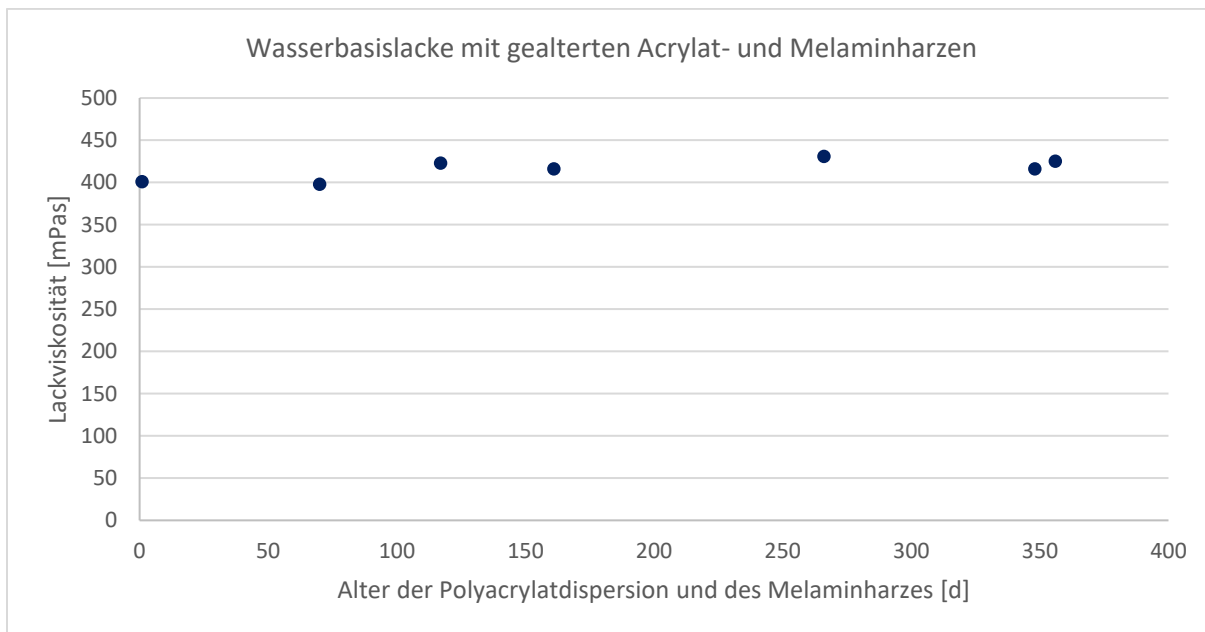


Abb. 4-12: Einfluss der Acrylatdispersion und des wasserverdünbaren Melamins auf die Viskosität der Wasserbasislacke

Abbildung 4-12 zeigt lediglich geringe Unterschiede in den Lackviskositäten, was auf Rohstoffschwankungen, zum Beispiel der verschiedenen Chargen der Polyurethandispersion, zurückzuführen ist. Ein Einfluss der Alterung der anderen Bindemittel ist jedoch nicht nachzuweisen.

4.4 Molekulare Modellierung der Polyurethandispersion

Die Verwendung von Monte Carlo Simulationen als Komponenten des molekularen Modellierens sind geeignete Methoden für das Auffinden möglicher Konformationen [56, 57]. Über eine Kraftfeldberechnung wird eine Molekülgeometrie ermittelt, die eine minimale potentielle Energie hat [38]. Dabei wird tausend Mal um jede Bindung gedreht und anschließend ein energetischer Vergleich durchgeführt. Die Berechnungen finden in unterschiedlichen Lösemitteln statt. Durch die Verwendung von unpolaren Lösemitteln sowie vergleichbaren Simulationen unter dem Einfluss von polaren Lösemitteln, können die unterschiedlichen Strukturen des Polymers graphisch abgebildet werden.

Für die Simulationen wird jeweils nur ein kleiner Teil des Polyurethans verwendet. Der Ausschnitt des Polymers enthält alle Monomere im richtigen Verhältnis, ohne auf funktionelle Gruppen zu verzichten, sowie zwei Prepolymerketten, um ein mögliches Zusammenspiel der Polycarbonatketten zu zeigen. Durch diese Herangehensweise werden alle wichtigen Einflussmöglichkeiten betrachtet und das Polymer zudem in eine rechenbare Größe gebracht.

Anhand der Ergebnisse der Monte Carlo Simulationen, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden und in den Abbildungen 4-13 bis 4-17 dargestellt sind, lässt sich die Empfindlichkeit des Polymers auf die Umgebung erkennen. Als Umgebungen werden Vakuum, Wasser, Octanol und Chloroform betrachtet. Vakuum verhält sich dabei wie ein Lösemittel, welches keine Wechselwirkungen mit dem Polymer eingeht. Wasser, als Hauptbestandteil der Dispersion, wird als polare Umgebung gewählt. Zudem wird Octanol ausgewählt. Das unpolare Lösemittel verfügt über eine Hydroxygruppe und kann somit Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Polymer eingehen. Außerdem wird Chloroform als Lösemittel verwendet, welches zwar polar ist, jedoch keine Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Polyurethan ausbilden kann.

Die Strukturen der Simulationen aus Abbildung 4-13 liegen im Vakuum vor. Im Overlay der verschiedenen Simulationsergebnisse lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung erkennen. Das Polymer nimmt jeweils eine faltblattähnliche Struktur an. Es richtet sich dabei in der energieärmsten Form so aus, dass eine hohe Anzahl an intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, in der Abbildung in Gelb (gestrichelte Linie in der unteren Darstellung in Abbildung 4-13) dargestellt, das Polymer stabilisiert und fixiert. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind zudem geschützt angeordnet. Da die polaren Zentren des Polymers innenliegend und somit auch die Wasserstoffbrückenbindungen nach innen gerichtet sind, bieten sich wenig Angriffsflächen für äußere Einflüsse.

Diese Konformation ähnelt der Struktur, die das frische Polymer nach der Modellvorstellung annimmt und die durch die rheologischen, chromatographischen und spektroskopischen Untersuchungen verstärkt wird. Bei der Fertigung liegt es zunächst in Aceton vor und ordnet sich somit isoliert vom Dispersionsmedium Wasser an. Dabei wird es durch viele intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Bei der Zugabe des Wassers geht es dann vorerst keine Wechselwirkungen mit dem Dispersionsmedium ein und wird seine Struktur erst mit der Zeit dem Wasser anpassen und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Während des Alterungsprozesses faltet sich das Polymer somit in der Dispersion nach und nach auf, richtet alle polaren Zentren nach außen und wechselwirkt mit dem Wasser.

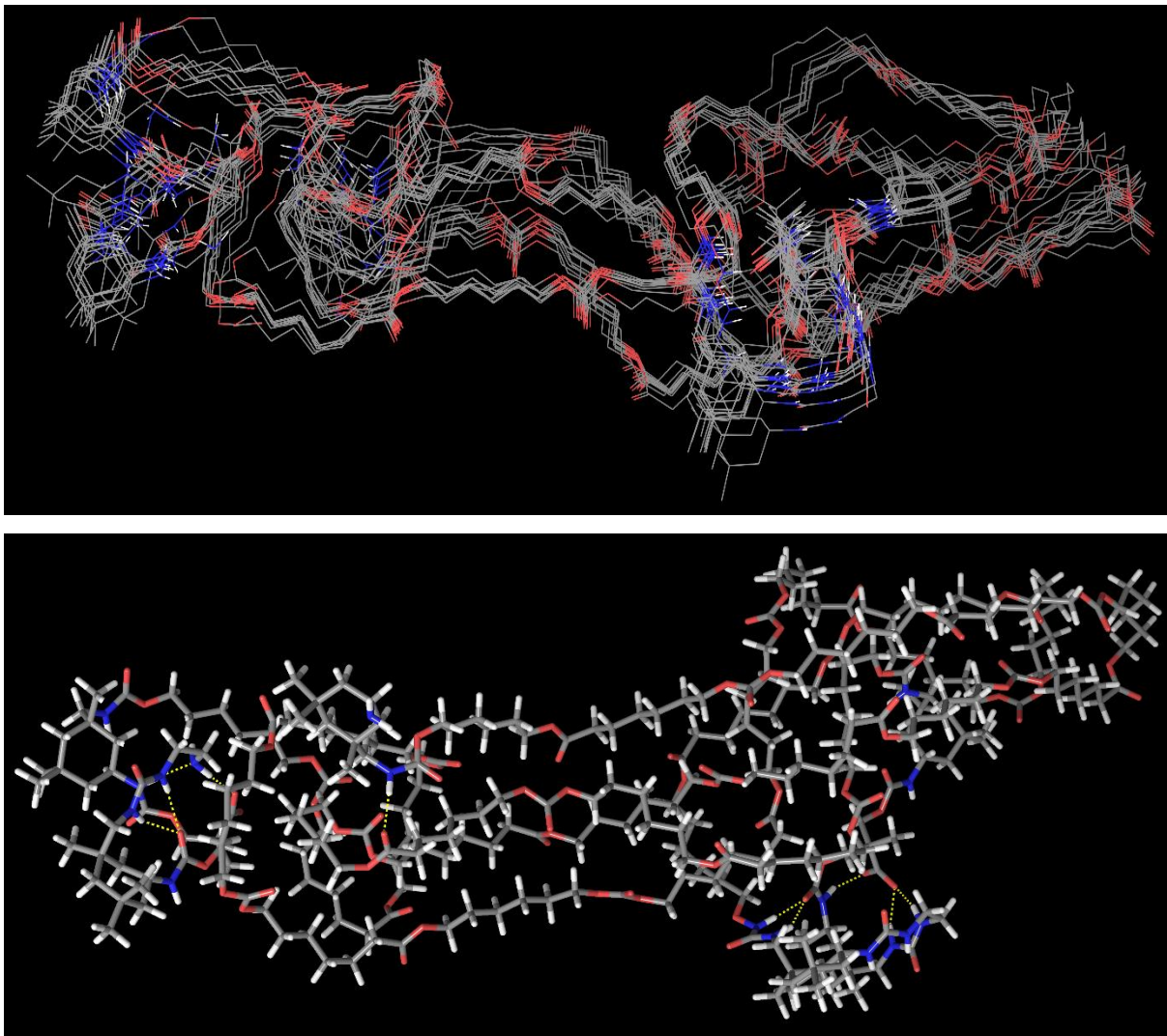


Abb. 4-13: Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Vakuum (Overlay (oben) und energieärmste Verbindung (unten))

Im Wasser (Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15) ist das Polymer auseinander getreckt angeordnet und seine polaren Zentren sind nach außen gerichtet.

Das Overlay lässt vermuten, dass die Konformationen ähnlich sind, wobei das eine Ende des Polymers frei schwenkbar ist. Zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren diesen Polymerbaustein so, dass es zu einer hydrophoben Assoziation der Polycarbonatprepolymerketten kommt. Diese werden durch lipophile Wechselwirkungen stabilisiert und es bildet sich ein Spalt zwischen den Ketten aus. Durch diese gestreckte Konformation geht das Polyurethan viele intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser ein, welche jedoch in der Abbildung nicht dargestellt werden.

Das Ergebnis der Simulation in Wasser entspricht der Vorstellung der strukturellen Anordnung des Polyurethans in einer gealterten Polyurethandispersion. Es liegt in seiner energieärmsten Konformation vor und durch die Alterung wird eine maximale Anzahl an Wechselwirkungen mit dem Wasser ausgebildet.

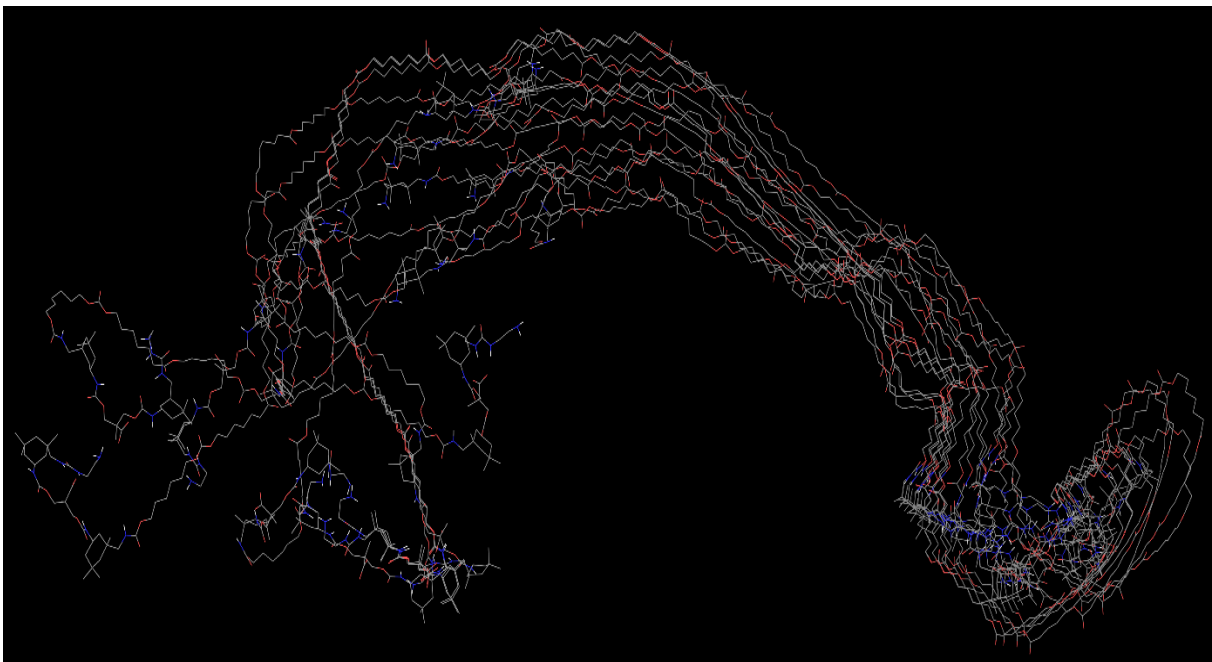


Abb. 4-14: Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Wasser (Overlay)

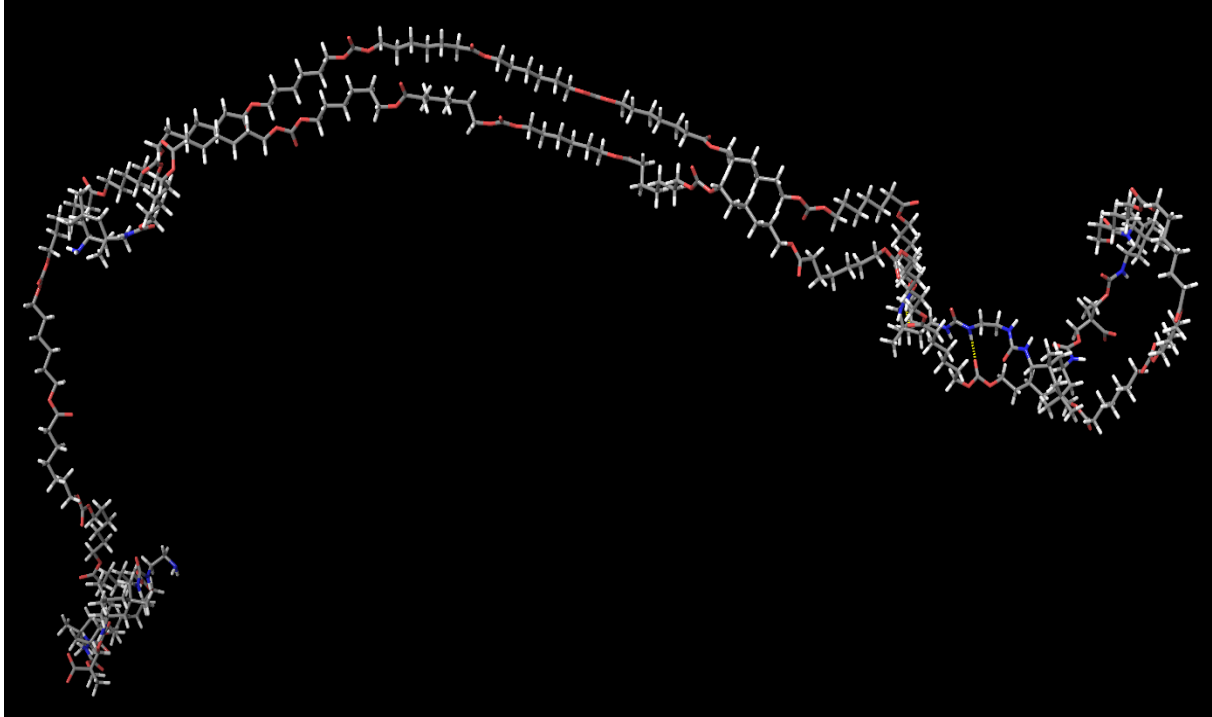


Abb. 4-15: Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Wasser (energieärmste Verbindung)

In Abbildung 4-16 sind die Ergebnisse der Simulationen in Octanol dargestellt. Es gibt eine hohe Übereinstimmung der einzelnen Strukturen. Die Anordnung ist kugelförmig und es sind nur wenige intramolekulare, dafür jedoch erneut viele intermolekulare, Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind vermehrt an der Moleküloberfläche zu finden. Würde dem Polymer in dieser Anordnung Wasser hinzugeführt, dann würde es zu einem Bruch der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen kommen und es würden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser aufgebaut werden.

