

Dedicated to Prof. Antonius Kettrup on the occasion of his 60th birthday

ASPEKTE UND BEISPIELE DER ANWENDUNG DER METHODEN DER THERMISCHEN ANALYSE IN INDUSTRIELLEN BEREICHEN

H. Utschick¹ und M. Dohn²

¹TA Instruments GmbH, Siemensstr. 1, D-63755 Alzenau

²BMW AG, Sparte Labor SL 23, Postfach 1120, D-84122 Dingolfing, Deutschland

Abstract

The methods of thermal analysis are used in many ways in academic research institutions and in industry. The exchange of information leads to an activation of such studies. However, the differences in problems, methods and requirements result in communication problems between the users in the above groups. This may lead to regrettable deficits. Two industrial examples demonstrate that thermoanalytical investigations give useful problem solutions, though they do not meet the requirements of academic research.

Keywords: carlac, industrial application, pharmaceuticals, thermal analysis methods

Einleitung

Die Methoden der Thermischen Analyse haben in den vergangenen Jahrzehnten sowohl bezüglich ihrer instrumentellen Vielfalt und Qualität als auch bezüglich ihrer Einsatzmöglichkeiten einen enormen Aufschwung erfahren.

Noch in den 50er Jahren unseres Jahrhunderts konnte man im wesentlichen nur die Differenz-Thermoanalyse (DTA), die Thermogravimetrie (TG) und die Thermodilatometrie (TD). Lediglich die beiden letztgenannten Methoden waren, bedingt durch die Messung absoluter Größen wie Massen- oder Längenänderungen, imstande, verlässliche quantitative Daten zu liefern. Um die Ermittlung zuverlässiger kalorischer bzw. enthalpischer Daten aus den DTA-Signalen rangen damals zahlreiche Wissenschaftler – die thermoanalytische Literatur dieser Zeit legt ein eindrucksvolles Zeugnis dafür ab. Auf diese Aspekte soll hier nicht näher eingegangen werden, doch soll daran erinnert werden, daß die Entwicklung von einer qualitativen oder bestenfalls halb-quantitativen Differenzthermoanalyse zur quantitativen Dynamischen Differenz-Kalorimetrie, entscheidend begonnen 1955 mit BOERSMA [1], innerhalb weniger Jahre den genannten Fortschritt eindrucksvoll symbolisiert.

Aus dieser Zeit stammen auch die ersten tastenden Schritte zur on-line gekoppelten Gasanalytik, zunächst nicht als Analyse, sondern lediglich als Nachweis, der von findigen Betreibern jeweils spezifiziert worden ist. Der Vergleich zur heutigen Selbstverständlichkeit einer simultanen Thermogravimetrie-Massenspektrometrie oder ähnl. verdeutlicht gleichfalls den erreichten Stand.

Zahlreiche neue Methoden sind seitdem hinzugekommen, die sich bewährt haben und zum festen Instrumentarium geworden sind. Mehrere Aspekte können als Ursache dieser Entwicklung genannt werden:

– Die Fortschritte von Werkstoffkunde und Elektronik ermöglichten und intensivierten die instrumentelle Entwicklung.

– Die moderne Rechentechnik erlaubte rationelle Arbeitsweisen und attraktive Auswertungen.

– Die simultane Kopplung einiger Methoden untereinander bzw. mit modernen Analysetechniken gelang und erwies sich für einen höheren Informationsgewinn als sehr wertvoll.

– Die Bearbeitung wissenschaftlicher Probleme wurde zunehmend von einem gewachsenen Informationsbedürfnis und einer komplexen Betrachtung gekennzeichnet.

– Aufgrund der Markt-Globalisierung ergab sich anwendungstechnisch die konsequente Notwendigkeit der Qualitätssicherung, wofür die Methoden der Thermischen Analyse besonders geeignet sind: Qualitätsmerkmale eines Produkts, einer Ware, sind meist anwendungsspezifische physikalische Eigenschaften. Ihre Bestimmung oder die Feststellung von Veränderungen ist das Ziel thermoanalytischer Untersuchungen. Damit rückten die Methoden der Thermischen Analyse in ein neues Blickfeld.

– Diese Methoden sind sehr anpassungs- und kombinationsfähig, sodaß sie in vielen Bereichen von Forschung, Technik und Anwendung ihren Einsatz fanden. Mit dem gleichen Instrumentarium, einem üblichen Gerät der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie nämlich, prüfen beispielsweise heute Kunststofftechniker die Vollständigkeit einer durchgeführten Polymerisation oder die Hitzebeständigkeit ihrer Blends, Käsereien den Reifezustand ihrer Produkte, Baulieferanten die Qualität des eingesetzten Zementes, die Schokoladenindustrie die Qualität der Kakaobutter und die Pharmaindustrie die Reinheit ihrer Wirkstoffe. Die Aufzählung ließe sich fortsetzen.

Sehr rasch nutzten nahezu alle Bereiche der Industrie die meßtechnischen Möglichkeiten der Methoden der Thermischen Analyse. Die DTA-Kurve z.B. wurde bald und gern zum raschen Vergleich eines Produkts mit einem Standard im Sinne einer Identitätskontrolle verwendet.

