

Studie des photooxidativen Abbaus in Automobillackaufbauten durch Bestimmung des Photooxidationsindex (POI)

Marc Entenmann, Dennis Koch, Heinz Greisiger, Thadeus Schauer

Korrespondierender Autor

Kontakt:

Dr. Marc Entenmann

Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart

T: +49 711 970-3854

Marc.Entenmann@ipa.fraunhofer.de

Zusammenfassung

Der photooxidative Abbau von Beschichtungen in unterschiedlichen Automobillackaufbauten wurde mittels Photooxidationsindex (POI) untersucht. Dies gelang, indem unter Anwendung eines FT-IR-Mikroskops POI-Messungen an speziell entwickelten, sehr flachen Gradientenschliffen sowohl bei den unbewitterten, als auch bei den unterschiedlich stark künstlich bewitterten Automobillackaufbauten durchgeführt wurden. Hierbei bestätigte sich, dass insbesondere die KTL-Beschichtung zu photooxidativen Abbauprozessen neigt. Werden die POI-Resultate mit den erhaltenen Ergebnissen der entsprechenden UV-Vis-Transmissions- und Absorptionsmessungen verglichen, so lässt sich aufzeigen, dass die Transparenz eines Automobillackaufbaus im UV-Bereich nicht der alleinig bestimmende Parameter für den photooxidativen Abbau der KTL-Beschichtung ist, sondern dass insbesondere thermokatalytische Effekte die photooxidativen Abbauprozesse beschleunigen können.

Einleitung

In Automobillackaufbauten hängen die resultierenden Eigenschaften, wie prinzipiell in Multischichtlackaufbauten, nicht alleinig vom Eigenschaftsprofil der Einzelschichten ab, sondern im Wesentlichen auch von den sich ausbildenden Grenzschichten. Insbesondere bei der Bewitterung von Multischicht-Lackaufbauten werden die Vorgänge deshalb schnell äußerst komplex. Die OEM-Lackaufbauten, welche heutzutage bevorzugt Anwendung finden, bestehen aus einer KTL-Beschichtung, einer nachfolgenden Füllerschicht, auf welche wiederum die farbgebende Basislackschicht und abschließend eine Klarlackschicht appliziert werden.

Der photooxidative Abbau von Polymeren unter Einfluss von Wasser und UV-Strahlung ist allgemein bedeutsam und von besonderer Relevanz [1-5], wenn beispielsweise polymere Materialien, unabhängig von ihrer Art oder Herstellung, einer Bewitterung ausgesetzt werden. Es ist allgemein akzeptiert, dass der photooxidative Abbau durch die Absorption von UV-Strahlung initiiert wird. In der Praxis erweist sich jedoch insbesondere die KTL-Beschichtung, welche eigentlich durch die darüberliegenden Lackschichten am besten vor Witterungseinflüssen geschützt sein sollte, mitunter als instabil gegenüber photooxidativen Abbauprozessen, was letztlich zu Enthaltungen und schließlich zur Korrosion des Metallsubstrats führen kann. Da zumeist nur empirische Studien durchgeführt wurden, sind letztlich die insgesamt bei der Bewitterung stattfindenden Abbauprozesse in Multischicht-Lackaufbauten noch nicht vollständig verstanden [6, 7]. Es wurden auch Studien unter Verwendung von Photooxidationsindex-Messungen zur Untersuchung der Abbauprozesse in Lackschichten durchgeführt [8, 9, 10], wobei die Intensität von charakteristischen IR-Banden als Maß für den Grad der aufgetretenen Schädigung verwendet wurden. Besonders bedeutsam und wesentlich für eine effektive Entwicklung zukünftiger Multischicht-Lackaufbauten dürfte deshalb das Verständnis der ablaufenden Prozesse und die Detektion früher Bewitterungsschäden, möglichst auf molekularer Ebene, unter Verwendung modernster analytischer und mikroskopischer Verfahren, sein [11].

Für diese Studien scheinen insbesondere POI-Messungen geradezu prädestiniert zu sein und es wird möglich werden, eine geeignete Probenpräparation vorausgesetzt, Beschichtungskomponenten, welche sich besonders sensitiv gegenüber photooxidativen Prozessen zeigen, in frühen Entwicklungsstadien zu identifizieren und anschließend zu eliminieren oder gegenüber stabileren stofflichen Alternativen auszutauschen. Dies sollte die Hersteller von Beschichtungsformulierungen in die Lage versetzen, ihre Produkte zu verbessern, so dass hoch beständige und äußerst witterungsstabile Multischicht-Lackaufbauten für unterschiedlichste Anwendungsfelder möglich werden.

