

Entwicklung eines Verfahrens zur frühzeitigen Erkennung des witterungsbedingten Versagens von Kunststoffbeschichtungen

Development of a Method for the Early Detection of the Weather-related Failure of Plastic Coatings

Projektleiter

Project leader:
Dr. Lars Passauer

Projektbearbeiter

Persons in-charge:
Jens Uhlemann

Fördermittelgeber

Co-funded by:
BMW i (INNO-KOM)

Projektpartner

Project partner:
Karl Wörwag
Lack- und Farbenfabrik
GmbH & Co.KG, Stuttgart;
Daimler AG, Stuttgart

ZIELSTELLUNG UND VORGEHENSWEISE

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung einer Prüf- und Vorhersagemethode zur Prognose der Witterungsbeständigkeit von Kunststoffbeschichtungen für Automobilanbauteile. Grundlage hierfür bildeten vergleichende Untersuchungen zur Langzeitstabilität ausgewählter Beschichtungssysteme unter reproduzierbaren klimatischen Bedingungen. Als mögliche Indikatoren für die Dauerhaftigkeit der Beschichtungen sollten insbesondere Eigenschaftsveränderungen auf chemisch-physikalischer Materialebene identifiziert werden, die sich zu einem frühen Zeitpunkt der Beanspruchung, möglichst innerhalb der Initialphase der witterungsbedingten Materialdegradation, abzeichnen. Entsprechend wurden verschiedene prüfungsbegleitende Verfahren, u. a. thermische, spektroskopische und gaschromatographische Analysemethoden auf Eignung geprüft. Die mittels dieser Prüfverfahren erfassten Materialparameter wurden in Relation zu in der Regel stark zeitverzögert einsetzenden makroskopischen Schädigungen der Beschichtung in Folge künstlicher Bewitterung und anschließender Dampfstrahlprüfung gesetzt. Letztere dient der Bewertung der Lackhaftfestigkeit auf Kunststoffsubstraten für Automobilanbauteile und ist in der DIN 55662 normativ verankert. Die Aufklärung von Zusammenhängen zwischen makroskopischen Schäden nach Dampfstrahlprüfung und mittels in-

OBJECTIVE AND APPROACH

The aim of the project was to develop a test and prediction method for forecasting the weather resistance of plastic coatings for automotive add-on components. This was based on comparative investigations of the long-term stability of selected coating systems under reproducible climatic conditions. As possible indicators for the durability of the coatings, property changes on a chemical-physical material level were to be identified, which become apparent at an early stage of exposure, preferably during the initial phase of weather-related material degradation. Accordingly, various test accompanying methods, including thermal, spectroscopic and gas chromatographic methods for analysis, were tested for their suitability. The material parameters recorded using these test methods were set in relation to the macroscopic damage of the coating, which usually occurs with a considerable time delay, as a result of artificial weathering and subsequent steam jet testing. The latter serves to evaluate the coating adhesion strength on plastic add-on automotive parts and is set out in DIN 55662. The clarification of correlations between macroscopic damage after steam jet testing and material characteristics determined by instrumental methods of analysis was to contribute to the derivation of algorithms for the faster prediction of weather-related defects in coating systems. The development

instrumenteller Analysemethoden ermittelter Materialkennwerte sollte einen Beitrag zur Ableitung von Algorithmen für die schnellere Vorhersage witterungsbedingter Defekte der Beschichtungssysteme leisten. Durch die Methodenentwicklung sollen die Prüf- und Entwicklungszeiten für Kunststoffbeschichtungen und die damit verbundenen Kosten deutlich reduziert werden.

ERGEBNISSE UND AUSBLICK

Im Rahmen umfangreich durchgeführter Versuchsreihen an im Automobilbereich üblichen Dreischichtsystemen bestehend aus Primer, Basislack und Klarlack bzw. Zweischichtsystemen ohne Primer konnten insbesondere mittels UV/Vis-Spektroskopie und Chemilumineszenz-Analyse (CL) signifikante witterungsbedingte Materialveränderungen bereits nach sehr kurzen Beanspruchungszeiten (25 - 300 h) nachgewiesen werden (Abb. 1). Entsprechende Analysen erforderten die Präparation ausschließlich transparenter Beschichtungen als freie Lackfilme. Mittels CL erfolgte die indirekte Bestimmung von Hydroperoxiden, die in der Initialphase der Photodegradation von Polymeren gebildet werden (Abb. 1, Schema links). Die CL-Intensität, die direkt proportional zur Konzentration an Peroxiden im beanspruchten Material ist, kann somit als Indikator für die Photosensitivität bzw. Oxidationsanfälligkeit des Lackes bzw. dessen Bestandteilen betrachtet werden. Entsprechende Vergleichsanalysen an künstlich bewitterten und belichteten Beschichtungen lassen vermuten, dass die gemessenen Effekte insbesondere auf Lackbestandteile zurückgeführt werden können,

of methods is expected to significantly reduce the testing and development times for plastic coatings and associated costs.

