



IR-spektroskopische Bestimmung des Harz-/Härter-Verhältnisses von Polyurethan-Beschichtungen

Dr. Bernd Neumann

iLF Magdeburg GmbH

Einleitung

Eine häufige Anwendung Infrarot-(IR)-spektroskopischer Untersuchungen an organischen Beschichtungsstoffen ist die Bestimmung von Bindemittelklassen. Hierbei kann es darum gehen, Verträglichkeitsprobleme bei einer geplanten Überlackierung eines unbekanntem Anstrichs zu vermeiden oder die Ursache einer bereits aufgetretenen Unverträglichkeit aufzudecken.

Die Frage nach einer Über- oder Unterdosierung eines Härters in Zwei-Komponenten(2K)-Systemen wird oftmals dann gestellt, wenn es um die Klärung von Schadensfällen geht. Polyurethan(PUR)-Systeme sind in diesem Zusammenhang sogar recht gut geeignet, Dosierfehler nachträglich IR-spektroskopisch zu ermitteln. Der Grund dafür liegt in einem jeweils für die Lackharz- und die Härter-Komponente unterscheidbaren IR-Signal.

Polyurethane entstehen z.B. durch die Reaktion eines Isocyanat-Härters mit einer Hydroxyl(OH)-Komponente wie einem Acrylat mit freien Hydroxylgruppen:



Weist eine Polyurethanbeschichtung eine Überdosierung des Isocyanat-Härters auf, dann wird der resultierende Lackfilm spröder sein als gewünscht. Langfristig kann dies zur Rissbildung bis hin zur Enthftung der Beschichtung führen. Besonders elastisch belastete Bauteile mit einer übervernetzten PUR-Beschichtung besitzen somit nur einen unzureichenden Korrosionsschutz. Wird zu wenig Härter verwendet, ist die Löse-

mittelbeständigkeit des Lackfilms mitunter stark herabgesetzt und er kann durch mechanische Beanspruchung in Verbindung mit Reinigungsmitteln oder organischen Lösemitteln angegriffen oder sogar entfernt werden.

Liegt Probenmaterial einer schadhafte Beschichtung in ausreichender Größe vor und sind die verwendeten Lackkomponenten wie Harz und Härter (in frischem Zustand) ebenfalls verfügbar, dann lassen sich Dosierfehler unter Verwendung der IR-Spektroskopie häufig erfolgreich rekonstruieren. Hierzu sind Kalibrationen notwendig, die die Aufnahme von IR-Spektren an Lackfilmen mehrerer, unterschiedlicher Lackharz-zu-Härter-Mischungsverhältnisse erfordern. In [1,2] sind solche Beispiele beschrieben, die auf linearen Kalibrationsmodellen basieren.

Eigene Untersuchungen an einem ebenfalls realen Fallbeispiel haben gezeigt, dass die Anwendung einer nicht-linearen Kalibration besser geeignet ist als die einer linearen. Im Folgenden werden daher zwei nicht-lineare Modelle an einem Beispiel getestet, mit linearen Modellen verglichen und diskutiert.

Probenpräparation

Ausgehend von den Angaben der technischen Datenblätter des verwendeten Lacksystems wurden fünf unterschiedliche Mischungen von Harz und Härter hergestellt (Tabelle 1), sodass sowohl über- als auch untervernetzte Lackfilme erzeugt wurden. Diese wurden auf Prüfbleche mit einer Nassfilmdicke von ca. 50 µm aufgezogen und für 14 Tage bei (23 ± 2)°C und (50 ± 5)% relativer Feuchte gelagert.

Bei der schadhafte Probe wurde im Messbereich ein Teil der Oberfläche mit einem Skalpell abgeschabt, um eine möglichst ursprüngliche Oberfläche zu erzeugen.

Kalibration und Auswertung

Die Lackfilme wurden mit einem IR-Spektrometer mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) bei stets gleichem Anpressdruck vermessen. Von jedem Lackfilm wurden Messungen an drei verschiedenen Positionen durchgeführt und die erhaltenen Spektren anschließend gemittelt und ATR-korrigiert.

Ausgewertet wurden die Signalintensitäten in Extinktionseinheiten der Carbonylbande (C=O) des Hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-Lackharzes bei einer Wellenzahl von ca. 1725 cm⁻¹ sowie die des Isocyanat-Härters bzw. die des gebildeten Polyurethans bei ca. 1685 cm⁻¹, die eine an Stickstoff gebundene Carbonylbande (N-C=O) darstellt. Da sich beide Carbonylgruppen in ihrer chemischen Umgebung unterscheiden, absorbieren sie auch bei unterschiedlichen Wellenzahlen, was analytisch von großem Vorteil ist.