Kunststoff-Forschung, -Produktion und -Verarbeitung nutzen heute diese Methoden schon deshalb in großer Vielfalt, weil zum einen die meisten interessanten und charakteristischen substantiellen Veränderungen in einem Temperaturbereich geschehen, der für die Methoden der Thermischen Analyse leicht

zugänglich ist. Dieser Bereich ist auch mit den Temperaturen von Verarbeitung und Verwendung dieser Werkstoffe identisch sodaß diese Prozesse für die TA leicht nachvollziehbar sind. Und zum anderen unterliegen die Polymere vielen interessanten präparativen Abhängigkeiten, die sowohl eine werkstoffliche Modifizierung gestatten als auch mit den genannten Techniken erfaßbar und nachprüfbar sind.

Die chemische Industrie ist besonders auf die Eignung dieser Methoden zur Prüfung der Thermostabilität ihrer Zwischen- und Endprodukte aufmerksam geworden [2], um damit das Risiko der thermischen Verfahrensschritte einschätzen und begrenzen zu können. Neben vielen anderen hat sich HENTZE, z.B. [3], bei der Anwendung hinsichtlich solcher sicherheitstechnischer Fragestellungen sehr verdient gemacht.

In der pharmazeutischen Forschung und Industrie werden TA-Methoden gleichfalls routinemäßig genutzt, um Reinheits- bzw. Polymorphie-Untersuchungen vorzunehmen. Seit man weiß, daß sich verschiedene Modifikationen eines Wirkstoffes in ihrer pharmakologischen Wirksamkeit unterscheiden und daß unterschiedliche Enantiomere sogar extrem verschiedene biologische Wirkungen haben können, sind thermoanalytische Ergebnisse eine der Voraussetzungen für die Zulassung eines Präparates.

Auch diese Aufzählung von Anwendungsschwerpunkten ließe sich fortführen. Es wird daran aber bereits deutlich, weshalb die Thermische Analyse in keinem klassischen universitären Lehrfach oder Ingenieurgebiet beheimatet ist – sie wird von allen genutzt.

Zweifellos also erfreuen sich die Methoden der Thermischen Analyse in den unterschiedlichen industriellen Bereichen einer vielfältigen Anwendung. In diesen sind weit mehr Geräte im Einsatz als in streng wissenschaftlich orientierten Lehr- und Forschungsstätten. Diese Tendenz drückt sich aber weder in der Anzahl der Publikationen noch in der Teilnahme bzw. der verbalen Erfahrungsvermittlung bei Tagungen und Symposien aus. Was letzteres anbetrifft, entsteht sogar ein rückläufiger Eindruck. Bei der letzten GEFTA-Jahrestagung (Berlin, 24–26.09.1997) kamen nur 23% der Teilnehmer aus den industriellen Anwendungsbereichen, nur zwei dieser Teilnehmer ergriffen das Wort zu Vortrag oder Poster.

Problemstellungen

Aus dem Gesagten ergibt sich also die Frage, wie bei aller Bedeutung der Methoden der Thermischen Analyse in der Industrie die gravierende Diskrepanz zwischen der Zahl des dort tätigen Personals und der Beteiligung an Fachtagungen zu erklären ist. Dafür kann es an dieser Stelle keine umfassende und erschöpfende Betrachtung geben, eine solche müßte auch sehr differenziert erfolgen. Auch die hier notwendige Separation in TA-Anwender aus Industrie einerseits und Forschung andererseits scheint problematisch, stehen doch zahlreiche For-

schungsinstitute der industriellen Forschung recht nahe bzw. beschäftigen sich zunehmend auch Industrieforscher nicht nur mit der Produktpflege und -anwendung, sondern auch mit den Grundlagen. Mit der deshalb leicht konstruierten, jedoch lebensnahen Abstraktion auf nur zwei Personengruppen soll vielmehr auf einige Aspekte mit dem Ziel verwiesen werden, eigenes Nachdenken anzuregen.

Inhalte und Ziele der Arbeit

Die Ziele der Wissenschaft sind, pauschal genannt, Erkenntnis und Fortschritt, die der Industrie Absatz und Gewinn. Daraus resultiert die akademische Frage nach neuen Erkenntnissen und die betriebliche nach profitablen Problemlösungen. Schon diese Betrachtungsweise führt zu einer Polarisierung. An akademischen Lehrstätten und anderen Einrichtungen der Forschung wird meist im Zusammenhang mit wissenschaftlichen Grundsatzfragen systematisch zum Zwecke der Verallgemeinerungsfähigkeit der Ergebnisse bzw. zur Ergänzung anderer oder ähnlicher Bemühungen gearbeitet. Langfristige Pläne, oft basierend auf der Tradition von Lehrstätten oder wirkenden Persönlichkeiten und oft abgestimmt in nationalen oder internationalen Kooperationsverträgen sind das Fundament der Arbeiten, an denen vornehmlich auch die junge Generation im Rahmen ihrer Ausbildung beteiligt ist. Fundierte und in Bezug auf das abgeleitete Einzelthema auch geschlossene Qualifizierungsarbeiten sind die primären Ergebnisse, aus denen sich zahlreiche Publikationen ergeben. Nicht zuletzt an deren Zahl und dem Stellenwert der genutzten Zeitschriften wird so manche Arbeitsgruppe gemessen. Die Publikation ist das Ziel der täglichen Arbeit.

