

Brock | Groteklaes | Mischke

Lehrbuch der Lacktechnologie

4. überarbeitete Auflage



eBook

**FARBE
UND LACK**
Edition

Vincentz Network GmbH & Co KG

Farbe und Lack Edition

Thomas Brock
Michael Groteklaes
Peter Mischke
Bernd Strehmel

Lehrbuch der Lacktechnologie

4., vollständig überarbeitete Auflage

Umschlagbild: Evonik Tego Chemie GmbH

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Thomas Brock, Michael Groteklaes, Peter Mischke, Bernd Strehmel

Lehrbuch der Lacktechnologie, 4., vollständig überarbeitete Auflage

Hannover: Vincentz Network, 2012

Farbe und Lack Edition

ISBN 3-86630-879-5

ISBN 978-3-86630-879-4

© 2012 Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover

Vincentz Network, P.O. Box 6247, 30062 Hannover, Germany

Das Werk einschließlich seiner Einzelbeiträge aus Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung außerhalb der engen Grenzen des Urhebergesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar.

Dies gilt insbesondere für die Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Warenzeichen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um geschützte, eingetragene Warenzeichen.

Das Verlagsverzeichnis schickt Ihnen gern:

Vincentz Network, Plathnerstr. 4c, 30175 Hannover, Germany

Tel. +49 511 9910-033, Fax +49 511 9910-029

E-mail: buecher@farbeundlack.de, www.farbeundlack.de

Satz: Maxbauer & Maxbauer, Hannover; Danielsen Mediendesign, Hannover

Druck: Quensen Druck + Verlag GmbH & Co. KG, Lamspringe, Germany

ISBN 3-86630-815-9

ISBN 978-3-86630-815-2

Farbe und Lack Edition

Thomas Brock

Michael Groteklaes

Peter Mischke

Bernd Strehmel

Lehrbuch der Lacktechnologie

4., vollständig überarbeitete Auflage

FARBE UND LACK

Seminare

Steigen Sie kompetent und effektiv
in die Formulierungspraxis ein

Lacktechnikwissen komplett

Mit unseren Seminare und Lehrgängen stehen Sie an der Spitze neuester Lackentwicklungen und sind für alle Herausforderungen bestens gerüstet.

- Lacktechnologie
- Lackkunde für Kaufleute
- Coloristik
- Farbe und Lack Spezial
- Farbe und Lack Konferenzen



Pictures: fotografiche/fotolia.com

**Die Seminarinhalte und weitere
Informationen finden Sie hier:**

www.farbeundlack.de/veranstaltungen

Vincentz Network · Plathnerstr. 4c · 30175 Hannover
seminare@vincentz.net · T+49 511 9910 – 275





Auf ein Wort

Wer im Lackgebiet tätig ist, gleich ob bei Herstellern oder Verarbeitern, weiß – oder merkt es als Neuling rasch –, wie umfangreich das Wissen sein muss, um beim Einsatz dieses einzigartigen Schutz- und Veredelungsmaterials erfolgreich zu sein¹⁾. Zentrale Bedeutung hat dabei im weitesten Sinne die Lackchemie, vornehmlich darin die Polymer- und Pigmentkunde.

Aber auch einige verfahrenstechnische Kenntnisse benötigt der Lackfachmann, so bei Planung, Betrieb und Optimierung von Produktions- oder Applikationsanlagen, ferner Werkstoffwissen in Bezug auf die Lackiersubstrat-Materialien sowie Kenntnisse zur Qualität(sprüfung) der Lacke und Oberflächen, und schließlich Vertrautheit mit der Situation bei Umweltschutz- und Sicherheitsregularien.

Nur wenige Ausbildungsstätten können zu solch ausgedehntem Wissensgebiet ein sachgerecht zugeschnittenes Lehrprogramm anbieten: Die Hochschule Niederrhein in Krefeld ist dabei eine Institution mit langer Tradition. So werden hier seit 1923 Ingenieure (heute: Bachelor und Master of Engineering) für den Schwerpunkt Lackingenieurwesen ausgebildet.

Über lange Zeit existierte kein Lehrbuch zum beschriebenen Gebiet. So entschlossen wir uns vor 15 Jahren, wesentliche Inhalte des Krefelder Ausbildungsprogramms als Lehrbuch der Fachwelt zur Verfügung zu stellen. Ziel war und ist ein Lehrbuch der aktuellen Lacktechnologie nach modernem Konzept, wobei die Autoren – gemäß ihren Lehrgebieten – den Buchtext zu etwa gleichen Teilen abgefasst haben. Das Ergebnis bietet – dank der einerseits soliden theoretischen Basis – noch „Vertiefungen“ bei Bedarf, andererseits einen konsequent engen Praxisbezug in der Themenbehandlung, stets verbunden mit dem Blick auf sich abzeichnende Entwicklungen in der nach wie vor dynamischen Lackbranche.

In diesem Buch wird aktueller Wissensstand vermittelt und das Verständnis für die Vielfalt der Zusammenhänge geweckt, die einer optimalen Nutzung von Lackmaterial zugrunde liegen. Das Buch enthält das Grundwissen über Rohstoffe, Herstellung, Applikation und Prüfung von Beschichtungsstoffen und Beschichtungen. Natürlich können beim vorgegebenen Umfang nur die wesentlichen Themen angesprochen werden; so wollen und können wir keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

Für wen ist das Buch geschrieben?

- Es soll zum einen Auszubildenden oder Studierenden in lackchemischen und beschichtungstechnologischen Hochschulstudiengängen als begleitendes Lehrbuch jenes Basiswissen vermitteln, das einen soliden Grundstock für das vertiefte Studium der Lacktechnologie darstellt.
- Fachlichen Querein- und Umsteigern wie Naturwissenschaftlern, Ingenieuren oder Kaufleuten, soll es als ein gut durchlesbares, nicht mit Einzelfakten und/oder Spezialisierungen überfrachtetes Lehrbuch das Kennenlernen dieses faszinierend vielfältigen, aber doch schwer zu überblickenden Gebietes erleichtern.

¹⁾ Den Autoren fließt – wie sicherlich der Mehrzahl der Leser – der kurze, wenn auch nicht ganz umfassende und normengerechte Ausdruck „Lack“ leichter aus der Feder bzw. von der Zunge als „Beschichtungsstoffe“; daher sei schon hier um Verständnis dafür gebeten, dass im Buch meistens von Lacken stellvertretend für alle (organischen) Beschichtungsstoffe gesprochen wird.

- Fachleute aus der betrieblichen Lack- oder Beschichtungspraxis, die über ihre eigene Erfahrung hinaus die Frage „Warum“ oder „Was gibt es sonst noch“ stellen, können beobachtete Einzeleffekte besser einordnen und bei Problemen gezielter eingreifen.

Auch dem gestandenen Lackfachmann kann es zur Auffrischung oder Abrundung seines Wissens dienen. Und es erleichtert ihm den Blick über den „Gartenzaun“, wenn er sich über verwandte Gebiete informieren will, über die täglich von ihm eingesetzten Rohstoffe oder über die Applikation und Anwendungsbereiche der Lackmaterialien.

Schließlich sollen so besonders interessierte Laboranten, Techniker und Ingenieure aus dem Laborbereich ein tieferes Verständnis der Zusammenhänge in Lackchemie und -technologie erlangen können.

Die dritte Auflage, erschienen 2009, wurde für die nun vorliegende vierte Auflage gründlich überarbeitet, aktualisiert und erweitert. Neu aufgenommen bzw. erweitert wurden diverse aktuelle Entwicklungen insbesondere der Lackchemie, Lackherstellung und im gesetzlichen Umfeld (Arbeitssicherheit, VOC-Gesetzgebung) sowie Veränderungen im Bereich der Normen.

Sicherlich sind unter den Lesern Spezialisten, die zu bestimmten Themen Änderungen oder Ergänzungen vorschlagen können; für entsprechende Zuschriften sind die Autoren dankbar!

Krefeld, im April 2012

Thomas Brock,
Michael Groteklaes,
Peter Mischke

Natürliches Deckvermögen

Gerade so wie Schnee bedeckt die Landschaft ...



... der neue **Jetfine®-Talk** verleiht dekorativen Anstrichen eine höhere Deckkraft

- Jetfine® ist ein ultrafein vermahlener Talk mit hoher spezifischer Oberfläche, welcher die Deckkraft Ihrer Anstriche deutlich verbessert ohne den Glanz zu beeinträchtigen.
- Jetfine® ist natürlicher, inerte, rieselfähiger Talk mit einer Kornobergrenze von 5µm und einer mittleren Teilchengröße unter 1µm.
- Jetfine® wird unter Verwendung eigener Mahltechnologie hergestellt.

Jetfine® – die natürliche Lösung.



Korrosion

im Zeitraffer



KORROSIONSPRÜFGERÄTE

nasschemische Qualitätsprüfung

Je nach Prüfanordnung können die Betriebssysteme Salznebel [S], Kondenswasser [K], Raum- [B], Warmluft [W] und Schadgas [G] sowie geregelte relative Luftfeuchte [F] einzeln oder kombiniert (Wechsel-testprüfungen) in über 70 Varianten kombiniert werden. Optional sind Prüfklimате bis **-20°C** möglich (niedrigere Temperaturen auf Anfrage). Die Geräte sind intuitiv bedienbar, wahlweise als praktische manuelle bzw. komfortable automatische Lösung.



Im Zeichen der Zukunft

Gebr. Liebisch GmbH & Co.KG

Eisenstraße 34

D-33649 Bielefeld

Fon +49/521/94647-0

Fax +49/521/94647-90

www.liebisch.de
mail@liebisch.com

Inhaltsverzeichnis

	<i>Peter Mischke:</i>	
1	Einleitung.....	17
1.1	Geschichtlicher Rückblick	17
1.2	Wirtschaftliche Bedeutung der Lacke und Farben	18
1.3	Einteilung und stofflicher Aufbau von Beschichtungsstoffen	19
1.4	Technologie der Lacke und Farben („Lacktechnologie“)	21
2	Lackrohstoffe.....	23
	<i>Peter Mischke:</i>	
2.1	Filmbildner (Bindemittel)	23
2.1.1	Allgemeine Polymerkunde	23
2.1.1.1	Grundbegriffe	23
2.1.1.2	Polymerisationsgrad, molare Masse, Molmassenverteilung	28
2.1.1.3	Sekundär- und Aggregatstrukturen von Polymeren	29
2.1.1.4	Vernetzte Polymere	31
2.1.1.5	Allgemeines zu Polymerlösungen	32
2.1.1.6	Löslichkeit und Löslichkeitsparameter	33
2.1.1.7	Unverträglichkeiten	37
2.1.1.8	Viskosität von Polymerlösungen	37
2.1.1.9	Wässrige Systeme	40
2.1.1.10	Mechanisches Verhalten von Polymeren – Viskoelastizität	43
2.1.1.11	Messtechnische Erfassung der Viskoelastizität	46
2.1.1.12	Temperaturabhängigkeit des Polymerverhaltens – Glasübergangstemperatur	48
2.1.2	Natürliche Filmbildner (Naturstoffe)	51
2.1.2.1	Naturharze	51
2.1.2.2	Öle, oxidative Trocknung	51
2.1.2.3	Bitumen, Asphalt, Pech	55
2.1.3	Modifizierte Naturstoffe	55
2.1.3.1	Modifizierte Naturharze	55
2.1.3.2	Modifizierte Öle	57
2.1.3.3	Cellulosederivate	58
2.1.3.4	Modifizierter Naturkautschuk	60
2.1.4	Synthetische Filmbildner	60
2.1.4.1	Gesättigte Polyester	60
2.1.4.2	Ungesättigte Polyester	65
2.1.4.3	Strahlenhärtende Acrylate	68
2.1.4.4	Alkydharze	69
2.1.4.5	Acrylharze (Acrylatharze)	72
2.1.4.6	Kunststoffdispersionen (Polymerdispersionen, Emulsionspolymerisate)	75
2.1.4.7	Formaldehyd-Kondensate	77
2.1.4.8	Epoxid-Systeme	82
2.1.4.9	Polyurethan-Systeme	89
2.1.4.10	Siliciumhaltige Filmbildner	95
2.1.4.11	Sonstige Filmbildner	98
2.1.5	Nachwachsende Rohstoffe für die Bindemittelchemie	102
2.1.5.1	Rohstoffquellen und Ausgangssubstanzen	102