Trotz des unpolaren Charakters des Octanols können durch die Anwesenheit der Hydroxygruppe Rückschlüsse auf andere Lösemittel gezogen werden, die über eine solche Gruppe verfügen. Somit könnte zum Beispiel das 2-Buthoxyethanol, das im Lack als Colösemittel eingesetzt wird, einen großen Einfluss auf die Konformation des Polyurethans ausüben.

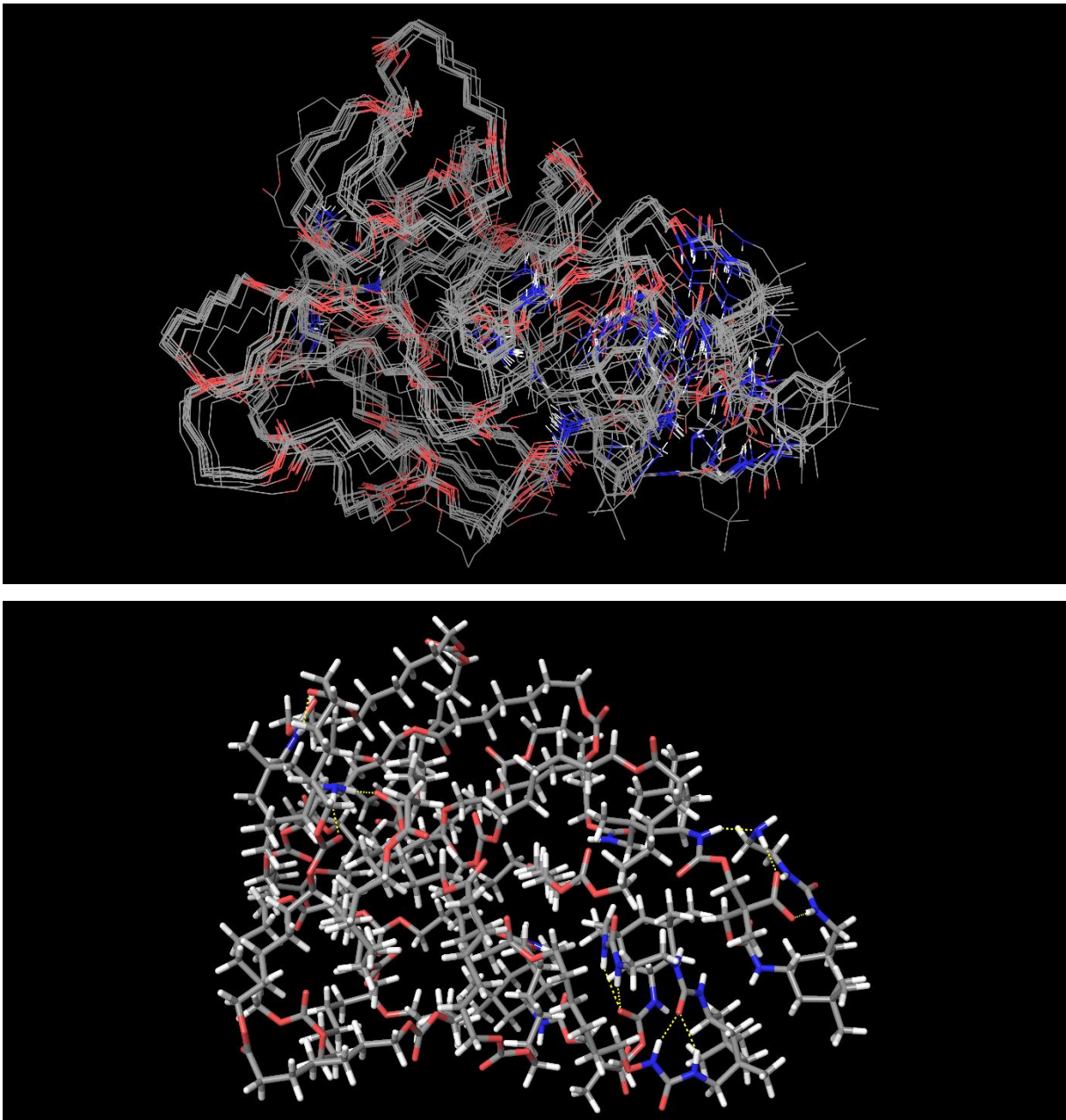
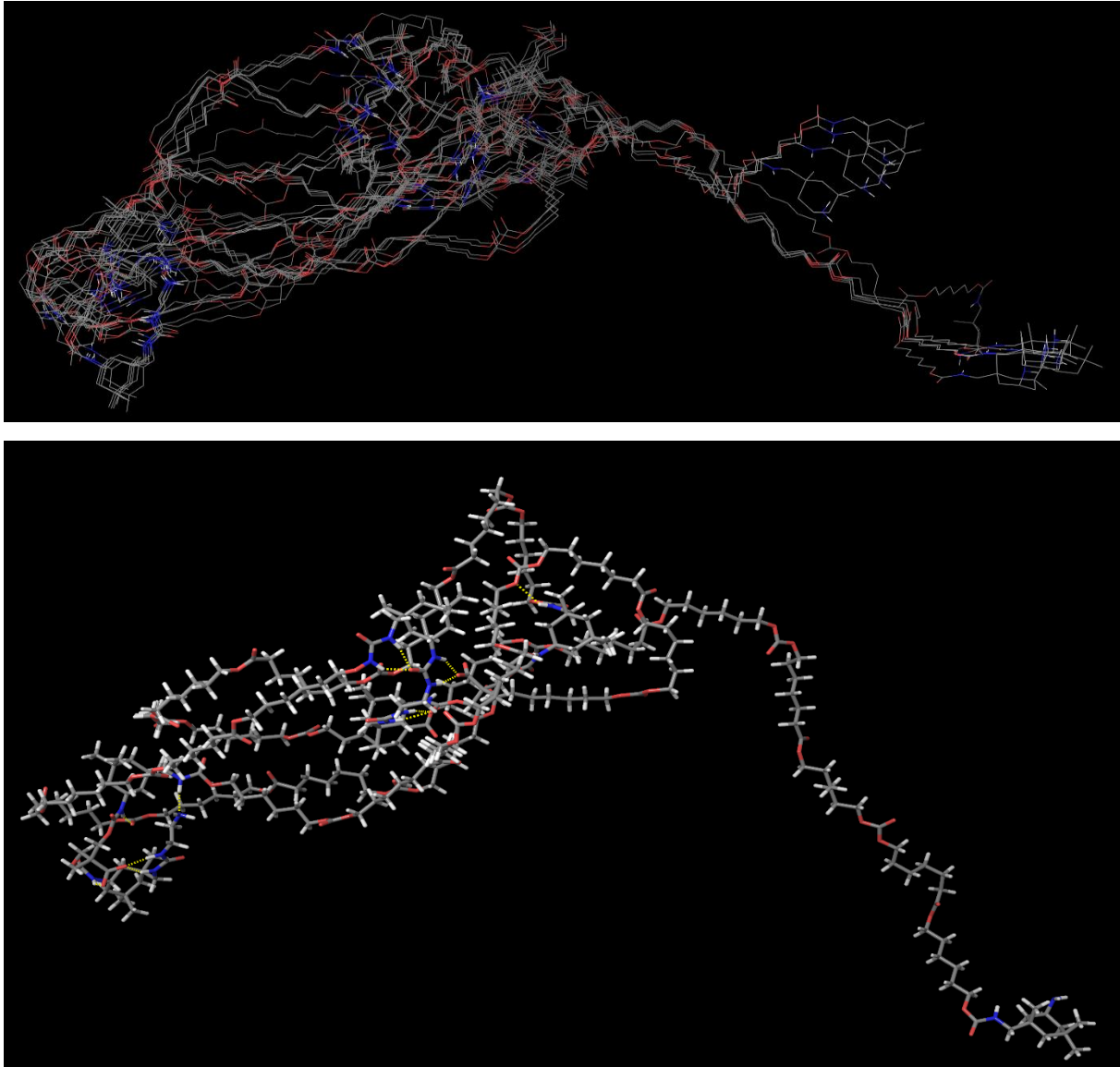


Abb. 4-16: Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Octanol (Overlay (oben) und energieärmste Verbindung (unten))

In Chloroform ist die Anordnung chaotisch und die verschiedenen Konformationen sind nicht deckungsgleich (Abbildung 4-17). Auch in dieser Umgebung stabilisieren intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen das Polymer. Lipophile Anteile werden nach außen ausgerichtet und der polare Anteil liegt innen.



**Abb. 4-17: Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Chloroform
(Overlay (oben) und energieärmste Verbindung (unten))**

Die zuvor aufgestellte Strukturmodellvorstellung der Polyurethandispersion, die durch die vorangegangenen Untersuchungen bestätigt werden konnte, kann zudem durch die Simulationen in den verschiedenen Lösemitteln erhärtet werden. Durch die Monte Carlo Simulationen können die verschiedenen Konformationen des Polyurethans graphisch dargestellt werden und durch diese das Verhalten des Polyurethans von der Fertigung bis zu einer vollständigen Äquilibration in Wasser nachvollzogen werden. Es wird außerdem die Empfindlichkeit des Polyurethans auf die unterschiedlichen Umgebungen deutlich.

4.5 Alterung der Wasserbasislacke

Nicht nur die Polyurethandispersion, sondern auch die Wasserbasislacke selbst, altern mit der Zeit. Um dies darzustellen und zudem erneut den Einfluss der Polyurethandispersion aufzuzeigen, werden Lacke nach der Modellrezeptur gefertigt. In diesen Lacken werden unterschiedliche Chargen einer Polyurethandispersion eingesetzt. In Abbildung 4-18 werden die Viskositäten von Lacken mit einer frischen Charge und mit einer drei Jahre gealterten Charge über einen bestimmten Zeitraum dargestellt. Um Temperatureinflüsse zu vermeiden, findet die Lagerung der Lacke bei 25 °C statt.

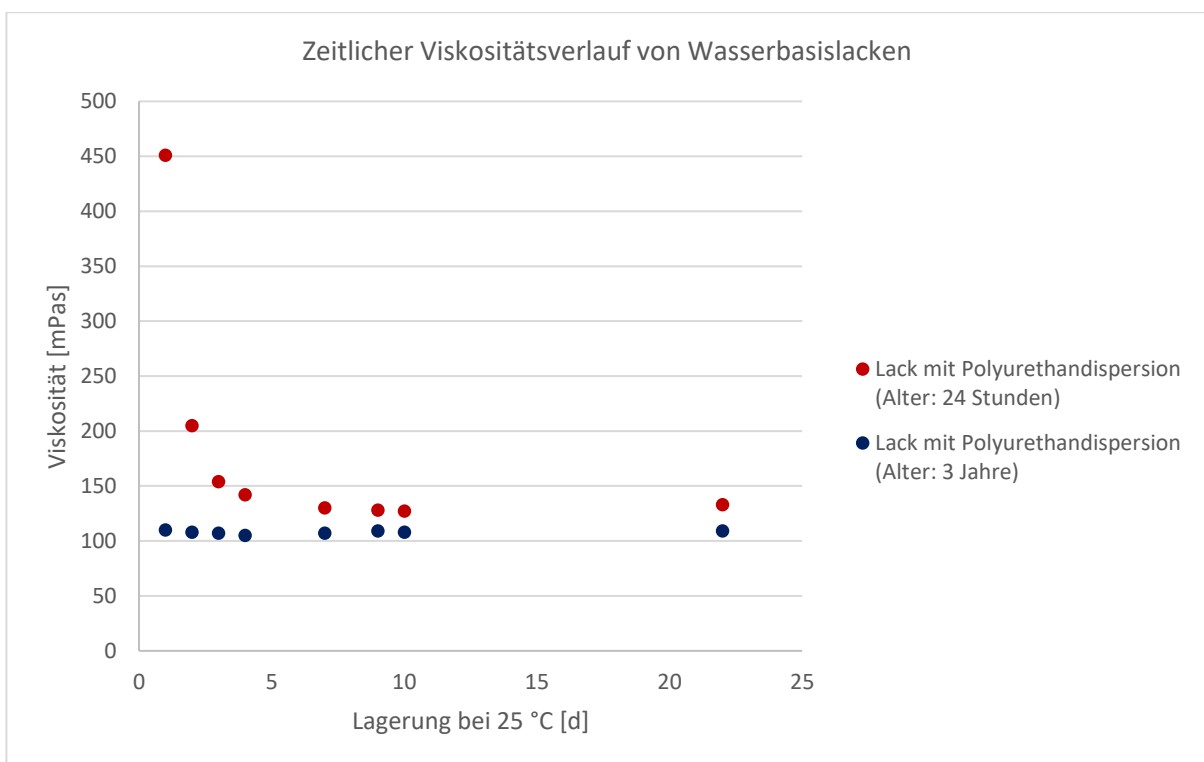


Abb. 4-18: Viskositäten von Wasserbasislacken nach Lagerung bei 25 °C

In der Abbildung wird deutlich, dass das Altern des Lackes mit der frischen Charge der Polyurethandispersion durch eine abfallende Viskosität beschrieben werden kann. Die Viskosität nimmt zunächst ab, ist danach über einen langen Zeitraum konstant und nähert sich dabei dem Viskositätsniveau des Lackes mit der gealterten Charge. Das Viskositätsniveau dieser Chargen ist über den gesamten Messzeitraum konstant. Durch die Ergebnisse kann der Einfluss der Polyurethandispersion auf die Alterung der Lacke gezeigt werden und sie verdeutlichen zudem den starken

Viskositätsabfall, der zwischen der Fertigung der Lacke und einer Applikation beim Kunden auftreten kann. Dieses instabile Verhalten widerspricht den Anforderungen an die Wasserbasislacke.

Werden Lacke mit verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion bei 40 °C gelagert und im Anschluss ihre Viskosität gemessen, dann haben die Lacke mit gealterten Chargen unveränderte Viskositäten. Die Lagerung und auch die Temperatur nehmen keinen Einfluss auf diese Lacke. Die Viskosität der frischen Lacke hingegen fällt ab und es scheint so, als strebten diese eine ähnliche Viskosität wie die Lacke mit den stark gealterten Chargen an.

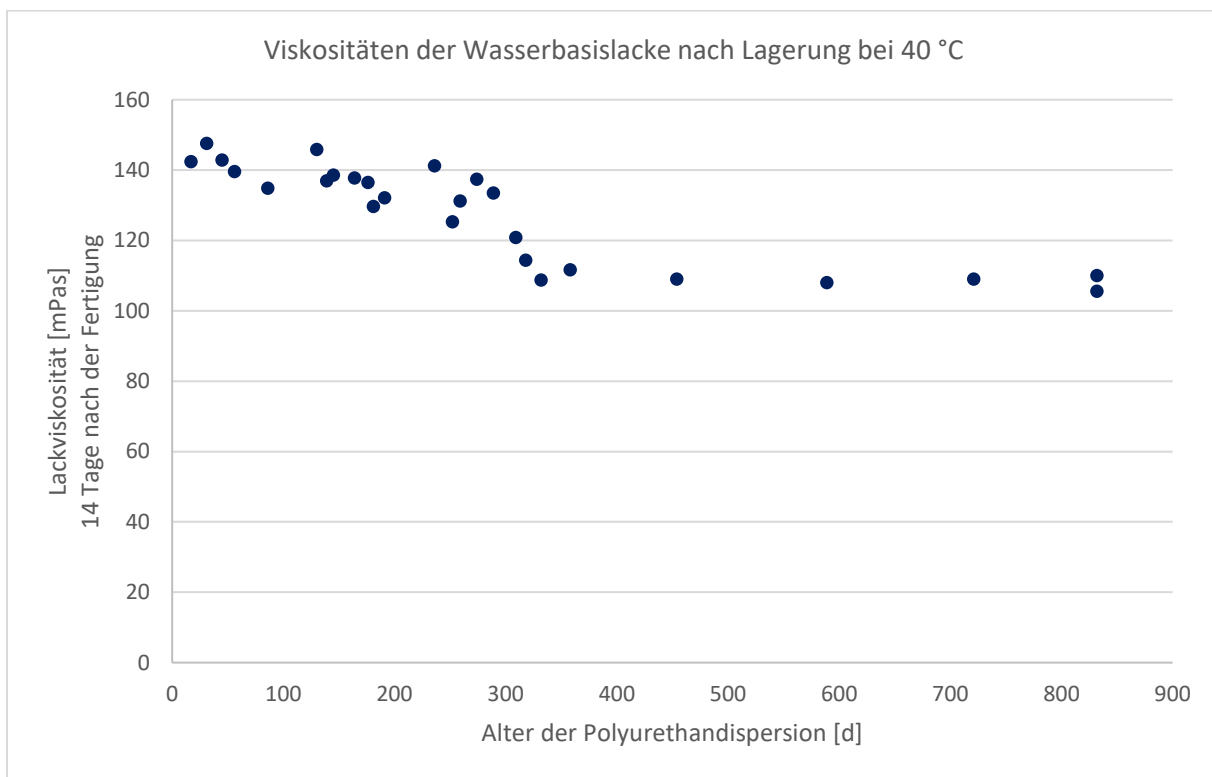


Abb. 4-19: Viskositäten von Wasserbasislacken nach einer Lagerung bei 40 °C und in Abhängigkeit zum Alter der eingesetzten Polyurethanharzcharge

Je höher die Ausgangsviskosität der Wasserbasislacke ist, desto stärker ist der Viskositätsabfall nach einer Lagerung bei 40 °C. Dies wird durch die folgende Abbildung 4-20 deutlich.