Die Untersuchungen im industriellen Bereich werden dagegen nicht selten durch operative Fragen der Technologie und Applikation ausgelöst, wobei auch Störungen im Betriebsablauf wie Havarien als auslösende Faktoren nicht unerwähnt bleiben sollen, da sie den sporadischen Charakter mancher Arbeiten besonders deutlich machen. Selten können die Ergebnisse dieser Bemühungen publiziert werden: der Wunsch nach Geheimhaltung und Vertraulichkeit ist beim gegenwärtigen Konkurrenzdruck verständlich. Nur bei Ergebnissen, die im Wettbewerb nicht schaden oder gar einen Public-Relation-Gewinn für das Unternehmen einbringen können, ist auch publizistische Großzügigkeit möglich. Publikationsdruck auf der einen Seite, Zurückhaltung auf der anderen, das scheint ein weiterer zu beachtender Aspekt zu sein.

Bedingungen der Arbeit

Das Probenmaterial der akademischen Forschung ist meist definiert in Herkunft, Vorgeschichte und Zusammensetzung. Seine Identität ist die notwendige Voraussetzung für die angestrebten Schlußfolgerungen und die angestrebte Publikation. Im industriellen Bereich müssen die Untersuchungen oft an Substanzen betrieblicher Bedeutung erfolgen, deren Zusammensetzung

entweder nicht oder nur zum Teil bekannt sind. Umfangreiche analytische Vorarbeiten würden Zeit benötigen, die nicht zur Verfügung steht. Es kann aber auch vorkommen, daß die Bekanntgabe solcher Informationen aus Geheimhaltungsgründen sogar gegenüber dem Experimentator nicht erfolgt. Derartige Gegebenheiten sind ausschlaggebend für die Untersuchungs- und Auswertemethodik. In der akademischen Forschung induziert meist ein Ergebnis drei weitere Fragen, denen mit Spannung und Interesse experimentell weiter nachgegangen werden kann, um die getroffene Interpretation vertiefen und bestätigen zu können. Im industriellen Bereich muß leider oft eine phänomenologische Orientierung bestimmend bleiben und nur in wenigen Fällen folgt eine fundierte Zuordnung. Der extreme Zeitdruck und die oft vordergründigen, weil betrieblich relevanten Routine-Prüfprogramme stehen einer erschöpfenden und damit befriedigenden Abarbeitung der produktionsnahen Themen entgegen. Wenn ein Ziel erreicht ist, wird nicht mehr nach dem Grund gefragt oder: das Problem ist gelöst, wenn es nicht mehr auftritt. Eine wissenschaftlich reizvolle und interessante Untersuchung steht dann außerhalb des betrieblichen Interesses und oft auch außerhalb des vertraglich vereinbarten Zeitfond des Wissenschaftlers. Diese Aussagen sind bewußt übertrieben, um die Dramatik der Arbeit deutlich zu machen, die in der Nähe einer wert- oder massenintensiven Produktion erfolgt und berechtigt von der Gewährleistung dieser Interessen bestimmt wird. Unter diesem Druck hat es ein Industrie-Wissenschaftler oft schwer, den Wert einer akademischen Lösung zu erkennen.

Zu diesen Merkmalen industrieller Untersuchungen gesellen sich nicht selten weitere. Der bereits genannte Zeitmangel induziert sehr rasch Unkenntnis, sei es durch mangelnde Kommunikation oder durch raschen Verschleiß infolge mangelnder Wissenserneuerung. Die Folge können unklare bzw. unqualifizierte Aufgabenstellungen an das Personal sein, das damit unmotiviert bleibt.

Die Folgen

Die skizzierten Unterschiede der jeweiligen Bearbeitungsmöglichkeiten und Arbeitsinhalte führten und führen sehr rasch zu Verständigungsschwierigkeiten zwischen den beiden postulierten Gruppen. Der TA-Anwender aus der Industrie kann oft – Ausnahmen sind möglich – solche geschlossenen und fundierten Beiträge nicht zur Diskussion stellen wie sein Kollege aus der akademischen Forschung. Oft sind seine Ansätze, mit denen er empirisch oder halb-empirisch das betriebliche Problem zur völligen Zufriedenheit löste, bewundernswert originell und gewitzt, jedoch entbehren sie einer wissenschaftlichen Interpretation. Wenn dies mit berechtigtem Stolz und mit dem Wissen um diese Einschränkungen vorgetragen wurde oder wird, entpuppten sich nicht wenige der TA-Anwender "der anderen Seite" als puristische und wenig akzeptanzbereite Kollegen. Die Folgen sind eintretende Mißverständnisse und Verfremdungen. Diese werden noch verstärkt, wenn durch die TA-Anwender der reinen For-

schung mit ebenso berechtigtem Stolz Ergebnisse vorgetragen werden, die zwar wertvoll und wichtig im Sinne eines wissenschaftlichen Vorlaufs sind, jedoch jede erkennbare Annäherung an praxisorientierte Aufgaben bzw. Realisierungsmöglichkeiten im Industrielabor vermissen lassen. Kalibrierempfehlungen zum Beispiel, die ein Gerät für mehrere Tage der betrieblichen Routineaufgabe entziehen und die dritte Stelle nach dem Komma sichern, sind keine Lösung für den gestressten Industrieanwender, dem die erste Stelle völlig ausreicht.