2.1.5.2	Verfahren und Prozesse	102
2.1.5.3	Beispiele zu nachwachsenden Rohstoffen	104
2.1.5.4	Ausgewählte Beispiele für Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen	106
	<i>Michael Groteklaes:</i>	
2.2	Lösemittel	108
2.2.1	Einteilung und Definitionen	108
2.2.2	Charakterisierung und Einteilung von Lösemitteln	109
2.2.2.1	Lösevermögen	109
2.2.2.2	Lösemittel, die sich nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligen	110
2.2.2.3	Lösemittel mit mäßig starker Wasserstoffbrückenbindung	111
2.2.2.4	Lösemittel mit starker Wasserstoffbrückenbindung	113
2.2.3	Eigenschaften	114
2.2.3.1	Flüchtigkeit	114
2.2.3.2	Polarität	118
2.2.3.3	Oberflächenspannung	118
2.2.3.4	Dichte	118
2.2.3.5	Viskosität	119
2.2.3.6	Weitere physikalische Eigenschaften	121
2.2.3.7	Physiologische Eigenschaften	121
2.2.4	Lösemittel in Beschichtungsstoffen	122
2.2.4.1	Lösemiteleinflüsse auf Lack- und Lackierungseigenschaften	122
2.2.4.2	Lösemittel in Low Solid- und Medium Solid-Lacken	123
2.2.4.3	Lösemittel in High Solid-Lacken	123
2.2.4.4	Lösemittel in Wasserlacken	124
2.3	Pigmente und Füllstoffe	125
2.3.1	Definitionen und Einteilung von Pigmenten	125
2.3.2	Physikalische Grundlagen	126
2.3.2.1	Pigmentmorphologie	126
2.3.2.2	Optik von Pigmenten	130
2.3.2.3	Wechselwirkungen zwischen Pigment und umgebendem Medium	135
2.3.3	Weißpigmente	137
2.3.3.1	Titandioxid-Pigmente	137
2.3.3.2	Andere Weißpigmente	144
2.3.4	Schwarzpigmente	145
2.3.4.1	Einteilung	145
2.3.4.2	Pigmentruße	145
2.3.5	Anorganische Buntpigmente	149
2.3.5.1	Allgemeine Eigenschaften	149
2.3.5.2	Oxidische und Oxidhydroxid-Pigmente	150
2.3.5.3	Cadmium-Pigmente	153
2.3.5.4	Chromat-Pigmente	154
2.3.5.5	Bismutvanadat-Pigmente	154
2.3.5.6	Eisenblau-Pigmente	155
2.3.5.7	Ultramarin-Pigmente	155
2.3.6	Organische Buntpigmente	155
2.3.6.1	Allgemeine Eigenschaften	155
2.3.6.2	Einteilung von organischen Pigmenten	156
2.3.6.3	Optische Eigenschaften organischer Pigmente	158
2.3.6.4	Anwendungsgebiete für organische Pigmente	159
2.3.7	Glanzpigmente	160
2.3.7.1	Metalleffektpigmente	160
2.3.7.2	Perlglanz- und Interferenz-Pigmente	163
2.3.7.3	Einarbeitung von Effektpigmenten in Lacke	164
2.3.7.4	Effektausbildung	165

2.3.8	Funktionelle Pigmente	166
2.3.8.1	Korrosionsschutzpigmente	166
2.3.8.2	Leitfähige Pigmente	170
2.3.9	Füllstoffe	171
2.3.9.1	Definition und Einteilung von Füllstoffen	171
2.3.9.2	Herstellung von Füllstoffen	173
2.3.9.3	Einige häufig verwendete Füllstoffe	174
2.3.9.4	Nanopartikel	179
2.3.10	Farbstoffe	179
2.4	Additive	182
2.4.1	Einteilung und Definition	182
2.4.2	Grenzflächenaktive Additive	182
2.4.2.1	Entschäumer und Entlüfter	182
2.4.2.2	Oberflächenadditive	187
2.4.3	Rheologieadditive	192
2.4.3.1	Allgemeines	192
2.4.3.2	Verdickungsmittel	193
2.4.3.3	Thixotropierungsmittel	195
2.4.4	Lichtschutzmittel	196
2.4.5	Biozide	199
2.4.6	Netz- und Dispergiermittel	200
2.4.7	Katalysatoren und Sikkative	203
2.4.8	Mattierungsmittel	204
3	Lacksysteme, Rezeptierung, Filmbildung	207
	<i>Michael Groteklaes:</i>	
3.1	Zusammensetzung von Beschichtungsstoffen	207
3.2	Grundlegende Rezepturparameter	209
3.3	Pigmentvolumenkonzentration und Filmeigenschaften	211
3.4	Lösemittelbasierende Beschichtungsstoffe	216
3.4.1	Low Solid- und Medium Solid-Systeme	216
3.4.2	High Solids	218
3.5	Wässrige Beschichtungsstoffe	221
3.5.1	Wasserlösliche und emulgierbare Systeme (Wasserlacke)	221
3.5.2	Dispersionsfarben	222
3.6	Radikalisch härtende Beschichtungsstoffe	224
3.6.1	Allgemeines	224
	<i>Bernd Strehmel:</i>	
3.6.2	Vertiefende Darstellung der photonisch initiierten radikalischen Härtung	228
	<i>Michael Groteklaes:</i>	
3.7	Pulverlacke	234
3.7.1	Filmbildner	234
3.7.2	Additive	237
3.7.3	Pigmente	237
3.8	Anorganische Beschichtungsstoffe	237
3.8.1	Wasserglasfarben (Silikatfarben)	237
3.8.2	Alkylsilikatfarben	238
3.9	Rezeptierung des Mahlansatzes	239
3.9.1	Allgemeines	239
3.9.2	High Solid-Systeme	241
3.9.3	Wässrige Systeme	242
	<i>Peter Mischke:</i>	
3.10	Filmbildung	243

3.10.1	Allgemeines	243
3.10.2	Physikalische Trocknung	244
3.10.2.1	Trocknung gelöster Bindemittel	244
3.10.2.2	Trocknung von Primärdispersionen	246
3.10.2.3	Trocknung von Polyurethandispersionen	248
3.10.3	Härtung (Vernetzung) flüssiger Beschichtungsstoffe	248
3.10.3.1	Allgemeine Prinzipien	248
3.10.3.2	Besonderheiten bei High Solids	251
3.10.3.3	Vernetzung wässriger Filmbildner	251
3.10.3.4	Vernetzung mit Strahlen (Strahlenhärtung)	251
3.10.4	Härtung (Vernetzung) von Pulverlacken	252

Thomas Brock:

4	Herstellung von Beschichtungsstoffen	255
4.1	Vorbemerkung	255
4.2	Allgemeines zur Lackherstellung – Struktur einer Lackfabrik	255
4.3	Verfahrensabläufe der Lackherstellung	256
4.4	Produktionsstrategien und Rezepturbeispiel	259
4.5	Apparative Aspekte der Lackproduktion	262
4.6	Der Pulverlack-Herstellungsgang	263
4.7	Ergänzendes zum Mischen und Lösen	263
4.8	Kneten	266
4.9	Dispergieren, Dispergierapparate	266
4.9.1	Allgemeines zum Dispergieren	266
4.9.2	Beanspruchungsmechanismen beim Dispergieren	267
4.9.3	Dispergieren mit dem Dissolver	267
4.9.4	Dispergieren mit der Dreiwalze	270
4.9.5	Dispergieren mit Rührwerkskugelmühlen	271
4.9.5.1	Dispergiermechanismus in Gegenwart von Mahlkörpern	271
4.9.5.2	Aufbau und Betriebsparameter von Rührwerkskugelmühlen	271
4.9.5.3	Verweilzeitverteilung in einer Rührwerkskugelmühle	275
4.9.5.4	Passagen- und Zirkulationsverfahren	276
4.9.6	Dispergieren im Extruder bei der Pulverlack-Herstellung	278
4.10	Filtern	279
4.11	Ergänzendes zur Herstellung wasserverdünnbarer Lacke und Farben	281

Michael Groteklaes:

5	Untergründe und ihre Vorbehandlung	282
5.1	Allgemeines	282
5.2	Grundlagen der Haftung	283
5.3	Metalluntergründe	286
5.3.1	Metalle und ihre Oberflächen	286
5.3.2	Die wichtigsten Metalluntergründe	286
5.3.2.1	Stahl	286
5.3.2.2	Zink, verzinkter Stahl	287
5.3.2.3	Aluminium	287
5.3.2.4	Weitere metallische Werkstoffe	288
5.3.3	Beseitigung festhaftender Schichten	288
5.3.3.1	Mechanische Verfahren, Strahlen	289
5.3.3.2	Flammstrahlen (Flammstrahlentrostern)	290
5.3.3.3	Beizen	290
5.3.4	Reinigen, Entfetten	291
5.3.5	Aufbringen von Konversionsschichten	291
5.3.6	Handwerkliche Vorbereitung von Metalluntergründen	294
5.4	Kunststoffuntergründe	295

5.4.1	Kunststoffe, Kunststoffoberflächen und ihre Lackierbarkeit	295
5.4.2	Vorbehandlung von Kunststoffen	296
5.5	Holz und Holzwerkstoffe als Untergründe	299
5.5.1	Holz	299
5.5.2	Holzwerkstoffe	301
5.5.3	Vorbehandlung von Holz und Holzwerkstoffen	301
5.5.3.1	Planbearbeiten und Glätten	302
5.5.3.2	Einige Hinweise zum Holzschutz	303
5.6	Mineralische Untergründe	304
5.6.1	Zusammensetzung und Eigenschaften	304
5.6.2	Vorbehandlung mineralischer Untergründe	308
6	Applikation und Trocknung	311
	<i>Thomas Brock:</i>	
6.1	Applikationsarten und Einsatzkriterien	311
6.2	Streichen, Rollen, Ziehen, Wischen	311
6.3	Gießen	313
6.4	Walzen	313
6.5	Tauchen, Fluten und verwandte Verfahren	314
6.6	Elektrotauchlackierung	315
6.6.1	Elektrochemische Grundlagen	315
6.6.2	Anlagentechnik und Badsteuerung	319
6.6.3	Entwicklungstrends und Einsatzgebiete	321
6.7	Spritzverfahren	321
6.7.1	Zerstäubungsarten ohne elektrostatische Aufladung	322
6.7.1.1	Pneumatische Zerstäubung	322
6.7.1.2	Hydraulische Zerstäubung (Airless)	326
6.7.1.3	Neuere Verfahrensvarianten	326
6.7.2	Elektrostatische Zerstäubung	327
6.7.3	Hochrotationszerstäubung	330
6.7.4	Filmbildung nach der Spritzapplikation	332
6.7.5	Zweikomponenten-Anlagentechnik bei der Spritzapplikation	332
6.7.6	Anwendungsbereiche	333
6.8	Pulverbeschichten	333
6.8.1	Pulversinterverfahren	334
6.8.2	Elektrostatisches Pulverbeschichten	334
6.9	Lackier-Anlagentechnik	337
6.9.1	Kabinenluft-Technik	337
6.9.2	Abluftreinigung	339
6.9.3	Lackversorgung	341
6.9.4	Automatisierung von Lackierprozessen	341
6.9.5	Fördersysteme	342
	<i>Peter Mischke:</i>	
6.10	Trockneranlagen	344
6.10.1	Einbrennbedingungen	344
6.10.2	Überblick über Trocknungsverfahren	345
6.10.3	Umluft(Konvektions)-Trocknung	345
6.10.4	Infrarot-Trocknung	347
6.10.5	Strahlenhärtung	349
6.10.6	Elektrische Trocknungsverfahren	350
	<i>Thomas Brock:</i>	
7	Lackierprozesse	352
7.1	Farben und Lacke: Markt und Einsatzbereiche	352
7.2	Autoserienlackierung	352