RESULTS AND OUTLOOK

Within the scope of extensive series of tests carried out on three-layer systems commonly used in the automotive industry, consisting of primer, base coat and clear coat or two-layer systems without any primer, significant weather-related material changes could be detected after very short exposure times (25 – 300 h), in particular by means of UV/Vis spectroscopy and chemiluminescence analysis (CL) (Fig. 1). Corresponding analyses required the preparation of only transparent coatings as free coating films. CL was used for the indirect determination of hydroperoxides formed during the initial phase of photodegradation of polymers (Fig. 1, diagram on the left). The CL intensity, which is directly proportional to the concentration of peroxides in the exposed material, can thus be regarded as an indicator of the photosensitivity or susceptibility to oxidation of the coating or its components. Corresponding comparative analyses of artificially weathered and exposed coatings suggest that the measured effects can be traced back in particular to paint components that are washed out of the paint during the irrigation phases of weathering. These are in particular soluble and thus migration-capable paint additives that are not chemically integrated into the paint matrix. This effect is also a major cause of the partially significant loss of UV absorbers from the coating material, which varies depending on the binder composition

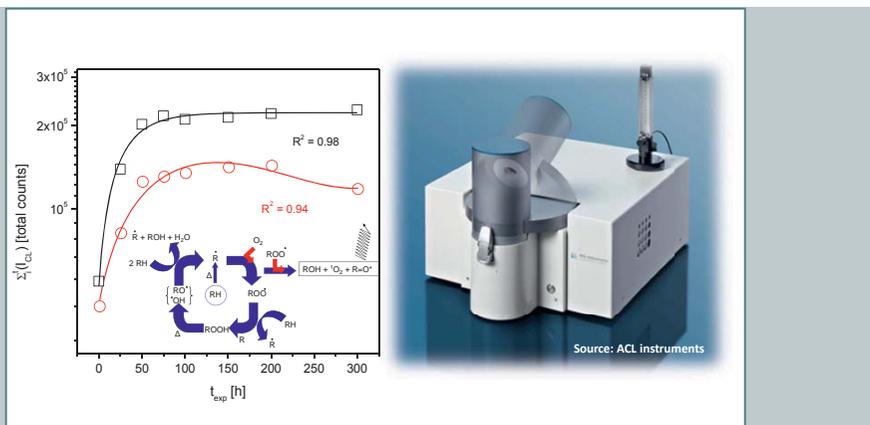


Abb. 1: Integrierte Chemilumineszenz-Intensitäten zweier transparenter Zweischichtsysteme mit höherer (schwarze Quadrate) und geringerer Oxidationsauffälligkeit (rote Kreise) vor ($t_{exp} = 0$ h) und nach Kurzzeitbewitterung ($t_{exp} = 25 - 300$ h; links), vereinfachtes Reaktionsschema zur Photo-/Autoxidation organischer Verbindungen und thermisch induzierter Zerfall von Peroxylradikalen (links) sowie verwendetes Chemilumineszenz-Analysengerät (rechts)

Fig. 1: Integrated chemiluminescence intensities of transparent two-layer systems with a higher (black squares) and lower susceptibility to oxidation (red circles), before ($t_{exp} = 0$ h) and after short-term weathering ($t_{exp} = 25 - 300$ h; left). Simplified reaction scheme for the photo/autoxidation of organic compounds and thermally induced decomposition of peroxy radicals (scheme on the left), Chemiluminescence analyser (right)

die während der Berechnungsphasen der Bewitterung aus dem Lack ausgewaschen werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um lösliche und damit migrationsfähige Lackadditive, die nicht chemisch in die Lackmatrix eingebunden sind. Dieser Effekt ist auch eine wesentliche Ursache des in Abhängigkeit von der Bindemittelzusammensetzung der Lacke variierenden und im Rahmen der Untersuchungen festgestellten, teilweise signifikanten Verlustes an UV-Absorbieren aus dem Beschichtungsmaterial, der dessen Photoabbau beschleunigt und die Wahrscheinlichkeit des Beschichtungsver-sagens erhöht.

of the lacquers and was determined in the course of the investigations, accelerating its photodegradation and increasing the probability of coating failure. Mathematical-statistical analyses of the data obtained revealed a significant correlation between weather-related loss in gloss and paint embrittlement (microhardness) on the one hand and the UV transparency of the paints determined by UV/Vis spectroscopy on the other, as well as between this and the susceptibility to oxidation (CL intensity) of the coatings. The more the coatings or their binders absorb in the UV range and are thus photochemically pre-damaged, the greater

Mathematisch-statistische Analysen der erhaltenen Daten ergaben einen signifikanten Zusammenhang zwischen witterungsbedingtem Glanzverlust und der Lackversprödung (Mikrohärte) auf der einen und der mittels UV/Vis-Spektroskopie ermittelten UV-Transparenz der Lacke auf der anderen Seite sowie zwischen dieser und der Oxidationsanfälligkeit (CL-Intensität) der Lacke. Je stärker also die Lacke bzw. deren Bindemittel im UV-Bereich absorbieren und damit photochemisch vorgeschädigt werden, umso höher war die Versprödungsneigung der Lacke nach Kurzzeitbeanspruchung. Damit erwiesen sich UV/Vis-Spektroskopie und CL-Analyse als aussichtsreiche Verfahren zur Prognose der Versprödungsneigung und dem damit im Zusammenhang stehenden Beschichtungs-versagen, z. B. durch Enthaftung. Eine Übertragung beider Verfahren als Analysemethoden zur Prognose der Witterungsbeständigkeit von Kunststoffbeschichtungen in die Praxis erscheint generell möglich, setzt aber eine Ergebnisvalidierung unter Einbeziehung bislang nicht untersuchter Beschichtungs-systeme voraus.

the tendency of the coatings to embrittle after short-term exposure. UV/Vis spectroscopy and CL analysis thus proved to be promising methods for predicting the tendency to embrittlement and the associated coating failure, e.g. due to delamination. A transfer of both methods as analytical tools for the prediction of the weather resistance of plastic coatings into practice seems generally possible, but it requires validation of results including coating systems that have not been investigated so far.