Dieser erhofft sich von einem Tagungsbesuch vor allem Anregungen zur Lösung der vor ihm stehenden Aufgaben. In gleichem Maße, in dem er für seine Arbeitsweise keine kollegiale Akzeptanz findet bzw. ihm bereits die ankündigenden Zirkulare seine erneute "geistige Heimatlosigkeit" erwarten lassen, wird er fernbleiben und entweder in anderen Kursen sein Wissen aufzufrischen versuchen oder, was das Schlimmste wäre, auf den Gedankenaustausch und die Konfrontation verzichten. Er kann dann auch nicht mehr den hohen Wert des geistigen Fundaments erkennen, das die akademische Forschung auch ihm bietet. Die TA-Anwender von Lehre und Forschung andererseits isolieren sich von der industriellen Praxis, wenn anwendungsorientierte Lösungsansätze mit großer Eloquenz als unwissenschaftlich abqualifiziert werden. Sie zerstören damit leichtfertig die Basis für einen erfrischenden Gedankenaustausch, der für beide Seiten von fachlichem Nutzen sein kann, ja sogar muß. Eine entstehende Barriere bewirkt eine ungenügende Wissenerneuerung. Als Folge dieser Gegebenheiten ist es auch nicht weiter verwunderlich, wenn in industrieorientierten Publikationen unwissenschaftliche Aussagen erfolgen, die die genannte Polarisierung unterstützen.

Der Ausweg

Die dargestellte Entwicklung kann und darf nicht im Interesse der beiden Gruppen liegen. Aufgabe muß sein, diesen Tendenzen entgegenzuwirken. Es ist oberstes Gebot, gegenseitige Akzeptanz und Toleranz zu erreichen. Unterschiedliche Standpunkte, induziert durch unterschiedliche Umfeldler, können auch im kollegialen Streitgespräch statt in abwendendem Schweigen oder scharfer Diskussion bewältigt werden. Die Leistungen und Lösungen beider Gruppen können und müssen unter gleichzeitiger Würdigung der unterschiedlichen Zielsetzungen anerkannt werden, um somit zu einer fruchtbaren Symbiose zu gelangen. Denn wer offenen Ohres dem anderen zuhört, gewinnt immer Anregungen für sich selbst. Und dieser Rückkopplungseffekt verhilft wieder zur *Gemeinsamkeit*.

Beispiele

Zwei Beispiele aus der industriellen Anwendung der Methoden der Thermischen Analyse sollen nun einige genannte Charakteristika verdeutlichen.

Chemisch-pharmazeutische Industrie

Nicht nur im Bereich der Wirkstoff-Forschung haben die thermoanalytischen Methoden ihr Bewährungsfeld, sondern auch bei verfahrenstechnischen Aufgaben, die sich direkt aus Problemen der Fertigung und Konfektionierung ableiten.

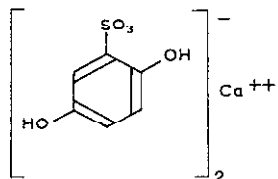


Abb. 1 Strukturformel des Kalziumsalzes der 2,5-Dihydrobenzensulfonsäure

Chargenabhängige Schwierigkeiten bei der Tablettierung eines Venentropikums waren z.B. die Veranlassung thermoanalytischer Untersuchungen. Es handelt sich um das Kalziumsalz der 2,5-Dihydrobenzensulfonsäure, dessen Formel in Abb. 1 gezeigt ist. Bei gleichen analytischen Befunden waren einige Chargen rieselfähig und gut verarbeitbar, andere dagegen verklumpt und reklamationwürdig. Chemische Analysen ergaben keine Anhaltspunkte. Simultan durchgeführte DTA-TG-Messungen an mehreren betrieblichen Chargen ergaben das in Abb. 2 wiedergegebene typische Bild:

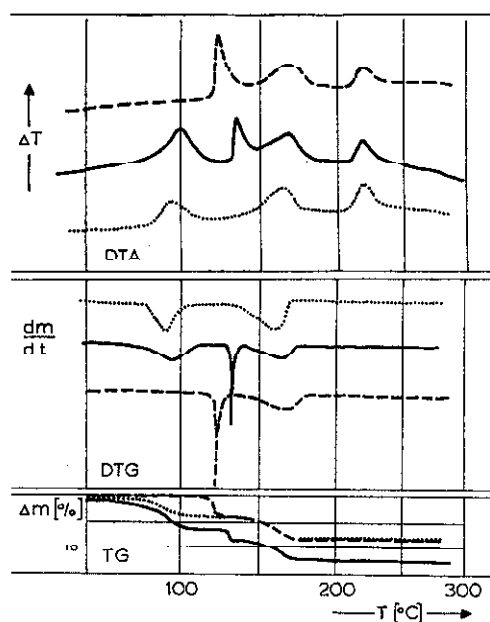


Abb. 2 Simultan gewonnene DTA-, TG- und DTG-Kurven von drei Betriebs-Chargen (100 mg; 3 K min⁻¹); punktiert: normale Probe, durchgezogen und strichliert: Reklamationsproben

- Im Verlauf der Aufheizung werden mehrere endotherme Effekte registriert.
- Zwei Proben wiesen einen Effekt um 100°C auf, der von unterschiedlichen Masseverlusten (4 bzw. 7%) begleitet wird. Als Ursache kommt das Verdampfen anhaftender wässriger Feuchte in Betracht.
- Die beiden Proben der reklamierten Chargen zeigen zwischen 120 und 130°C einen Effekt, der besonders in den DTG-Kurven spontanen Charakter aufweist. Die mit ihnen verbundenen Masse-Verluste betragen 2 bzw. 4%. Dieser Effekt wurde zum Charakteristikum der reklamierten Chargen.
- Alle Proben verlieren im Temp.-Bereich 130–170°C nochmals 4% ihrer Masse. Es stellte sich heraus, daß es sich dabei um jeweils 1 mol Kristallwasser handelt.
- Alle Proben zeigen um 220°C einen endothermen Effekt ohne begleitenden Masseverlust. Er rührt, wie später festgestellt wurde, von einer fest-fest-Umwandlung.

