

# Blasen und Rost unter dem Lack

Annett Hartmann, Stefan Schwedat, Katrin Pawlik

Die Wasserdampfdurchlässigkeit von Polymerfilmen lässt sich mit einer speziellen Messzelle für die Karl-Fischer-Titration bestimmen.

Um Korrosion zu verhindern, sind Produkte mit Materialien beschichtet, die als Barriere für Wasser und Wasserdampf wirken. Es gibt aber auch Anwendungen, bei denen die Atmungsaktivität einer Schicht erwünscht ist. In beiden Fällen ist der relevante Materialkennwert die Wasserdampfpermeation. Meistens geht es hierbei um die Wasserdampfdurchlässigkeit von Kunststoffen, also von Folien, Kleb- und Dichtstoffen, Lacken und Beschichtungen, Membranen sowie Textilien.

Wie die Wasserdampfdurchlässigkeit zu erfassen ist, regeln zahlreiche Normen. Viele Verfahren arbeiten gravimetrisch. Diese erfordern – abhängig von der Wasserdampfdurchlässigkeit des Materials – Messzeiten von einigen Tagen bis zu mehreren Wochen. Ein Verpackungsmaterialhersteller hatte sich an die Jenaer Industrieforschungseinrichtung Innovent gewandt mit der Frage, ob die Wasserdampfdurchlässigkeit auch innerhalb von wenigen Stunden messtechnisch erfassbar sei.

## Wasserdampfdurchlässigkeit

Um kurze Prüfzeiten zur Untersuchung der Wasserdampfpermeation zu erreichen, hat Innovent, Jena, eine Spezialmesszelle entwickelt, die sowohl sehr geringe als auch sehr hohe Permeationsraten messen kann.

Die Messzelle besteht aus zwei Prüfräumen, die durch die Materialprobe getrennt werden (Abbildung 1). Das Probenmaterial kann

einfach in die Messzelle eingebracht und die Zelle gasdicht verschlossen werden. Auf der Retentatseite wird beispielsweise eine relative Luftfeuchte von 90 Prozent eingestellt. Über ein Nadelsystem wird die Permeatseite mit trockenem Stickstoff gespült. Ein Gasfluss überführt den diffundierten Wasserdampf in das Analysengerät.

Die Wasserdampfpermeation wird mit der klassischen Wasserbestimmungsmethode nach Karl Fischer gemessen. Mit der Messanordnung sind bereits wenige Mikrogramm Wasser reproduzierbar zu bestimmen. Bei der Wassergehaltsbestimmung an Feststoffen nach Karl Fischer wird die Nachweisempfindlichkeit über die Probeneinwaage gesteuert. Bei der Messung der Wasserdampfpermeation sind Messzeit und die Prüffläche dafür entscheidend. Die ermittelte Wassermenge wird dann in Gramm bezogen auf einen Quadratmeter und 24 Stunden angegeben. Zur Bestimmung der Wasserdampfpermeation dienen Proben mit einer Prüffläche von 9 cm<sup>2</sup>, 33 cm<sup>2</sup> oder 102 cm<sup>2</sup>.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit ist zwischen 0,005 g·(m<sup>2</sup>·24 h)<sup>-1</sup> und 100 000 g·(m<sup>2</sup>·24 h)<sup>-1</sup> bestimmbar. Die Messzeit beträgt bei hoher Wasserdampfdurchlässigkeit 5 min, bei sehr niedriger Durchlässigkeit 60 min. Die maximal messbare Probendicke beträgt 1 mm. Größere Probendicken wurden bereits gemessen, erfordern jedoch Anpassungen des analytischen Verfahrens.

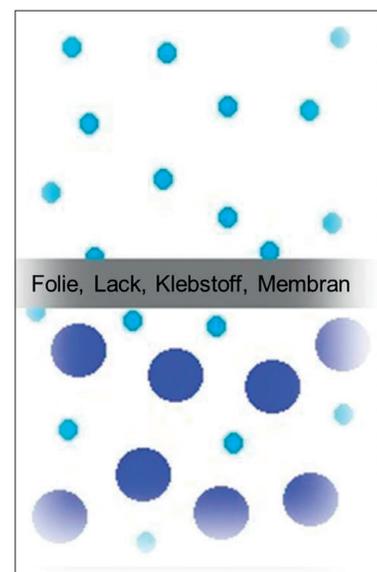


Abb. 1. Aufbau der Permeationsmesszelle mit Retentatseite (unten) und Permeatseite (oben), von der ein Gasstrom den Wasserdampf in die Analysenzelle leitet.