7.3	Autoreparaturlacke.....	359
7.4	Industrielle Kunststofflackierung.....	363
7.5	Lackierung von Schienenfahrzeugen.....	364
7.6	Bandbeschichtung (Coil Coating).....	364
7.7	Elektroisoliersysteme und Elektroniklacke	366
7.8	Andere Metalllackierungen.....	366
7.9	Lackierung von Holz und Holzwerkstoffen.....	368
7.10	Bautenschutz/Beschichtung mineralischer Untergründe.....	372
7.11	Abtrennung, Aufbereitung und Verwertung von Lack- und Lackierrückständen	373
7.12	Entlacken.....	376
7.13	Qualitätsmanagement, Prozess- und Qualitätssicherheit.....	378

Thomas Brock:

8 Prüf- und Messtechnik 381

8.1	Rheologie und Rheometrie	381
8.1.1	Rheologische Grundlagen.....	381
8.1.2	Praktische Bedeutung des Viskositätsverhaltens.....	384
8.1.3	Messung des Fließverhaltens	385
8.1.4	Viskoelastizität.....	387
8.2	Kennzahlen von Lösemitteln und Flüssigprodukten.....	388
8.2.1	Zusammensetzung und Reinheit von Flüssigkeiten.....	389
8.2.2	Sicherheitstechnische Kenndaten	391
8.2.3	Anwendungsbezogene Kenndaten	391
8.3	Analytische Kennzahlen von Feststoffen.....	395
8.4	Prüfung von flüssigen Farben und Lacken	396
8.4.1	Optisch relevante Eigenschaften.....	396
8.4.2	Emissionen.....	402
8.4.3	Filmbildung, Verlauf und Vernetzung	402
8.4.4	Ringleitungsstabilität.....	405
8.5	Spezielle Prüfungen bei Pulverlacken	405
8.6	Beschichtungsmerkmale nach der Applikation.....	406
8.6.1	Schichtdickenmessung.....	406
8.6.2	Optische Filmeigenschaften, Farbe und Farbmessung	408
8.6.3	Mechanisch-technologische Filmeigenschaften.....	414
8.6.4	Licht- und Wetterbeständigkeiten.....	422
8.7	Lack- und Lackierschäden	427

Thomas Brock:

9 Umwelt- und Arbeitsschutz..... 429

9.1	Luftreinhaltung und VOC-Emissionen.....	429
9.2	Wasserreinhaltung	432
9.3	Abfallgesetzgebung und Abfallwirtschaft.....	433
9.4	Arbeitssicherheit beim Umgang mit Lacken und Farben	434
9.5	Transporte	437
9.6	REACH	437
9.7	Ökobilanzen: Aussagen und Grenzen.....	438

Lebensläufe 441

Stichwortverzeichnis 442

Anhang zur Nomenklatur 463

Bezugsquellen..... 465

1 Einleitung

1.1 Geschichtlicher Rückblick

Die frühesten bekannten Anwendungen von Farben¹⁾ liegen ca. 30 000 Jahre zurück. Mit Gemischen aus bunten Erden, Ruß, Fetten und anderen Naturstoffen verschönerten die Menschen ihre Körper und bemalten – wie z.B. in Südfrankreich und Nordspanien entdeckte Höhlenmalereien belegen – ihre Behausungen und Kultstätten.

Im Altertum ...

In den Hochkulturen der Ägypter (ab 4. Jt. v. Chr.), Griechen und Römer gab es hochentwickelte Malkünste zum Verzieren bzw. Kennzeichnen von Gefäßen, Figuren, Werkzeugen und Bauwerken. Als Rohstoffe verwendete man z.B. Pflanzengummi, Stärke, Hautleim, Milch(-Produkte), Bienenwachs, Holzkohle und diverse Mineralien. Zum Färben von Textilien, Fasern, Holz, Papier und Leder bediente man sich Naturfarbstoffen wie Indigo, Purpur und Krapp.

Im Gegensatz zu der bisher erwähnten dekorativen bzw. farbgebenden Verwendung von Beschichtungsstoffen entwickelte sich ab etwa 2000 v. Chr. in China eine Lackierkunst, welche glatte und glänzende Oberflächen hervorbrachte. Die Lacke basierten auf dem Milchsaft des chinesischen Rhus-Baumes und erfüllten neben ihrer dekorativen Wirkung auch eine Schutzfunktion. Farben- und Lackrohstoffe wie Balsame und Harze, Zinnober und Ultramarin kamen vor allem aus Indien. Das Wort „Lack“ selbst stammt vom Ausdruck „Laksha“ aus der vorchristlichen, indischen Kultursprache Sanskrit ab und bezog sich ursprünglich auf den Schellack, ein von speziellen Schildläusen („Lackschildläusen“) aus dem Saft eines indischen Feigenbaumes erzeugtes Harz.

Einen anderen wichtigen Anwendungsbereich für Beschichtungsstoffe brachte die Seefahrt mit sich. Im 4. Jh. v. Chr. gab es eine strahlenförmige Völkerwanderung von Kleinasien aus bis nach England und Skandinavien – teils zu Lande, teils zur See. Die notwendige Wasserfestigkeit der dabei eingesetzten Holzschiffe wurde mit Mischungen aus nichttrocknenden (nicht verharzenden) Ölen und Baumharzen oder Naturasphalt erzielt.

Machen wir nun wieder einen zeitlichen Sprung. Um das Jahr 1100 n. Chr. beschrieb der deutsche Goldschmied und Mönch *Roger von Helmarshausen (Theophilus)* die Herstellung eines Lackes durch Verkochen von Leinöl mit ausgeschmolzenem Bernstein. Diese sog. „Lacksiederei“ entwickelte sich ständig weiter, und im 17. Jh. gab es schließlich zahlreiche Rezepte für Lacke aus unterschiedlichen Naturharzen, Leinöl und Spiritus.

In der Neuzeit ...

Im 18. Jh. brachte die industrielle Revolution einen stark steigenden Bedarf an Anstrichstoffen mit sich. So erforderten vor allem die in immer größerer Menge produzierten Güter und Bauwerke aus dem rostanfälligen Eisen einen Anstrich als Schutz gegen Witterungseinflüsse. Zusätzlich benötigten die Länder mit ausgeprägter Seefahrt erhebliche Mengen an Schiffsfarben. Aus größeren Lackierwerkstätten entwickelten sich in England um 1790 die ersten Lackfabriken. Es folgten Fabrikgründungen in Holland und dann in Deutschland und anderen Ländern.

Abgesehen von einigen bereits großtechnisch hergestellten, synthetischen Pigmenten (Berliner Blau, Kobaltblau, Scheeles Grün, Chromgelb) waren noch im 19. Jh. alle Lackrohstoffe natürlicher Herkunft. Man unterschied zwischen „flüchtigen Lacken“, „Firnissen“ und „fetten Lacken“. Letztere wurden durch Verkochen von Harzen mit trocknenden Ölen in sog. „Sudkesseln“ und

¹⁾ Der Begriff „Farbe“ wird in diesem Abschnitt nicht nur für einen Sinneseindruck (gelb, grün, rot usw.), sondern – wie umgangssprachlich üblich – auch für einen pigmentierten Lack bzw. Anstrichstoff verwendet.

ggf. anschließendes Pigmentieren hergestellt. Die Pigmenteinarbeitung erfolgte mehr und mehr maschinell – zunächst mit Trichtermühlen, ab Anfang des letzten Jahrhunderts dann auch mit Walzenstühlen. Ein Schwachpunkt dieser Produkte war die langsame Trocknung; das komplette Lackieren einer Kutsche bzw. eines Automobils dauerte mehrere Wochen.

Im 20. Jahrhundert ...

Nach der Jahrhundertwende gab es große Neuerungen. In Hinblick auf die Lacktechnologie besonders wichtig waren

- die Entstehung der synthetischen Polymer- bzw. Kunststoffchemie
- die Erfindung des Fließbandes durch *Henry Ford* (1913) und die damit entstehende Massenproduktion von Automobilen.

Eine schnelle Lackiertechnologie wurde benötigt. Die Lösung: Verspritzen von Lacken auf Basis von Cellulosenitrat („Nitrocellulose“).

1907 kamen die ersten vollsynthetischen Kunstharze, die Phenol-Formaldehyd-Kondensate („Bakelit“), auf den Markt. Es folgten kurz darauf die Vinylharze, die Harnstoffharze und ab den dreißiger Jahren die Alkydharze, Acrylharze, Polyurethane und Melaminharze. Die Einführung der Epoxidharze erfolgte Ende der vierziger Jahre. Mit dem Beginn seiner großtechnischen Produktion im Jahre 1919 setzte sich das Titandioxid als wichtigstes Weißpigment durch.

Parallel zu dieser *lackchemischen* begann (erst jetzt) auch eine *lackiertechnologische* Entwicklung. So kamen bei der Lackapplikation neben den verschiedenen Varianten des Streichens und Spritzens u.a. das Elektrotauchlackieren, das elektrostatische Lackieren und die Pulverlackierverfahren hinzu. Die Umlufttrocknung wurde durch die Infrarot- und die Strahlentrocknung (UV, Elektronenstrahl) ergänzt, und die Automatisierung der Lackierprozesse schritt voran. Nicht unerwähnt bleiben darf die Umwelttechnologie zur Luft- und Wasserreinhaltung sowie zur Abfallverminderung.

Als tragende Säule der heutigen Lacktechnologie kann man die Lack-Messtechnik ansehen. Die reproduzierbare Quantifizierbarkeit des Fließverhaltens, der optischen Eigenschaften, des Trocknungsverhaltens, der Haftfestigkeit, der Korrosionsschutzwirkung u.v.a.m. von Beschichtungsstoffen bzw. Beschichtungen ist Vorbedingung für eine gezielte Produktentwicklung und Anwendbarkeit der Produkte. So gibt es heute zahlreiche Firmen, die Geräte für die diversen – überwiegend genormten bzw. standardisierten – Messmethoden für Lacke und verwandte Produkte anbieten.

