



Application Report

Beschichtungsoptimierung im Fahrzeugbau

Applikation: AR260d
Industriesektor: Automobile, Beschichtungen
Autor: CR
Augustine Scientific
Datum: Juli 2007



Methode:   Drop Shape Analyzer – DSA100 Force Tensiometer – K100

Keywords: contact angle, adhesion energy, automotive, interfacial tension, surface free energy, wettability, spreading coefficient, dyne pen

Optimierung von Beschichtungen in der Automobilindustrie – das Zusammenspiel von Adhäsionsenergie, Grenzflächenspannung und dem Spreitungskoeffizienten

Abstract

Die Optimierung von Beschichtungsprozessen gleich welcher Art gelingt nur bei Kontrolle der entscheidenden Stoffeigenschaften, wie etwa dem Fließverhalten und der Oberflächenchemie der Beschichtung, sowie der Oberflächenenergie des Festkörpers. In dieser Arbeit stellen wir einige neuere Ergebnisse von Untersuchungen bei lösungsmittelhaltigen Coatings vor, die etwa in der Automobilindustrie bei der Färbung von Plastisol-Bauteilen Verwendung finden. Dazu gehören die meisten im Innenraum verbauten Teile, wie zum Beispiel Armaturenbretter, Innenauskleidungen von Türen und Armlehnen. Da der Beschichtungsstoff zuerst gut spreiten und anschließend auch langfristig haften soll, ist eine Modifikation der Oberfläche notwendig – unbehandeltes Plastisol ist ein ziemlich hydrophober (geringe Oberflächenpolarität) und nieder-energetischer Festkörper. Der *Spreitkoeffizient* des Coatings auf dem Substrat bestimmt die Gleichmäßigkeit der anfänglichen Benetzung. Die *Adhäsionsenergie* des Fest-Flüssig-Systems (Substrat / Coating) beschreibt dabei die kurzfristigen Bindungseigenschaften. Die *Grenzflächenspannung* dieses Systems ist ein Maß für die Spannung innerhalb der neu angelegten Bindungen und gibt somit Aufschluss über das längerfristige Verhalten der Beschichtung: es beschreibt, welche Neigung zum Bruch der Bindungen dieses System aufweist. Jegliche Modifikation des Coatings oder der Oberfläche des Substrates verändert die drei genannten entscheidenden Parameter. Die Herausforderung besteht darin, diese drei Eigenschaften in einem Zug zu ändern. Dieser Bericht beschreibt exemplarisch das Vorgehen bei der Optimierung von Beschichtungsvorgängen mit zwei unterschiedlich reagierenden Farbcoatings.

Hintergrund

Die Oberflächenenergie des Plastisols konnte mithilfe der Fowkes-Methode durch Kontaktwinkelmessungen mit den beiden Testflüssigkeiten Wasser und Dijodmethan ermittelt und dabei in ihre polaren und dispersen Bestandteile aufgespalten werden. Die Messung der Kontaktwinkel wurde mit dem KRÜSS Drop Shape Analyzer – DSA100 vorgenommen, die der Oberflächenspannung der flüssigen Beschichtungsstoffe mit einem KRÜSS Force Tensiometer – K100. Anschließend wurden mittels Kontaktwinkelmessungen der Coatings gegen Teflon (PTFE) die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung ermittelt. Die dieser Ermittlung zugrunde liegende Fowkes-Theorie wurde in einem früheren Applikationsbericht (KRÜSS TN306e, 1999) beschrieben¹.

Der Spreitungskoeffizient S für das Coating auf dem Plastisol errechnet sich wie folgt:

$$S = \sigma_s - \sigma_L - \sigma_{SL}$$

Die Adhäsionsenergie W_A ergibt sich aus:

$$W_A = 2 (\sigma_s^D \sigma_L^D)^{1/2} + 2 (\sigma_s^P \sigma_L^P)^{1/2}$$

Die Grenzflächenspannung γ_{SL} zwischen der Beschichtung und dem Festkörper liefert folgende Gleichung:

$$\gamma_{SL} = \sigma_s + \sigma_L - 2 (\sigma_s^D \sigma_L^D)^{1/2} - 2 (\sigma_s^P \sigma_L^P)^{1/2}$$

Hierbei stehen σ_s^D und σ_s^P für die dispersen bzw. polaren Anteile der Oberflächenenergie des Plastisols und σ_L^D und σ_L^P für die dispersen bzw. polaren Anteile der Oberflächenenergie des Coatings. Die Gesamtoberflächenenergie des Festkörpers bzw. die Gesamtoberflächenenergie des Coatings wird durch σ_s und σ_L dargestellt.

Experiment

Der Kunde verwendete für Plastisol-Bauteile der PWK-Innenausstattung zwei Farbcoatings (Pewter und Taupe). Abgesehen von den Farbpigmenten und passenden Stabilisierungsadditiven unterscheiden sich beide auch in der Rezeptur der verwendeten Lösungsmittel. Das Hauptlösungsmittel war in beiden Fällen Butanon (MEK, Methyläthylketon).