Durch die Konstruktion der Messzelle lässt sich diese sowohl an einem Einzelmessplatz als auch in Kombination mit einem automatischen Probengeber betreiben. Ein

## QUERGELESEN

- » Wasserdampfdurchlässigkeit wird häufig gravimetrisch bestimmt, die Messungen dauern Tage bis Wochen.
- » Mit einer Spezialmesszelle lassen sich die Prüfzeiten für Filme bis 1 mm Dicke auf Minuten bis eine Stunde verkürzen.
- » Lacke und Beschichtungsmaterialien werden für die Messung, falls erforderlich, auf ein Trägermaterial mit ausreichend großer Wasserdampfdurchlässigkeit aufgetragen.

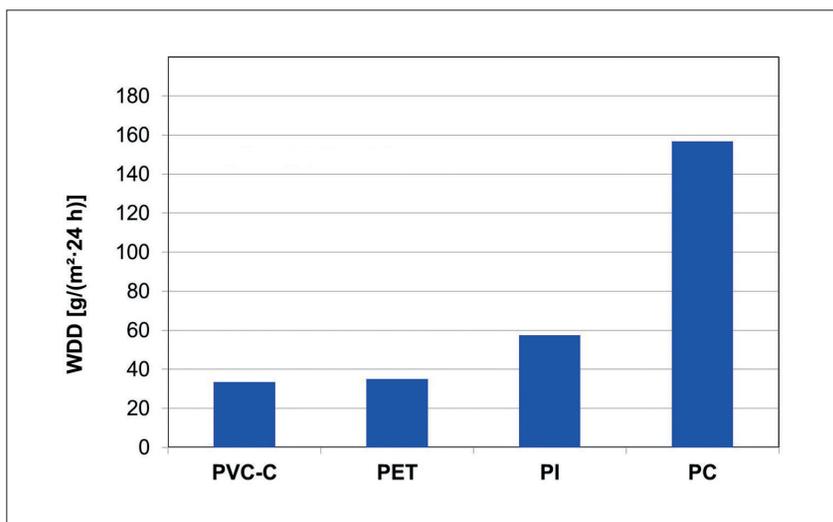


Abb. 2. Vergleich der Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) 6 µm dicker Folien der Kunststoffe nachchloriertes Polyvinylchlorid (PVC-C), Polyethylenterephthalat (PET), Polyimid (PI) und Polycarbonat (PC).

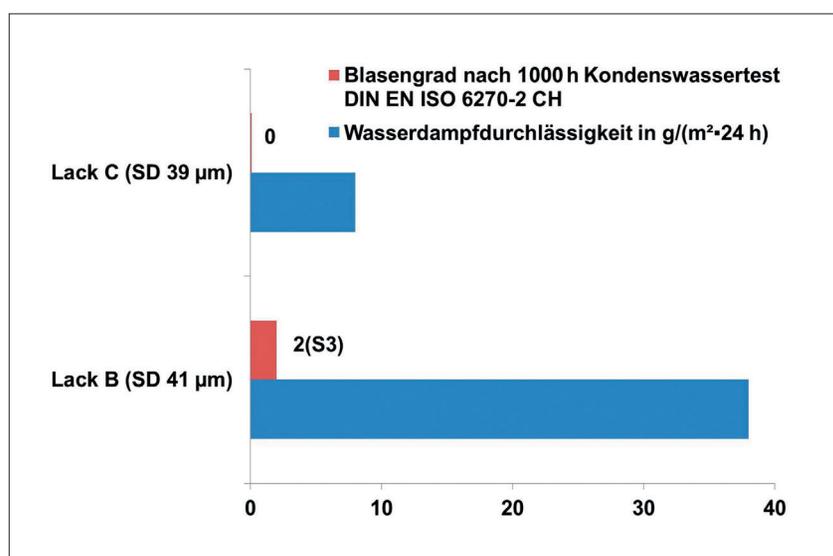


Abb. 3. Einfluss der Wasserdampfdurchlässigkeit von Lacken auf Blasenbildung.

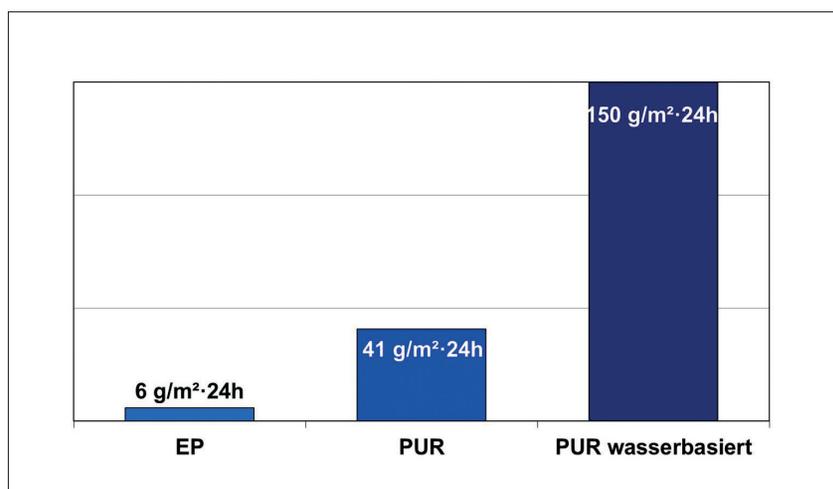


Abb. 4. Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit zweier lösungsmittelbasierte Lacke (EP, PUR) und eines wasserbasierten Polyurethanlacks, Schichtdicke jeweils 40 µm.