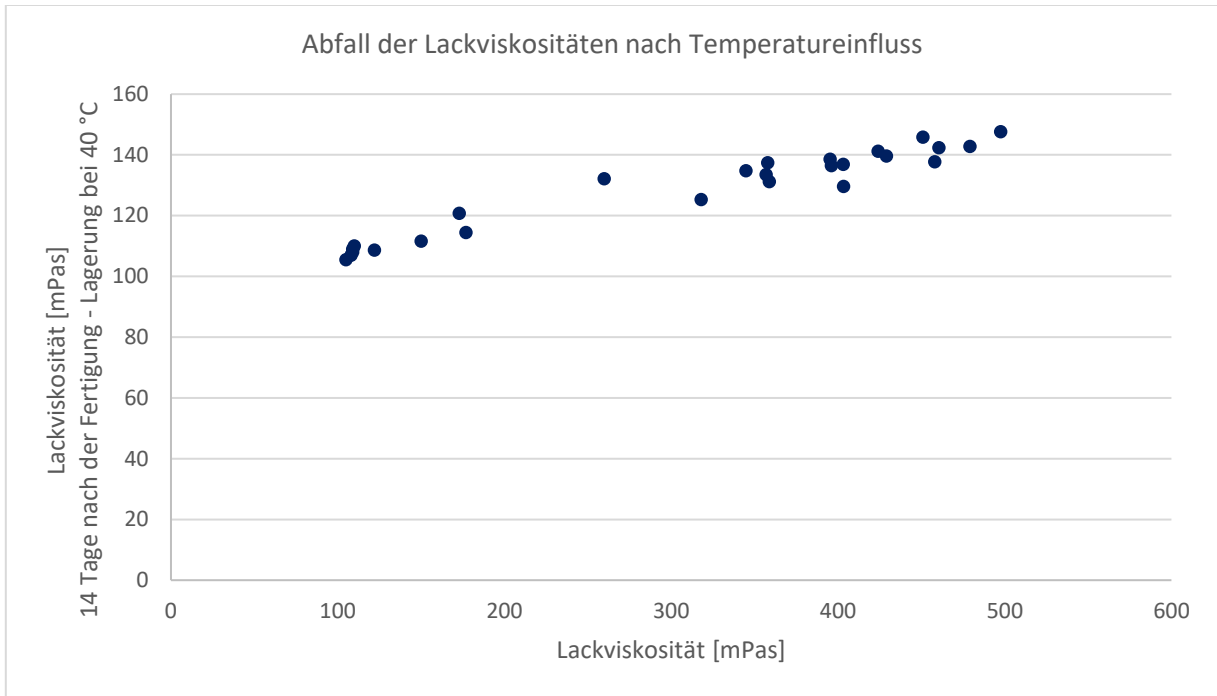


Abb. 4-20: Viskositäten von Wasserbasislacken nach einer Lagerung bei 40 °C und in Abhängigkeit zu ihrer Ausgangsviskosität

4.6 Einfluss von Temperatur auf die Polyurethandispersion

Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität von idealen Flüssigkeiten kann anhand der Andrade-Beziehung beschrieben werden, welche auf der Arrhenius-Gleichung beruht [58–60].

Nach Arrhenius steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der meisten Reaktionen exponentiell mit der Temperatur.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad k = \text{Reaktionsgeschwindigkeit} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

A = präexponentieller Faktor (temperaturunabhängig)

E_A = Aktivierungsenergie

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad R = \text{allgemeine Gaskonstante} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

T = Temperatur

Die Aktivierungsenergie E_A kann somit aus der Steigung der erhaltenen Gerade aus der Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ ermittelt werden.

Die Fluidität φ , die Beweglichkeit der Flüssigkeit, hängt vom Boltzmann-Faktor ab, welcher den Bruchteil der Moleküle beschreibt, deren Energie groß genug ist, den Fließwiderstand zu überwinden [61]. Bei der Viskosität handelt es sich um den Kehrwert der Fluidität.

Nach Arrhenius und Andrade ergibt sich somit folgende Gleichung:

$$\ln \eta = -\ln A + \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 4-3})$$

η = dynamische Viskosität
 A = präexponentieller Faktor (temperaturunabhängig)
 E_A = Aktivierungsenergie
 R = allgemeine Gaskonstante
 T = Temperatur

Da die nach der Modellrezeptur gefertigten Wasserbasislacke jedoch keine idealen Flüssigkeiten sind, gilt die Andrade-Beziehung nicht. Ein Temperatureinfluss auf die Viskosität ist jedoch auch bei Lacken mit Fließanomalien vorhanden. Außerdem ist auch ein Einfluss der Temperatur auf die Polyurethandispersion zu beobachten. Dazu wird eine frische Charge der Polyurethandispersion unterschiedlich vorbehandelt und danach für die Fertigung von Modelllacken verwendet. Dabei ist nach einer Vorbehandlung von zwei Stunden bei 120 °C und 2 bar eine Veränderung des Polymers erkennbar, was anhand der Viskositätskurve des Lackes verdeutlicht werden kann.

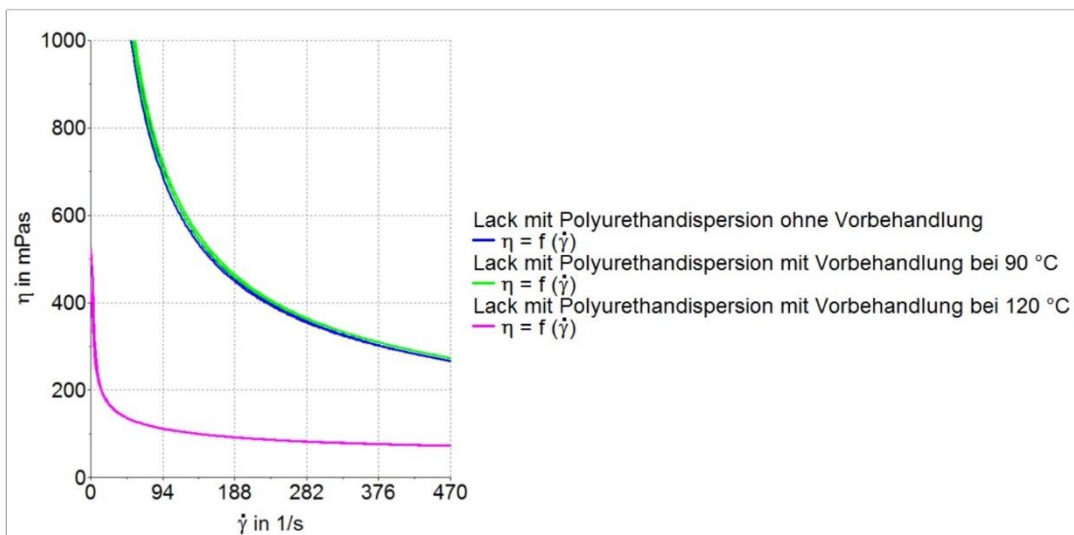


Abb. 4-21: Viskositätskurven nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Polyurethandispersion

Die Viskositätskurve des Lackes mit der so vorbehandelten Polyurethandispersion zeigt eine geringere Viskosität als die des Lackes mit der unvorbehandelten Polyurethandispersion. Die niedrige Viskosität deutet auf eine geringe Ausprägung der Überstrukturen im Lack hin. Das Viskositätsniveau ähnelt einer stark gealterten Charge dieser Polyurethandispersion. Durch den Einfluss der thermischen Belastung wird eventuell eine Konformationsänderung des Polyurethans ermöglicht und somit dessen Alterung beschleunigt. Eine zweistündige Temperaturvorbehandlung bei 90 °C hat jedoch noch keinen Einfluss. Durch diese Vorbehandlung wird eine nahezu identische Viskosität erreicht wie bei dem Wasserbasislack mit der Polyurethandispersion ohne Vorbehandlung, was durch den Verlauf der Viskositätskurven in Abbildung 4-21 verdeutlicht werden kann.

Abbildung 4-22 zeigt den Einfluss einer anschließenden Lagerung der Lacke bei 40 °C.

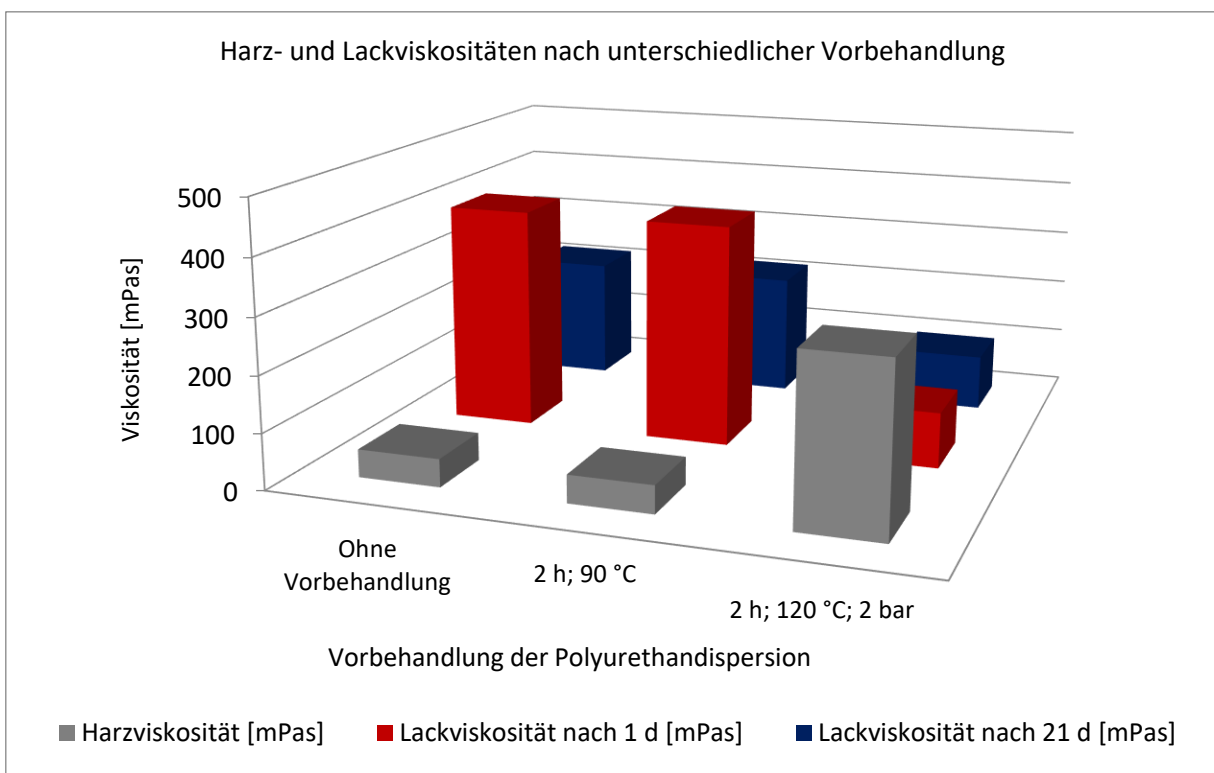


Abb. 4-22: Einfluss der Vorbehandlung der Polyurethandispersion auf die Harz- und Lackviskositäten

Durch die Lagerung der Lacke bei 40 °C kommt es zu einem Viskositätsabfall der Lacke mit der unvorbehandelten Charge der Polyurethandispersion sowie der bei 90 °C vorbehandelten Charge. Die Verwendung der Charge mit der Vorbehandlung bei 120 °C hat eine konstante Viskosität.

Der Einfluss der Temperatur ist auch in den Fließkurven der Polyurethandispersion erkennbar. Die Fließkurve der Polyurethandispersion mit der Vorbehandlung bei 120 °C zeigt eine deutlich höhere Fließgrenze als die unvorbehandelte Dispersion (Abbildung 4-23). Dies deutet auf eine Polymerkonformation hin, die durch Wechselwirkungen stabilisiert wird, welche bei der Scherung zuerst überwunden werden müssen. Zudem ist eine Thixotropie vorhanden.

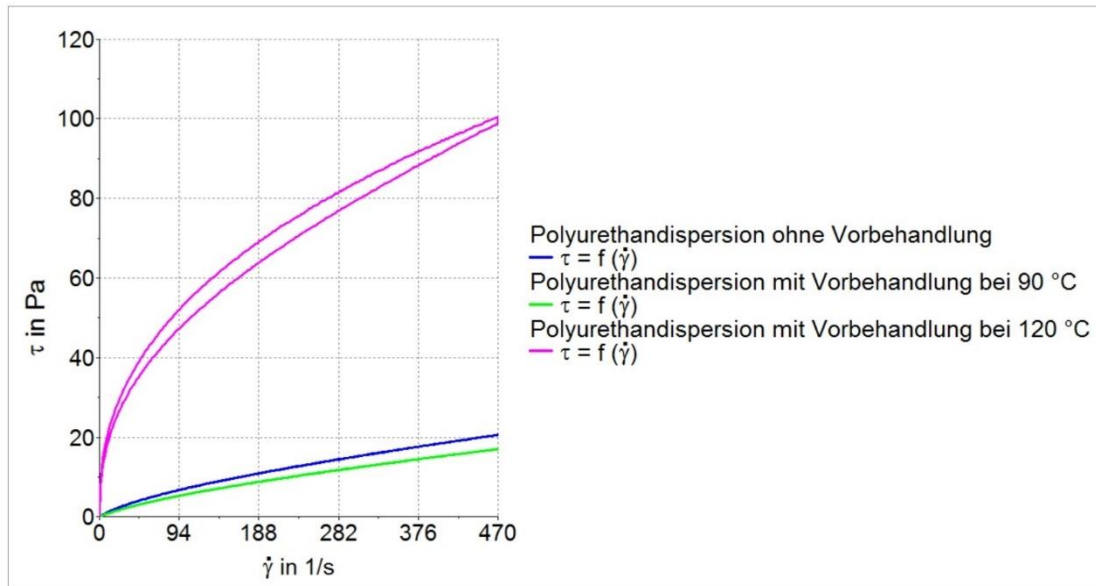


Abb. 4-23: Fließkurven der Polyurethandispersion nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Die chromatographische Analyse der unterschiedlich vorbehandelten Polyurethandispersion ähnelt der Analyse von frischen und gealterten Chargen (Siehe Kapitel 4.2.2). Die unvorbehandelte und zugleich frische Charge ergibt ein scheinbar höheres Molekulargewicht nach GPC. Sie geht somit wenig Wechselwirkungen mit dem Polystyrol der stationären Phase ein. Die bei 120 °C vorbehandelte Charge hingegen hat wie die gealterten Chargen eine lange Verweildauer, was auf viele Wechselwirkungen hindeutet und für eine Konformation des Polyurethans spricht, bei der die polaren Zentren an der Oberfläche des Polymers liegen. Aus diesem Grund werden geringe Molekulargewichte nach der GPC ermittelt.