Durchführung der Messungen des Photooxidationsindex (POI)

Für die Untersuchungen des photooxidativen Abbaus unter Anwendung von POI-Messungen wurden OEM-KTL-, Füller-, Wasserbasislack- und Klarlack-Formulierungen auf Stahlbleche mittels elektrostatischer Hochrotationszerstäubung im Bell-only-Verfahren praxisnah appliziert. Eine schematische Darstellung der untersuchten Automobillackaufbauten ist in Abb. 1 gezeigt. Als Wasserbasislacke wurden weiße, schwarze und Metallic-Formulierungen verwendet. Da oftmals bei effektpigmentierten Basislacken die Art der Applikation die Effektausprägung beeinflusst, wurden für die Metallic-Wasserbasislacke zusätzliche pneumatische Applikationen (Air-only), sowie kombinierte Bell/Air-Applikationen durchgeführt.

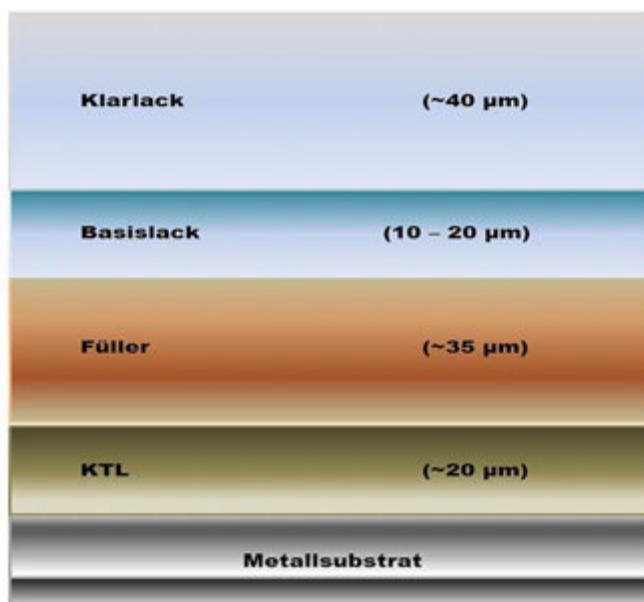


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Standardautomobillackaufbaus mit einer Gesamtschichtdicke von 105 - 115 µm

Um die Transmissions- und Absorptionseigenschaften der über der KTL-Schicht applizierten unterschiedlichen Lackaufbauten zu untersuchen, wurden entsprechende freie Lackfilme hergestellt und unter Verwendung eines Lambda 900 UV-Vis-NIR-Spektralphotometers von Perkin Elmer untersucht. Zur Untersuchung des photoaktiven Abbaus erfolgte eine künstliche Bewitterung der Proben unter Verwendung eines Weather-O-Meters (WOM Ci 4000, Atlas Material Testing GmbH). Um den schädigenden Einfluss der durchgeführten WOM-Bewitterung detailliert in den Multischicht-Lackaufbauten untersuchen zu können, wurden sehr flache Gradientenschliffe angefertigt und unter Verwendung des FT-IR Mikroskops Spectrum Spotlight 200 von Perkin Elmer durch Ermittlung eines Photooxidationsindex (POI) [8, 9, 10] charakterisiert. Vor der Durchführung der POI-Messungen wurden die Proben zuvor für mehrere Stunden im Vakuum bei 40°C getrocknet, um den Einfluss einer Wasseraufnahme aus der Umgebung, beispielweise durch Luftfeuchtigkeit, vollständig ausschließen zu können. Zur Ermittlung der POI-Werte als Maß für den stattgefundenen photooxidativen Abbau der Lackschichten, wurde zunächst, wie in Abb. 2 dargestellt, die Intensität $A(-OH, -NH)$ der Hydroxy- und Aminogruppen im Bereich der Valenzschwingungen integriert und der resultierende Wert auf die Intensität der Valenzschwingungen von Alkylgruppen $A(-CH_x)$ bezogen. Der gebildete Quotient Q mit $Q = A(-OH, -NH) / A(-CH_x)$ wurde in bestimmten relevanten Zeitabständen bestimmt und der entsprechende Photooxidationsindex über die Beziehung $POI_t \text{ *(%)} = [(Q_t - Q_0)/Q_0] * 100$ % berechnet.