Tab. 1: Mischungsverhältnisse der fünf gewählten Kalibrationsmischungen als x_H (Massenanteil Härter), als m_L/m_H (Massenverhältnis Lackharz-zu-Härter) und Extinktionsverhältnisse E₁₇₂₅/E₁₆₈₅ der Signalintensitäten bei 1725 cm⁻¹ und 1685 cm⁻¹.

Mischung	x = x _H	x = m _L /m _H	y = E ₁₇₂₅ /E ₁₆₈₅
1	0,33	2	0,82
2	0,22	3,5	1,08
3	0,17	5	1,73
4	0,13	7	2
5	0,06	16	3,43

Abbildung 1 verdeutlicht, wie sich die beiden Signalhöhen zueinander für die verschiedenen Mischungsverhältnisse der Kalibrationsmischungen (Kal. 1-5) entwickeln.

Mit abnehmendem Härteranteil nimmt die Intensität bei 1685 cm⁻¹ ab, während die Intensität bei 1725 cm⁻¹ zunimmt. Das IR-Spektrum einer schadhaften Probe ist ebenfalls dargestellt. Aus diesem lässt sich bereits qualitativ ablesen, dass der Härteranteil wegen der schwachen Signalintensität bei 1685 cm⁻¹ nur gering sein kann.

Das Verhältnis von $y = E_{1725}/E_{1685}$ kann über dem Härteranteil $x = x_H$ oder über dem Verhältnis von Lackharzmasse-zu-Härtermasse ($x = m_L/m_H$) aufgetragen werden [1,2]. Im vorliegenden Beispiel wurde jedoch kein linearer Verlauf der Kalibrationskurven erhalten (Abbildung 2 und 3). Daher wurden zwei nicht-lineare Modelle aufgestellt, miteinander verglichen und zusätzlich gegen lineare Modelle getestet.

Modell 1: Kalibration über den Härteranteil x_H

Die nicht-lineare Kurvenanpassung an die Messdaten der Kalibration erfolgte mit folgender Gleichung:

$$\frac{E_{1725}}{E_{1685}} = y = \frac{A}{B + x_H}$$

mit

$\frac{E_{1725}}{E_{1685}}$: Verhältnis der Extinktionswerte bei 1725 cm⁻¹ und 1685 cm⁻¹

A, B: Konstanten

$x_H = \frac{m_H}{m_H + m_L}$: Masseanteil Härter

m_H : Masse Härter

m_L : Masse Lack (Harz)

Die Bestimmung der Parameter A und B erfolgte über eine Minimierung der Fehlerquadratsumme (FQS):

$$FQS = \sum_i^n (y_{i,gemessen} - y_{i,berechnet})^2 \rightarrow min$$

mit

$y_{i,gemessen}$: gemessener Wert für das Verhältnis E_{1725}/E_{1685}

$y_{i,berechnet}$: berechneter Wert für das Verhältnis E_{1725}/E_{1685}

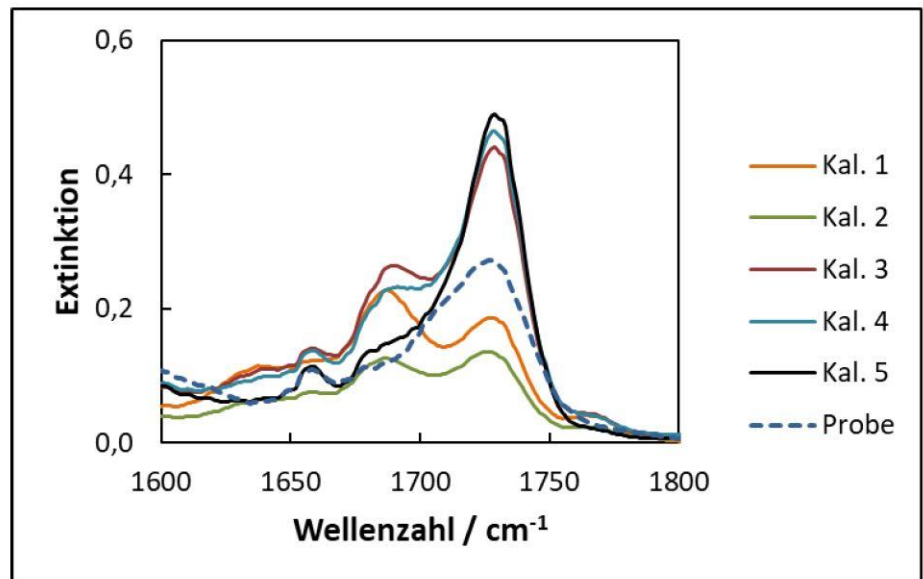


Abb. 1: IR-Spektren der Kalibrationsmischungen Kal. 1-5 sowie das einer schadhaften Probe.