Ringversuch, bei dem die Wasserdampfdurchlässigkeit unterschiedlicher Folien nach DIN ISO 15106–3 bestimmt wurde, zeigte die Leistungsfähigkeit des Messverfahrens. Außerdem wurden für mehrere Folienmaterialien die Ergebnisse sowohl mit denen der klassischen Wägemethode als auch mit denen anderer handelsüblicher Geräte verglichen.

Die Messung einer 20-µm-Polyethylenfolie mit einer Wasserdampfdurchlässigkeit von  $1,7 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})^{-1}$  dauert mit der Wägemethode mehr als fünf Tage. Ein kommerzielles Gerät brauchte 600 Minuten und die Innovent-Messzelle 60 Minuten. Die hohe Nachweisempfindlichkeit der nachgeschalteten Analysetechnik macht die kurzen Messzeiten der Innovent-Messzelle möglich.

Abbildung 2 zeigt die Wasserdampfpermeationsraten für verschiedene Kunststoffe.

### Beschichtungen untersuchen

● Für Folien, Membranen und Textilien ist messtechnisch geeignetes Probenmaterial leicht verfügbar. Für die Untersuchung von Klebstoffen, Dichtstoffen und Vergussmassen sowie von Lacken und Beschichtungen müssen entsprechende Proben erst hergestellt werden. Das Probenmaterial muss riss-, loch- und porenfrei sein. Wenn sich aus chemisch härtenden oder physikalisch trocknenden Systemen keine freistehenden Filme herstellen lassen, besteht die Möglichkeit, nichtselbsttragende Filme herzustellen; diese erfordern ein Trägermaterial. Bei der Auswahl hilft die Orientierung an der Prüfnorm DIN EN ISO 7783:2012–02 „Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit – Schalenverfahren“. Demnach muss das Trägermaterial eine Wasserdampfdurchlässigkeit von mindestens  $240 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})^{-1}$  haben.

Sowohl die selbsttragenden wie auch die nicht selbsttragenden Probenfilme stellt Innovent mit Techniken wie Rakeln, Spincoating und

Gießen her. Die Schichtdicken des so angefertigten Probenmaterials betragen je nach Prüfaufgabe und Material wenige Mikrometer bis zwei Millimeter. Nach Härtung oder Trocknung der Probenfilme werden diese bei Normklima konditioniert und im Anschluss in die Messzelle eingebaut.

**Korrosionsursache Wasserdampf**

● Aufgrund von Testergebnissen zur Alterungs- und Witterungsbeständigkeit von beschichteten Bauteilen und Fügeverbindungen rückte die Wasserdampfdurchlässigkeit als Prüfkriterium von Lackierungen und Beschichtungen in den Blick. Ausgangspunkt war die Annahme, dass Blasenbildung auf lackierten Oberflächen und Korrosion in abgedichteten Sensoren nur dann möglich sind, wenn Wasser an die Metallflächen gelangt. Je mehr Wasser zur Verfügung steht, um so deutlicher sind Korrosionserscheinungen zu beobachten. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden mit verschiedenen Lacksystemen 1000-Stunden-Kondenswassertests durchgeführt (nach DIN EN ISO 6270-2CH) und danach der Blasengrad bewertet (nach DIN EN ISO 4628-2). Parallel dazu wurde die Wasserdampfdurchlässigkeit der ausgehärteten Lackfilme bestimmt.

Für beide Untersuchungen haben wir Lackproben mit Trockenschichtdicken von 40 µm hergestellt. Abbildung 3 fasst exemplarisch für zwei Lacksysteme die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen. Sie belegen den Zusammenhang zwischen Blasenbildung und Wasserdampfdurchlässigkeit des Lackfilms. Somit können wir vor der zeitintensiven Standardkorrosionsprüfung schnell die Wasserdampfdurchlässigkeit mehrerer Lacksysteme vergleichen und die Systeme, die sich am besten eignen, für die nächsten Tests auswählen.