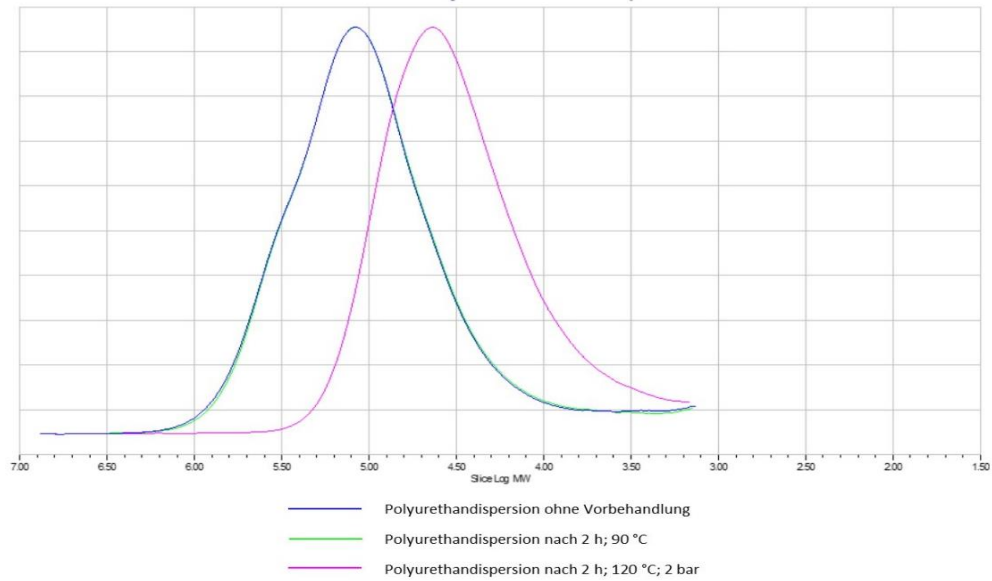


Abb. 4-24: GPC-Analyse einer Polyurethandispersion nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Die rheologischen und chromatographischen Untersuchungen führen demnach zu Ergebnissen, die auf eine beschleunigte Alterung des Polymers durch einen Temperatureinfluss bei 120 °C hindeuten. Um diese Deutung zu belegen, werden spektroskopische NIR-Messungen durchgeführt. In Abbildung 4-25 sind die Spektren der Polyurethandispersion nach unterschiedlicher Vorbehandlung zu sehen.

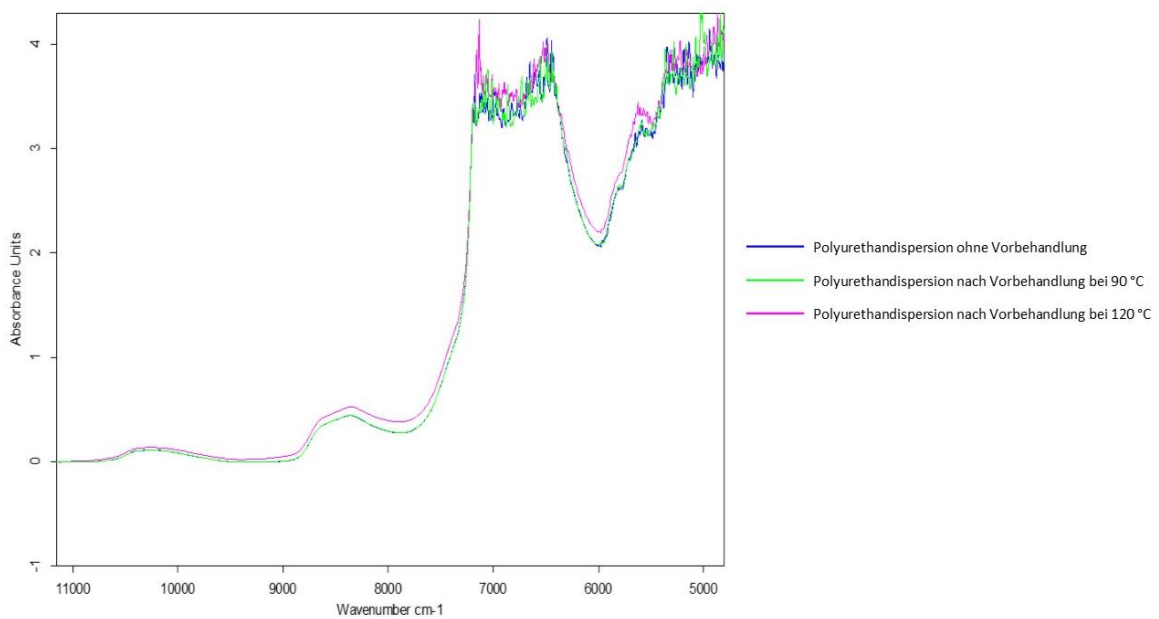


Abb. 4-25: NIR-Analyse einer Polyurethandispersion nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Die Spektren unterscheiden sich in den untersuchten Bereichen und deuten auf eine unterschiedliche Ausprägung von Wasserstoffbrückenbindungen hin. Ähnlich wie die Analyse der gealterten Chargen (Kapitel 4.2.4) wird durch die thermische Vorbehandlung bei 120 °C eine höhere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen ermittelt. Diese Ergebnisse deuten auf eine strukturelle Anordnung des Polymers hin, die der Konformation der über ein Jahr gealterten Chargen entsprechen.

Abbildung 4-26 zeigt die spektralen Distanzen der drei Bereiche. Auch hier unterscheiden sich die Ergebnisse der bei 120 °C temperaturbelasteten Dispersion deutlich von der unvorbehandelten und der bei 90 °C vorbehandelten Charge.

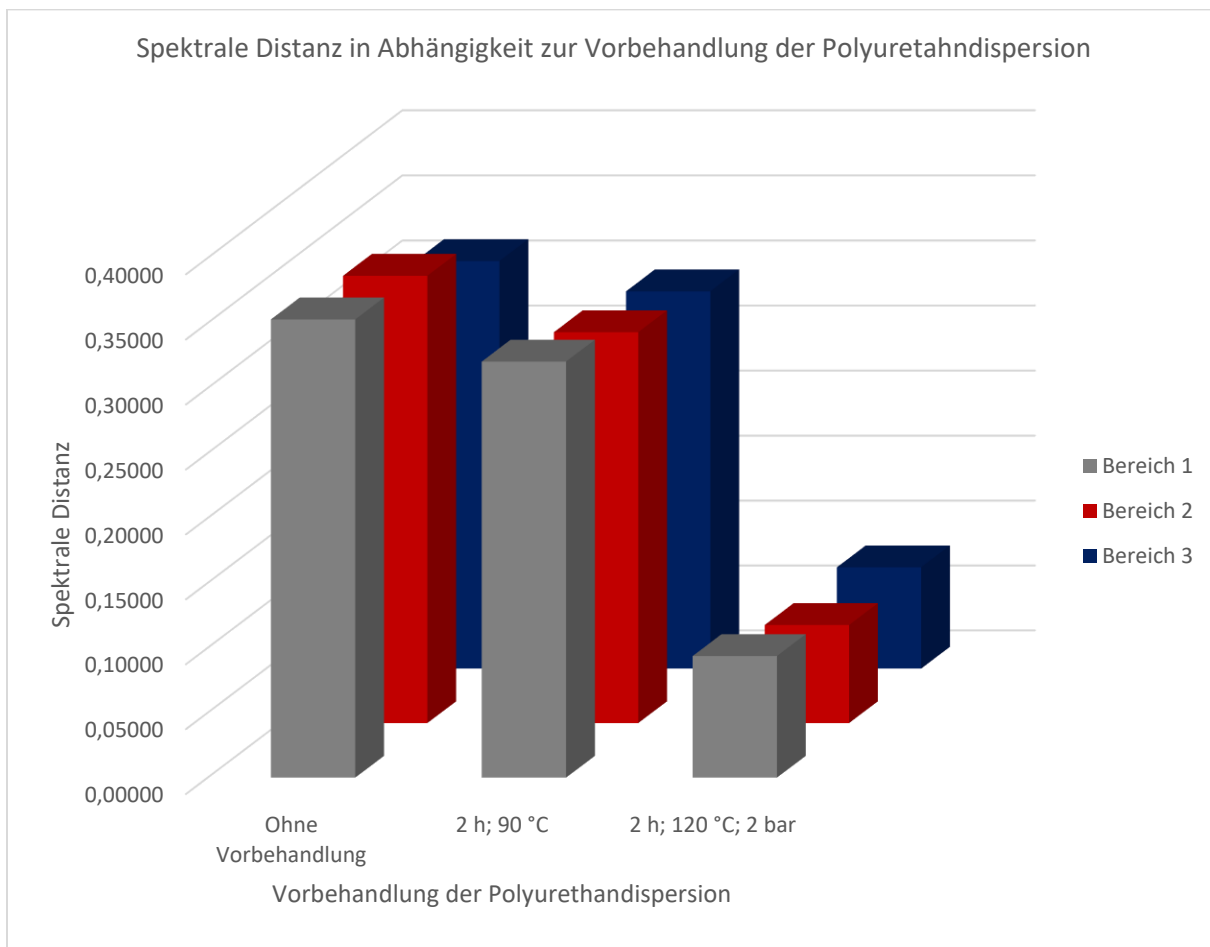


Abb. 4-26: Spektrale Distanzen einer Polyurethandispersion nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Die Spektren der bei 120 °C vorbehandelten Polyurethandispersionen haben einen geringeren Abstand zu den Referenzspektren. Sie ähneln somit eher den gealterten und konstanten Chargen und verstärken die Annahme, dass es durch den Temperatureinfluss zu einer Konformationsänderung des Polyurethans kommt. Bei einer zweistündigen Temperaturvorbehandlung bei 90 °C sind im NIR leichte Tendenzen zu einer Abnahme der spektralen Distanz erkennbar, was bereits auf den Beginn einer Konformationsänderung hindeuten kann.

4.7 Lösemiteleinfluss auf die Rheologie der Wasserbasislacke

Durch den Alterungsprozess der Polyurethandispersion wird, ebenso wie durch eine beschleunigte thermische Alterung, eine Konformationsänderung des Polymers erreicht, die einen starken Einfluss auf die Rheologie der Wasserbasislacke ausübt. Da bereits die Monte Carlo Simulationen in verschiedenen Lösemitteln auf eine starke Empfindlichkeit des Polyurethans auf seine Umgebung hingedeutet haben, soll in den folgenden Kapiteln der Lösemiteleinfluss näher untersucht werden und somit die Herstellung eines rheologisch stabilen Wasserbasislackes ermöglicht werden.

4.7.1 Einfluss von 2-Buthoxyethanol als Colösemittel

2-Buthoxyethanol ist das wichtigste Colösemittel der Modellrezeptur und nimmt mit 5 % Massenanteil auch eine große Menge der Gesamtrezeptur ein. Im Lack hat 2-Buthoxyethanol viele Eigenschaften. Es verbessert die Lagerstabilität, senkt die Oberflächenspannung und führt dadurch zu einer besseren Benetzung und zu einem besseren Verlauf [6, 61]. Außerdem bildet es mit Wasser ein azeotropes Gemisch, wodurch eine gleichmäßige Verdunstung erreicht wird [62].

Zur Untersuchung des Einflusses des Colösemittels wird 2-Buthoxyethanol zur Polyurethandispersion gegeben. Dazu wird das Massenverhältnis aus der Modellrezeptur verwendet.

In Abbildung 4-27 sind die Viskositätskurven einer gelagerten und einer frischen Charge der gleichen Polyurethandispersion ohne und mit 2-Buthoxyethanol dargestellt.

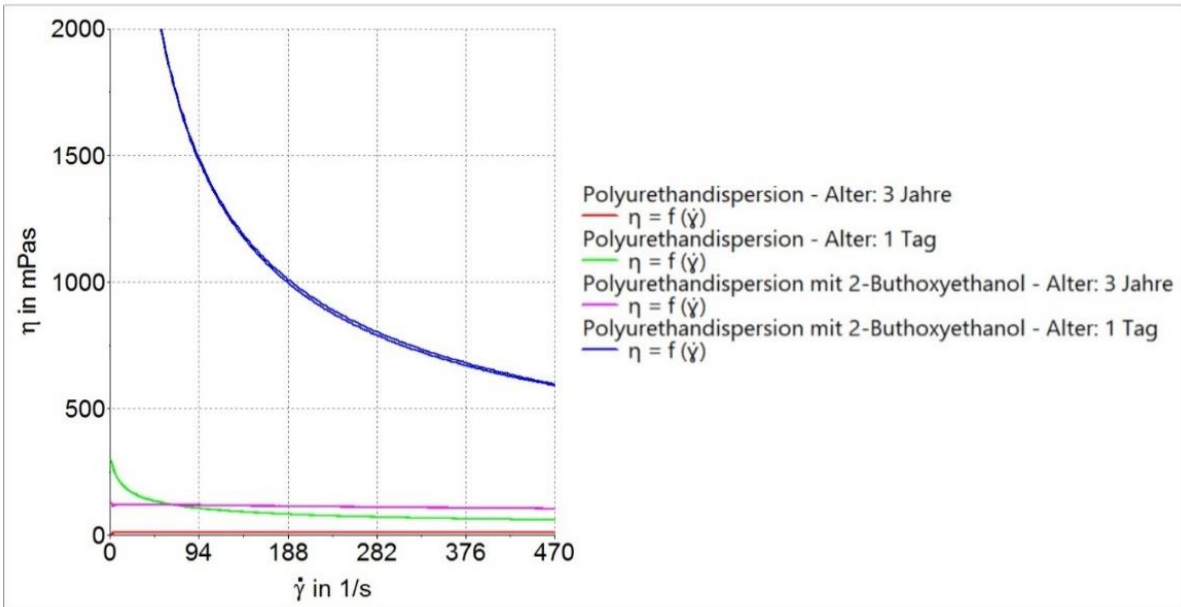


Abb. 4-27: Viskositätskurven der Polyurethandispersion ohne und mit 2-Buthoxyethanol

In beiden dargestellten Fällen ist die Viskosität der Dispersion nach der Zugabe von 2-Buthoxyethanol höher. Diese Viskositätsänderung ist ein Indiz dafür, dass das 2-Buthoxyethanol in die Sekundärstrukturen des Polymers eingreift. Dabei entspricht die Polarität des Colösemmittels genau der, die für ein Eindringen in die Sekundärstruktur des Polyurethans notwendig ist. Das Polymer quillt auf und das führt zu einer Viskositätsänderung. Das Eindringen des 2-Buthoxyethanols richtet dabei das Polyurethan potentiell anders aus. Ähnlich wie durch den Einfluss des Octanols, wie in den Monte Carlo Simulationen aus Kapitel 4.3 dargestellt, wird durch die Anwesenheit der Hydroxygruppe des 2-Buthoxyethanols das Polymer so ausgerichtet, dass die polaren Zentren außen liegen. Somit sind die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche des Polymers und stehen nach einem Bruch anderen Wechselwirkungspartnern, wie zum Beispiel dem Wasser oder dem Colösemmittel selbst, für die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung.

Die Viskosität der mit 2-Buthoxyethanol modifizierten Polyurethandispersion wird außerdem durch Alterung und Temperatur beeinflusst. Werden die Viskositäten einer Charge der Polyurethandispersion ohne und mit 2-Buthoxyethanol bei Raumtemperatur und bei 40 °C gelagert und über einen Zeitraum von einem Monat untersucht, dann sind deutliche Einflüsse erkennbar.

