



Bestimmung des Bindemittel-/Härter-Verhältnisses von 2K-Beschichtungen mittels Infrarotspektroskopie (IR)

Franz Balluff, Lukas Aktas

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Lackchemische Anwendungstechnik, Stuttgart

Einleitung

Korrosionsschutzbeschichtungen für große Stahlbetonbauwerke sind immer noch eine große Herausforderung, insbesondere in Küsten- und Offshore-Bereichen. Die Bauteile werden aus Transport- und Montagegründen bereits vor dem Bau in geschützter Werks-Umgebung als Einzelsegmente grund- und zwischenbeschichtet. Im Regelfall wird eine abschließende Deckbeschichtung vor Ort auf der Baustelle unter teils widrigen Bedingungen aufgebracht, um den Wetterschutz zu erreichen und darüber hinaus auch evtl. Schäden (durch Transport, Verschraubungen, Verschweißungen) zu beheben und um durchgängig einen einheitlichen Farbton zu erreichen.

Das Fraunhofer IPA untersuchte Rissbildungen und Abplatzungen an einem solchen Stahlbetonbauwerk, welches für einen sehr guten Korrosionsschutz (Kategorie C5 nach DIN EN ISO 12944-6 Tabelle 1) beschichtet wurde. Bereits wenige Monate nach der Applikation des Decklacks zeigten sich Schäden am Objekt. Interessanterweise traten die Schäden an den einzelnen Segmenten in unterschiedlicher Ausprägung auf, weshalb das Bauteil daher auf sachgemäße Applikation der Beschichtungsstoffe hin untersucht wurde.

Tabelle 1: Errechnete Bindemittel-/Härterverhältnisse

Segment Probe	Bindemittel	Härter
1	8	1,11
2	8	0,73
3	8	1,35
4	8	1,27
5	8	1,25

Der Fokus wurde dabei auf die im Feld applizierte Deckbeschichtung gelegt, da der Beschichtungsvorgang für Grund- und Zwischenbeschichtung der Einzelsegmente im Werk unter definierten Bedingungen stattfindet und das Anrühren und Mischen der Beschichtungsstoffe dort maschinell erfolgt. Die Untersuchung dieser Deckbeschichtung zeigte große Abweichungen bei den Bindemittel-Härter-Verhältnissen auf den einzelnen Bauteilsegmenten. Für die Deckbeschichtung wurde eine zweikomponentige Polyurethan-Beschichtung verwendet, welche mit aliphatischen Isocyanaten gehärtet wird.

Das Bindemittel-Härter-Verhältnis hat direkten Einfluss auf den Vernetzungsgrad und bestimmt im Wesentlichen die Eigenschaften der Beschichtung. Untervernetzte Polymere besitzen in ihrer Polymerstruktur und Ausdehnung mehr Freiheitsgrade. Dadurch sind sie thermisch und chemisch weniger beständig, was letztlich zu einem schlechteren Korrosionsschutz führt. Übervernetzte Polymere hingegen sind härter und starrer, was sie zum einen brüchiger macht und zum anderen zu schlechteren Haftungseigenschaften führt. Das Einhalten des Bindemittel-Härter-Verhältnisses ist also von höchster Bedeutung [1,2].

Im Folgenden wird eine einfache, aber zugleich effiziente Methode erläutert, mit der das Bindemittel-Härter-Verhältnis einer Deckbeschichtung an einem fertigen Bauwerk mittels Infrarotspektroskopie bestimmt werden kann.

Probenherstellung und Präparation

Es wurden aus unterschiedlichen Segmenten des Bauwerks fünf Beschichtungs-Proben entnommen, wobei vier

davon von beschädigten Segmenten stammten und eine Probe von einem intakten Segment.