Systematische Variationen der Kristallisations- und der Trocknungsart mit stets anschließender thermoanalytischer Untersuchung, gekoppelt mit der Detektion der freigesetzten Dämpfe (Wärmeleitfähigkeits-Detektor), führten rasch zur Lösung des Problems. Wie Abb. 3 zeigt, weisen alle Proben etwa den gleichen Dehydratations-Effekt zwischen 420 und 440 K (entspr. ca. 150 bis 170°C) auf, es handelt sich stets um den Verlust von 1 mol Wasser. Dagegen unterscheiden sie sich je nach Art und Intensität der Trocknung im Effekt des Verlustes der wässrigen Feuchte unterhalb 370 K. Der bei den reklamierten Chargen auftretende spontane Effekt um 400 K (ca. 130°C), nun durch einen sehr spitzen endothermen Peak der DDK dargestellt, konnte immer dann beobachtet werden, wenn das nutschenfeuchte Material in einen vorgeheizten oder überhitzten Trockner geriet. Dadurch ist offenbar infolge eines "Grill-Effektes" das Produkt zwar oberflächlich rasch getrocknet, im Korn jedoch Wasser eingeschlossen worden. Bei der thermoanalytischen Untersuchung kam es dann infolge steigenden Dampfdrucks durch zunehmende Erwärmung zur spontanen Kornruptur und dadurch zum spontanen Entweichen des Dampfes. Bei Lagerung eines derart getrockneten Materials wird infolge Diffusion die eingeschlossene Feuchtigkeit allmählich von innen nach außen transportiert, wodurch das einst rieselfähige Produkt stark verklumpt. In Auswertung dieser Untersuchungen wurde die gesamte Trocknung verfahrenstechnisch überarbeitet, womit die genannten Schwierigkeiten beseitigt waren [4].

Es war bei diesen Untersuchungen auch festgestellt worden, daß die gewählten Arten von Kristallisation und Trocknung auch im nicht-reklamationswürdigen Fall einen erheblichen Einfluß auf das DDK-Kurvenbild haben, wie es sich bereits in Abb. 3 angedeutet hat, aber in Abb. 4 an einem Beispiel verdeutlicht wird. Alle vier Proben waren unter Erwärmung durch Einengen kristallisiert worden. Bei gleicher Dehydratationswärme in Höhe von 2.9 kJ g^{-1} Wasser

zeigen die Peaks trotz gleicher Versuchsbedingungen in Abhängigkeit von der Trocknungart eine andere Form. Ähnliche Unterschiede waren auch in Abhängigkeit von der Kristallisationsart zu beobachten. Da das betriebliche Problem jedoch gelöst war, bestand kein Interesse, diesen Befunden hinsichtlich thermodynamischer oder kristallographischer Fragestellungen und Zusammenhängen nachzugehen. Damit war auch der Zeitfond nicht mehr gegeben, um dem empirischen Befund eine wissenschaftliche Basis zu geben.

Automobil-Industrie (aus [5])

Die Lackierung der Oberflächen eines Automobils wird nicht nur aus kosmetischen Gründen, sondern auch zu konservierenden und damit werterhaltenden Zwecken vorgenommen. Der Qualität des Lackes kommt im Rahmen um-

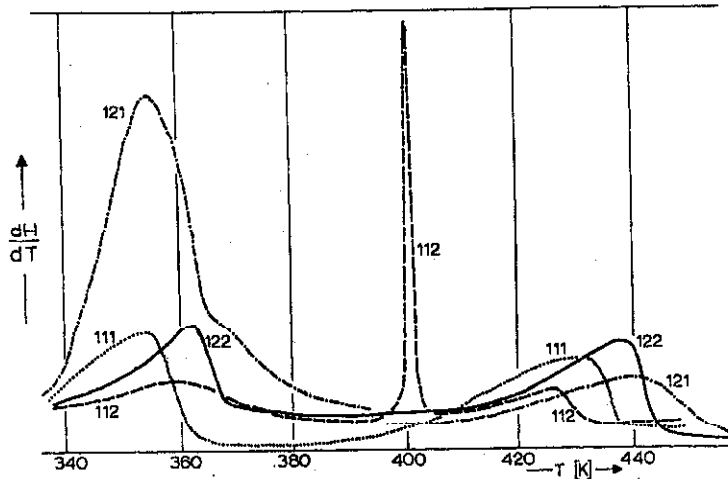


Abb. 3 DDK-Kurven von Labormustern, die unterschiedlich kristallisiert und getrocknet wurden (Kennzeichnung durch die dreistelligen Zahlen); (10 mg; 8 K min⁻¹)