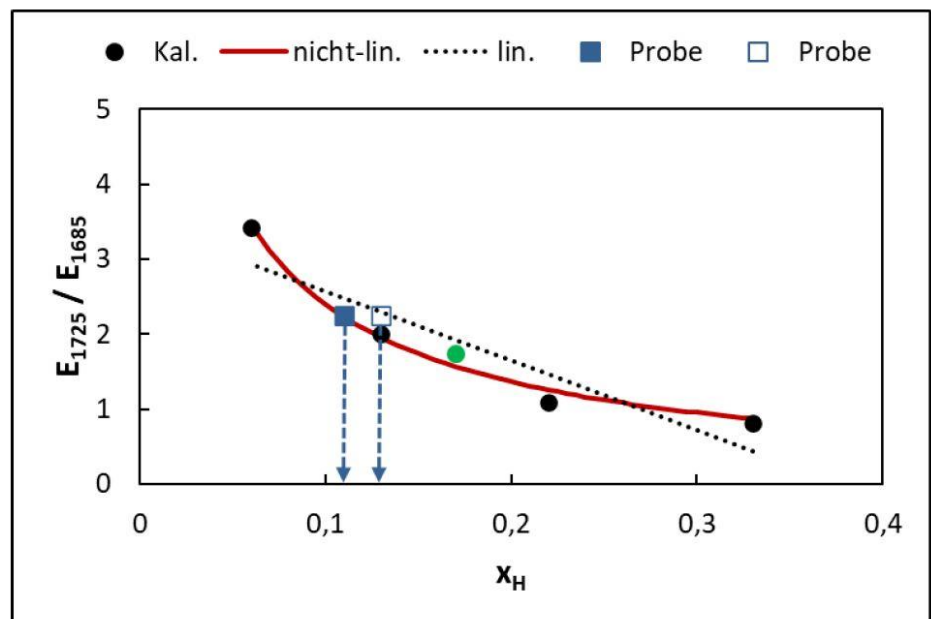


Abb. 2: Kalibrationsdaten $y = E_{1725}/E_{1685}$ in Abhängigkeit des Härteranteils $x = x_H$ mit nicht-linearer und linearer Anpassung. Das Verhältnis E_{1725}/E_{1685} der schadhaften Probe ist jeweils als blaues Quadrat, das einer idealen Zusammensetzung ist für $x_H = 0,17$ als grüner Punkt markiert.

n : Anzahl der Messwerte

Die Fehlerquadratsumme für Modell 1 beträgt $FQS = 0,06$. Mit Hilfe der Parameter A und B sowie dem Verhältnis $E_{1725}/E_{1685} = 2,25$ für die schadhafte Probe erhält man $x_H = 0,11$ (blaues Vollquadrat in Abbildung 2). Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des idealen Härteranteils von $x_{H,ideal} = 0,17$ gemäß Datenblatt und belegt damit eine deutliche Untervernetzung.

Bei einem linearen Modell der Form $y = A + B \cdot x_H$ fällt die Fehlerquadratsumme jedoch mit $FQS = 0,64$ drastisch höher aus als die von Modell 1. Das nicht-lineare Modell ist daher klar zu bevorzugen. Die Untervernetzung fällt mit $x_H = 0,13$ (Quadrat mit blauem Rahmen in Abbildung 2) geringer aus als diejenige bei Modell 1.

Modell 2: Kalibration über das Lack-zu-Härter-Verhältnis m_L/m_H

Die nicht-lineare Kurvenanpassung erfolgte mit folgender Gleichung:

$$\frac{E_{1725}}{E_{1685}} = y = \frac{A \cdot m_L/m_H}{B + m_L/m_H}$$

mit

$\frac{E_{1725}}{E_{1685}}$: Verhältnis der Extinktionswerte bei 1725 cm^{-1} und 1685 cm^{-1}

A, B : Konstanten

m_L : Masse des Lacks in g

m_H : Masse des Härters in g

Die Fehlerquadratsumme für Modell 2 fällt mit $FQS = 0,04$ noch etwas kleiner aus als die des zuvor beschriebenen Modells. Demnach ist im vorliegenden Fall Modell 2 noch etwas besser geeignet als Modell 1. Für die schadhafte Probe wird bei nicht-linearer Kalibration ein Lack-zu-Härter-Verhältnis von $m_L/m_H = 7,94$ (blaues Vollquadrat in Abbildung 3) ermittelt. Dieses unterscheidet sich ebenfalls deutlich von dem gemäß Datenblatt idealen Verhältnis von $m_L/m_H = 5$.

