

DSC-, TG- UND TMA-UNTERSUCHUNGEN AN LACKEN

B. ANDREJS, J.P. SCHULZ und E. WAPPLER

W.C. HERAEUS GMBH, Hanau

ABSTRACT

DSC measurements on lacquers give information on possible uses, curing conditions and curing time. These data allow optimizing the processing of lacquers.

TMA measurements of the glass transition and the softening of films of lacquers permit making statements as to baking temperatures, elasticity, and degree of cure of the film of lacquer.

Thermogravimetric investigations on the film of lacquer allow drawing conclusions as to the curing process that has taken place within the film and the degree of decomposition by heat and/or oxidation.

EINLEITUNG

Thermoanalytische Untersuchungen an Kunststoffen sind seit langem fester Bestandteil sowohl für Entwicklungsarbeiten als auch in der Qualitätskontrolle.

Eine Vielzahl von Arbeiten beschäftigt sich mit der Bestimmung von Vernetzungsreaktionen mittels dynamischer oder isothermer DSC-Messungen an Kunststoffen und Elastomeren (1-4).

An teilvernetzten Kunststoffen und Elastomeren kann über die Bestimmung der Vernetzungsenthalpie der Grad der Vernetzung ermittelt werden (1,2). Die physikalischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften dieser Polymeren hängen im großen Maße von dem Vernetzungsgrad ab. Die Ermittlung günstiger Prozeßbedingungen erfordert daher sowohl eine kinetische Charakterisierung der reaktiven Harze als auch eine Zuordnung zu Strukturparametern (5).

Thermomechanische Untersuchungen ermöglichen die Bestimmung der visko-elastischen Eigenschaften der vernetzten Kunststoffe und Elastomeren, während thermogravimetrische Untersuchungen

Aussagen über deren Zusammensetzung, thermische Vorbehandlung und ebentuell auftretender Vernetzungsgradienten ermöglichen. Thermoanalytische Untersuchungen bieten den Vorteil, daß sowohl chemische als auch die physikalisch-mechanischen Eigenschaften eines Kunststoffes oder Elastomeren mit einem Gerätesystem ermitteln werden können.

MESSMETHODEN

Alle Untersuchungen wurden mit dem HERAEUS-Thermoanalyzesystem TA 500 durchgeführt, bestehend aus einer Apparatur für die DTA/DSC, TMA und TGA.

Die DSC-Untersuchungen wurden an den unbehandelten Lack-Rohstoffen, die thermogravimetrischen und thermomechanischen Untersuchungen an lackierten und 10 Minuten eingebrannten Blechen vorgenommen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Vernetzungsverlauf wurde an Kunststoffen ohne flüchtige Beimengungen wiederholt untersucht. In Abb. 1 sind drei isotherme Messungen an einem kolophonium-modifizierten Phenol-Formaldehyd-Harz dargestellt.

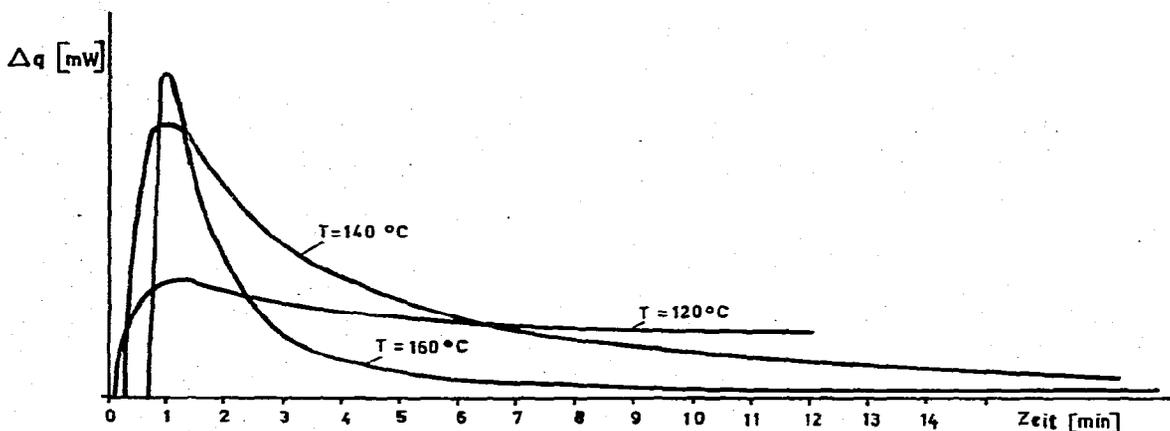


Abb. 1 Isotherme Vernetzung eines Phenol-Formaldehydharzes bei 120 °C, 140 °C, 160 °C

Je nach Reaktionstemperatur erhält man einen charakteristischen Kurvenverlauf.