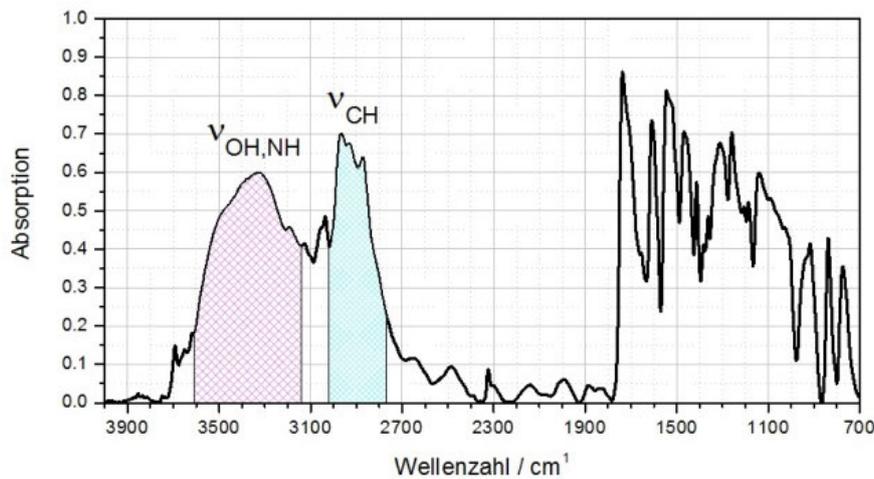


Abb. 2: Schematische Vorgehensweise zur Bestimmung des Photooxidationsindex: Die integrierten Intensitäten der Valenzschwingungen der Hydroxy- und Aminogruppen werden auf die Intensitäten der Valenzschwingungen der Alkylgruppen bezogen

Bewitterung vergrößert den POI der KTL-Beschichtung durch Bildung von Hydroxygruppen

Als wesentliches Resultat nach einer in der Automobilindustrie üblichen künstlichen Bewitterung von 4500 h unter Verwendung eines Weather-O-Meters (WOM) konnte durch POI-Messungen bestätigt werden, dass insbesondere die KTL-Beschichtung sehr stark geschädigt wird, während sich die Klarlack-, Basislack- und Füller-Schichten in den untersuchten unterschiedlichen Automobilackaufbauten als vergleichsweise stabil gegenüber photooxidativen Abbauprozessen erwiesen. In Abb. 3 sind die durch UV-Bestrahlung und Feuchtigkeitsbelastung verursachten Änderungen der POI-Werte für eine KTL-Einzelschicht, als auch für eine KTL-Beschichtung, welche mit einem Klarlack überlackiert wurde, gezeigt. Es ist offensichtlich, dass die KTL-Beschichtung durch die überlackierte Klarlackschicht vor photooxidativem Abbau geschützt wird, was wiederum die Bedeutung der UV-Absorptionseigenschaften des nachfolgend auf der KTL-Schicht überlackierten Automobilackaufbaus verdeutlicht.

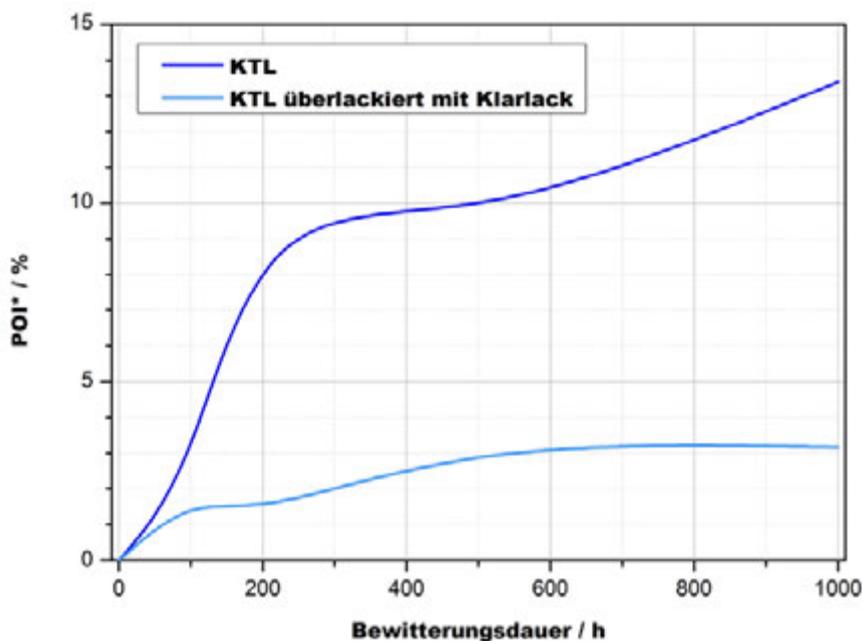


Abb. 3: Änderungen der POI-Werte einer KTL-Einzelschicht und einer KTL-Beschichtung, welche mit einem Klarlack überlackiert wurde, während der Belastung der Probe mit Feuchtigkeit und UV-Strahlung