Um das Bindemittel-Härter-Verhältnis zu bestimmen, wurden zur Kalibrierung Beschichtungen mit verschiedenen definierten Mischungsverhältnissen der zugrunde liegenden Beschichtungsstoffe herangezogen. Die Beschichtungsstoffe hierfür stammten direkt vom Beschichtungsdienstleister. Das Mischungsverhältnis der Komponenten wird im technischen Datenblatt mit 8:1 Volumenanteilen angegeben, daher wurden Referenzproben in der Nähe dieses Volumenverhältnisses mit einem Härteranteil von 0; 0,5; 0,85; 1; 1,15 und 1,5 formuliert. Diese Referenzproben wurden am Fraunhofer IPA hergestellt und mit Nassschichtdicken von 200 µm (Spaltrakel) auf ein Aluminiumsubstrat appliziert.

Zur besseren Vergleichbarkeit zwischen den Beschichtungsfilmstücken vom Objekt und den Kalibrierproben wurden die Außenseiten der Filme bei allen Proben bis zu ca. 20 µm Tiefe mittels Mikrotom abgetragen. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, sowohl mögliche Alterung infolge Witterungseinflüssen, Auftreten von Oberflächeneffekten, wie Pigmentschließungen und Kontamination der darunterliegenden Schichten, auszuschließen. Ferner kann so das Beschichtungssystem in dessen Innerem untersucht werden. Die freiliegenden Oberflächen wurden unmittelbar im Anschluss infrarotspektroskopisch untersucht. Die Kalibrierprobe mit Bindemittel ohne Härteranteil (8:0) wurde direkt als Beschichtungsstoff, ohne Mikrotomschnitt, infrarotspektroskopisch untersucht.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Untersuchungen erfolgten an einem Frontier FTIR Spektrometer (Fa. Perkin Elmer) an den mit Mikrotomschnitten partiell abgetragenen Beschichtungsflächen. Es wurde je Probe an 5 Stellen spektroskopisch untersucht.

Die erhaltenen Spektren sind qualitativ identisch zueinander; es konnte jedoch ein quantitativer Unterschied in den Intensitätsverhältnissen zweier Peaks gefunden werden. Die gemittelten Spektren der Kalibrierreihe sind in Abbildung 1 zu sehen.

Im Bereich der Carbonyl-Schwingung der Spektren liegen die Intensitäten der Banden bei 1725 cm^{-1} und 1685 cm^{-1} in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander (siehe Abbildung 2). Die Banden resultieren aus den Schwingungsanregungen der Carbonylgruppen des aliphatischen Isocyanat-Ausgangsprodukts und der Carbonylgruppe der entstandenen Polyurethan-Beschichtung [3].

Es wurde das Peakverhältnis der $1725/1685\text{ cm}^{-1}$ Banden für jedes Spektrum einzeln errechnet und dann für jede Probe gemittelt.

Das Peakverhältnis der Referenzproben wurde gegen das eingesetzte Bindemittel-Härter-Verhältnis geplottet, was eine solide Kalibriergerade ergab (siehe Abbildung 3). Aus der erhaltenen Geradenformel konnten die Mischungsverhältnisse der Beschichtungsproben ermittelt werden.

Die Objekt-Proben wurden ebenfalls nach diesem Prinzip ausgewertet. Die Mischungsverhältnisse dieser Proben wurden anhand der Kalibrierreihe errechnet und dabei auf einen Bindemittelanteil von 8 bezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 und Tabelle 1 zu sehen.

Die Proben wurden an unterschiedlichen Segmenten des Objektes genommen, wobei Probe 1 an einem Segment ohne Schäden und die Proben 2 bis 5 an Seg-

menten mit Schäden entnommen wurden. Diese Beobachtung kann anhand der numerischen IR-Ergebnisse wiedergefunden werden, da das Bindemittel-Härter-Verhältnis von Probe 1 am ehesten einem Verhältnis von 8:1 Volumenanteilen entspricht. Es wurden Abweichungen vom Soll-Mischungsverhältnis sowohl zu niedrigerem (Probe 2) als auch zu höherem Härteranteil (Proben 3 – 5) festgestellt. Die erhaltenen Werte besitzen nur eine geringe Standardabweichung von 1 – 2 % bei den Referenzproben und 2 – 3 % bei den Segmentstücken.