Die Gesamtreaktionswärme ergibt sich aus der Integration der Kurvenfläche bei Erreichen der Basislinie. Für die schnelle Qualitätskontrolle ist ein Vergleich der Reaktionskurven ausreichend.

Für gewöhnlich liegen jedoch die Lacke als Lösung oder Dispersionen vor oder aber bestehen aus Mischungen flüchtiger Komponenten. In diesen Fällen sind Messungen unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Reaktion nur in abgeschlossenen Systemen möglich. Besonders vorteilhaft erweist sich dabei das Arbeiten in abgeschlossenen Glasampullen, da eventuelle Reaktionen mit Metallen ausgeschlossen werden. In Bild 2 wurde die Vernetzungsreaktion eines Ricinenalkyd-Melaminharzgemisches mit unterschiedlicher Reaktivität untersucht.

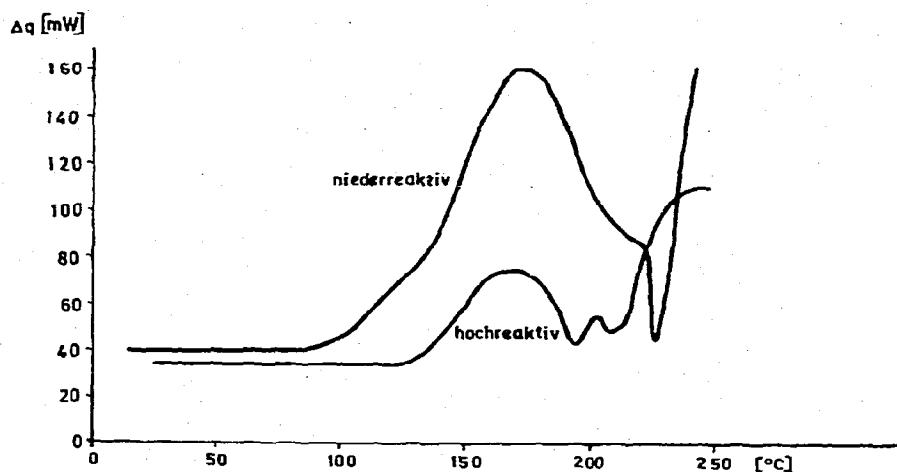


Abb. 2 Vernetzung von Ricinenalkyd-Melaminharzgemischen unterschiedlicher Reaktivität

Die Untersuchungen wurden dynamisch durchgeführt. Beide Harzmischungen waren ca. 3 Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Es zeigte sich, daß die Mischung mit dem hochreaktiven Melaminharz nach dreiwöchiger Lagerzeit bereits teilvernetzt vorlag. Sowohl aus den dynamischen als auch aus den isothermen Messungen können die günstigsten Vernetzungsbedingungen wie z.B. Vernetzungstemperatur und Vernetzungszeit bestimmt werden. Ebenso können lagerstabile Lackharze auf ihre Haltbarkeit untersucht werden.

Die mittels DSC-Messung gewonnenen Ergebnisse sagen noch nichts aus über die Eigenschaften der Lackfilme, die bei unterschiedlichen Bedingungen auf eine Metalloberfläche aufgebracht wurden. Die Filmeigenschaften der Lacke sind abhängig sowohl von den Lackkomponenten als auch den Härtingsbedingungen. Diesen Eigenschaften können durch Messen der Glasumwandlung mittels Penetration bestimmt werden. Die Glasumwandlungstemperatur erfaßt sowohl den Einfluß der chemischen Zusammensetzung als auch der Härtingsbedingungen der Lackschicht. In Abb. 3 ist der Einfluß der Einbrenntemperatur auf den Glasumwandlungspunkt bei verschiedenen Lacksorten dargestellt. In allen Fällen handelte es sich um EC-beschichtete Bleche. Der Einfluß des Harztyps sowie der Einbrenntemperatur auf den Glasumwandlungspunkt zeigen sich deutlich. Das Nachhärten eines Polyurethan-Epoxidharzlackes (10 Min. bei 165 °C) verschiebt den Glasumwandlungspunkt nochmals zu höheren Werten.

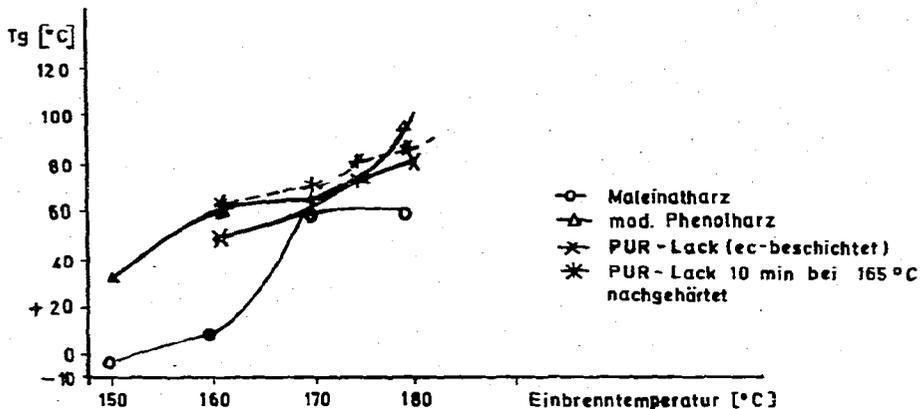


Abb. 3 Die Glasumwandlungstemperatur verschiedener Lacke in Abhängigkeit von der Einbrenntemperatur