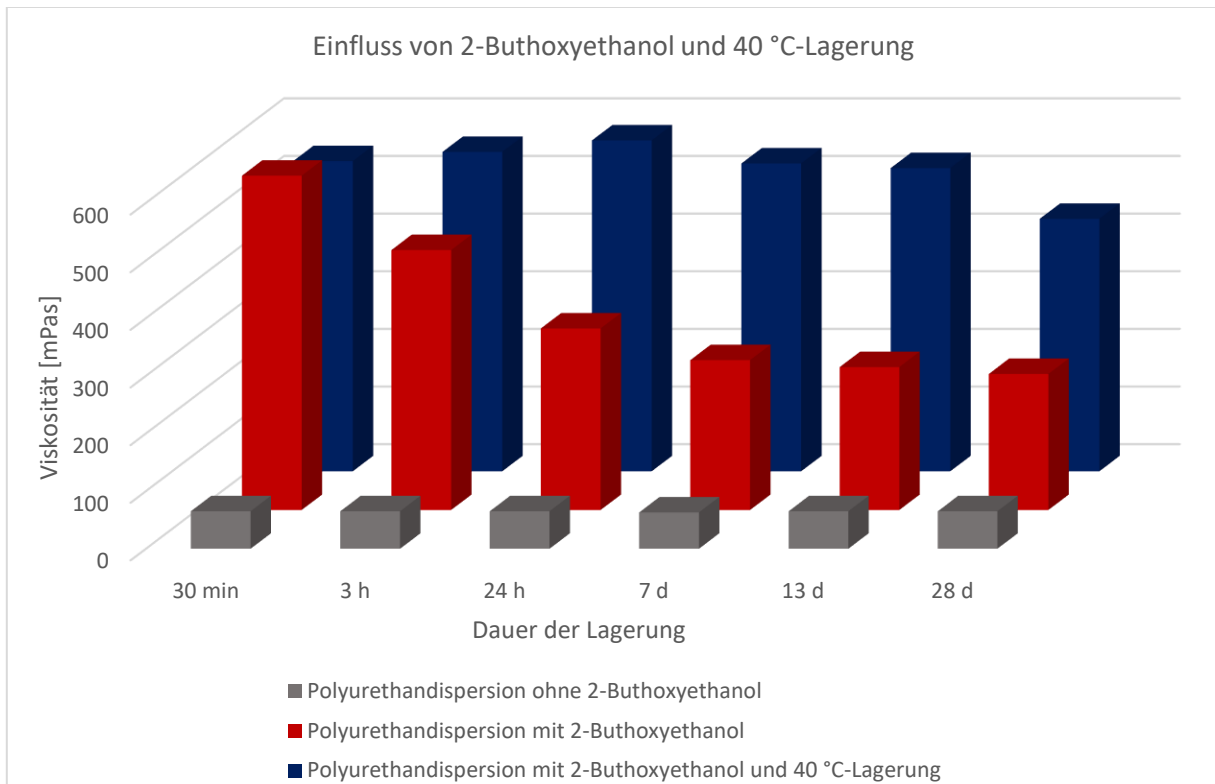


Abb. 4-28: Einfluss der 2-Buthoxyethanol-Modifikation und der Temperatur auf die Viskosität einer Polyurethandispersion

Die Viskosität der Polyurethandispersion ohne die Zugabe von 2-Buthoxyethanol bleibt über den gesamten Messzeitraum konstant bei ungefähr 65 mPas. Nach der Modifikation mit 2-Buthoxyethanol wird zunächst eine hohe Viskosität ermittelt, die im Laufe der Lagerung kontinuierlich abnimmt. Die 40 °C-Lagerung bewirkt, dass dieser Viskositätsabfall erst nach 24 Stunden beginnt und danach in weniger starkem Ausmaß stattfindet. Der Effekt des Quellens des Polyurethans, der durch das Eindringen des 2-Buthoxyethanols in die Sekundärstruktur des Polymers stattfindet, wird durch eine Lagerung bei 40 °C länger aufrechterhalten, als durch eine Lagerung bei Raumtemperatur.

Die Zugabe des 2-Buthoxyethanols beeinflusst zudem nicht ausschließlich das Polyurethan. Wenn dieses durch die hohe Konzentration des 2-Buthoxyethanols seine strukturelle Anordnung ändert, muss sich auch seine Einflussnahme im Lack unterscheiden, da dadurch verschiedene Wechselwirkungen eingegangen werden können.

Wird die Menge des im Lack eingesetzten 2-Buthoxyethanols nicht erst bei der Lackfertigung, sondern bereits 24 Stunden vor der Fertigung zur Polyurethandispersion hinzugegeben, dann ändert es die

Umgebung des Polyurethans und übt somit einen großen Einfluss auf das Polymer aus, was wiederum die Rheologie des Wasserbasislackes beeinflussen kann. Für die Versuche wird die Polyurethandispersion nach der Modellrezeptur vorgelegt und das 2-Buthoxyethanol unter Rühren zugegeben, wobei die Dispersion sichtbar viskoser wird. Erst 24 Stunden später wird der Lack weiter nach der Modellrezeptur gefertigt und die 2-Buthoxyethanol-Zugabe übersprungen.

In Abbildung 4-29 sind Viskositätskurven von Lacken mit einer frischen und einer gealterten Polyurethandispersion abgebildet. Dabei wurden sie mit und ohne die Modifikation durch 2-Buthoxyethanol untersucht.

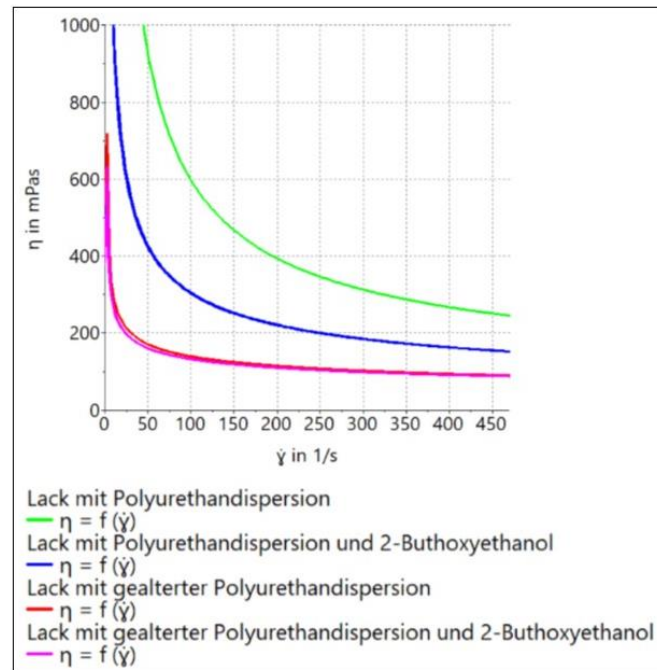


Abb. 4-29: Viskositätskurven der Wasserbasislacke mit den Polyurethandispersionen ohne und mit 2-Buthoxyethanol

Die Viskosität des Lackes mit der frischen Charge der Polyurethandispersion nimmt durch die vorzeitige Zugabe des 2-Buthoxyethanols ab. Die Viskosität des Lackes mit der gealterten Charge hingegen ist trotz der Zugabe des 2-Buthoxyethanols konstant bei ungefähr 100 mPas. Die Änderung der Reihenfolge der Zugabe von 2-Buthoxyethanol beeinflusst somit die Rheologie der Lacke mit den frischen Chargen der Polyurethandispersion, was auf verschiedene Konformationen des Polyurethans hindeutet. Wenn durch die Anwesenheit des Lösemittels die Oberfläche des Polymers polarer wird und

intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen nach außen gerichtet vorliegen, dann kann es zu einem Bruch dieser kommen und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser oder dem Colösemittel aufgebaut werden. Diese Wechselwirkungsplätze stehen dann bei der Fertigung der Lacke nicht mehr für andere Lackkomponenten zur Verfügung. Der Aufbau von Überstrukturen im Lack ist somit bei vorzeitiger Zugabe des 2-Buthoxyethanols nicht in einer solchen Ausprägung vorhanden wie bei einer Fertigung nach Modellrezeptur. Dadurch kommt es zu einer geringeren Viskosität, da diese Überstrukturen bei der Scherbelastung leichter zusammenbrechen.

Der Einfluss des 2-Buthoxyethanols auf das Polyurethan ist umso stärker, je frischer die Charge ist und führt demnach auch zu einem höheren Viskositätsabfall der Lacke, wenn frische Chargen der Polyurethandispersion für die Fertigung verwendet werden.

In Abbildung 4-30 ist dies anhand von Viskositätskurven von Lacken mit modifizierten Chargen einer Polyurethandispersion dargestellt. Der Einfluss der Alterung der Polyurethandispersion ist auch bei diesen Dispersionen deutlich anhand der Lackviskositäten zu sehen.

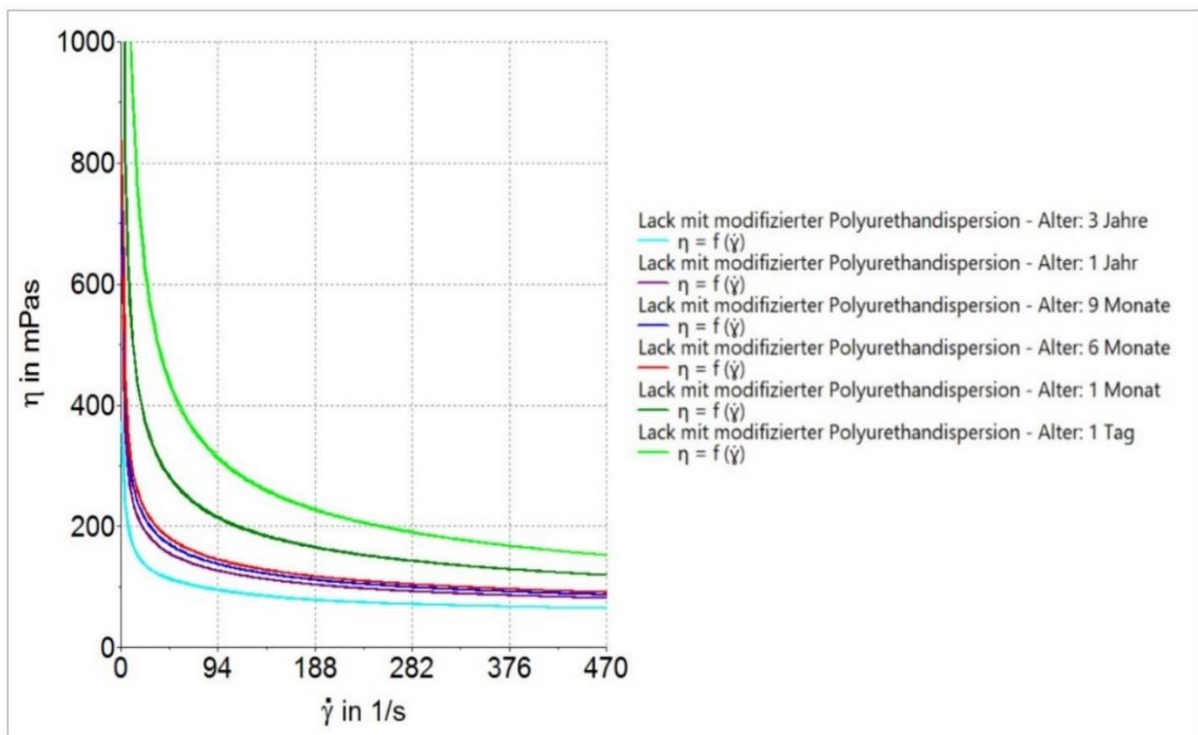


Abb. 4-30: Viskositätskurven der Wasserbasislacke mit 2-Buthoxyethanol-modifizierten Chargen einer Polyurethandispersion

Je frischer die verwendete Polyurethandispersion ist, desto größer ist der Einfluss des 2-Buthoxyethanols. Gealterte Chargen werden durch die Anwesenheit des 2-Buthoxyethanols nicht beeinflusst. Die Lackviskosität ist stabil. Wenn dieses Verhalten durch eine Konformation des Polyurethans begünstigt wird, die dem Wasser einen leichteren Zugang zum Polymer liefert und eine größere Anzahl an intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet, so kann dieser Einfluss nur bei frischen Polyurethandispersionen stattfinden. Je älter das Polyurethan ist, desto länger hatte es Zeit mit dem Wasser Wechselwirkungen einzugehen. Gealterte Chargen verfügen somit bereits über eine hohe Anzahl an intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, die frische Chargen durch den Einfluss des Colösemittels noch eingehen können.

Um zu untersuchen, ob die Lackviskosität unter der vorzeitigen Zugabe von 2-Buthoxyethanol zu einer frischen Polyurethandispersion auch stabil ist, wird diese nach einer Woche erneut gemessen. In der Abbildung 4-31 sind die Viskositätskurven von einer frischen Charge und einer frischen und modifizierten Charge im Vergleich zu einer gealterten Charge dargestellt. Um den Einfluss der Lagerung zu verdeutlichen, sind zudem Messungen nach einer Woche bei 23 °C abgebildet.

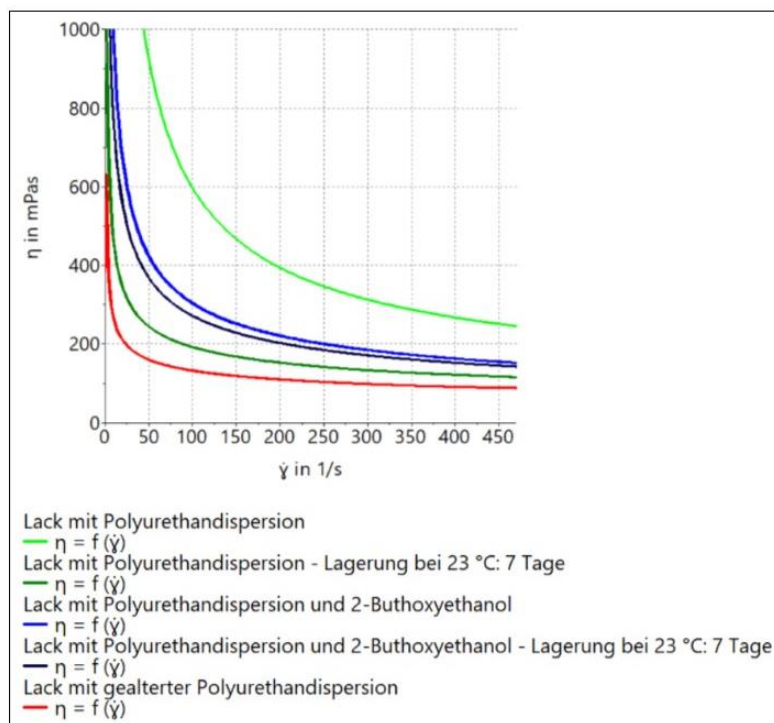


Abb. 4-31: Viskositätskurven der Wasserbasislacke unter Einfluss von 2-Buthoxyethanol und Lagerung

Der Viskositätsverlust des Lackes mit der frischen Polyurethandispersion ist nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur sehr hoch und nähert sich der Viskosität der Lacke mit gealterten Chargen der Polyurethandispersion. Diese Instabilität der Lacke kann zu erheblichen Problemen führen. Wenn sich die Viskositäten zwischen Fertigung und Applikation zu stark unterscheiden, können die Anforderungen an den Lack womöglich nicht mehr erfüllt werden. Zudem wird vom Kunden meist eine bestimmte Viskosität angefordert. Ist diese zu hoch, wird der Lack mit Wasser auf die richtige Viskosität eingestellt. Tritt nach der Einstellung zusätzlich dieser Effekt der Lagerung in den Lacken auf, reicht die Viskosität möglicherweise nicht mehr, um Lackbestandteile in der Schwebe zu halten.

Die Lacke mit der gleichen, jedoch mit 2-Buthoxyethanol modifizierten Charge der Polyurethandispersion haben einen deutlich geringeren Viskositätsabfall. Sie können folglich in den ersten Tagen nach der Fertigung als stabil angesehen werden. Der geringe Verlust an Viskosität würde die Anforderungen an den Wasserbasislack nicht beeinflussen.

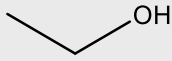
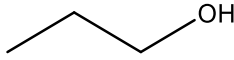
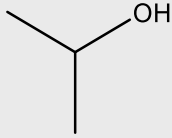
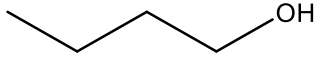
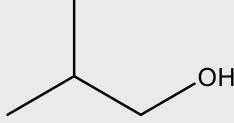
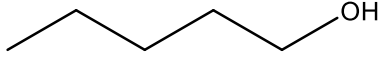
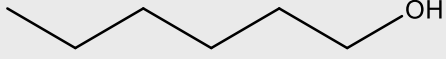
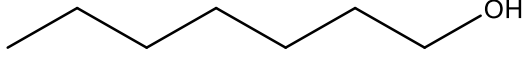
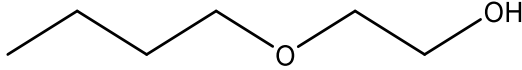
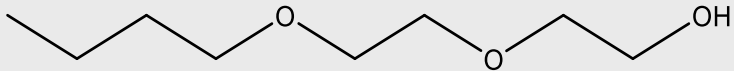
Durch die Änderung der Fertigungsreihenfolge und den Einfluss von 2-Buthoxyethanol auf die Polyurethandispersion kann demnach ein rheologisch stabiler Lack gefertigt werden. Dieser Lack ist in seiner Viskosität höher als die Lacke mit den gealterten und temperaturbelasteten Polyurethandispersionen.

4.7.2 Einfluss von weiteren Lösemitteln

Da die Zugabe von 2-Buthoxyethanol zur Polyurethandispersion die Viskositäten der Wasserbasislacke auf ein stabiles Viskositätsniveau absenken kann, werden andere Lösemittel auf ähnliches Verhalten untersucht.

Dabei werden verschiedene Lösemittel eingesetzt, die in ihrer Polarität oder Moleküllänge dem 2-Buthoxyethanol ähneln. Aufgrund der vorhandenen Hydroxygruppe werden Alkohole eingesetzt und zudem 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol verwendet, welches ebenso wie das 2-Buthoxyethanol ein häufig eingesetztes Colösemittel in Wasserbasislacken ist. 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol wird als hochsiedendes Lösemittel zur Erhöhung des Glanzes und des Verlaufes eingesetzt [16].