In Abb. 4 ist am Beispiel eines repräsentativen Automobilackaufbaus der Verlauf der Q_T -Werte in einer KTL-Beschichtung, beginnend im Bereich der Füller/KTL-Grenzfläche bis zur Nähe der Metalloberfläche,

für eine nicht bewitterte ($t = 0$ h), als auch für Proben nach einer unterschiedlich langen Bewitterungsdauer wiedergegeben. Mit Zunahme der Bewitterungsdauer vergrößern sich auch die Q_t -Werte deutlich, wobei überraschenderweise immer ein Anstieg der Q_t -Werte in der Nähe der Metalloberfläche gefunden wird. Daraus kann geschlossen werden, dass der Gehalt von Hydroxygruppen mit Verringerung des Abstands zur Metalloberfläche zunimmt. Ursächlich für dieses Ergebnis können u.a. eine Orientierung von polaren Gruppen der Bindemittelkomponenten, eine Anreicherung von hydrophilen Bestandteilen der KTL-Beschichtungsformulierung, die Bildung einer Hydratationsschicht oder auch eine Anreicherung bzw. Verkapselung von Wasser in Nähe der Metalloberfläche sein. Jedoch selbst eine zusätzliche Lagerung der mit KTL beschichteten Proben bei höheren Temperaturen unter Vakuum änderte den Q_t -Werteverlauf der KTL-Beschichtung in der Nähe zur Metalloberfläche nicht wesentlich. Um dieses Resultat besser verstehen zu können, sind weiterführende Untersuchungen notwendig. Den hierbei erhaltenen Ergebnissen dürfte eine große praktische Bedeutung zukommen und dies nicht zuletzt auch deshalb, da viele relevante Eigenschaften, wie beispielsweise die Haftung und Korrosionsschutzeigenschaften der KTL Beschichtung, erfahrungsgemäß eng mit einer Anreicherung von Hydroxygruppen in Nähe der Metalloberfläche korrelieren.

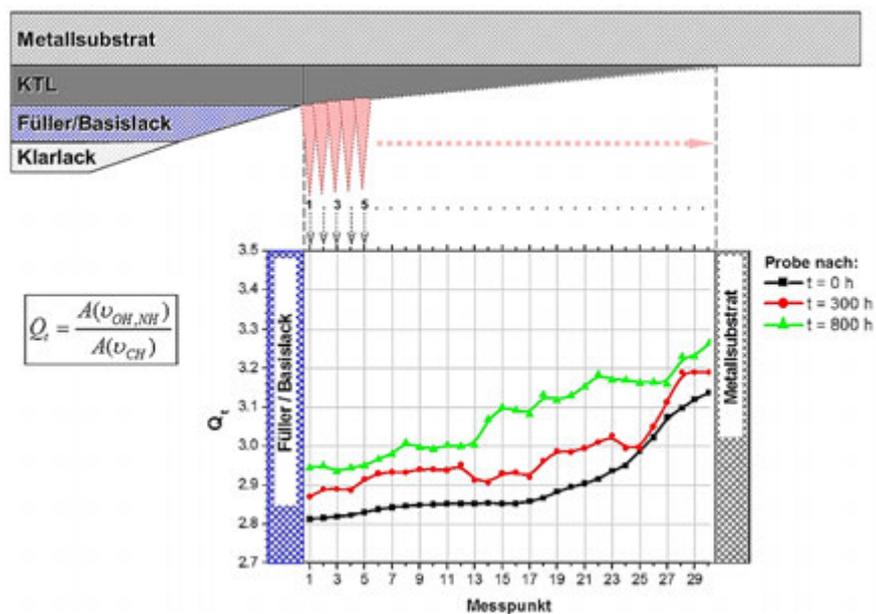


Abb. 4: Verlauf der Q_t -Werte in einer repräsentativen KTL-Beschichtung, beginnend im Bereich der Füller/KTL-Grenzfläche bis zur Nähe der Metalloberfläche für einen nicht bewitterten ($t = 0$ h) als auch für unterschiedlich lange künstlich bewitterte Automobillackaufbauten ($t = 300$ h bzw. 800 h)