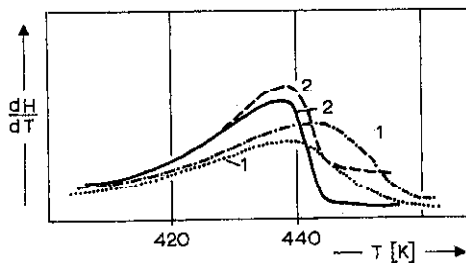


Abb. 4 DDK-Kurven der Dehydratation von Labormustern (10 mg; 8 K min⁻¹). Kristallisation durch Einengen der Lösung infolge Erwärmung, Trocknung im Exsikkator über Phosphorpentoxid (1) bzw. durch Erwärmung auf 80°C (2)

weltpolitischer Maßnahmen einerseits und bezüglich der Verlängerung der Garantiezeiten bzw. unter den zunehmenden Beanspruchungen des Alltags besondere Bedeutung zu. Einige wenige Beispiele zeigen nachfolgend, welchen Fragen die Methode der Dynamischen Mechanischen Analyse (DMA) nachzugehen vermag. Stets kamen als Proben Real-Lackierungen zum Einsatz, die mittels einer Schlagstanze im Durchmesser von 10 mm aus lackierten Blechen ausgeschlagen worden waren. Die Messungen erfolgten im Parallelplatten-Modus (Sondendurchmesser: 1 mm; Frequenz: 1 Hz; statische Last: 1200 kPa; sinusoidale Wechsellast: 1000 kPa).

Ein kompletter Lackaufbau besteht aus vier Schichten:

- der kathodischen Tauchlackierung (KTL),
- dem Fuller,
- dem Basislack (BC), evtl. als Wasserbasislack (WBC) und
- dem Klarlack (KL).

Es handelt sich um vernetzende Systeme. Der Vernetzungsgrad kann durch die Glasübergangstemperatur T_g eingeschätzt werden. Diese Zielgröße wurde bei der Temperatur des Maximums der Verlustmodulkurve ($E''=f(T)$) definiert.

In der Abb. 5 wird ein Klarlack als Einzelfilm einem Komplettaufbau bzw. einer Komplettlackierung ohne Klarlack gegenübergestellt. Während der Klarlack allein ein E'' -Maximum bei 76°C ergibt, zeigen die Lackierungen Werte von 68°C (komplett) bzw. 58°C (komplett ohne Klarlack). Ein zweites E'' -Maximum

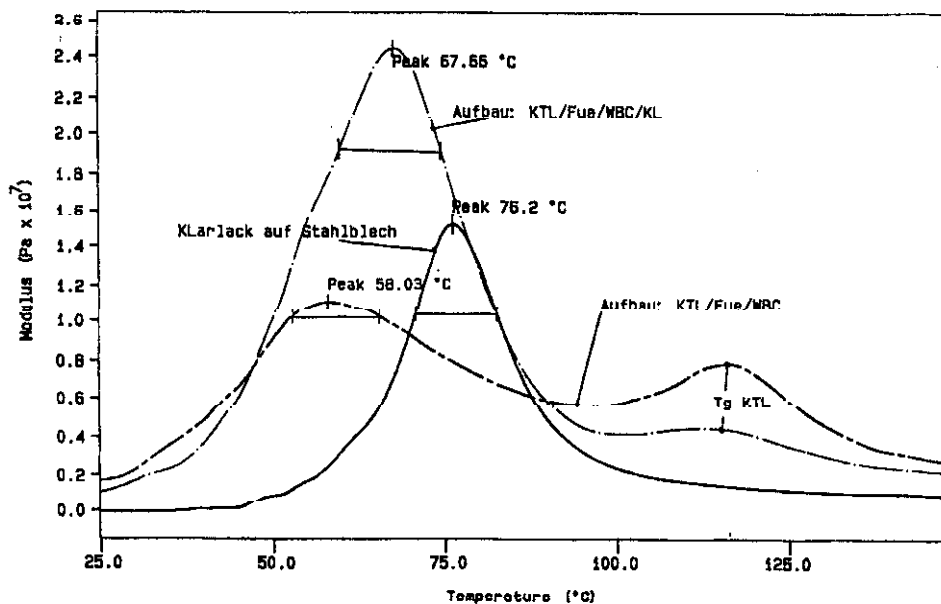


Abb. 5 Temperaturabhängigkeit des Verlustmoduls eines Klarlackeinzelfilmes und eines Lackkomplettaufbaus

(T_g KTL) der Lackierung ohne Klarlack bei ca. 116°C wird bei der Komplett-Lackierung deutlich abgeschwächt. Diese Befunde weisen eindringlich darauf hin, daß zwischen den Lackschichten beträchtliche Wechselwirkungen bestehen, die das Vernetzungsverhalten des Gesamtaufbaus beeinflussen. Bei der Beurteilung eines Lackes auf Prozeßtauglichkeit darf also niemals nur eine einzelne Schicht separat betrachtet werden.