Tab. 4-5: Verwendete Alkohole und Glykole

Alkohol	Struktur
Ethanol	
1-Propanol	
2-Propanol	
1-Butanol	
2-Butanol	
1-Pentanol	
1-Hexanol	
1-Heptanol	
Glykole	
2-Butoxyethanol	
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	

Auch bei diesen Lösemittelversuchen findet die Modifikation der Polyurethandispersion einen Tag vor der Lackfertigung statt. Dabei werden zum einen gleiche Massen zugegeben und zum anderen findet eine molare Zugabe statt, die der gleichen Masse an Hydroxygruppen entspricht wie der des 2-Butoxyethanols. Nach 24 Stunden werden die Lacke aus diesen modifizierten Polyurethandispersionen gefertigt, wobei die Rezept-Position der 2-Butoxyethanol-Zugabe ausgelassen wird.

Die Viskositäten der modifizierten Polyurethandispersionen sind in Abbildung 4-32 dargestellt.

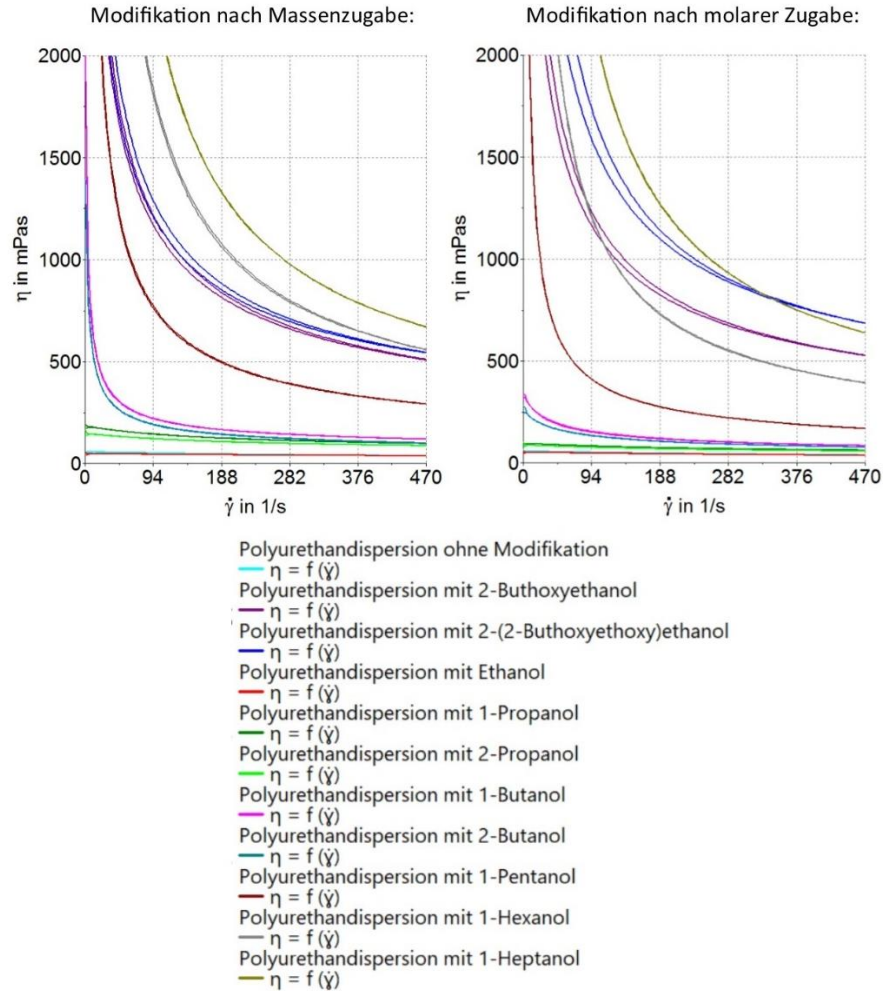


Abb. 4-32: Viskositätskurven der Polyurethandispersion nach Modifikation mit diversen Lösemitteln

Auch bei dieser Versuchsreihe steigt die Viskosität der verwendeten Polyurethandispersion bei der Modifikation mit 2-Buthoxyethanol. Die Viskositäten der Modifikationen mit 2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol steigen ebenso bei beiden Zugabevariationen deutlich an. Sie besitzen zudem ein ähnliches Fließverhalten wie die 2-Buthoxyethanol-Modifikation. In beiden Fällen lässt sich eine leichte Thixotropie ermitteln. Das 2-(2-Buthoxyethoxy)ethanol dringt somit ebenso wie das 2-Buthoxyethanol in die Sekundärstrukturen des Polyurethans ein und führt zu einem Quellen des Polymers.

Die Viskositäten der Alkohol-Modifikationen sind höher, je länger die Kohlenstoffkette ist. Dieses Verhalten ist sowohl in der Modifikation nach Massenzugabe, als auch in der molaren Zugabe zu sehen. Die Dispersionen mit den kurzkettigen Alkoholen verhalten sich annähernd idealviskos und werden mit zunehmendem Molekulargewicht strukturviskos. Dabei haben die Dispersionen mit 2-Propanol und

2-Butanol eine niedrigere Viskosität als ihre Isomere, was durch ihre Verzweigung begründet wird. Die Modifikation mit Ethanol hat annähernd die gleiche Viskosität wie die Polyurethandispersion ohne die Zugabe von Lösemitteln. Ethanol hat somit keinen Einfluss auf das Polyurethan, dringt nicht in seine Sekundärstrukturen ein und führt nicht zum Quellen des Polymers. Der Einfluss der Alkohole auf das Polyurethan steigt mit der Länge der Kohlenstoffkette. Daraus resultiert ebenfalls ein Anstieg der Viskosität.

Der Einfluss der unterschiedlichen Lösemittel auf die Polyurethandispersion soll anhand des Wasserstoffbrückenbindungsanteils der Hansen-Löslichkeitsparameter verdeutlicht werden.

Das Lösevermögen von Lösemitteln hängt sehr stark von den gebildeten Wechselwirkungen ab [62]. Eine Methode, um diese Wechselwirkungen zu quantifizieren, ist die Verwendung von Hansen-Parametern (Gleichungen 4-6 bis 4-8) [63]. Dabei wird davon ausgegangen, dass die kohäsive Energie (Gleichung 4-5) aus drei Komponenten zusammengesetzt ist. Dies sind nach Hansen der disperse Anteil, der aus Londonschen Wechselwirkungen resultiert, der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteil und der Anteil, der aufgrund von Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommt [16, 61].

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h$$

E = Energie
 E_d = Energie der Dispersionskräfte
 E_p = Energie der Polarisationskräfte
 E_h = Energie der Wasserstoffbindungskräfte

(Gl. 4-5)

$$\delta_d = \sqrt{\frac{\Delta E_d}{V_m}}$$

(Gl. 4-6)

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\Delta E_p}{V_m}}$$

V_m = molares Volumen
 δ_d = Dispersionsparameter
 δ_p = Polaritätsparameter
 δ_h = Wasserstoffbindungsparameter

(Gl. 4-7)

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\Delta E_h}{V_m}}$$

(Gl. 4-8)

Da besonders Wasserstoffbrückenbindungen die Struktur und somit die Eigenschaften der Polyurethandispersion steuern, werden die Viskositäten der modifizierten Harzdispersionen auf Korrelationen mit dem Wasserstoffbindungsparameter nach Hansen untersucht.

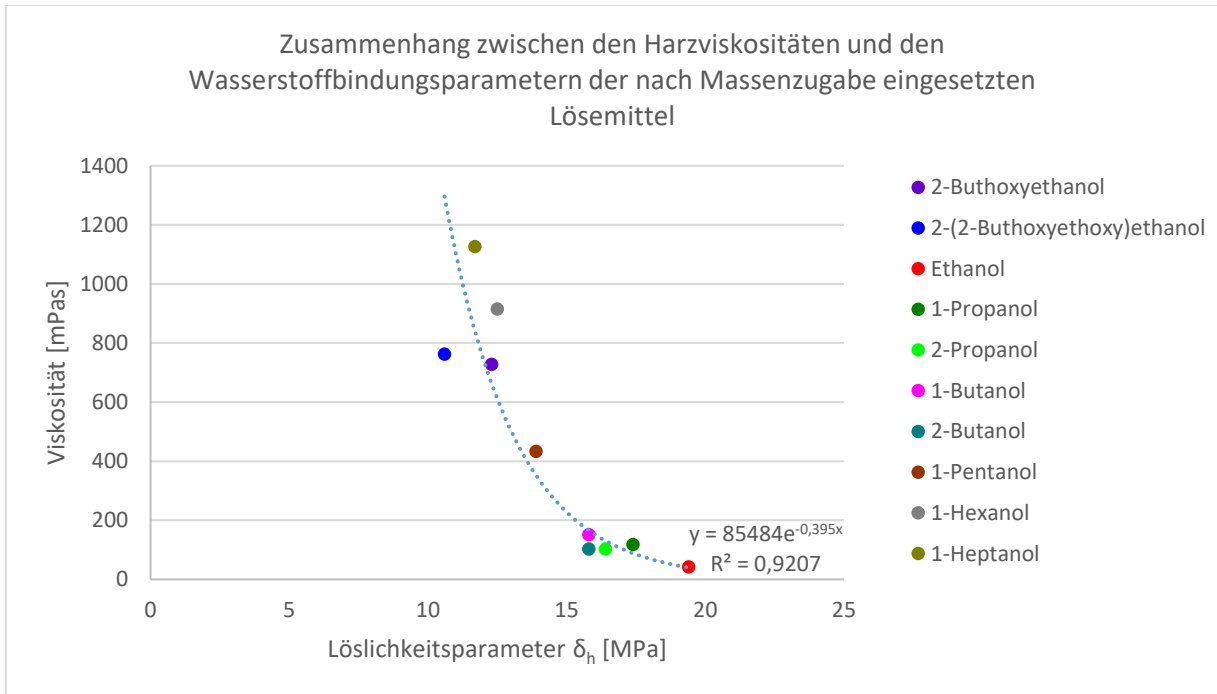


Abb. 4-33: Zusammenhang zwischen der Harzviskosität nach Modifikation mit diversen Lösemitteln nach Massenzugabe und ihrer Wasserstoffbindungsparameter [62, 63] nach Hansen

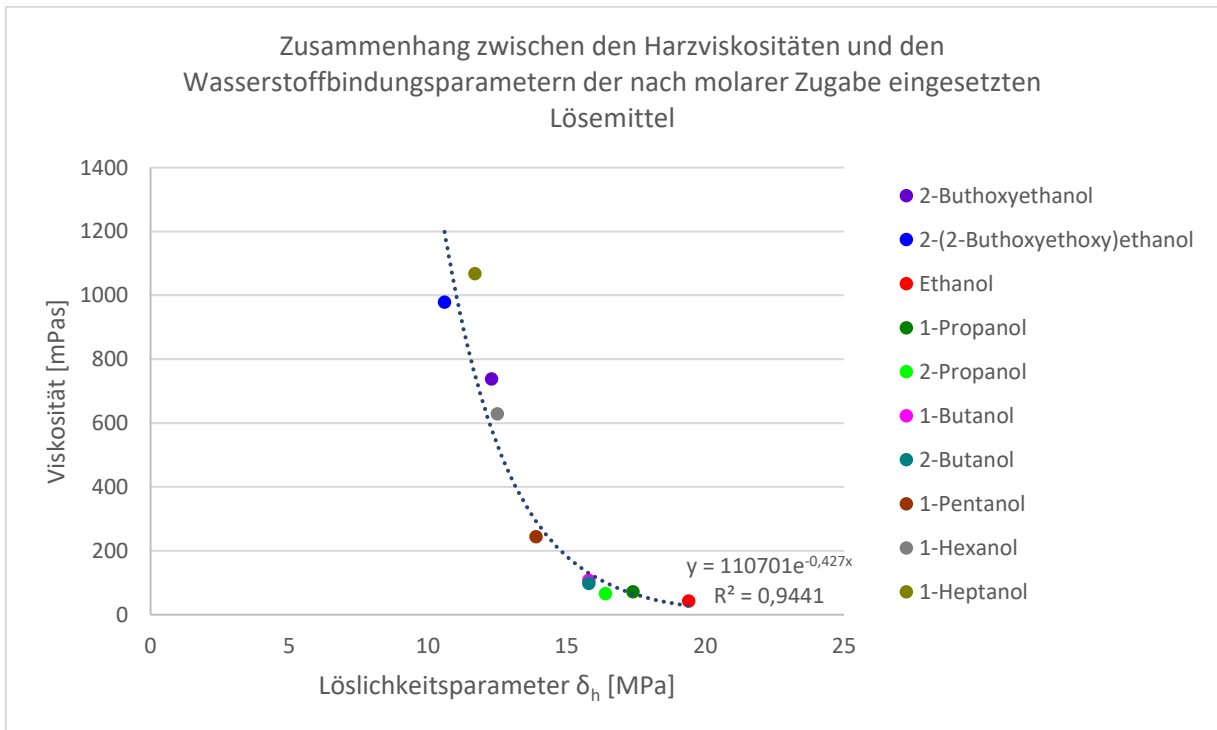


Abb. 4-34: Zusammenhang zwischen der Harzviskosität nach Modifikation mit diversen Lösemitteln nach molarer Zugabe und ihrer Wasserstoffbindungsparameter [62, 63] nach Hansen

In beiden Fällen der Zugabevariation ist eine deutliche Korrelation zwischen der Viskosität der Polyurethandispersionen und der Wasserstoffbindungsparameter nach Hansen erkennbar. Lösemittel mit einem hohen Wasserstoffbindungsparameter führen zu einer niedrigen Viskosität der Polyurethandispersion. Mit 1-Hexanol und 1-Heptanol werden sehr hohe Viskositäten erreicht. Ihre Wasserstoffbindungsparameter sind gering. 2-Buthoxyethanol hat einen Wasserstoffbindungsparameter von 12,3 MPa und es wird eine Harzviskosität von 730 mPas ermittelt. Es dringt in die Sekundärstruktur des Polyurethans ein und ändert diese. Dieses Verhalten wirkt sich nach der Lackfertigung auf das rheologische Verhalten der Lacke aus. Da auch andere Lösemittel einen ähnlichen Wasserstoffbindungsparameter nach Hansen haben und auch ähnliche Harzviskositäten, werden diese sich womöglich ebenfalls auf die Lackviskosität auswirken. Zur Untersuchung dieses Effekts werden die modifizierten Polyurethandispersionen im Lack eingesetzt.

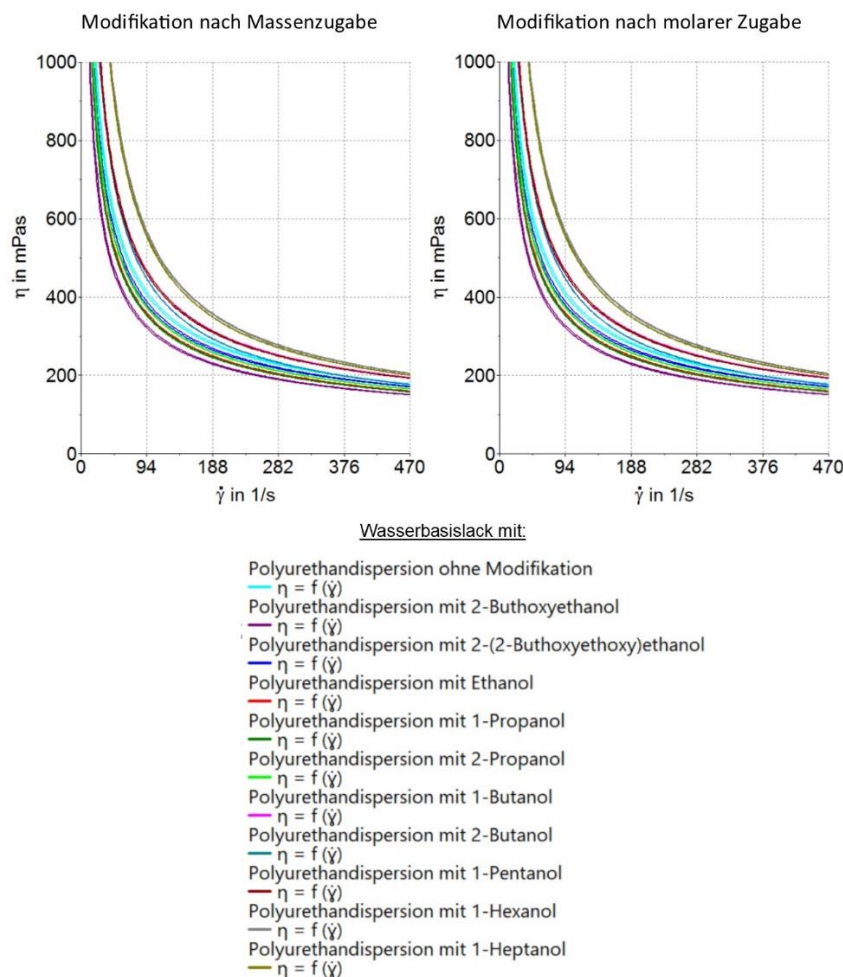


Abb. 4-35: Viskositätskurven der Wasserbasislacke nach Einsatz der modifizierten Polyurethandispersion

Die Lacke mit den Modifikationen der Polyurethandispersion mit 2-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol und 1-Heptanol führen zu einer Viskositätserhöhung, was ein Indiz dafür ist, dass sich starke Überstrukturen durch Wechselwirkungen im Lack aufbauen. Die Wasserbasislacke mit den anderen Modifikationen reduzieren zwar die Viskosität, das heißt, die gebildeten Überstrukturen werden leichter gebrochen, jedoch geht von 2-Buthoxyethanol der größte Einfluss aus. Somit hat von den untersuchten Lösemitteln lediglich 2-Buthoxyethanol die richtige Löslichkeit, Polarität, Molekülgröße und die Struktur, um intensiv in die Sekundärstruktur des Polyurethans einzugreifen. Es beeinflusst das Polymer dabei so stark, dass der Einsatz der Dispersion in der Modellrezeptur zu einem niedrigeren und zudem rheologisch stabilen Verhalten führt.