Dunkel formulierte Automobilbeschichtungen sind besonders anfällig für Photodegradation

In Abb. 5 ist die Entwicklung der POI-Werte für KTL-Beschichtungen in schwarzen, weißen oder Metallic-Automobillackaufbauten mit fortschreitender Bewitterungsdauer gezeigt. Nach 4500 h künstlicher Bewitterung der Proben im WOM Test, lässt sich das folgende Ranking bezüglich der Änderung der POI-Werte, geordnet von stattgefundenem stärkerem photooxidativen Abbau mit großer Änderung der POI-Werte hin zu geringen POI-Änderungen und einer höheren Stabilität angeben:

schwarze Lackaufbauten > Metallic-Lackaufbauten (Bell-only) > Metallic-Lackaufbauten (Bell/Air) >> weiße Lackaufbauten

Die gute Performance der weiß formulierten Automobilaufbauten lässt sich aufgrund der guten UV-Absorptionseigenschaften der in den Formulierungen verwendeten Titandioxidpigmente gut erklären. Komplexer wird die Situation für die dunkel oder schwarz eingefärbten Formulierungen, welche als überlackierte Lackaufbauten ebenfalls eine starke UV-Absorption aufweisen und somit auch in der Lage sein sollten, die photooxidativen Prozesse in der darunterliegenden KTL-Beschichtung zu unterdrücken. Wie beim genauen Betrachten von Abb. 5 zu sehen ist, ist diese Schutzwirkung jedoch nur in einer ersten Bewitterungsphase relevant, während für längere Bewitterungszeiten die POI-Werte der KTL-Beschichtung für die schwarze Lackformulierung überproportional stark ansteigen. Für die untersuchten Metallic-Formulierungen hängt die Stabilität der KTL-Beschichtung u.a. auch von der Applikationsart der entsprechenden Wasserbasislacke ab.

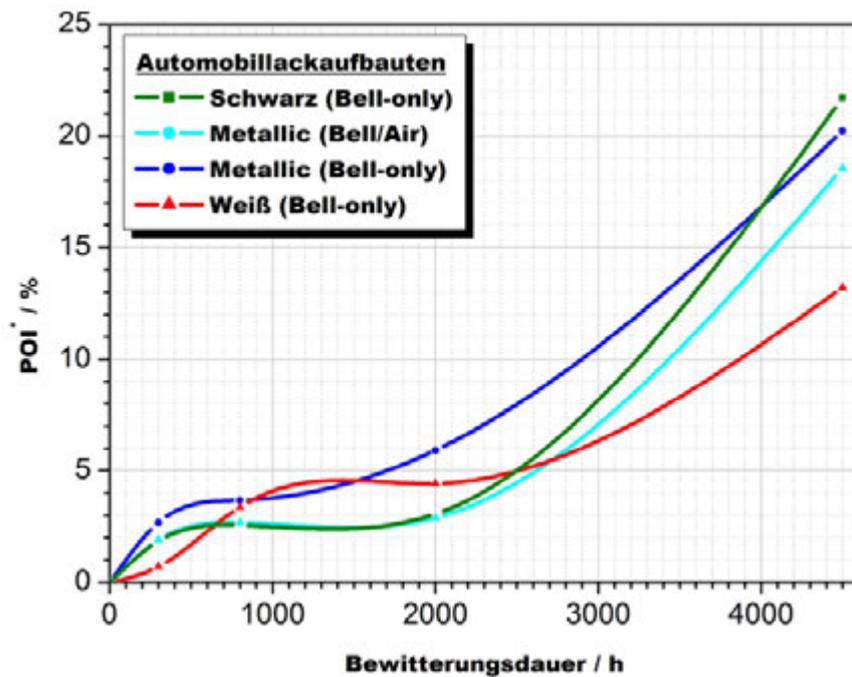


Abb. 5: Entwicklung der POI-Werte für KTL-Beschichtungen in schwarzen, weißen oder Metallic-Automobillackaufbauten mit fortschreitender Bewitterungsdauer