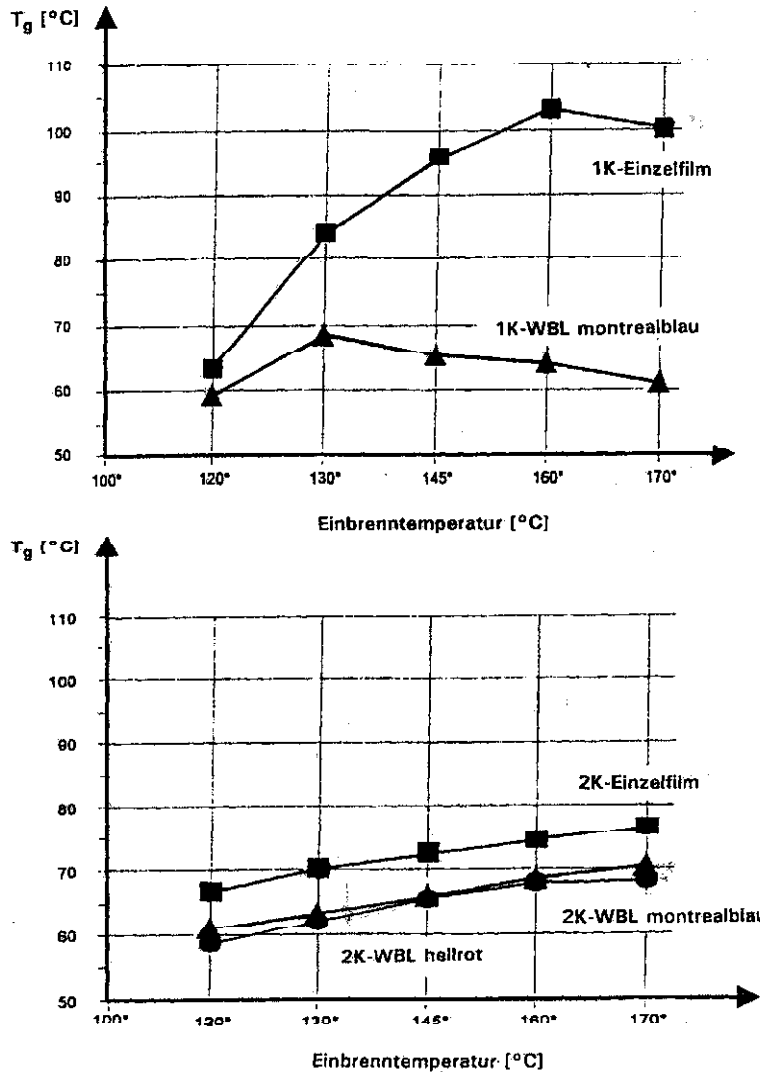


Abb. 6 Einbrennergebnisse bezüglich Glasübergangstemperatur eines Einkomponenten-Klarlackes als Einzelfilm und im Komplettaufbau auf einem Metallic-Wasserbasislack (oben) bzw. eines Zweikomponenten-Klarlackes als Einzelfilm und im Komplettaufbau auf einem Uni- bzw. einem Metallic-Wasserbasislack (unten)

Wie durch andere Versuche festgestellt wurde (siehe dazu [5]), ist das Trocknungsverhalten von Wasserbasislacken von erheblicher Bedeutung für das Verhalten des gesamten Lackaufbaus, da sie ein hohes Weichmachungspotential aufweisen. Dies verdeutlicht auch Abb. 6. Die Glasübergangstemperatur des Einkomponenten-Klarlackes steigt bei Erhöhung der Einbrenntemperatur, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit wächst unter dem Einfluß der Temperaturerhöhung, womit rasch eine hohe Vernetzung erreicht wird. Oberhalb 160°C tritt offenbar bereits eine Zersetzung ein. Die Einkomponenten-Komplett-Lackierung dagegen zeigt bereits oberhalb 130°C einen deutlichen Abfall von T_g . Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß der bereits stark vernetzte Klarlack eine erhebliche Sperre für Diffusion und damit Abtransport der weichmachenden Anteile des Wasserbasislacks darstellt.

Die Zweikomponenten-Systeme (Abb. 6 unten) zeigen dieses Phänomen nicht, da die Vernetzungsreaktion im wesentlichen durch das Harz/Härter-Verhältnis und nur indirekt durch die Temperatur bestimmt wird.

Zu diesen Einfluß-Faktoren untereinander kommen noch andere untersuchungswürdige Zusammenhänge. So ist z.B. beim Einbrennen eines Lackes auf einer Auto-Karosserie auch die Temperaturverteilung innerhalb des Ofens sowie die Farbe des Lackes selbst in Betracht zu ziehen. Die Temperaturverteilung im Ofen kann durch Zonen unterschiedlicher Masse, durch die Strömungsverhältnisse der Umluft und nicht zuletzt durch die Ofenkonstruktion selbst inhomogen sein. Wasserbasislacke werden in der Praxis mittels Infrarot (spektrales Maximum bei (2500 bis 3000) nm), kombiniert mit Umluft, getrocknet. Das

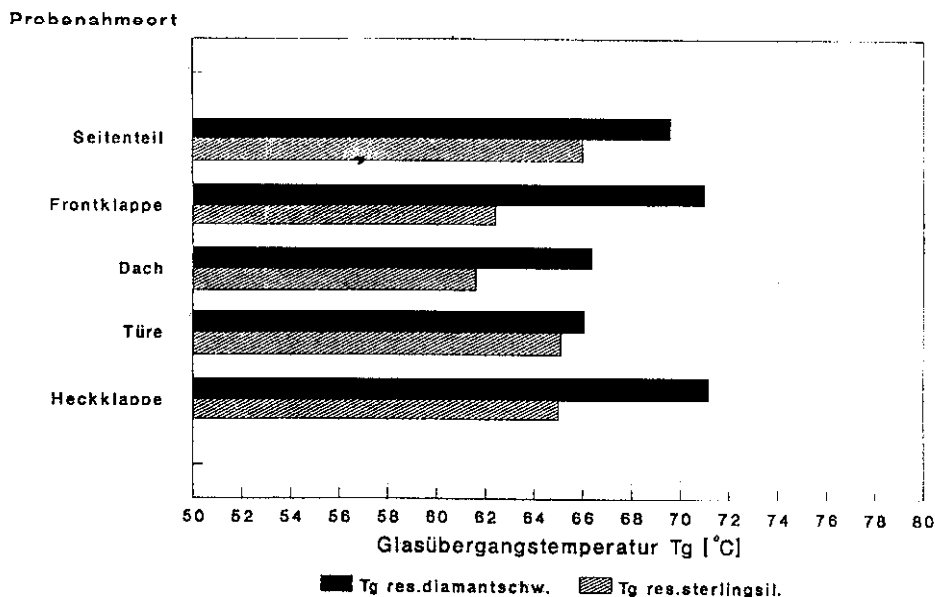


Abb. 7 Einbrennergebnisse bezüglich Glasübergangstemperatur von Klarlacken auf Wasserbasislacken in Abhängigkeit vom Ort auf der Karosserie und vom Farbton