Zusätzlich zeigt die Variation der Aushärtungsbedingungen und Trocknungszeiten, wie Fertigungsparameter die Wasserdampfdurchlässigkeit der Lacksysteme beein-

flussen. Die Ergebnisse der Bewitterung geben Auskunft über den Einfluss von Umweltbedingungen.

**Lacksystem und Durchlässigkeit**

● Für den besonders starken Korrosionsschutz dürfen auch heute noch lösungsmittelbasierte Lacksysteme eingesetzt werden. Abbildung 4 zeigt die Wasserdampfdurchlässigkeiten von lösungsmittelbasierten Korrosionsschutzlacken wie einem Epoxidharzsystem (EP) und einem Polyurethansystem (PUR) im Vergleich zu einem wasserbasierten Korrosionsschutzlack auf Polyurethanbasis. Dieses Beispiel zeigt, wie die Wasserdampfdurchlässigkeit eines Lacks seine Korrosionsschutzwirkung beeinflusst. Zudem bedingt die Rezeptierung des Lacks dessen Wasserdampfdurchlässigkeit.

Bei den untersuchten Lackfilmen ist ein linearer Zusammenhang zwischen Dicke (d) und Wasserdampfpermeation (WDD) zu beobachten (Abbildung 5). Demgegenüber besteht bei Kunststofffolien eine Potenzfunktion als funktionaler Zusammenhang zwischen Foliendicke und Wasserdampfpermeation.<sup>1)</sup>

Lacksysteme mit höherer Wasserdampfdurchlässigkeit haben eine geringere Korrosionsschutzwirkung. Hierzu wurde als weitere

Korrosionsprüfmethode der neutrale Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 angewandt. Der EP-Korrosionsschutzlack zeigt erst nach über 1000 Stunden Korrosionserscheinungen, während die untersuchten PUR-Acryl-Lacke im Test keine 168 Stunden standhielten.

**Andere Anwendungen**

● Mit der Permeationsmesszelle lässt sich nicht nur Wasserdampfpermeation bestimmen. In Kombination mit anderen nachweisempfindlichen Analysemethoden lässt sich ebenso der Stofftransport von Ionen wie Chlorid und Sulfat sowie von organischen Verbindungen wie Aromastoffen, Lösungsmitteln oder Additiven untersuchen.

1) K. Oberbach, H. Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch 28. Auflage, Carl-Hanser-Verlag, München Wien, 2001.

**Annett Hartmann**, Jahrgang 1971, hat Chemie studiert und promoviert. Sie ist wissenschaftliche Mitarbeiterin bei dem Industrieforschungsinstitut Innovent in Jena für Lacke sowie Beschichtungs-, Kleb- und Dichtstoffe. **Stefan Schwedat**, Jahrgang 1982, ist Diplomingenieur (FH) für physikalische Technik und wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Innovent für Materialprüfung und Spezialmesstechnik. **Katrin Pawlik**, Jahrgang 1966, hat Chemie studiert und promoviert. Sie leitet den Bereich Analytik & Werkstoffprüfung bei Innovent. Ihre Arbeitsgebiete sind Kunststoff- und Oberflächenanalytik. kp@innovent-jena.de

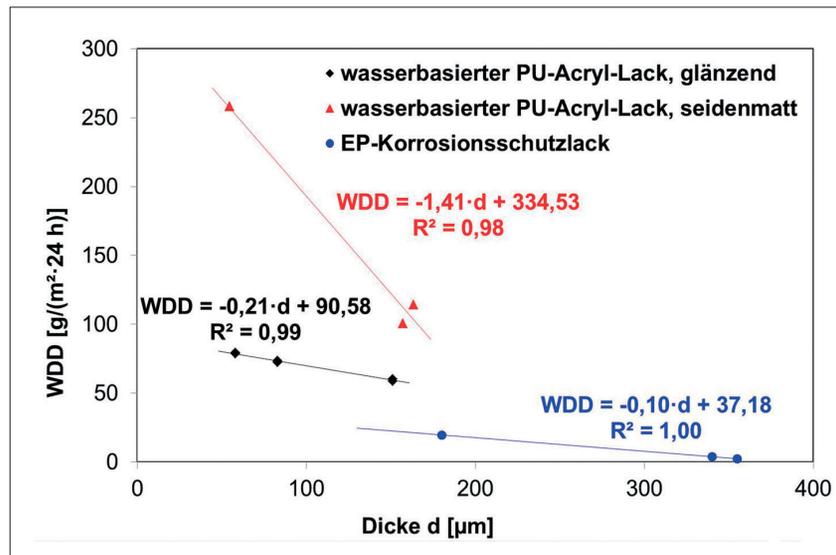


Abb. 5. Einfluss der Schichtdicke auf die Wasserdampfdurchlässigkeit von Lackfilmen.