In Abb. 6 sind die Resultate der UV-Vis-NIR-Transmissionsmessungen an den entsprechenden freien Lackfilmen der auf die KTL-Beschichtungen überlackierten Lackaufbauten gezeigt. Es ist offensichtlich, dass für alle drei ausgewählten Lackaufbauten mit schwarzen, weißen und Metallic-Wasserbasislacken die Transmission von UV-Strahlung äußerst gering ist. So liegen beispielsweise bei einer Wellenlänge von 380 nm die gemessenen Transmissionswerte unter 0,04 %. Aufgrund dieses Resultats lässt sich folgern, dass die Transparenz der Lackaufbauten gegenüber UV-Strahlung nicht alleinig verantwortlich für den gefundenen unterschiedlichen photooxidativen Abbau in den entsprechenden KTL-Beschichtungen sein kann.

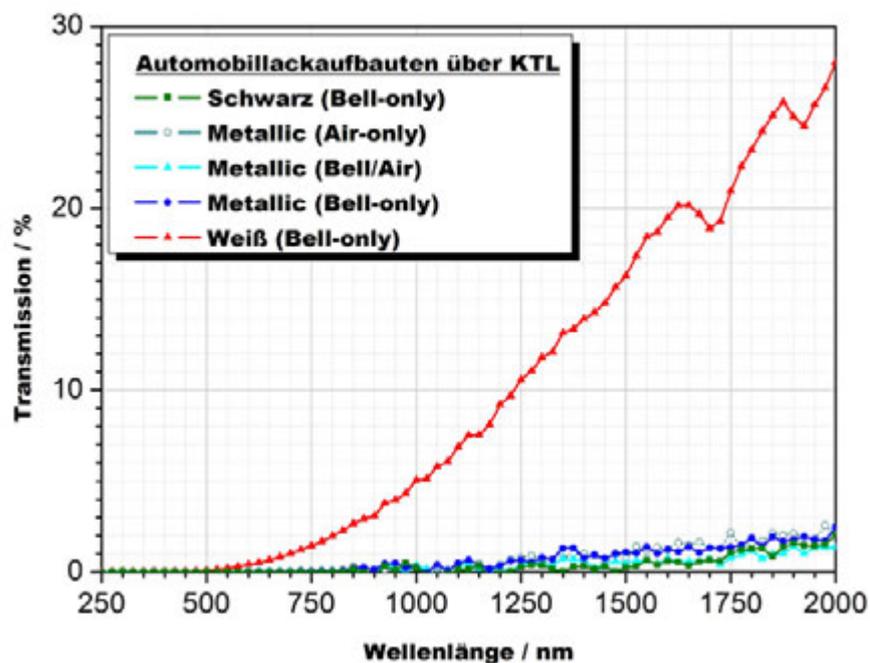


Abb. 6: Ergebnisse der UV-Vis-NIR Transmissionsmessungen für die auf den KTL-Schichten überlackierten Lackaufbauten

In Abb. 7 sind die Resultate der UV-Vis-NIR-Absorptionsmessungen an den entsprechenden freien Lackfilmen der auf die KTL-Beschichtungen lackierten Lackaufbauten gezeigt. Während die weißen Lackaufbauten eine geringe Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 250 nm und 1000 nm aufweisen,

besitzt der schwarze Lackaufbau in diesem Bereich des Lichts verständlicherweise sehr hohe Absorptionswerte von über 90 %, während die Metallic-Lackaufbauten eine gegenüber dem weißen Aufbau leicht erhöhte Absorption zeigen. Die Absorptionseigenschaften der Metallic-Beschichtungen hängen somit von der Art der Applikation der entsprechenden Wasserbasislackschichten ab. Beim Vergleich der elektrostatisch im Bell-only-Verfahren applizierten Metallic-Automobilaufbauten mit den mittels Bell/Air applizierten Lackaufbauten, lässt sich nun eine leicht erhöhte Absorption im kurzwelligen Bereich des Lichts einem mit fortschreitender Bewitterungsdauer steileren Anstieg der POI-Werte gegenüberstellen. Ursächlich für dieses applikationsbedingt unterschiedliche Verhalten der Metallic-Beschichtungen ist eine Abreicherung von Metallic-Effektpigmenten bei der elektrostatischen Bell-only-Applikation. So konnte durch rasterelektronische Untersuchungen an den entsprechenden Querschnitten der Metallic-Beschichtungen zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass die elektrostatisch applizierten Metallic-Wasserbasislackschichten einen geringeren Gehalt von Metallic-Effektpigmenten als die entsprechend pneumatisch oder mittels Bell/Air-Verfahren applizierten Wasserbasislacke aufweisen.