Abb.1: PKW-Innenausstattung

Das Pewter-Coating erfüllte die Anforderungen sehr gut: Eine gute Benetzung des Festkörpers am Beginn und auch eine längerfristige Haftung waren gewährleistet. Das Taupe-Coating hingegen wies mangelnde Adhäsionseigenschaften auf und blätterte innerhalb einer Woche vom Plastisol ab.

Der Kunde hielt sich dabei an eine (auch von den Herstellern der Coatings ausgegebene) Regel, die auf dem Spreitungskoeffizienten beruht: gute Beschichtungsergebnisse seien zu erwarten, wenn die Oberflächenenergie des Coatings um etwa 10 mN/m unterhalb der Oberflächenenergie des Festkörpers liegt.

Mithilfe von Testtinten bestimmte der Kunde eine Oberflächenenergie des Plastisols von zirka 36 mJ/m². Nach Angaben des Herstellers der Farbcoatings sollten diese eine Oberflächenenergie im Bereich von 26 mN/m aufweisen. Trotz der erreichten Differenz von 10 mN/m bei beiden Farben zeigten die unterschiedlichen Beschichtungsergebnisse, dass noch nicht alle Faktoren in diesem Prozess bekannt waren.

Mithilfe der oben beschriebenen Methoden wurden nun sowohl die beiden Farbcoatings als auch das Plastisol genauer untersucht.

Ergebnisse

Die Resultate dieser Untersuchungen stellt Tabelle 1 dar. Zunächst wurde deutlich, dass die Herstellerangaben des Coatings als auch die Kundenmessungen nicht zu beanstanden waren:

	Substrat	Coating	
	Plastisol	Pewter	Taupe
Gesamtoberflächenenergie (mJ/m ²)	36,04	26,74	26,53
Polare Anteile (mJ/m ²)	4,49	2,81	9,17
Disperse Anteile (mJ/m ²)	31,55	23,93	17,36
Oberflächenpolarität (%)	12,45	10,52	34,57
Adhäsionsenergie zum Plastisol (mN/m)		62,06	59,64
Grenzflächenspannung (mN/m)		0,72	2,93
Spreitungskoeffizient (mN/m)		8,58	6,58

Tabelle 1: Eigenschaften der ursprünglichen Coatings und des Plastisol

Die detaillierteren Ergebnisse zeigen jedoch große Unterschiede in der Oberflächenpolarität der beiden Farbcoatings (Pewter: 10,52 %, Taube: 34,57 %). Der Pewter-Wert liegt also im Bereich der Polarität des Plastisols von 12,45 %. Aus der hohen Polarität des Taupe-Coatings resultiert eine geringere Adhäsionsenergie und ein kleinerer Spreitungskoeffizient, aber eine höhere Grenzflächenspannung beim Kontakt mit dem Plastisol.

Für den Kunden waren die kurzfristigen Effekte der Benetzung und Haftung beim Taupe-Coating akzeptabel, allerdings nicht die mangelhaften langfristigen Haftungseigenschaften, die mit der hohen Grenzflächenspannung zusammenhängen.

Um optimale Resultate der Benetzung und der langfristigen Haftung zu erreichen, werden in der Regel Adhäsionsenergien oberhalb von 65 mJ/m^2 , Spreitkoeffizienten oberhalb von etwa 8 mN/m und Grenzflächenspannungen unterhalb von $1\text{-}2 \text{ mN/m}$ angestrebt. Es ist leicht zu erkennen, dass bei der Taupe-Beschichtung keiner dieser drei Parameter dieser allgemeinen Richtlinie entspricht. Besonders die Grenzflächenspannung muss deutlich verringert werden.

Modifikation des Festkörpers

Der erste Ansatz war, das Plastisol mithilfe einer Koronabehandlung zu modifizieren. Dabei werden die Bauteile in der Produktionsstraße einer elektrischen Hochspannungs-Entladung ausgesetzt. Die ionisierte Luft oxidiert die Plastisol-Oberfläche durch Entfernen von Elektronen². Die Oberfläche ist danach bestrebt, freien Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Luft zu binden. Dadurch erhöhen sich Oberflächenenergie und -polarität des Substrates^{3,4}. Ausgehend von der angelegten Spannung kann durch empirische Versuche eine passende Behandlung eingestellt werden. Mit der höchsten erreichten Oberflächenpolarität des Plastisols von $31,25 \%$ konnte eine deutliche Annäherung an die Polarität des Taupe-Coatings erreicht werden. Die Oberflächenenergie stieg dabei auf einen Wert von $41,05 \text{ mJ/m}^2$ an.