5 Zusammenfassung

Entgegen der allgemeinen Auffassung, dass die Rheologie der Wasserbasislacke hauptsächlich durch das Rheologieadditiv beeinflusst wird, konnte in dieser Arbeit festgestellt werden, dass die Polyurethandispersion einen erheblichen Einfluss auf das rheologische Verhalten der Lacke hat.

Ausgehend von empirischen Beobachtungen wurde das rheologische Verhalten von Wasserbasislacken in einer Modellrezeptur untersucht, die verschiedene Bindemittel (Polyurethandispersion, Polyacrylatdispersion, Melaminharz), Lösemittel (Wasser, 2-Butoxyethanol) und Additive (Rheologieadditiv, Entschäumer) enthält.

Bei der systematischen Betrachtung konnte festgestellt werden, dass die Polyurethandispersion die Rheologie der Modelllacke sehr stark beeinflusst, die anderen eingesetzten Bindemittel jedoch zu keinen rheologischen Veränderungen der Lacke führten. Der Einfluss der Polyurethandispersion ist abhängig vom Alter der Dispersion. Die Alterung kann durch Temperatureinflüsse beschleunigt werden.

Die Veränderung der Rheologie der Lacke, welche durch die Polyurethandispersion hervorgerufen wird, konnte über das Modell einer Änderung der Struktur des Polyurethans in Anwesenheit von Wasser erklärt werden. Alternative Erklärungen wie eine Hydrolyse des Polyurethans konnten ausgeschlossen werden.

Die im Laufe der Zeit stattfindende Änderung der Struktur des Polyurethans wurde auf eine Alterung der Polyurethandispersion zurückgeführt. Während der Fertigung dieser Dispersion wird das Polymer zunächst in Aceton synthetisiert, einer vergleichsweise unpolaren Umgebung. Das Polyurethan richtet sich darin so aus, dass polare Zentren im Inneren des Polymers liegen und viele intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Nach der Zugabe des Wassers bleibt diese Struktur vorerst bestehen. Im Laufe der Alterung kommt es dann durch den Bruch der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu stärkeren Wechselwirkungen der polaren Zentren des Polymers mit der wässrigen Phase, was als die treibende Kraft für diese Strukturänderung angenommen wird. Dieses Modell konnte durch spektroskopische und chromatographische Untersuchungen gestützt werden.

Simulationsrechnungen zur Struktur des Polyurethans in unpolaren Lösemitteln sowie vergleichbare Simulationen unter dem Einfluss von polaren Lösemitteln konnten diese Modellvorstellung ebenfalls erklären.

Diese Beobachtungen wurden auf das Modelllacksystem übertragen und um den Einfluss der entsprechenden Colösemittel erweitert. Durch den Einsatz von 2-Buthoxyethanol wird die zeitlich lang andauernde Änderung der Konformation des Polyurethans stark beeinflusst, wobei hier die Löslichkeit und die Polarität des Lösemittels betrachtet werden müssen. Dieser Einfluss wurde als Lösen und somit als Bruch intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen gedeutet, was zu einer Hydrophilierung des Polyurethans führt. Dies konnte anhand des Löslichkeits-Parameter-Konzepts nach Hansen belegt werden.

Aufbauend auf diesen Modellen konnte ein Weg über die Änderung der Formulierung des Lackes aufgezeichnet werden, der zu einer rheologischen Stabilität des hier betrachteten Modelllacksystems führt.

6 Ausblick

Die Modellrezeptur, die für die Herstellung der Wasserbasislacke in dieser Arbeit verwendet wurde, muss nun auf die Rezepte für die Serienlackierung übertragen werden. Dabei muss geprüft werden, ob die Ergebnisse übereinstimmen. Die Rezepte unterscheiden sich jedoch je nach Kunde und auch je nach Farbton. Da zum Beispiel verschiedene Pigmente eingesetzt werden, kann auch ein unterschiedlicher Einfluss von diesen Pigmenten ausgehen, so dass mehrere Farbtöne untersucht werden müssen.

Durch die Verwendung der gealterten Polyurethandispersionen wird eine stabile Rheologie ermöglicht. Dabei muss geprüft werden, ob die schwachen Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen und anderen Wechselwirkungen, welche durch diese Polyurethandispersionen aufgebaut werden, ausreichen, um die festen und auch schweren Lackbestandteile, wie die Pigmente, in Schwebelage zu halten. Setzen diese ab, kann eine gealterte Charge nicht verwendet werden.

Die Lacke müssen jedoch nicht nur über eine gute Stabilität verfügen, sondern auch weitere Anforderungen erfüllen. Die Filmbildung muss gewährleistet sein und beim Trocknen müssen Effektpigmente optimal ausgerichtet werden. Der Lackfilm muss beständig sein und Härte- und Glanzgrad müssen den Ansprüchen entsprechen. Zudem dürfen keine Fehlstellen, wie zum Beispiel „Stippen“, „Krater“, „Kocher“ oder „Läufer“ auftreten.

Außerdem wurden in dieser Arbeit nur bestimmte Polyurethandispersionen untersucht. Da die Rheologie der Wasserbasislacke jedoch durch die Struktur des Polyurethans beeinflusst wird, können Unterschiede auftreten, wenn andere Polyurethandispersionen verwendet werden. In den verschiedenen Lacken werden viele unterschiedliche Polyurethandispersionen eingesetzt und jede einzelne muss mittels Modellrezeptur untersucht werden. Zudem müssen spektroskopische sowie chromatographische Analysen durchgeführt werden, so dass Rückschlüsse auf die Struktur des Polyurethans gezogen werden können.

Es ist zudem sehr wichtig, dass der Einfluss von 2-Buthoxyethanol vertieft untersucht wird. Durch die Versuche im Rahmen dieser Arbeit kann davon ausgegangen werden, dass mit der Zugabe des 2-Buthoxyethanols zur Polyurethandispersion ein Wasserbasislack hergestellt werden kann, der sich rheologisch stabil verhält. Sollte dieser zudem alle Anforderungen erfüllen, so könnte die geforderte Menge des 2-Buthoxyethanols bereits bei der Fertigung der Polyurethandispersionen in den Herstellungsprozess eingebaut werden, was eine deutliche Zeiteinsparung bedeuten würde. Somit

sollten weiterführende Versuche mit 2-Butoxyethanol, auch in Bezug auf den Herstellungsprozess der Polyurethandispersion, durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kittel, *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen: Geschichte, Grundlagen, Naturrohstoffe, anorganische Bindemittel*, 2nd ed., Hirzel, Stuttgart **1998**.
- [2] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, U. Zorll, *Lehrbuch der Lacktechnologie, Coatings Compendien*, Vincentz, Hannover **1998**.
- [3] H.-H. Braess, U. Seiffert, *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*, 2nd ed., ATZ / MTZ-Fachbuch, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden **2001**.
- [4] CHEM Research GmbH, *Der deutsche Markt für Farben und Lacke: Jahr 2016/2017, Die Lackindustrie zum Jahreswechsel*, Frankfurt **2017**.
- [5] P. Nanetti, *Lackrohstoffkunde*, 4th ed., Farbe und Lack Edition, Vincentz Network, Hannover **2012**.
- [6] U. Poth, *Autolacke formulieren: Chemie, Physik und Praxis*, Coatings-Compendien, Vincentz Network, Hannover **2007**.
- [7] B. Müller, U. Poth, *Lackformulierung und Lackrezeptur: Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*, Coatings-Compendien, Vincentz Network, Hannover **2003**.
- [8] D. Gruden, *Umweltschutz in der Automobilindustrie: Motor, Kraftstoffe, Recycling, Praxis* ATZ/MTZ-Fachbuch, Vieweg +Teubner / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden **2008**.
- [9] Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, *RICHTLINIE 1999/13/EG DES: RATES Über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen bei der Verwendung organischer Lösungsmittel entstehen*, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1999:085:0001:0022:DE:PDF> **1999**.
Datum des Abrufs: 21.02.2018
- [10] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 5th ed., Farbe und Lack Edition, Vincentz Network, Hannover **2016**.
- [11] P. Nanetti, *Lack für Einsteiger*, Coatings-Compendien, Vincentz Network, Hannover **2002**.
- [12] U. Meier-Westhues, *Polyurethane: Lacke, Kleb- und Dichtstoffe*, Technologie des Beschichtens, Vincentz Network, Hannover **2007**.
- [13] K.-L. Noble, *Progress in Organic Coatings* **1997**, 32 (1-4), 131 – 136. DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00071-4.
- [14] P. Wißling, *Metalleffekt-Pigmente*, 2nd ed., Farbe und Lack Edition, Vincentz Network, Hannover **2013**.
- [15] R. Somborn, *Lösemittel*, Lack kompakt, Vincentz Network, Hannover **2001**.
- [16] H. Kittel, *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen: Lösemittel, Weichmacher, Additive*, S. Hirzel, Stuttgart **2007**.
- [17] R. Somborn, *Kunstharze*, Lack kompakt, Vincentz Network, Hannover **2001**.
- [18] B. K. Kim, *Colloid and Polymer Science* **1996**, 274 (7), 599 – 611. DOI: 10.1007/BF00653056.
- [19] G. Lagaly, R. Zimehl, O. Schulz, *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Springer, Berlin, Heidelberg **1997**.
- [20] H. Ulrich, *Chemistry and technology of isocyanates*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York **2001**.
- [21] J. E. Glass, J. R. Coats, *Technology for waterborne coatings*, ACS symposium series, Vol. 663, American Chemical Society, Washington, DC **1997**.

- [22] V. D. Dieterich, H. Reiff, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1972**, 26 (1), 85 – 106.
DOI: 10.1002/apmc.1972.050260107.
- [23] B. Müller, W. Rath, *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen: Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis*, Coatings Compendien, Vincentz Network, Hannover **2004**.
- [24] D. Dieterich, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1981**, 98 (1), 133 – 165.
DOI: 10.1002/apmc.1981.050980107.
- [25] H. Billiani, H. Kittel, K.-D. Ledwoch, *Bindemittel für wasserverdünnbare Systeme*, 2nd ed., Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen / H. Kittel, Bd. 3, Hirzel, Stuttgart [u.a.] **2001**.
- [26] B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Springer, Berlin, Heidelberg **1962**.
- [27] *Der Große TEGO: Das ultimative Nachschlagewerk für die Lack- und Farbenindustrie*, 4th ed., Evonik Industries, Essen **2014**.
- [28] R. Somborn, *Additive*, Lack kompakt, Vincentz Network, Hannover **2003**.
- [29] J. Prieto, J. Kiene, *Holzbeschichtung: Chemie und Praxis*, Coatings-Compendien, Vincentz Network, Hannover **2007**.
- [30] B. Müller, *Additive kompakt*, Farbe und Lack Edition, Vincentz Network, Hannover **2009**.
- [31] BASF SE, *little helpers love great achievements: Practical Guide to Rheology, Modifiers Formulation Additives by BASF*, Ludwigshafen, <https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid793184/BASF%20Rheology%20Modifiers%20Practical%20Guide.pdf>.
Datum des Abrufs: 21.02.2018
- [32] T. G. Mezger, *Angewandte Rheologie: Mit Joe Flow auf der Rheologie-Straße*, 2nd ed., Paar, Graz **2015**.
- [33] Deutsches Institut für Normung, *Moderne rheologische Prüfverfahren - Teil 2: Thixotropie - Bestimmung der zeitabhängigen Strukturänderung - Grundlagen und Ringversuch*, Beuth, Berlin **2012** (DIN SPEC 91143-2:2012-09).
- [34] J. Lehner, *Viskositätseigenschaften - Arten*, http://teaching.eduhi.at/lehnerj/APA/viskositat_rev1.pdf.
Datum des Abrufs: 14.08.2017
- [35] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, measurements, and applications*, Advances in interfacial engineering series, VCH, New York, NY **1994**.
- [36] Technische Universität Dresden, *Fritz Höppler: Zur Erinnerung an den Erfinder des Kugelfallviskosimeters*, Dresden **1995**.
- [37] Deutsches Institut für Normung, *Viskosimetrie - Messung der Viskosität mit dem Kugelfallviskosimeter nach Höppler*, Beuth, Berlin **2001** (DIN 53015:2001-02).
- [38] G. Heun, *Physikalische Chemie für Dummies*, 2nd ed., Lernen leichter gemacht, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2018**.
- [39] Thermo Haake, *Betriebsanleitung RheoStress[®] RS600*, Karlsruhe **2002**.
- [40] G. Schramm, *Einführung in die Rheologie und Rheometrie*, 2nd ed., ThermoHaake, Karlsruhe **2002**.
- [41] M. Osterhold, *Farbe und Lack* **2017** (02), 42 – 46.
- [42] V. R. Meyer, V. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, 10th ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2009**.
- [43] H.-P. Latscha, G. W. Linti, H. A. Klein, *Analytische Chemie: Chemie-Basiswissen III*, 4th ed., Berlin, Heidelberg, New York **2004**.