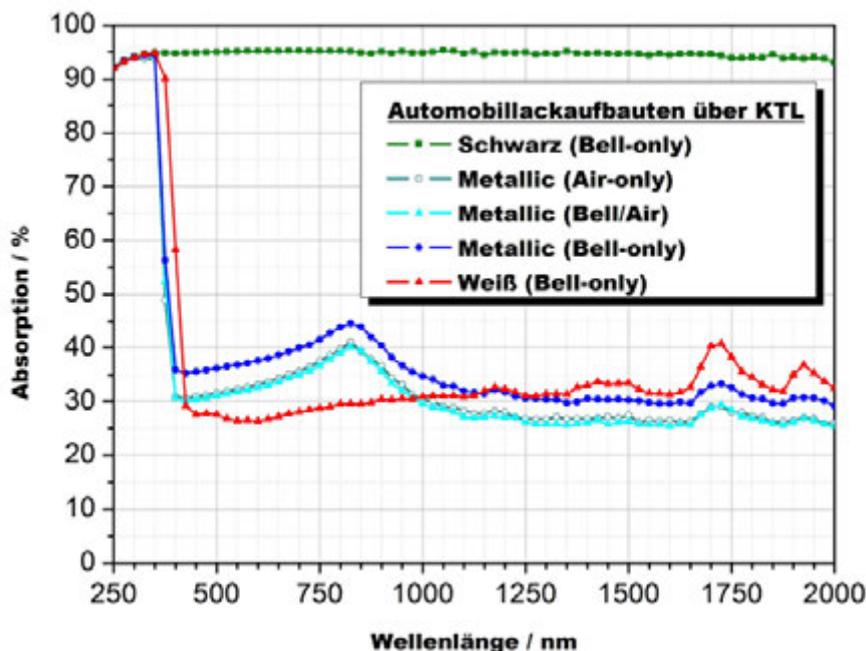


Abb. 7: Ergebnisse der UV-Vis-NIR-Absorptionsmessungen für die auf den KTL-Beschichtungen überlackierten Lackaufbauten

Ein thermokatalytischer Effekt verstärkt die Photooxidation der KTL-Beschichtung

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass für die untersuchten unterschiedlichen Automobillackaufbauten die Transmission von UV-Strahlung nicht den einzigen wichtigen Parameter darstellt, welcher den photooxidativen Abbau von Lackschichten, insbesondere von KTL-Beschichtungen, bestimmt. Während die schwarzen, weißen und Metallic-Lackaufbauten nahezu keine Transparenz für UV-Strahlung zeigten, konnte ein großer Unterschied im Absorptionsvermögen, insbesondere bei kurzwelligem Licht, beobachtet werden, was zu einem unterschiedlich starken Eintrag von Strahlungsenergie und damit zu einer unterschiedlichen Erwärmung der verschiedenen Aufbauten während der Bewitterung führt. Der beobachtete stärkere photooxidative Abbau der KTL-Beschichtungen, welche mit schwarzen oder anderen Lackschichten mit größerem Lichtabsorptionsvermögen überlackiert wurden, kann somit auf das Auftreten eines thermokatalytischen Effekts zurückgeführt werden, welcher die photooxidativen Abbauprozesse beschleunigt.

Die Farbe bzw. Pigmentierung der Basislacke bestimmt maßgeblich den Eintrag von Strahlungsenergie und somit die Erwärmung des gesamten Lackaufbaus. Da die Auswahl des Farbfächers in der Vergangenheit, wie auch vermutlich zukünftig, maßgeblich kundenbestimmt ist, dürften die Möglichkeiten zur Unterdrückung von thermokatalytischen Effekten für den photooxidativen Abbau in der Praxis sicherlich stark limitiert sein. Trotzdem sollten künftig Ansätze gesucht werden, bei welchen als Alternative vermehrt Pigmente und Füllstoffe eingesetzt werden, welche eine geringere IR-Absorption aufweisen. Zum anderen sollte versucht

werden, gezielt eine möglichst effiziente UV- und IR-Remission oder Reflexion, beispielsweise anhand von speziellen Zwischenschichten, oder wenn möglich direkt an den Oberflächen der Lackaufbauten zu erreichen.