Zu Beginn des 21. Jh. ist zwar eine revolutionäre Neuerung auf dem Beschichtungssektor nicht auszumachen, aber es gibt zahlreiche Einzelentwicklungen zur Verbesserung bzw. Erzielung sehr spezieller funktioneller Eigenschaften und Effekte. Dafür scheint das Hauptentwicklungsziel der letzten zwei Dekaden, die Verbesserung der ökologischen Eigenschaften der Produkte, jetzt etwas in den Hintergrund zu treten (vgl. Kapitel 1.2), wenn man einmal von der allgemeinen Tendenz absieht, längerfristig Erdölprodukte weitestgehend durch nachwachsende Rohstoffe zu ersetzen.

Rückblickend und zusammenfassend kann man feststellen:

Die Herstellung und Verarbeitung von Farben und Lacken hat sich von einer vorgeschichtlichen Malerei über eine empirische Handwerkskunst in die interdisziplinäre, extrem komplexe Lacktechnologie entwickelt.

1.2 Wirtschaftliche Bedeutung der Lacke und Farben

Die Lackindustrie ist eine mittelständisch geprägte Branche, allerdings mit wachsender Tendenz zur Internationalisierung und Fusion. Die ca. 250 Lackfabriken in Deutschland mit rund 25000 Beschäftigten (Stand 2008) produzierten in 2008 ca. 2,6 Millionen Tonnen Beschichtungsstoffe incl. Putze und Verdünnungsmittel mit einem Gesamtwert von 6,7 Milliarden Euro. Wertmäßig entspricht dies annähernd 1% der Güterproduktion Deutschlands. Die Tonnage kann man sich z.B. in Form von 4000 voll beladenen Eisenbahn-Güterzügen veranschaulichen.

Der volkswirtschaftliche Nutzen dieser Produkte wird erst deutlich, wenn man einen Blick auf ihre Anwendung wirft. Der überwiegende Teil der Lacke und Farben erfüllt ja außer einer optisch-ästhetischen vor allem eine schützende und damit werterhaltende Funktion. Die Fläche, die man mit zwei Millionen Tonnen Anstrichstoff, ca. 200 µm dick (trocken), beschichten und damit vor Korrosion bzw. Verwitterung und/oder mechanischer Zerstörung schützen könnte, umfasst ca. 3000 km², also mehr als die Fläche des Saarlandes.

Die Gesamttonnage der produzierten Beschichtungsstoffe setzt sich aus sehr verschiedenartigen Produkttypen mit unterschiedlichen Anteilen zusammen. Eine grobe Einteilung sieht folgendermaßen aus:

- | | |
|---|----------|
| • Dispersionsfarben und -putze: | ca. 45 % |
| • Lösemittelbasierte Lacke: | ca. 20 % |
| • Pulverlacke: | ca. 3 % |
| • Elektrotauchlacke und wässrige Industrielacke | ca. 6 % |
| • Rest (Putze, Spachtel, Grundierungs-, Verdünnungsmittel u.a.m.) | ca. 26 % |

Der Pulverlackanteil erscheint nach obiger Prozentangabe zu klein, da ein Massenteil Pulverlack bzgl. der Ergiebigkeit zwei bis drei Teilen Flüssiglack äquivalent ist.

Zum Abschluss ein Blick auf die drei umweltschonenden Lacktypen Wasserlacke, Pulverlacke und festkörperreiche Lacke („High Solids“), s. Abb. 1.1. Die jährlich produzierten Mengen an High Solids und vor allem Pulverlacken nahmen während der 1990er Jahre stetig zu, wohingegen die Wasserlack-Tonnage bereits stagnierte. Zurzeit ist die Gesamtproduktionsmenge umweltschonender Lacke praktisch konstant. Gemessen an den vielen Anstrengungen der Produzenten, entsprechende Produkte anbieten zu können, ist diese Beobachtung etwas überraschend. Es scheint so, dass nach 2000 unter dem Modebegriff „Performance“ zusammengefasste und häufig mit dem Schlagwort „Nanotechnologie“ verbundene Beschichtungseigenschaften wie neue optische und haptische Effekte, erhöhte Kratzfestigkeit und Easy-to-clean-Eigenschaften wieder stärker in den Vordergrund gerückt sind. Ferner hat die verschärfte Chemikaliengesetzgebung (REACH) den Fokus etwas von der Lösemittelproblematik weg zu den sonstigen Bestandteilen in den Produkten verschoben.

Der Vollständigkeit halber sei nachgetragen, dass es über diese drei genannten Lacktypen hinaus noch weitere lösemittelarme bzw. -freie Produkte gibt, z.B. die strahlenhärtenden Lacke, die lösemittelfreien Zweikomponenten-Systeme und die lackähnlichen Dispersionslackfarben.

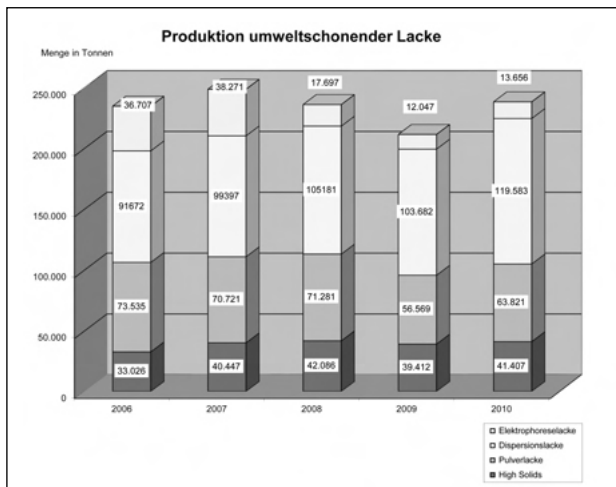


Abb. 1.1: Produktionsentwicklung umweltschonender Lacke 2006–2010 in Deutschland (nach ^[10])

1.3 Einteilung und stofflicher Aufbau von Beschichtungsstoffen

Der Titel der DIN EN ISO 4618 (2007-3) lautet „Beschichtungsstoffe – Begriffe“. Für Deutschland wird diese Norm durch DIN 55945 (2007-03): „Beschichtungsstoffe und Beschichtungen – Ergänzende Begriffe zu DIN EN ISO 4618“ ergänzt.

Ein **Beschichtungsstoff** ist laut DIN EN ISO 4618 ein flüssiges, pasten- oder pulverförmiges Produkt, das, auf ein Substrat aufgetragen, eine **Beschichtung** mit schützenden, dekorativen und/oder anderen spezifischen Eigenschaften ergibt. „Beschichtungsstoff“ ist der Oberbegriff für Lacke, Anstrichstoffe und ähnliche Produkte.

Lacke und **Anstrichstoffe** werden in den Normen nicht mehr explizit definiert, jedoch wird in DIN EN ISO 4618 angemerkt, dass man die historisch gewachsene Bezeichnung „Lack“ mit gut verlaufenden und mehr oder weniger glänzenden Beschichtungsstoffen in Verbindung bringt. Erfahrungsgemäß verbindet man mit „Lack“ ein Produkt auf der Basis organisch-chemischer Bindemittel (s. Bindemittel), welches als Beschichtung einen zusammenhängenden, nicht saugenden (kunststoffähnlichen) und matten bis hochglänzenden Film, die **Lackierung**, ergibt. Weiterhin unterscheidet man zwischen optisch voll transparenten Lacken, sog. **Klarlacke**, und pigmentierten, d.h. mehr oder weniger optisch deckenden und farbigen Produkten, für die in der Praxis auch der Begriff „**Lackfarbe**“ existiert. Als Anstrichstoffe können Beschichtungsstoffe bezeichnet werden, die i.d.R. durch einfache, handwerkliche Applikationsverfahren wie Streichen und Rollen verarbeitet werden; die Beschichtung wird hier auch **Anstrich** genannt.

Unter **Farbe** wird normgemäß ein optischer Sinneseindruck wie Rot, Grün oder Blau verstanden. Zur Benennung von Beschichtungsstoffen darf der Begriff „Farbe“ nur in Wortkombinationen wie Dispersionsfarbe oder Schiffsfarbe verwendet werden. (Anm. des Autors: Für die Zusammenfassung verschiedener ...-farben bleibt aber wohl wieder nur die in diesem Zusammenhang gebräuchliche Mehrzahlbildung „Farben“ wie in „Lacke und Farben“.)

Ein **Pulverlack** ist gemäß DIN EN ISO 4618 ein pulverförmiger Beschichtungsstoff, der nach dem Schmelzen und ggf. Härten eine Beschichtung ergibt.

Allen Beschichtungsstoffen liegt der durch das folgende Schema dargestellte stoffliche Aufbau zugrunde, wobei nicht jeder Beschichtungsstoff alle aufgeführten Bestandteile enthalten muss. (Ein Klarlack enthält i.d.R. keine Pigmente und Füllstoffe, ein Pulverlack keine Lösemittel.)

Beschichtungsstoff	
nicht flüchtiger Anteil	flüchtiger Anteil
Pigmente Füllstoffe Filmbildner nicht flüchtige Additive	Lösemittel bzw. Dispersionsmittel flüchtige Additive (beim Einbrennen evtl. Abspaltprodukte)

Pigmente

Sehr feinteilige, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche, farbgebende und/oder korrosionsschützende Pulver. Beispiele: Titandioxid, Ruß, Perlglanzpigment, Zinkphosphat.

Füllstoffe

Im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Pulver, die bestimmte technologische Eigenschaften ergeben oder verbessern und dem Beschichtungsstoff mehr Volumen (Fülle) verleihen. Beispiele: Kreide, Talkum, Cellulosefasern.

Filmbildner

Makromolekulare oder Makromoleküle bildende Stoffe, welche die Filmbildung hervorrufen, ggf. die pigmentären Bestandteile des Beschichtungsstoffes fixieren und i.d.R. einbetten und sowie die Haftfestigkeit zum Untergrund aufbauen. Beispiele: Chlorkautschuk, Alkydharz, Polyester/Polyisocyanat-Kombination (Polyurethan-System, zweikomponentig), Polyesteracrylat (strahlenhärtend).

Im Gegensatz zu älteren Normenausgaben ist der Begriff „Filmbildner“ in den genannten Normen nicht mehr definiert. Es findet sich jedoch eine gegenüber EN 971-1 (ausgelaufen) schon wieder veränderte Definition für „Bindemittel“ (s.u.). Da streng genommen zwischen Bindemittel und Filmbildner unterschieden werden muss, wird in diesem Buch auch weiterhin von Filmbildner gesprochen, wo dies geboten erscheint. In der Praxis werden die beiden Termini aber meistens synonym benutzt.

Additive (Hilfsstoffe)

Meistens in kleinen Mengen zugesetzte Stoffe, die spezielle chemische oder physikalische Wirkungen haben. Beispiele: Härtingsbeschleuniger (Katalysatoren), Verdickungsmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufsmittel, Mattierungsmittel, Konservierungsmittel, Lichtschutzmittel.

Lösemittel

Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische, die das Bindemittel, d.h. vor allem den Filmbildner bzw. das Filmbildnergemisch, zu lösen vermögen. Beispiele: Butylacetat, Solventnaphtha, Butylglykol, Testbenzin, Methylisobutylketon, Wasser (Sonderfall).

Beim Einstellen der Verarbeitungseigenschaften (vor allem der Applikationsviskosität) wird das Lösemittel(-Gemisch) auch **Verdünnungsmittel** (Verdünner, falsch: „Verdünnung“) genannt.

Dispersionsmittel

Flüssigkeiten, die den bzw. die Filmbildner nicht lösen, jedoch in feiner, mikroheterogener Verteilung (Dispersion, Emulsion) halten. Beispiele. Wasser, bei „Non Aqueous Dispersions“ (NADs) auch Kohlenwasserstoffe.