Aus diesen Messungen ergeben sich Aussagen über die Vernetzung der Harzfilme. Das Erweichungsverhalten eines Lackfilmes ändert sich mit zunehmendem Vernetzungsgrad. Der Grad der Vernetzung wiederum ist direkt proportional der Einbrenntemperatur. Durch Ermittlung der Eindringtiefe eines Stempels mit einem hochauflösenden Dilatometer kann der Vernetzungsgrad prozentual bestimmt werden. Durch Messung der Penetration bei einer Temperatur über dem Glasumwandlungspunkt können Aussagen über die Härte und den

plastischen und elastischen Anteil unterschiedlicher Lackfilme gemacht werden. In Abb. 4 sind die drei Lacke auf ihre Härte untersucht. Die härteste Lackschicht bildet das modifizierte Phenolharz, die elastischste Lackschicht die Polyurethan-Epoxidharzmischung. Eine zu hohe Einbrenntemperatur führt bei den Polyurethan-Epoxidharzmischungen zu einer stärkeren Erweichung des Lackfilmes. Diese Erscheinung deutet auf bereits beginnende Abbaureaktionen hin.

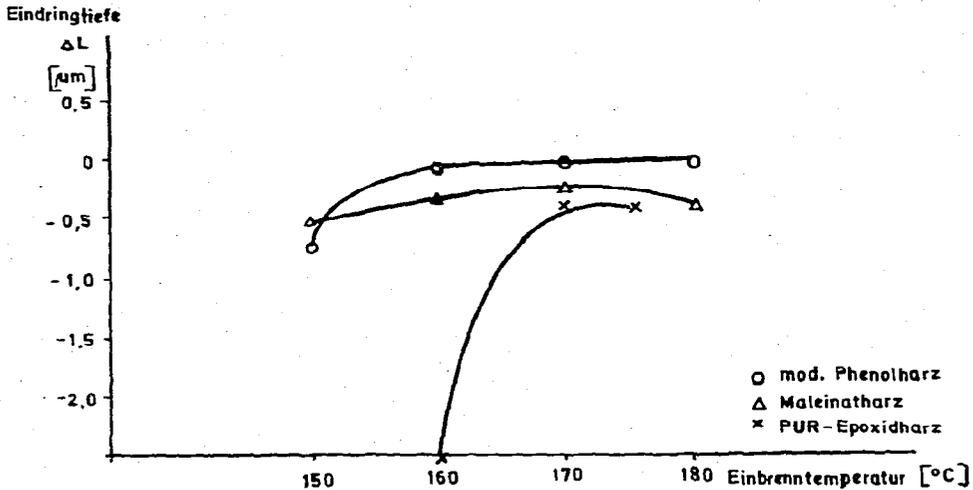


Abb. 4 Bestimmung der Härte an unterschiedlichen Lack-schichten aus Penetrationsmessungen

Thermogravimetrische Untersuchungen, unter Umständen mit anschließender Gasanalyse, gestatten eine sorgfältige Untersuchung von Abbauprozessen und geben Informationen über die Zusammensetzung der Harzfilme sowie über Härtingsgradienten in der Filmschicht.

TABELLE 1

Proben	Einbrenn-Temperatur	
	160 °C	180 °C
Maleinatharz	69,5 %	65,0 %
mod. Phenolharz	49,3 %	55,9 %
Polyurethan-Epoxidharz	65,2 %	70,7 %

Der Einfluß der Einbrenntemperatur auf den thermischen Abbau ist in Tabelle 1 dargestellt. Eine stärkere Zersetzung bei höherer Einbrenntemperatur wird durch thermische Schädigung des Lackes hervorgerufen.

REFERENCES

- 1 R. Kay and A.R. Westwood
European Polymer Journal, 11 (1975) 25-30
- 2 D.W. Brazier
Thermochimica Acta, 18 (1977) 147-160
- 3 J.M. Barton
J. Macromol. Sci.-Chem., A8 (1) (1974) 25-32
- 4 S. Sourour and M.R. Kamal
Thermochimica Acta, 14 (1976) 41-59
- 5 K. - H.W. Reichert und W. Funke
Deutsche Farben-Zeitschrift, 28 (1974) 501-505.