Bei einem linearen Modell der Form $y = A + B \cdot m_L/m_H$ ist die $FQS = 0,12$ und damit noch immer dreimal größer als die von Modell 2 und somit abzulehnen. Eine Untervernetzung wird jedoch auch hierbei bestätigt, fällt jedoch mit $m_L/m_H = 9,22$ (Quadrat mit blauem Rahmen) höher aus als diejenige bei Modell 2.

Begleitend durchgeführte Wischversuche an den Lackfilmen der Kalibrationsmischungen mit einem Isopropanol-getränkten Baumwolltuch konnten ebenfalls eine Untervernetzung bestätigen, da ab einem Lack-zu-Härter-Verhältnis von $m_L/m_H = 7$ die Farbe abgetragen werden konnte, bei $m_L/m_H = 5$ hingegen nicht.

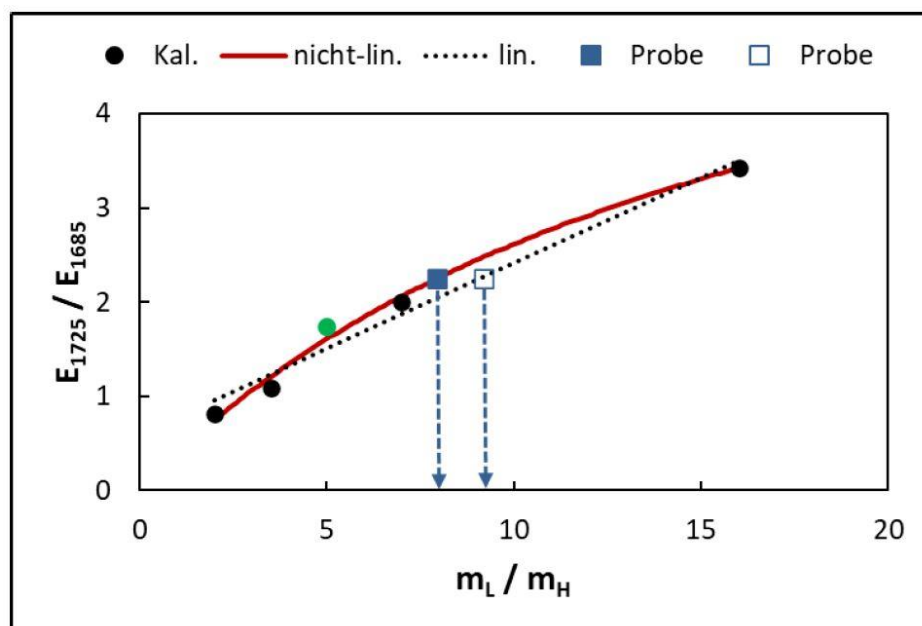


Abb. 3: Kalibrationsdaten $y = E_{1725}/E_{1685}$ in Abhängigkeit des Massenverhältnisses $x = m_L/m_H$ mit nicht-linearer und linearer Anpassung. Das Verhältnis E_{1725}/E_{1685} der schadhafte Probe ist jeweils als blaues Quadrat, das einer idealen Zusammensetzung mit $m_L/m_H = 5$ als grüner Punkt markiert.

Fazit

Dosierfehler bei der Applikation von Polyurethansystemen lassen sich prinzipiell mit Hilfe der IR-Spektroskopie rekonstruieren. Hierzu ist eine Kalibration über die IR-Spektren unterschiedlicher Lackharz-zu-Härter-Verhältnisse erforderlich. Das Intensitätsverhältnis E_{1725}/E_{1685} in Extinktionseinheiten kann dazu über dem Anteil des Härters x_H oder über dem Verhältnis Lackharz-zu-Härter m_L/m_H aufgetragen werden. Wird kein linearer Zusammenhang gefunden, können nicht-lineare Beziehungen einfache Abhilfe schaffen. Ein Vergleich der Fehlerquadratsummen hilft bei der Auswahl der besten Modellgleichung.

Literatur

- [1] R. Dietrich, *Instrumentelle Lackanalytik*, Vincentz Network Verlag 2006, 95-98.
- [2] F. Balluff, L. Aktas, *Analytik NEWS* 2019.