Ein **Bindemittel** ist laut DIN EN 4618 der nichtflüchtige Anteil eines Beschichtungsstoffes ohne Pigmente und Füllstoffe. Damit kann das Bindemittel mit dem Filmbildner (s.o) identisch sein oder – in geringerer Menge – noch weitere nichtflüchtige Bestandteile wie nichtflüchtige Additive enthalten.

1.4 Technologie der Lacke und Farben („Lacktechnologie“)

Im weitesten Sinne kann man – wie in diesem Buch geschehen – die gesamte Lehre der Lacke und ähnlichen Beschichtungsstoffe (Anstrichstoffe, „Farben“) als „Lacktechnologie“ betrachten. Lacktechnologie im engeren Sinn ist jedoch – im Gegensatz zur Lackchemie – die Verfahrenstechnik der Lackherstellung und Verarbeitung, wobei letztere in die Teilvorgänge Applizieren (Spritzen, Tauchen, Streichen u.a.m.) und Trocknen bzw. Härten (Lufttrocknen, Einbrennen, Strahlenhärten) unterteilt werden kann.

Als eine typische Problemstellung aus der Lacktechnologie sei – stellvertretend für viele andere – die Balance zwischen Verlauf und Ablauf eines Lackes genannt: Nach dem Applizieren (Aufbringen) eines Lackes soll dieser im Normalfall eine ebene Oberfläche ausbilden. Hierzu müssen sich die durch das Applizieren entstandenen Unebenheiten, wie Pinselfurchen, Tröpfchengebirge (vom Spritzen) oder Walzstrukturen, durch **Verlaufen** selbstständig einebnen, solange der Lack noch ausreichend fließfähig, d.h. nicht zu trocken ist. Andererseits darf der Lack an senkrechten Oberflächen im noch fließfähigen Zustand nicht **ablaufen**, da dies zu „Nasen“, „Gardinen“ und ähnlichen hässlichen Läufern führen würde. Man sieht also, dass hier zwei sich widersprechende Eigenschaften vom Lack gefordert sind, welche man nur durch ausgeklügelte Rezeptierung und Applikationsbedingungen ausbalancieren kann.

Im Einzelnen spielen bei diesem Problem folgende Parameter eine Rolle:

- Rauheit des Untergrundes
- Form und Stärke der Anfangsunebenheit des Nassfilms
- Abdunstverhalten des Lösemittels bzw. Lösemittelgemisches
- Viskositätsveränderung beim Abdunsten
- Rheologisches Verhalten (newtonsch, strukturviskos, thixotrop)
- Oberflächenspannung (Größe und Gleichmäßigkeit)
- Neigung der betrachteten Fläche.

Dieses Beispiel zeigt nicht nur, wie komplex die Lacktechnologie ist, sondern auch, dass die Entwicklung von Lacken und anderen Beschichtungsstoffen vielfach die genaue Abstimmung der Materialeigenschaften auf die speziellen technologischen Bedingungen in den einzelnen Lackieranlagen erfordert. (Entsprechendes gilt natürlich im Prinzip auch für verwandte Produktklassen wie für viele Kleb- und Dichtstoffe.)

Quellen und weiterführende Literatur zu Kapitel 1

- [1] G. Benzing et al.: Pigmente und Farbstoffe für die Lackindustrie. 2. Aufl., Expert-Verlag, Ehningen 1992
- [2] H. Biegel: Industrielacke (Die Bibliothek der Technik, Bd. 39). Verlag moderne Industrie, Landsberg/Lech 1990
- [3] Brockhaus Enzyklopädie, Bd. 22, 19. Aufl., F. A. Brockhaus GmbH, Mannheim 1993
- [4] www.colour-europe.de/textMenuue_II_VDL-Statistik.html (August 2008)
- [5] www.colouring.de/Lackindustrie/
- [6] www.destatis.de/
- [7] DIN 55945 (2007-03)
- [8] DIN EN ISO 4618 (2007-03)
- [9] H. Kittel (Hrsg.): Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Bd.1 / Teil 1, Verlag W. A. Colomb, Stuttgart–Berlin 1971
- [10] www.lackindustrie.de; – Marktinformationen – Grafik – Produktion umweltschonender Lacke und Farben

2 Lackrohstoffe

2.1 Filmbildner (Bindemittel)

Filmbildner bzw. (filmbildende) Bindemittel (→1.3) sind Polymere oder bei der Lackhärtung polymerisierende Oligomere (Präpolymere) – letztere gelegentlich auch im Gemisch mit Monomeren (Reaktivverdünnern) – vollständig oder überwiegend organisch-chemischer Natur. Aufgabe des Filmbildners ist es, einen zusammenhängenden und auf dem jeweiligen Untergrund haftenden Lack- bzw. Farbfilm zu bilden und dabei – sofern vorhanden – die übrigen nicht flüchtigen Lackbestandteile, vor allem die Pigmente und Füllstoffe, zusammenzuhalten bzw. einzubetten. Der Filmbildner stellt somit die Basis des betreffenden Beschichtungsstoffes dar.

Nach ihrer Herkunft kann man die Filmbildner einteilen in

- Naturstoffe
- modifizierte Naturstoffe
- synthetische Stoffe.

In der genannten Reihenfolge steigt die Bedeutung der Produkttypen; unmodifizierte Naturstoffe werden nur noch in wenigen Beschichtungsstoffen und in diesen nicht als alleinige Filmbildner eingesetzt. Außer in sog. „Biolacken“ („Natlacken“) finden sich natürliche Filmbildner vor allem noch in bestimmten Druckfarben. Bevor auf Chemie und Eigenschaften der einzelnen Filmbildner eingegangen werden kann, müssen polymerkundliche Grundkenntnisse vorhanden sein, welche im folgenden Abschnitt vermittelt werden.

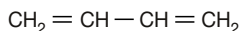
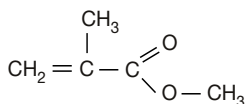
2.1.1 Allgemeine Polymerkunde

2.1.1.1 Grundbegriffe

Ein **Monomer**

ist ein Stoff, welcher aus kleinen, reaktiven Molekülen besteht und durch eine sog. Polyreaktion (s. u.) in ein Polymer überführbar ist.

Beispiele:



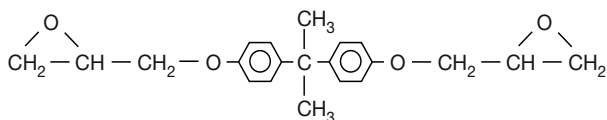
Methylmethacrylat
(Methacrylsäure-methylester)

1,3-Butadien

$\text{HO} - \text{R} - \text{OH}$
ein Diol

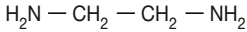
$\text{HOOC} - \text{R}' - \text{COOH}$
eine Dicarbonsäure

(R, R' = nicht näher spezifizierte Molekülgerüste)



Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE)

( = Benzolring, auch: )

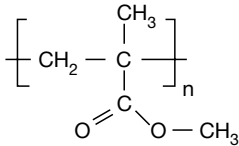


Ethyldiamin

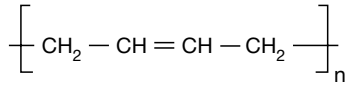
Ein **Polymer** (makromolekularer Stoff)

ist ein Stoff, der aus (sehr) langen Molekülen (Polymer- oder Makromolekülen) oder ausgedehnten Molekül-Netzwerken besteht. Diskrete Polymere können molare Massen¹⁾ im Bereich von einigen 1000 bis zu einigen Millionen g/mol besitzen.

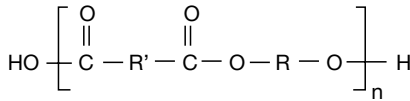
Beispiele:



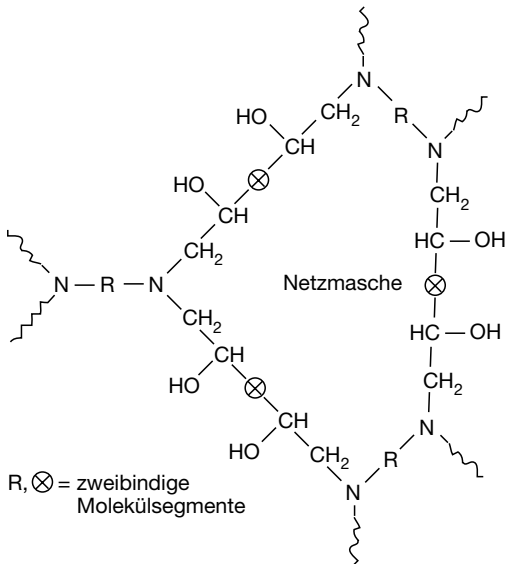
Polymethylmethacrylat



1,4-Polybutadien



linearer Polyester



Amingehärtetes Epoxidharz
(Ausschnitt aus dreidimensionalem Netzwerk)

Als ein **Oligomer**

bezeichnet man ein relativ niedermolekulares Polymer, etwa bis zur molaren Masse von 2000 g/mol.

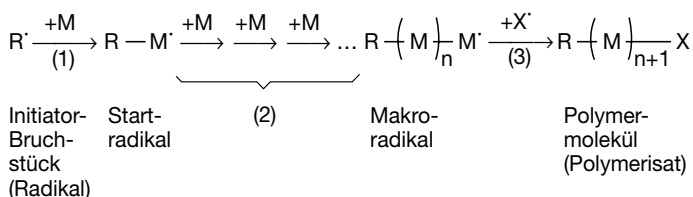
Eine **Polyreaktion** ist eine chemische Reaktion, bei der ein oder mehrere (verschiedene) Monomere in ein Polymer übergehen.

¹⁾ kürzer auch „Molmasse“ genannt; die Begriffe „Molekulargewicht“ bzw. „Molgewicht“ sind überholt.

Es gibt drei grundlegende Polyreaktionstypen, welche im Folgenden kurz beschrieben werden.

• Polymerisation

Ein Polymermolekül entsteht nach einer Startreaktion typischerweise innerhalb maximal weniger Sekunden durch chemische Zusammenbindung zahlreicher Monomermoleküle ohne Abspaltung von Nebenprodukten. Schematisch sei dies für eine radikalische Polymerisation folgendermaßen formuliert:



(1) Startreaktion (2) Kettenwachstum (sehr schnell)

(3) Kettenabbruch M = Monomermolekül X[·] = abbrechendes Radikal

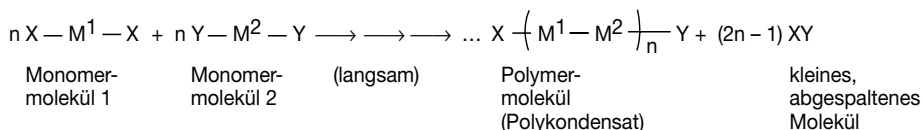
Im Sinne der chemischen Kinetik handelt es sich um eine Kettenreaktion: Ein Wachstumsschritt zieht zwangsläufig sofort den nächsten nach sich.

Durch Polymerisation entstehen z.B. Acrylharze und Kunststoffdispersionen.

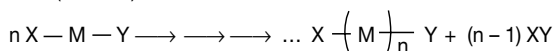
• Polykondensation

Die Monomermoleküle reagieren relativ langsam in diskreten, voneinander unabhängigen Wachstumsschritten zum Polymer, wobei kleine Moleküle (meistens Wasser) abgespalten werden. Die Makromoleküle bauen sich also über eine große Zeitspanne, in der Regel mehrere Stunden, sukzessiv auf.