Ergebnisse auf einen Blick

- Bei Automobillackaufbauten erweist sich insbesondere die KTL-Beschichtung, welche eigentlich durch die darüberliegenden Lackschichten am besten vor Witterungseinflüssen geschützt sein sollte, als instabil gegenüber photooxidativen Abbauprozessen, was letztlich zu Enthaltungen und schließlich zur Korrosion des Metallsubstrats führen kann.
- Im Rahmen dieser Studie wurden Photooxidationsindex Messungen - (POI) als ein Maß für den stattgefundenen photooxidativen Abbau und die Schädigung einzelner Lackschichten von OEM-Automobillackaufbauten bei Durchführung einer künstlichen Bewitterung verwendet.
- Zur Durchführung der Messungen des Photooxidationsindex (POI) an Automobillackaufbauten wurden sehr flache Gradientenschliffe entwickelt, welche eine detaillierte Charakterisierung der POI-Verläufe innerhalb der einzelnen Lackschichten sowohl an den unbewitterten, als auch an den unterschiedlich bewitterten OEM-Lackaufbauten, erlaubten. Die POI-Werte, der Lackschichten wurden durch Analyse der Intensitäten von Banden der Hydroxy- und Aminogruppen im Bereich der Valenzschwingungen ermittelt.
- Es konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen bestätigt werden, dass der POI sich bei der künstlichen Bewitterung von Lackschichten durch Bildung von Hydroxygruppen erhöht, und dass insbesondere KTL-Beschichtungen in Automobillackaufbauten empfindlich gegenüber photooxidativen Abbauprozessen sind.
- Es wurde ferner eine Anreicherung von Hydroxygruppen nahe der Metallsubstratoberfläche festgestellt. Um den Ursprung, aber auch die Auswirkungen dieser Grenzschicht auf die Haftungs- und Korrosionsschutzeigenschaften zu verstehen, wird es notwendig werden, weitere umfangreiche Untersuchungen an unterschiedlichen Multischicht-Lackaufbauten durchzuführen.
- Als wesentliches Ergebnis der durchgeführten Studie konnte gezeigt werden, eine ähnliche UV-Transparenz der überlackierten Lackaufbauten vorausgesetzt, dass der photooxidative Abbau in KTL-Beschichtungen durch thermokatalytische Effekte beschleunigt wird, so dass KTL-Schichten in dunklen Automobillackaufbauten infolge des höheren Wärmeeintrags einem verstärkten photooxidativen Abbau unterliegen.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 15530N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e.V. - FPL, Allmandring 37, 70569 Stuttgart - wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert und am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA in Stuttgart bearbeitet. Den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses: der Daimler AG, der Emil Frei GmbH & Co., der Hemmelrath Lackfabrik GmbH, der Merck KGaA, der PPG Industries Lacke GmbH, sowie der Schlenk Metallpulver GmbH & Co.KG danken wir für die aktive Unterstützung des Projekts, für die Bereitstellung von Materialien und insbesondere für die interessanten projektbegleitenden Diskussionen.

Literatur

- [1] W. Ph. Öchsner, B. Bergk, E. Fischer, K. Gaszner, *Farbe Lack* 111 (7) (2005) 42-51
- [2] K. Wapner, M. Stratmann, G. Grundmeier, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3303-3315
- [3] A. M. Simoes, D. E. Tallmann, G. P. Bierwagen, *Electrochemical Solid-State Letters* 8 (10) (2005) B60-B63
- [4] K. Adamson, *Progr. Polym. Sci.* 25 (9) (2000) 1363-1409
- [5] M. Hoeflaak, B. de Ruiter, J. H. Maas, *Europ. Coat. J.* (3) (2006) 30-35
- [6] G. Wypych, *Handbook of Material Weathering*, 3rd Edition, ChemTec Publishing, Toronto, 2003
- [7] H. De Deurwaerder, M. De Wilde, R. Sprumont, M. Piens, 15th Intern. Corrosion Congress, Granada, 2002, paper 27
- [8] K. Möller et. al., 2nd European Weathering Symposium (2005)
- [9] M. Brueggemann, 10th Automotive Circle, Bad-Nauheim (2006)
- [10] B. V. Gregorovich, K. Adamsons, L. Lin, *Progr. Org. Coat.* 43 (1-3) (2001) 175-187
- [11] M. S. Gebhard, M. B. Clark, K. F. Willey, R. F. Antrim, F. V. Acholla, J. B. Newmann, K. Weidemaier, *JCT Research* 3 (1) (2006) 15-28