hat zur Folge, daß unter den gleichen Prozeßbedingungen dunkle Farbtöne stärker abtrocknen als helle und damit beim Klarlackeinbrand auch höhere Werte der Glasübergangstemperaturen erreicht werden. Abb. 7 zeigt dies für die Farbtöne "Diamantschwarz" und "Sterlingsilber", zeigt aber auch, daß die Aushärtung über die Gesamt-Karosserie inhomogen ist. Dies wird letztlich durch eine Berechnung der Verteilung der erreichten Glasübergangstemperaturen über die gesamte Karosserie mit Hilfe der "Finiten-Element"-Berechnung veranschaulicht, wie es Abb. 8 darstellt.

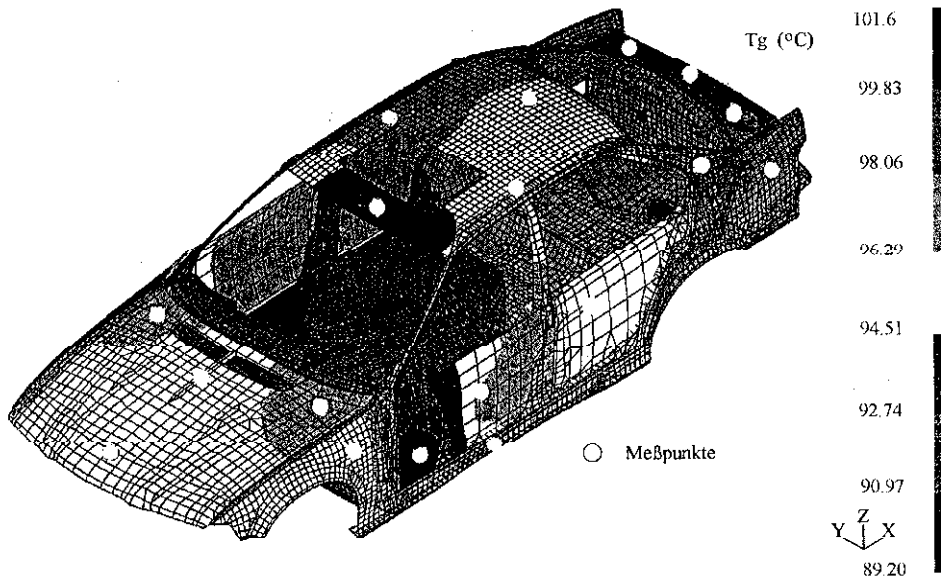


Abb. 8 Darstellung der Verteilung der Glasübergangstemperatur einer Lackschicht über eine Karosserie mittels Finiten-Element-Berechnung

Aus diesen und vielen anderen Untersuchungen konnten interessante und wirksame Schlüsse gezogen werden. Es gelang, die Qualität der zugelieferten Lacke vor ihrer großtechnischen Verwendung zu prüfen, es gelang, die Homogenität der Temperaturverteilung in den Öfen zu verbessern und nicht zuletzt konnte der Prozeß selbst in seinen einzelnen Schritten optimiert werden. Diese Befunde sind also äußerst wertvoll für die betriebliche Praxis und die Sicherung der Qualität, obwohl an keiner Stelle eine durchaus wünschenswerte wissenschaftliche Basis, wie z.B. durch kinetische Untersuchungen, gegeben worden ist. Eigentlich wurde nur verantwortungsvoll geprüft, festgestellt und auf der Grundlage von Erfahrungen und Wissen praxisorientierte Schlüsse gezogen, die die betrieblichen Probleme lösten oder ihrem Auftreten entgegenwirkten. Solche

Ergebnisse zu publizieren ist, so die Meinung der Autoren, auch ohne vertiefte wissenschaftliche Basis gerechtfertigt.

* * *

Wir danken Herrn Dr. Ludwig (Jena) und Herrn Dr. Schultze (Berlin) für kollegiale und wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 S. L. Boersma, J. Am. Ceram. Soc., 38 (1955) 281.
- 2 H. Utschick, Wiss. Z. Univ. Jena, Sonderheft "Thermische Analyse in Industrie und Forschung", 1 (1981) 13.
- 3 G. Hentze, Thermochim. Acta, 72 (1984) 61.
- 4 H. Utschick und K. Wiemer, Wiss. Z. Univ. Jena, Sonderheft "Thermische Analyse in Industrie und Forschung", 2 (1983) 116.
- 5 M. Dohn, Charakterisierung von Lacken mit Methoden der Thermischen Analyse unter dem Aspekt der Prozeßoptimierung und Qualitätssicherung, aus: Th. Nitschke und H. Utschick (Hrsg.): Thermische Analyse an polymeren Werkstoffen im Rahmen der Qualitätssicherung, S. 69; Ecomed-Verlagsgesellschaft, Landsberg 1997.