Schematische Reaktionsgleichung (für bifunktionelle Monomere):



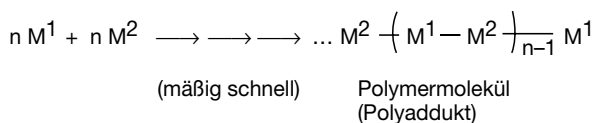
oder (seltener)



Als Polykondensation unter Wasserabspaltung verläuft z.B. die Synthese eines Polyesters (s.o.) oder eines Melaminharzes.

• Polyaddition

Die Reaktion verläuft im Prinzip ähnlich wie eine Polykondensation, jedoch erfolgt keine Molekülabspaltung. Schematische Reaktionsgleichung (für bifunktionelle Monomere):



M¹, M² = bifunktionelle Monomermoleküle

Beispiele für Polyadditionen sind z.B. die Vernetzung eines Epoxidharzes mit einem Amin und die Bildung eines Polyurethans aus einem Polyol und einem Polyisocyanat.

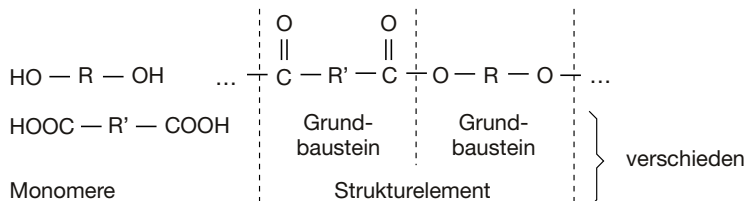
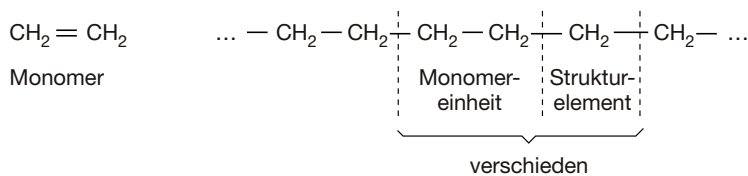
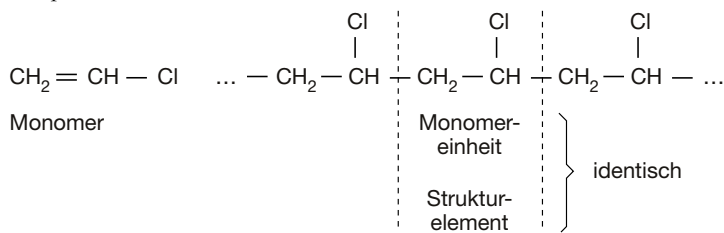
Die Produkte der Polyreaktionen nennt man je nach Reaktionstyp *Polymerisate*, *Polykondensate* bzw. *Polyaddukte*.

Eine gewisse Vorsicht ist beim Lesen englischsprachiger Literatur angebracht. Hier ist jede Polyreaktion eine „polymerization“. Eine Polymerisation heißt „chain-growth polymerization“, und Polykondensation und -addition werden zu „step-growth polymerization“ zusammengefasst. Die weitere Unterteilung letzterer erfolgt durch die Zusätze „condensation“ bzw. „addition“, z.B. als „step-growth condensation“ (auch: „condensation polymerization“).

Monomereinheit bzw. *Grundbaustein* heißt ein aus einem Monomermolekül entstandener Abschnitt eines Polymermoleküls. (Das Monomer verändert sich beim Übergang ins Polymer!)

Als Strukturelement (Struktureinheit, Wiederholungseinheit, konstitutionelle Repetiereinheit) bezeichnet man den kleinstmöglichen Kettenabschnitt eines Polymermoleküls, durch dessen Aneinanderreihung – bis auf die Endgruppen – das gesamte Polymermolekül formal aufgebaut ist. Nur einfache, sehr regelmäßig gebaute Polymermoleküle wie z.B. Homopolymere (s.u.) besitzen ein Strukturelement. Die meisten synthetischen Lackfilmbildner sind statistische Copolymere (s.u.) und weisen somit definitionsgemäß kein Strukturelement auf.

Beispiele:



Lineare, verzweigte, vernetzte Polymere

Wie in Abb. 2.1 veranschaulicht, bestehen *lineare Polymere* nur aus kettenförmigen, unverzweigten Molekülen. *Verzweigte Polymere* bestehen aus verzweigten Molekülketten; sofern möglich, unterscheidet man zwischen der Hauptkette und den Seitenketten. *Vernetzte Polymere* bestehen aus dreidimensionalen Molekülnetzwerken. Die mittlere Maschenweite des Netzwerkes drückt man auch durch den Begriff *Vernetzungsdichte* ($\rightarrow$ 2.1.1.4) aus.

Gemäß diesen Strukturen sind Polymere in folgende drei Typen einteilbar:

- *Thermoplaste*

Linear oder verzweigt, erweichen bei Temperaturerhöhung, in geeigneten Lösemitteln löslich¹⁾

- *Elastomere*

Weitmaschig vernetzt²⁾, gummielastisch (nicht plastisch), in Lösemitteln unlöslich, jedoch leicht quellbar

- *Duomere (Duroplaste)*

Engmaschig vernetzt, erweichen kaum bei höherer Temperatur, in Lösemitteln unlöslich, allenfalls schwach quellbar

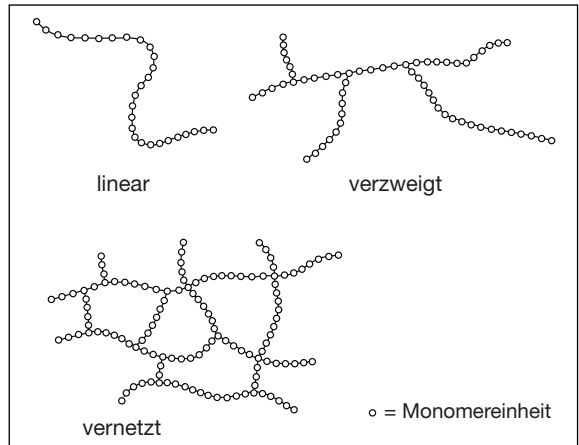
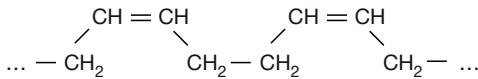
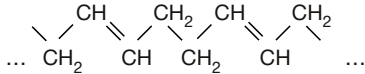


Abb. 2.1: Lineare, verzweigte und vernetzte Moleküle bzw. Polymere

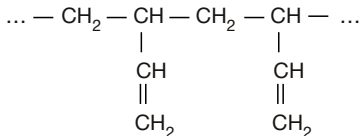
Bei Polymeren von Dienen, d.h. von Molekülen mit zwei konjugierten Doppelbindungen, ist zwischen *cis*- und *trans*-Polymeren sowie 1,2- und 1,4-Polymeren zu unterscheiden, wie in folgenden Formeln beispielhaft für 1,3-Butadien gezeigt:



cis-1,4-Polybutadien



trans-1,4-Polybutadien



1,2-Polybutadien

Homopolymer, Copolymer

Führt man eine Polymerisation mit nur einem Monomer durch, so entsteht ein sog. *Homopolymer*. Bei zwei oder mehr Monomeren spricht man von einem *Copolymer*. Für ein Polymer aus drei Monomeren ist auch der Begriff *Terpolymer* gebräuchlich. Je nach Sequenz der verschiedenen Monomerbausteine in einem Copolymer unterscheidet man zwischen einem *statistischen*, *alternierenden*, *Block*- und *Pfropf-Copolymer*, gemäß folgendem Schema:

A A A B A A B B B B A B A A A B B A

A, B = Monomereinheiten

statistisches Copolymer

¹⁾ von extremen Ausnahmen wie PTFE abgesehen

²⁾ Einen relativ neuen Polymertyp stellen die besonders im Klebstoffbereich eingesetzten thermoplastischen Elastomere dar, welche nicht chemisch vernetzt sind.

A B A B A B A B A B A B A B A B A

alternierendes Copolymer

A A A A A B B B B B B B A A A A A A A

Block-Copolymer

A A A A A A A A A A A A A A A A A
 B B B
 B B B
 B B B
 B B B

Pfropf-Copolymer

Die bisher erläuterten Strukturmerkmale von Polymermolekülen fasst man unter dem Begriff *Primärstrukturen* zusammen. Die *Sekundär-* und *Aggregatstrukturen* entstehen dadurch, dass sich die Moleküle im Raum in unterschiedlicher Weise formen und dann untereinander zusammenlagern.

2.1.1.2 Polymerisationsgrad, molare Masse, Molmassenverteilung

Für die Größe der Moleküle eines technischen Polymers kann man nur einen Mittelwert angeben, da die Polyreaktionen zu einer statistischen Verteilung der Molekülgröße führen. Gebräuchlich sind folgende zwei Maße:

- Mittlerer *Polymerisationsgrad* ($\bar{P}$):

Durchschnittliche Anzahl von Monomereinheiten (Grundbausteinen) pro Polymermolekül

- Mittlere molare Masse ($\bar{M}$):

Durchschnittliche molare Masse eines Polymermoleküls

Beide Größen hängen über die molare Masse der Monomereinheit (bei Homopolymerisaten) bzw. die durchschnittliche molare Masse einer Monomereinheit M_{mono} (bei Copolymerisaten) miteinander zusammen:

$$\bar{M} = \bar{P} \cdot M_{\text{mono}}$$

Es gibt mehrere unterschiedlich definierte Mittelwerte der molaren Masse eines Polymers. Die zwei wichtigsten werden im Folgenden erläutert.

Zahlenmittel:

$$\bar{M}_n = \sum \left(\frac{N_i}{\sum N_i} \right) \cdot M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

wobei N_i Anzahl der Moleküle mit der molaren Masse M_i und $\sum N_i$ Anzahl aller Moleküle der betrachteten Polymermenge sind.

Das Zahlenmittel ist – mathematisch ausgedrückt – das arithmetische Mittel der molaren Masse.

Massenmittel („Gewichtsmittel“):

$$\bar{M}_w = \sum \left(\frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \right) \cdot M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Da beim Massenmittel nicht die Anzahl, sondern die Masse der Moleküle betrachtet wird, gehen große Moleküle stärker in die Mittelwertbildung ein als die gleiche Anzahl kleiner Moleküle. Resultat: Das Massenmittel fällt größer aus als das Zahlenmittel.

Die Molmassenverteilung ist umso breiter, je größer der relative Unterschied zwischen dem Zahlen- und dem Massenmittel, die sog. *Uneinheitlichkeit*

$$U = \frac{\bar{M}_w - \bar{M}_n}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$$

ausfällt. (Statt U wird auch häufig einfach der Quotient $D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ (*Polydispersität*) verwendet.)

Die Molmassenverteilungskurven sind in der Praxis nicht symmetrisch, sondern verschweift, wie in Abb. 2.2 schematisch dargestellt ist. Besonders bei Polymerisationen ist die Molmassenverteilung außerdem oft recht unregelmäßig, was daran liegt, dass die Reaktionsbedingungen bei den gängigen technischen Polymerisationen zeitlich und örtlich nicht konstant sind, wodurch sich die Gesamtverteilung als eine Überlagerung vieler schmalerer Einzelverteilungen ergibt.