- [44] W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, I. Lüderwald, G. Tölg, *Analytiker-Taschenbuch*, Analytiker-Taschenbuch, Vol. 4, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1984**.
- [45] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7th ed., Thieme, Stuttgart **2005**.
- [46] Deutsches Institut für Normung, *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik - Benennung der Wellenlängenbereiche*, Beuth, Berlin **1984** (DIN 5031 Teil 7).
- [47] G. Schwedt, T. C. Schmidt, O. J. Schmitz, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, John Wiley and Sons, Inc; Wiley-VCH, Weinheim **2016**.
- [48] *Near-infrared spectroscopy: Principles, instruments, applications*, 1st ed. (Eds: H. W. Siesler), Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [49] M. Blanco, I. Villarroya, *Trends in analytical chemistry* **2002** (Vol. 21, No. 4), 240 – 250.
- [50] L. Douha, N. Benoudjit, F. Melgani, *J. Chemometrics* **2012**, 26 (7), 400 – 405.
DOI: 10.1002/cem.2455.
- [51] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse: Für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [52] *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control* (Eds: D.-W. Sun), Academic Press, Burlington, MA **2009**.
- [53] *OPUS Spectroscopy Software Benutzerhandbuch IDENT*, 7th ed. (Eds: Bruker OPTIK GmbH), Ettlingen **2011**.
- [54] P. Williams, K. Norris, *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*, Academic Association of Cereal Chemists, St. Paul **1987**.
- [55] B. G. Osborne, P. H. Hindle, T. Fearn, *Practical NIR spectroscopy: With applications in food and beverage analysis*, 2nd ed., Longman Scientific & Technical, Harlow **1993**.
- [56] R. W. Kunz, *Molekulare modellierung für Anwender: Anwendung von Kraftfeld- und MO-Methoden in der organischen Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Teubner, Stuttgart **1991**.
- [57] L. Zülicke, *Molekulare Theoretische Chemie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2015**.
- [58] C. V. Raman, *Nature* **1923** (111), 532 – 533.
- [59] E. d. C. Andrade, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **2009**, 17 (113), 698 – 732. DOI: 10.1080/14786443409462427.
- [60] E. d. C. Andrade, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **2009**, 17 (112), 497 – 511. DOI: 10.1080/14786443409462409.
- [61] G. Meichsner, T. Mezger, J. Schröder, *Lackeigenschaften messen und steuern: Rheologie - Grenzflächen - Kolloide*, Coatings-Compendien, Vincentz Network, Hannover **2003**.
- [62] P. Mischke, *Filmbildung in modernen Lacksystemen*, Farbe und Lack Edition, Vincentz Network, Hannover **2007**.
- [63] Charles M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*, Taylor and Francis, Hoboken **2012**.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	<u>Lackaufbau einer Automobilbeschichtung auf Karosserieblech</u>	2
Abb. 3-1:	<u>Ausrichtung von Effektpigmenten</u>	6
Abb. 3-2:	<u>Reaktionsgleichung zur Herstellung von linearen Polyurethanen</u>	9
Abb. 3-3:	<u>Reaktionsgleichung zur Herstellung von Polyurethanen mit einem Polycarbonat-prepolymer</u>	9
Abb. 3-4:	<u>Aceton-Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen</u>	11
Abb. 3-5:	<u>Schematischer Ablauf einer Emulsionspolymersisation</u>	12
Abb. 3-6:	<u>Wasserverdünnbares Melaminharz</u>	13
Abb. 3-7:	<u>Aufstieg und Platzen von Luftblasen in tensidfreien Lacken (links)</u> <u>Aufstieg und Stabilisierung von Luftblasen in tensidhaltigen Lacken (rechts)</u>	14
Abb. 3-8:	<u>Eindringen des Entschäumers</u>	14
Abb. 3-9:	<u>2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol</u>	15
Abb. 3-10:	<u>Einfluss des pH-Wertes auf alkalisch quellbare Emulsionen</u>	17
Abb. 3-11:	<u>Zwei-Platten-Modell</u>	18
Abb. 3-12:	<u>Fließkurve (rot) und Viskositätskurve (grün) einer idealviskosen Flüssigkeit</u>	19
Abb. 3-13:	<u>Fließkurven von unterschiedlichen Fließverhalten</u>	21
Abb. 3-14:	<u>Messung der Auslaufzeit mit einem Auslaufbecher</u>	22
Abb. 3-15:	<u>Kugelfall-Viskosimeter nach Höppler</u>	23
Abb. 3-16:	<u>Spindel-Viskosimeter</u>	24
Abb. 3-17:	<u>Diverse konzentrische Zylinder-Messsysteme</u> <u>a) Zylinder mit engem Scherspalt und geringem Stirnflächeneinfluss</u> <u>b) Zylinder mit weitem Scherspalt und Kegelstirnfläche</u> <u>c) Doppelspalt-Messsystem</u>	25
Abb. 3-18:	<u>Querschnitt zweier Zylinder-Messsysteme mit unterschiedlich weiten Scherspalten</u>	26
Abb. 3-19:	<u>Zylindermesssystem</u>	26
Abb. 3-20:	<u>Platte/Kegel- und Platte/Platte-Messsystem</u>	28
Abb. 3-21:	<u>Schematische Darstellung von strukturviskosem Verhalten verschiedener Stoffsysteme</u>	29

Abb. 3-22	<u>Fähigkeit von Urethanen und Harnstoffen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen</u>	30
Abb. 3-23	<u>Beispiele für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Polyurethan-dispersion</u>	30
Abb. 3-24:	<u>Polymerstrukturen im Wasser</u>	31
Abb. 3-25:	<u>Prinzip der Trennung mittels Gelpermeationschromatographie</u>	32
Abb. 3-26:	<u>Scheinbare Molekülgrößen durch die Ausbildung von Hydrathüllen und durch Polymerknäuel in unterschiedlichen Quellungszuständen</u>	33
Abb. 3-27:	<u>Elektromagnetisches Spektrum</u>	33
Abb. 3-28:	<u>Zwei Spektren und ihre spektrale Distanz</u>	34
Abb. 4-1:	<u>Korrelation zwischen Lackviskosität und Alter der Polyurethandispersion</u>	38
Abb. 4-2:	<u>Viskositätskurven von Wasserbasislacken nach Einsatz von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion</u>	39
Abb. 4-3:	<u>Fließkurven von Wasserbasislacken nach Einsatz von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion</u>	40
Abb. 4-4:	<u>Ausschnitt der Fließkurven zur Verdeutlichung der Fließgrenzen</u>	41
Abb. 4-5:	<u>Amplitudentest von Wasserbasislacken nach Einsatz von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion</u>	42
Abb. 4-6:	<u>Korrelation zwischen Molekulargewicht und Alter der Polyurethandispersion</u>	43
Abb. 4-7:	<u>GPC-Analyse von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion</u>	44
Abb. 4-8:	<u>GPC-Analyse des Polycarbonatprepolymers</u>	45
Abb. 4-9:	<u>NIR-Spektrum einer Polyurethandispersion</u>	47
Abb. 4-10:	<u>NIR-Analyse von verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion</u>	49
Abb. 4-11:	<u>Spektrale Distanzen der verschiedenen Chargen einer Polyurethandispersion</u>	50
Abb. 4-12:	<u>Einfluss der Acrylatdispersion und des wasserverdünnbaren Melamins auf die Viskosität der Wasserbasislacke</u>	52
Abb. 4-13:	<u>Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Vakuum (Overlay und energieärmste Verbindung)</u>	54
Abb. 4-14:	<u>Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Wasser (Overlay)</u>	55
Abb. 4-15:	<u>Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Wasser (energieärmste Verbindung)</u>	56

Abb. 4-16:	<u>Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Octanol</u>	
	<u>(Overlay und energieärmste Verbindung)</u>	57
Abb. 4-17:	<u>Monte Carlo Simulationen der Polyurethandispersion in Chloroform</u>	
	<u>(Overlay und energieärmste Verbindung)</u>	58
Abb. 4-18:	<u>Viskositäten von Wasserbasislacken nach Lagerung bei 25 °C</u>	59
Abb. 4-19:	<u>Viskositäten von Wasserbasislacken nach einer Lagerung bei 40 °C und in</u>	
	<u>Abhängigkeit zum Alter der eingesetzten Polyurethanharzcharge</u>	60
Abb. 4-20:	<u>Viskositäten von Wasserbasislacken nach einer Lagerung bei 40 °C und in</u>	
	<u>Abhängigkeit zu ihrer Ausgangsviskosität</u>	61
Abb. 4-21:	<u>Viskositätskurven nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Polyurethan-</u>	
	<u>dispersion</u>	62
Abb. 4-22:	<u>Einfluss der Vorbehandlung der Polyurethandispersion auf die Harz- und</u>	
	<u>Lackviskosität</u>	63
Abb. 4-23:	<u>Fließkurven der Polyurethandispersion nach unterschiedlicher Vorbehandlung</u>	64
Abb. 4-24:	<u>GPC-Analyse einer Polyurethandispersion nach unterschiedlicher Vorbehandlung</u>	65
Abb. 4-25:	<u>NIR-Analyse einer Polyurethandispersion nach unterschiedlicher Vorbehandlung</u>	65
Abb. 4-26:	<u>Spektrale Distanzen einer Polyurethandispersion nach unterschiedlicher</u>	
	<u>Vorbehandlung</u>	66
Abb. 4-27:	<u>Viskositätskurven der Polyurethandispersion ohne und mit 2-Buthoxyethanol</u>	67
Abb. 4-29:	<u>Einfluss von der 2-Buthoxyethanol-Modifikation und der Temperatur auf die</u>	
	<u>Viskosität einer Polyurethandispersion</u>	69
Abb. 4-29:	<u>Viskositätskurven der Wasserbasislacke mit den Polyurethandispersionen ohne</u>	
	<u>und mit 2-Buthoxyethanol</u>	70
Abb. 4-30:	<u>Viskositätskurven der Wasserbasislacke mit 2-Buthoxyethanol-modifizierten</u>	
	<u>Chargen einer Polyurethandispersion</u>	71
Abb. 4-31:	<u>Viskositätskurven der Wasserbasislacke unter Einfluss von 2-Buthoxyethanol</u>	
	<u>und Lagerung</u>	72
Abb. 4-32:	<u>Viskositätskurven der Polyurethandispersion nach Modifikation mit diversen</u>	
	<u>Lösemitteln</u>	75
Abb. 4-33:	<u>Zusammenhang zwischen der Harzviskosität nach Modifikation mit diversen</u>	
	<u>Lösemitteln nach Massenzugabe und ihrer Wasserstoffbindungsparameter</u>	
	<u>nach Hansen</u>	77

Abb. 4-34:	<u>Zusammenhang zwischen der Harzviskosität nach Modifikation mit diversen Lösungsmitteln nach molarer Zugabe und ihrer Wasserstoffbindungsparameter nach Hansen</u>	<u>77</u>
Abb. 4-35:	<u>Viskositätskurven der Wasserbasislacke nach Einsatz der modifizierten Poly- urethandispersion</u>	<u>78</u>

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1:	<u>Physikalische Daten von Wasser und 2-Buthoxyethanol</u>	8
Tab. 3-2:	<u>Rheologieadditive für Wasserbasislacke</u>	16
Tab. 4-1:	<u>Wasserbasislack-Modellrezeptur</u>	36
Tab. 4-2:	<u>Rezeptur der Rheologieadditivemulsion</u>	36
Tab. 4-3:	<u>Kenngößen von verschiedenen Chargen der Polyurethandispersion</u>	38
Tab. 4-4:	<u>Bereiche zur Auswertung der NIR-Messungen</u>	48
Tab. 4-5:	<u>Verwendete Alkohole und Glykole</u>	74
Tab. A-1:	<u>Kenngößen des verwendeten Messsystems</u>	97
Tab. A-2:	<u>Verwendetes Messprogramm</u>	98
Tab. A-3:	<u>Verwendeter Amplitudentest</u>	98
Tab. A-4:	<u>Verwendete Geräte</u>	99
Tab. A-5:	<u>Verwendete Chemikalien</u>	100

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ASE	Alkalische quellbare Emulsionen
DMEA	Dimethylethanolamin
etc.	et cetera
FIR	Ferninfrarot
FT	Fourier-Transformation
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
HASE	Hydrophob modifizierte alkalische quellbare Emulsionen
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HEUR	Hydrophob modifizierte Ethylenoxid-Urethan-Rheologieadditive
HMHEC	Hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose
HMPE	Hydrophob modifizierte Polyether
IPDI	Isophorondiisocyanat
IR	Infrarot
MIR	Mittelinfrarot
nfA	nichtflüchtiger Anteil
NIR	Nahinfrarot
PUR	Polyurethan
RI	Refractive Index
SEC	Size Exclusion Chromatography
Tab.	Tabelle
TDI	Toluylendiisocyanat
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

Anhang

Die nachfolgenden Abschnitte listen die Methoden, Geräte und Chemikalien auf, die für die Durchführung dieser Arbeit verwendet wurden.

A.1 Verwendete Messmethoden

In dieser Arbeit sind vor allem rheologische Untersuchungen von großer Bedeutung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in vielen Fällen mittels Gelpermeationschromatographie und Nahinfrarot-Spektroskopie bestätigt.

A.1.1 Rheologische Messmethoden

Die rheologischen Messungen der Wasserbasislacke und der Polyurethanharze finden erst 24 Stunden nach der Fertigung oder der Modifikation statt. Dadurch wird der Einfluss durch die hohe Scherung während des Fertigungsprozesses minimiert. Das Rühren, welches für die Homogenisierung zwingend notwendig ist, führt zu einer Änderung der Ausgangsviskosität und die gefertigte Probe benötigt Zeit, diese wieder zu erreichen.

Tab. A-1: Kenngrößen des verwendeten Messsystems

Rotorradius R_i	20,710 mm
Länge	55,000 mm
Abstand zum Becherboden	3,000 mm
Messspaltbreite	0,990 mm
Becherradius R_a	21,700 mm
Radienverhältnis δ	1,0478

Gemessen wird mit einem konzentrischen Zylindermesssystem nach der Searle-Methode.

Fließ- und Viskositätskurven werden von 0 bis 470 1/s aufgenommen. Das Messprogramm ist in Tabelle A-2 dargestellt. Die Auswertung der Viskosität findet bei 235 1/s auf der Rückkurve statt.

Tab. A-2: Verwendetes Messprogramm

Position		Zeit [s]
1	Messposition anfahren	
2	Temperieren auf 23 °C	300
3	Kontinuierliche Rotation (Rampe: 0 – 470 1/s)	240
4	Rotation (470 1/s)	60
5	Kontinuierliche Rotation (Rampe: 470 - 0 1/s)	240

Zur Bestimmung des Verformungsverhaltens wird ein Amplitudentest nach Tabelle A-3 verwendet. Dabei wird die Messung über die Schubspannung gesteuert und bei konstanter Schwingungsfrequenz die Auslenkung in Stufen erhöht.

Tab. A-3: Verwendeter Amplitudentest

Position		Zeit [s]
1	Messposition anfahren	
2	Temperieren auf 23 °C	300
3	Oszillation im Amplitudentest ($\tau = 0,01 - 10,00 \text{ Pa}$; $f = 1 \text{ Hz}$)	240

A 1.2 GPC-Messmethode

Für die chromatographischen Messungen wird ein Messsystem mit Brechungsindex-Detektor verwendet. Die stationäre Phase besteht aus einem Polystyrolsäulensystem. Bei der mobilen Phase handelt es sich um Tetrahydrofuran (THF). Zur Zuordnung der Elutionsvolumen zu einer bestimmten Molekülgröße wird mit Testgemischen mit bekannten Molekulargewichten kalibriert.

Für die Messung wird eine 0,5 %ige Lösung der Probe in THF verwendet. Es findet von jeder Probe eine Doppelbestimmung statt. Die Messdauer beträgt 28 Minuten für einen Messdurchlauf.

A 1.3 NIR-Messmethode

Gemessen wird mittels FT-NIR-Spektrometers (Fourier-Transformations-Nahinfrarot). Von jeder Probe wird dazu eine Dreifachmessung durchgeführt und jede Messung beinhaltet 50 Scans. Als Referenz wird eine äquilibrierte Polyurethandispersion verwendet. Für die Auswertung der Messungen werden drei Wellenlängenbereiche ausgewählt. Aus den Spektren der gemessenen Proben wird dann die spektrale Distanz zur Referenz ermittelt. Diese ist proportional zu der Fläche zwischen den beiden Kurven.

A.2 Verwendete Geräte

Tab. A-4: Verwendete Geräte

Gerät		Hersteller	Typ
Analysenwaage		Mettler-Toledo GmbH	AT250
Festkörpermikrowelle		CEM GmbH	Smart System 5
GPC	Trennmodul	Waters GmbH	Waters e2695
	Brechungsindex-Detektor	Waters GmbH	Waters 2414
	Software	Waters GmbH	Empower 3
GPC-Säulen		Waters GmbH	HSP-Gel™ HR 1.0-4.0 THF (6,0 mm *15 cm)
Laborrührer		IKA-Werke GmbH & Co. KG	RW20DZM
Laborwaage		Sartorius AG	LP6200S-OCE
NIR	Spektrometer	Bruker Corporation	Vector 22
	Software	Bruker Corporation	OPUS 6
NIR-Küvetten		Sarstedt AG & Co.	Polystyrol; Schichtdicke 10mm
Partikelgrößenmessgerät		Malvern Instruments	Mastersizer 2000
pH-Meter		Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG	Portamess 913
Rheometer	Messgerät	Thermo Fisher Scientific	RS 600
	Zylinder-Messsystem	Thermo Fisher Scientific	Rotor Z41 DIN 53019/ISO 3219 und Becher Z43
	Software	Thermo Fisher Scientific	Rheowin Version 4.50.0003
Rollenmischer		Karl Hecht GmbH & Co. KG	348 RM 5
Spritzenfilter		Merck KGaA/ Merck Millipore	Millex-LCR Hydrophobic PTFE 0,45 µm
Trockenschrank		Binder GmbH	FD 115

A.3 Verwendete Chemikalien

Tab. A-5: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller
1-Butanol	Overlack AG
1-Heptanol	Merck KGaA
1-Hexanol	Merck KGaA
1-Pentanol	BASF SE
1-Propanol	Brenntag AG
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	Brenntag AG
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	Evonik Industries AG
2-Butanol	Overlack AG
2-Buthoxyethanol	Brenntag AG
2-Propanol	Shell Chemicals
Acrylatdispersionen	Axalta Coating Systems GmbH
Acryl-Copolymer-Lösung	BASF SE
Dimethylethanolamin-Lösung	BASF SE
Ethanol	Brenntag AG
GPC-Kalibrierlösungen (ReadyCal-Kit Polystyrene PSS-pskitr1)	PSS Polymer Standards Service GmbH
Newtonsche Normalprobe zur Viskositätskalibrierung (200 AW und 200GW)	Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH
Polyurethandispersionen	Axalta Coating Systems GmbH
Tetrahydrofuran	Merck KGaA
Wasserverdünnbare Melaminharze	Allnex S.à r.l

Erklärung

"Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig angefertigt und andere als die angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt sowie jede wörtlich oder inhaltlich übernommene Stelle kenntlich gemacht habe."

Wuppertal, 27.03.2018

Madeleine Beck