Fazit

Das Verhältnis zwischen Härter und Bindemittel in einem 2K-Beschichtungsmittel lässt sich infrarotspektroskopisch bestimmen. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die beiden Komponenten in der Beschichtung jeweils spezifische Banden im Infrarotspektrum aufweisen, deren Intensität mit dem Mischungsverhältnis korreliert. Dies ist bei 2K-Polyurethanbeschichtungen, wie in diesem Fall, meistens erfüllt. Somit konnten durch den Einsatz der Infrarotspektroskopie Mischungsfehler an beschichteten Stahlbauten erfolgreich nachgewiesen werden.

Eine Probe des Objektes, welches keine Schäden aufwies, zeigte ein Bindemittel-Härter-Verhältnis nahe dem optimalen, vom Hersteller vorgegebenen Verhältnis von 8:1 Volumenanteilen. Proben von beschädigten Segmenten zeigten Abweichungen im Mischungsverhältnis von bis zu 35 %.

Danksagung

Wir danken Dr. Ulrich Christ, Dr. Rolf Nothhelfer-Richter, Dr. Katharina Weber und Dr. Stefanie Wunder für Ihre Unterstützung.

Referenzen

[1] C. H. Hare, *A Review of polyurethanes: formulation variables and their effects on performance*, *J. Protect. Coat. Linings* (200) 34-44

[2] M. B. Dromgoo, *Advantages of using a polyurethane topcoat*, *J. Protect. Coat. Linings* (1999) 11-13

[3] Spathis, G., Niaounakis, M., Kontou, E., Apekis, L., Pissis, P. and Christodoulides, C. (1994), *Morphological changes in segmented polyurethane elastomers by varying the NCO/OH ratio*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 54: 831-842.

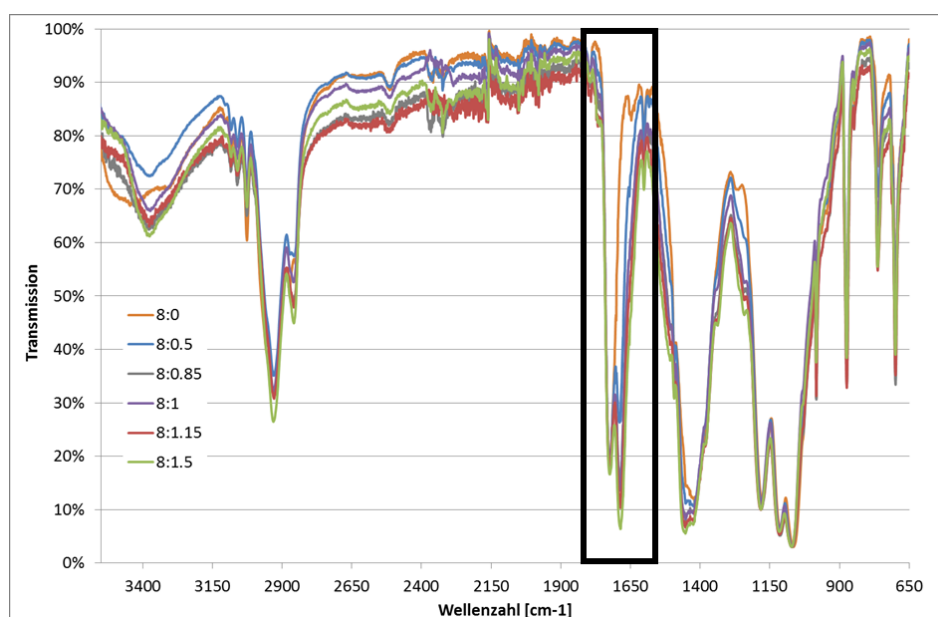


Abbildung 1: IR-Spektroskopie an Kalibrierproben (Mittelwerte aus je 5 Messpunkten)