Mit diesen Werten berechnen wir für das System Taupe / (behandeltes) Plastisol erneut die entscheidenden Parameter Adhäsionsenergie, Spreitungskoeffizient und Grenzflächenspannung:

	Korona-behandeltes Plastisol	Taupe Coating
Gesamtoberflächenenergie (mJ/m^2)	41,05	26,53
Polare Anteile (mJ/m^2)	12,83	9,17
Disperse Anteile (mJ/m^2)	28,22	17,36
Oberflächenpolarität (%)	31,25	34,57
Adhäsionsenergie zum behandelten Plastisol (mJ/m^2)		65,97
Grenzflächenspannung (mN/m)		1,61
Spreitungskoeffizient (mN/m)		12,91

Tabelle 2: Koronabehandeltes Plastisol mit originärem Taupe Coating

Die Verringerung der Grenzflächenspannung durch den Einsatz der Koronabehandlung des Plastisols konnte die langfristige Haftung der Beschichtung sicherstellen. Die Erhöhung der Adhäsionsenergie – wiewohl nicht notwendig – erwies sich nicht als störend.

Leider traten nun andere Probleme auf. Durch die Behandlung war die Differenz der Oberflächenenergie des Plastisols zur Oberflächenspannung des Coatings und damit der Spreitungskoeffizient zu groß geworden. Die Folge war eine Ausbreitung der Flüssigkeit in Bereiche, die weit von der Position der Auftragung entfernt lagen. Diese übermäßige Benetzung war nicht akzeptabel.

Modifikation der Flüssigkeit

Letztendlich wurde dann in Zusammenarbeit mit dem Hersteller des Coatings die Lösungsmittelhaltige Rezeptur verändert, wodurch neue Spezifikationen erzielt wurden (siehe Tabelle 3). Signifikant ist vor allem der Wert der Polarität ($20,06 \%$), der näher an den $12,45 \%$ des ursprünglichen Plastisols liegt.

Dank dieser Adaption des Coatings war eine Koronabehandlung nicht erforderlich und musste nicht in die Produktionsstraße integriert werden – ein entscheidender Vorteil in der Prozessführung, da das Plastisol nicht abhängig vom Farb-Coating unterschiedliche Stationen zu durchlaufen hatte.

	Plastisol	Verändertes Taupe Coating
Gesamtoberflächenenergie (mJ/m^2)	36,04	26,12
Polare Anteile (mJ/m^2)	4,49	5,24
Disperse Anteile (mJ/m^2)	31,55	20,88
Oberflächenpolarität (%)	12,45	20,06
Adhäsionsenergie zum Plastisol (mN/m)		61,03
Grenzflächenspannung (mN/m)		1,13
Spreitungskoeffizient (mN/m)		8,79

Tabelle 3: Taupe-Coating mit geänderter Rezeptur

Durch die neue Zusammensetzung des Coatings konnte eine bessere Langzeitwirkung der Haftung erzielt werden – wie im Hinblick auf die Grenzflächenspannung auch zu erwarten war. Auch das Adhäsionsverhalten unmittelbar nach dem Auftrag des Coatings und das Spreitverhalten war nun ähnlich zufriedenstellend wie beim Pewter-Coating.

Zusammenfassung

Der Gang dieser Untersuchung wurde chronologisch entfaltet, um das Zusammenspiel zwischen Benetzung, Spreitung, Adhäsionsenergie und Grenzflächenspannung zu verdeutlichen. Es handelt sich darüber hinaus um ein Beispiel für Benetzungsvorgänge, bei denen die oberflächenenergetische Analyse mit Hilfe von Testtinten nicht alle Informationen liefert, um auftretende Probleme lösen zu können.

Ohne anspruchsvolle Analyseverfahren, wie sie mit den verwendeten Geräten möglich waren, ohne die Aufspaltung der Oberflächenspannung bzw. -energie in ihre polaren und dispersiven Anteile, wäre es nur kaum möglich gewesen, die Zwischenlösung der Koronabehandlung quantitativ zu bewerten und Alternativen zu finden. Auch die verbesserte Coating-Rezeptur hätte kaum bewertet werden können, da sie sich von der ursprünglichen hinsichtlich der Oberflächenspannung nicht nennenswert unterscheidet.

Bei lösungsmittelhaltigen Coating-Systemen wie dem hier beschriebenen (mit etwa 45 % MEK) wird der Bestimmung der Oberflächenspannung und damit zusammenhängender Eigenschaften häufig nur ein geringer Nutzen zugesprochen. In diesem und in anderen, ähnlich gelagerten Fällen konnten wir jedoch zeigen, dass Pigmente, Pigmentstabilisatoren und weitere Additive durchaus einen entscheidenden Effekt auf die Oberflächenpolarität haben, obwohl sie nur eine sehr geringe Änderung der Gesamtoberflächenspannung bewirken.

Ein genauerer Blick auf sämtliche oberflächenenergetischen Begleitfaktoren kann ein tieferes Verständnis in das Wirken von lösungsmittelhaltigen Systemen liefern und somit auch zu einer Optimierung von Beschichtungsprozessen führen.

Literatur

1. KRÜSS Technical Note TN306e
2. Briggs, D.; Kendall, C.R.; Blythe, A.R.; Wootton, A.B. *Polymer*, v. 24, p. 47, 1983.
3. Briggs, D.; Kendall, C.R. *Polymer*, v. 20, p. 1053, 1979.
4. Xiao, G.Z. *Journal of Materials Science Letters*, v. 14, p. 761-762, 1995.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>