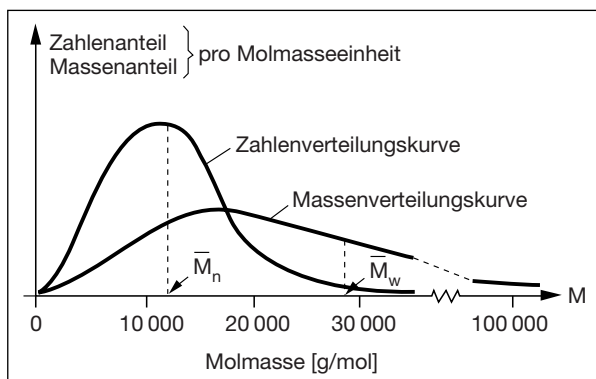


Abb. 2.2: Molmassenverteilungskurven eines Lackharzes (schematisch, Kurven geglättet)

Zur Bestimmung der mittleren molaren Masse sind im industriellen Bereich im Wesentlichen folgende drei Methoden gebräuchlich:

- **Viskosimetrie**

In der Viskosimetrie nutzt man den Zusammenhang zwischen der molaren Masse eines Polymers und der Viskosität der Lösung in einem geeigneten Lösemittel; man erhält das sog. Viskositätsmittel der Molmasse (oder andere Maßzahlen wie den sog. K-Wert).

- **Dampfphasenosmometrie (Dampfdruckosmometrie)**

Hierbei handelt es sich um eine thermodynamische (mikrokalorimetrische) Methode; sie liefert das Zahlenmittel der Molmasse.

- **Gelpermeationschromatographie (GPC)**

Die GPC hat sich als Standard-Methode etabliert. Eine Probe des gelösten Polymers wird mit reinem Lösemittel durch ein säulenförmiges Gelbett einer gequollenen, mikroporösen Substanz gespült. Je größer die Moleküle sind, desto seltener bzw. weniger tief geraten sie in die Poren der Gelteilchen und desto schneller passieren sie somit die Säule. Durch verschiedene Auswertemethoden (incl. Eichung) erhält man das Zahlenmittel, das Massenmittel und die Molmassenverteilung.

2.1.1.3 Sekundär- und Aggregatstrukturen von Polymeren

Unvernetzte Polymermoleküle liegen sowohl im ungelösten Zustand als auch in Lösung in den meisten Fällen in Form mehr oder weniger weiter Knäuel vor (s. Abb. 2.3). Dies ist folgendermaßen zu erklären: Erstens sind die zahlreichen durch Einfachbindungen miteinander verknüpften Atome einer Polymerkette nahezu beliebig gegeneinander verdrehbar, und zweitens sind die

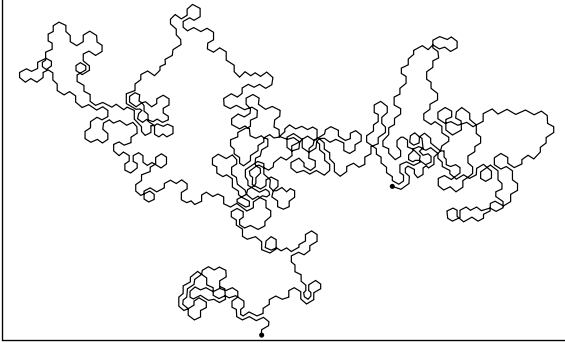


Abb. 2.3: Statistisches Knäuel eines linearen Polymers (Makromoleküls) nach¹⁾

Bindungen gewinkelt, d.h. nicht kollinear zueinander angeordnet. Denkbar ist als Extremfall somit zwar die Form einer Zickzack-Kette, aber die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich alle Bindungen zufällig entsprechend regelmäßig orientieren, ist praktisch gleich Null. Zum Vergleich: Auch Gasmoleküle füllen einen ihnen zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig aus und ordnen sich nicht freiwillig zu einer Kette an.

Kommen nun viele solcher Polymerknäuel zusammen, so können sie sich entweder weitgehend undurchdrungen nebeneinander legen (Zellenstruktur, s. Abb. 2.4 (a)) oder sich gegenseitig durchdringen und so eine Art Molekülfilz bilden (Netzwerk-Struktur, s. Abb. 2.4 (b)). Für Lackfilme strebt man wegen der besseren mechanischen Eigenschaften den letzteren Zustand an.

Zusätzlich zu den bisher genannten statistischen Gegebenheiten sind die intra- und intermolekularen Anziehungskräfte¹⁾ (van-der-Waals'schen Kräfte und Wasserstoffbrücken) zwischen Polymersegmenten zu berücksichtigen. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen folgenden Grundtypen zwischenmolekularer Wechselwirkungen:

- **Dispersionskräfte:** Schwach; existieren zwischen allen Atomen und Molekülen (Ursache: Temporäre Unsymmetrien der Ladungsverteilungen innerhalb der Atome bzw. Moleküle).
- **Polkräfte:** Mäßig stark; existieren zwischen polaren Bindungen (permanenten Dipolen) oder Ionen und polarisierbaren Bindungen (induzierten Dipolen).
- **Wasserstoffbrücken:** Stark; bilden sich hauptsächlich zwischen OH- oder NH-Bindungen und freien Elektronenpaaren von O- oder N-Atomen.

(Normale chemische Bindungen (Hauptvalenz-Bindungen) sind größenordnungsmäßig zehnmal so stark wie Wasserstoffbrücken).

Allgemein gilt folgendes: Je stärker die intermolekularen Anziehungskräfte sind, desto fester ist der gegenseitige Zusammenhalt zwischen verschiedenen Polymersmolekülen durch Aneinanderlagerung von Molekülsegmenten. Mechanisch wirken sich die intermolekularen Wechselwirkungen u. a. in Form einer erhöhten Zugfestigkeit aus.

Existiert nun zusätzlich zur gegenseitigen Anziehung ein regelmäßiger Aufbau der Moleküle bzw. Segmente, so kann es zu Packungen bzw. Bündelungen von Molekülsegmenten kommen; das Molekülgeflecht hat etwa das Aussehen einer Spaghetti-Masse (s. Abb. 2.4 (c)). Solche Packungen spielen in der Lacktechnologie vereinzelt eine Rolle. Positiv wirken sie sich z.B. in Polyurethan-Filmen aus, wo die gestapelten Urethan-Gruppen für die hohe Abriebfestigkeit verantwortlich sind. Ein Negativ-Beispiel ist die mangelhafte Löslichkeit von Polyestern, welche einen zu hohen Anteil sehr symmetrischer Grundbausteine (z.B. Terephthalsäure) enthalten.

Der extremste Fall der molekularen Packung ist der, dass sich viele Molekülsegmente verschiedener Moleküle zu Kristalliten (kleinen Kriställchen mit einigen 10 nm Ausdehnung) zusammenlagern. Die Kristallite ihrerseits ordnen sich zu sog. Überstrukturen (Texturen) an. In Abb. 2.4 (d) ist sehr schematisch die Struktur eines teilkristallinen Polymers mit sog. Faltungskristalliten – das sind geordnete Packungen aus gefalteten Kettensegmenten – veranschaulicht. Die Erscheinung

¹⁾ Intramolekular: Innerhalb eines Moleküls

Intermolekular: Zwischen verschiedenen Molekülen

der *Teilkristallinität* hat einen sehr regelmäßigen Polymeraufbau (z.B. Taktizität) zur Voraussetzung und spielt im Kunststoffbereich eine große und in der Klebstofftechnologie eine gewisse Rolle. Bei Lackfilmbildnern ist die Teilkristallinität jedoch unerwünscht, da

- die Löslichkeit teilkristalliner Polymere in Lacklösemitteln schlecht ist.
- die Teilkristallinität Trübungen mit sich bringt (die Kristallite haben eine andere Brechzahl¹⁾ als die amorphen Bereiche).
- der Verlauf von Lacken aus teilkristallinen Polymeren behindert wäre.

Sie soll deshalb hier nicht weiter behandelt werden.

Auch im gelösten Zustand liegen Polymermoleküle als isolierte oder unterschiedlich stark durchdrungene Knäuel vor. Die Molekülketten sind hier jedoch von anhaftenden Lösemittelmolekülen umgeben, d.h. solvatisiert.

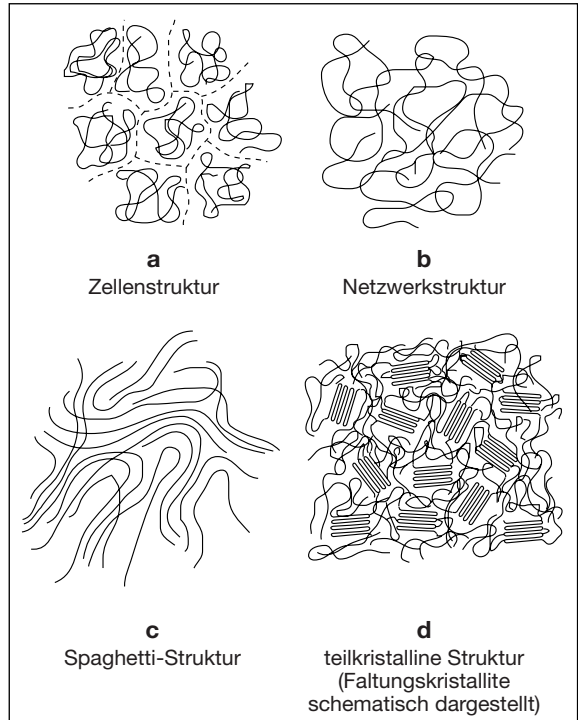


Abb. 2.4: Aggregatstrukturen von Polymeren

2.1.1.4 Vernetzte Polymere

Filmbildner liegen in flüssigen oder pulverförmigen Beschichtungsmaterialien in Form unvernetzter, diskreter Moleküle vor; sie sind deshalb löslich bzw. schmelzbar. In fertigen, gehärteten Lackfilmen sollen die Polymere hingegen meist vernetzt sein, da nur so höchste mechanische und chemische Beständigkeiten erzielbar sind. Zu chemisch vernetzten Strukturen kann man – molekular betrachtet – auf verschiedenen, im Folgenden kurz skizzierten Wegen gelangen.

- Erster Weg: Der Filmbildner liegt zunächst in Form linearer Polymerer vor. Die Ketten werden bei der chemischen Härtungsreaktion direkt oder durch kurze Brücken quervernetzt. Beispiel: Härtung von ungesättigten Polyestern mit Styrol als Reaktiv-Verdünner und Peroxid als Initiator.
- Zweiter Weg: Der Filmbildner besteht aus stark verzweigten Polymermolekülen. Durch die Bildung relativ weniger intermolekularer chemischer Bindungen tritt bereits durchgehende Vernetzung ein. Beispiel: Oxidative Trocknung von Alkydharzen.
- Dritter Weg: Der Filmbildner liegt in Form zweier niedermolekularer (oligomerer) Komponenten vor, welche erst bei der Härtung eine makromolekulare, vernetzte Substanz bilden. Beispiel: Polyurethan-Bildung aus niedermolekularem Polyester-Polyol und Lackpolyisocyanat.