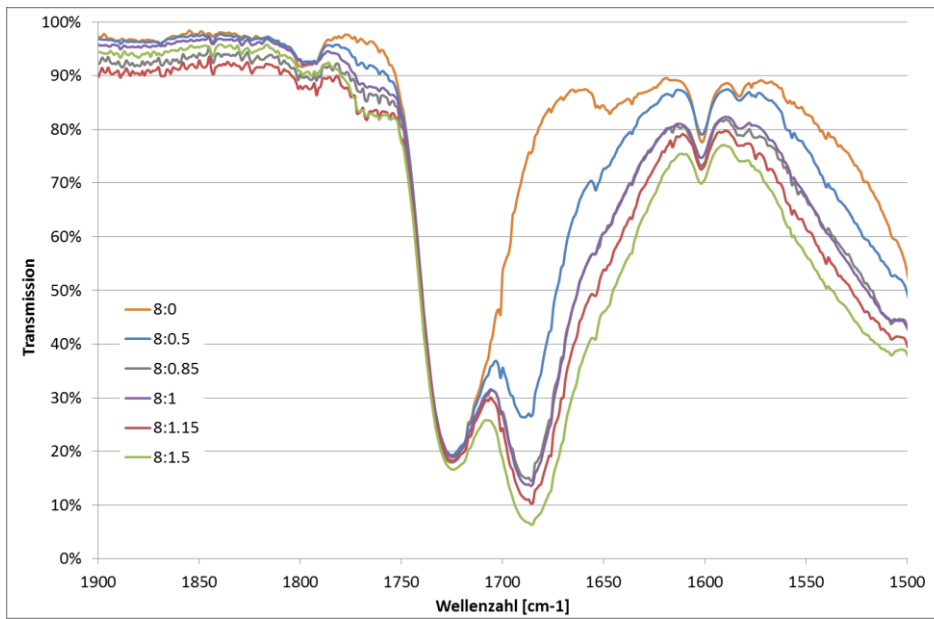


Abbildung 2: Wellenzahlenbereich zur Auswertung aus Abbildung 1

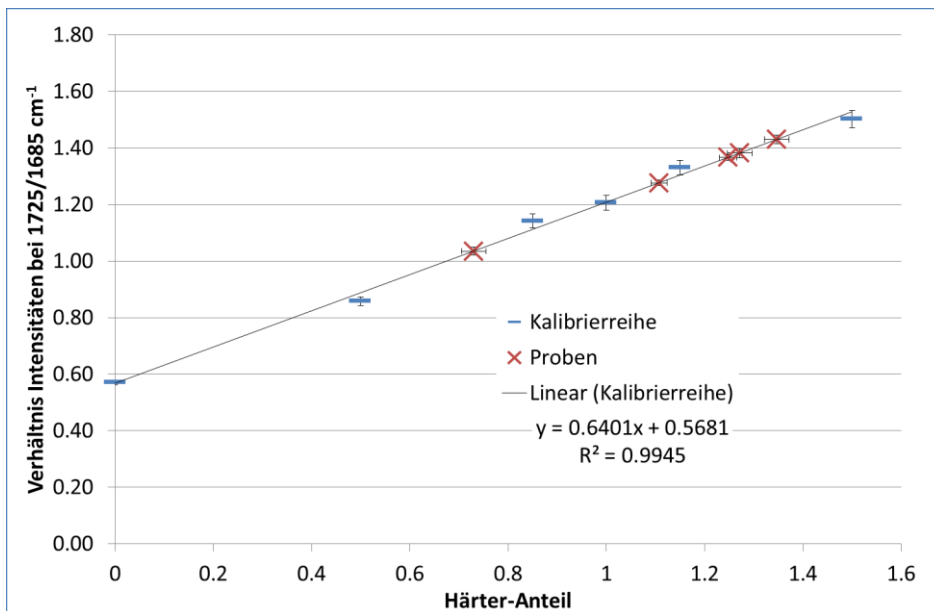


Abbildung 3: Auswertung der IR-spektroskopischen Daten