Die wichtigste allgemeine Kenngröße von vernetzten Polymeren ist die sog. *Vernetzungsdichte* v . Hierunter versteht man die Anzahl *Netzbögen* – ausgedrückt in mol – pro Volumeneinheit des Polymers, wobei ein Netzbogen ein von einer Vernetzungsstelle bis zur nächsten reichendes Kettenstück ist. Statt der Vernetzungsdichte kann man auch die mittlere molare Masse $\bar{M}_c$ eines Netzbogens angeben. Beide Größen hängen über die Dichte ρ des Polymers miteinander zusammen:

$$\bar{M}_c = \frac{m_c}{n_c} = \frac{m_c/V_p}{n_c/V_p} = \frac{m_p/V_p}{n_c/V_p} = \frac{\rho}{v}$$

n_c : Stoffmenge (Molzahl) der Netzbögen

$m_c = m_p$: Masse der Netzbögen bzw. des Polymers

V_p : Volumen des Polymers

¹⁾ Älterer Begriff: Brechungsindex

Mit zunehmender Vernetzungsdichte steigen die Härte und die Chemikalien-(Lösemittel-)festigkeit des Polymers; die Elastizität bzw. Flexibilität fällt hingegen.

Für die Vernetzungsdichte sollte nicht der Begriff „Vernetzungsgrad“ verwendet werden. Dieser steht je nach Zusammenhang mal für den sog. Gelanteil des Polymers (s.u.), mal für den chemischen Vernetzungsumsatz (Härtungsumsatz) und mal für die Vernetzungsdichte.

In einem vernetzten Polymer können noch nicht an das Netzwerk gebundene Moleküle vorliegen. Dieser sog. Solanteil (w_s) lässt sich mit einem geeigneten Lösemittel aus der Polymermasse herausextrahieren. Der nicht lösliche, gebundene Anteil heißt Gelanteil (w_g). Beide Anteile zusammen müssen natürlich 100% ergeben.

Die Vernetzung im engeren Sinn ist stets eine chemische Zusammenbindung von Einzelmolekülen zu Raumnetzwerken. Im weiteren Sinn kann eine Vernetzung auch durch die schwächeren, physikalischen Nebenbindungskräfte, d.h. durch Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen, aber auch durch sterische Effekte wie sog. Verschlaufungen, zustande kommen. Diese Netzwerkbindungen sind i.d.R. schon durch hohe Scherkräfte bzw. schnelle Scherungen und/oder Erwärmen mehr oder weniger abbaubar und spielen bei den organischen Rheologieadditiven (Verdickern u.ä.) eine große Rolle.

2.1.1.5 Allgemeines zu Polymerlösungen

Bringt man ein nicht kristallines („amorphes“) und nicht vernetztes Polymer, z.B. den Filmbildner eines physikalisch, d.h. lediglich durch Verdunsten des Lösemittels, trocknenden Lackes in ein Lösemittel, so diffundieren die Lösemittelmoleküle langsam in die Masse ein und solvatisieren (umhüllen) die Polymermoleküle. Dabei nimmt das Volumen der Masse zu, und die mechanische Festigkeit des Polymers sinkt, da die den Zusammenhalt bewirkenden intermolekularen Anziehungskräfte mehr und mehr durch Anziehungskräfte zwischen den Polymerketten und den Lösemittelmolekülen ersetzt werden. Dieser Vorgang heißt *Quellung*.

Ist das Lösevermögen des Lösemittels stark genug, so setzt sich die Quellung fort, bis im Endzustand eine Polymerlösung vorliegt. Das Auflösen eines (nichtkristallinen) Polymers verläuft also kontinuierlich ohne scharfe Phasenänderung als fortgesetzte Quellung ab; eine scharfe Grenze zwischen den Zuständen „gequollen“ und „gelöst“ gibt es nicht. Umgekehrt fällt beim Eindunsten einer Polymerlösung das Polymer nicht – wie etwa ein Salz – als lösemittelfreier Bodenkörper aus, sondern es erfolgt ein kontinuierlicher Übergang in das lösemittelfreie Polymer.

Ein Sonderfall liegt vor, wenn sich das Lösevermögen eines Gemisches aus einem stark lösenden und einem schwach lösenden Lösemittel – entweder durch weiteren Zusatz des „Nichtlösers“ (hier auch „Verschnittmittel“ genannt) oder durch bevorzugtes Abdunsten des „Lösers“ – in Bezug auf das gelöste Polymer verschlechtert. In diesen Fällen kann es zur *Ausfällung* bzw. Ausölung von gequollenem Polymer, d.h. zu einer Inkontinuität (Mehrphasigkeit) des Systems, kommen. Solche unerwünschten Fällungserscheinungen können z.B. bei der Lacktrocknung im Film auftreten, wenn die Lösemittelzusammensetzung nicht optimal eingestellt ist.

In einer Polymerlösung liegen die Moleküle als mit Lösemittel durchdrungene, diffuse „Gelknäuel“ vor. Der durch zwischenmolekulare Anziehungskräfte fest an den Polymerketten haftende, solvatisierende Lösemittelanteil heißt *gebundenes Lösemittel*; alles übrige Lösemittel der Lösung ist das *freie Lösemittel*. Bei hohen molaren Massen kann der Bedarf an solvatisierendem (gebundenem) Lösemittel beträchtlich sein. So enthält eine (nur) 5%ige Lösung von Polymethylmethacrylat mit einer mittleren molaren Masse ($\bar{M}_w$) von 500 000 g/mol in Aceton noch kein freies Lösemittel. Die Gelknäuel erreichen Durchmesser von bis zu 100 nm.

Polymerlösungen sind daher ein Spezialfall von kolloidalen Lösungen, sog. *Molekülkolloide*¹⁾. Im technischen Sinne bezeichnet man echte (molekulardisperse) Polymerlösungen jedoch nicht als Kolloide.

¹⁾ Die Teilchengrößen von kolloidalen Systemen liegen definitionsgemäß zwischen 10 und 100 nm.

Die Unterscheidung von freiem und gebundenem Lösemittel ist von lacktechnischer Relevanz: Gebundenes Lösemittel dunstet aus einem Lackfilm sehr viel langsamer heraus als freies Lösemittel; es unterliegt der sog. *Lösemittelretention* (Zurückhaltung im Film).

2.1.1.6 Löslichkeit und Löslichkeitsparameter

Versuche, die Löslichkeit von Polymeren (und anderen Stoffen) in bestimmten Lösemitteln auf der Basis physikalisch-chemischer Stoffdaten vorherzusagen, hat zum Begriff des Löslichkeitsparameters geführt. Hierunter versteht man folgendes:

Man stelle sich zunächst vor, eine bestimmte Stoffmenge – z.B. eines Lösemittels – werde vollständig verdampft. Bei diesem Vorgang muss die Energie aufgebracht werden, die notwendig ist, um alle Moleküle – gegen ihre zwischenmolekularen Anziehungskräfte – vollständig voneinander zu trennen. Dieser Energiebetrag ist die sog. Kohäsionsenergie E_k und identisch mit der Verdampfungsenergie $\Delta_v U$. Dividiert man durch das vorliegende Stoffvolumen V , so erhält man die Kohäsionsenergiedichte. Die Quadratwurzel aus der Kohäsionsenergiedichte ist der sog. *Löslichkeitsparameter* δ nach Hildebrandt.

$$\delta = \sqrt{\frac{E_k}{V}}$$

Es gilt nun (theoretisch), dass zwei Stoffe dann homogen miteinander mischbar sind, wenn ihre Löslichkeitsparameter nahe beieinanderliegen (s. Vertiefung S. 36). Für Polymerlösungen liegt die Differenz der Löslichkeitsparameter, oberhalb der oft keine vollständige Löslichkeit mehr vorliegt, bei ca. $6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$.

Dreidimensionales System

Leider führt das oben beschriebene eindimensionale Löslichkeitsparameter-System sehr oft zu falschen Vorhersagen (s. Tab. 2.1).

Deshalb hat *Hansen* das einparametrische System zu einem dreidimensionalen verfeinert. In diesem dreidimensionalen System gibt es einen Parameter für die Dispersionskräfte (δ_D), einen für die Polkräfte (δ_P) und einen für die Wasserstoffbrücken (δ_H), welche gemäß folgender Formel zu einem Gesamt-Parameter δ vereinigt werden:

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}$$

Tabelle 2.2 (S. 34) zeigt die *Hansen-Parameter* einiger ausgewählter Lösemittel und Polymere. Man sieht an den Parameter-Werten der Tabelle folgendes:

Bei den Lösemitteln unterscheiden sich die Werte des Dispersionsparameters nur wenig; das diffuse π -Elektronensystem des Aromaten Toluol bringt einen etwas höheren Wert mit sich. Die Werte des Polaritätsparameters steigen erwartungsgemäß vom n-Hexan zum Wasser an; Ketone liegen höher als Ester. Die Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken ist bei Kohlenwasserstoffen natürlich am niedrigsten, bei den polar-aprotonischen Estern und Ketonen mittelmäßig und bei den protonischen Alkoholen und besonders beim Wasser hoch.

Tab. 2.1: Beispiele für das Versagen des eindimensionalen Löslichkeitsparameter-Systems

Polymer	Lösemittel	$\Delta \delta \text{ [(J/cm}^3)^{1/2}]$	Löslichkeit
Polyvinylchlorid	Chloroform	1,6	schlecht
Polyethylenterephthalat (kristallin)	Aceton	1,8	schlecht
Polystyrol	n-Heptan	2,9	mäßig
Polyvinylacetat	Menthanol	9,8	gut
Polymethylphenylsiloxan	Methanol	11,2	gut

Tab. 2.2: Löslichkeitsparameter einiger ausgewählter Lösemittel und Polymere (Angaben in $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)

Substanz	δ_D	δ_P	δ_H	δ
n-Hexan	14,9	0	0	14,9
Toluol	18,0	1,4	2,0	18,2
Methyl-isobutyl-keton	15,3	6,1	4,1	17,0
Butylacetat	15,8	3,7	6,3	17,4
Isobutanol	15,3	5,7	15,8	22,7
Wasser	14,3	16,3	42,6	47,8
Kohlenwasserstoffharz	17,6	1,2	3,6	18,0
Langölkalkydharz	20,4	3,4	4,6	21,2
Polymethylmethacrylat	8,6	10,5	7,5	22,6
Hexamethoxymethylmelamin (HMMM)	20,4	8,5	10,6	24,5
Epoxidharz	20,4	12,0	11,5	26,3

Die Parameter-Werte der Polymere (Lackfilmbildner) sind nicht so einfach zu deuten wie die der Lösemittel. Polarität, Polarisierbarkeit (Verschiebbarkeit von Bindungselektronen durch benachbarte Dipolmoleküle oder Ionen) und Protonendonator-Wirkung (OH- oder NH-Bindungen) sind aber auch hier von primärem Einfluss.

Zweckmäßigerweise fasst man die Hansen-Parameter als drei senkrecht aufeinander stehende Vektoren $\vec{\delta}_D$, $\vec{\delta}_P$ und $\vec{\delta}_H$ auf; dann ergibt δ sich nach obiger Formel als Betrag der vektoriellen Summe dieser drei Vektoren (s. Abb. 2.5). Die Differenz der Löslichkeitsparameter zweier Stoffe, z.B. eines Lösemittels (L) und eines Polymers (P), ergibt sich gemäß den Regeln der Vektoralgebra nach folgender Gleichung:

$$\Delta\delta = \sqrt{[\delta_D(L) - \delta_D(P)]^2 + [\delta_P(L) - \delta_P(P)]^2 + [\delta_H(L) - \delta_H(P)]^2}$$

Ein Beispiel:

Hansen-Parameter in $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ von Polyvinylchlorid: $\delta_D = 18,7$; $\delta_P = 10,0$; $\delta_H = 3,1$

Hansen-Parameter in $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ von Chloroform: $\delta_D = 17,8$; $\delta_P = 2,5$; $\delta_H = 6,1$

$$\Delta\delta = \sqrt{(18,7 - 17,8)^2 + (10,0 - 2,5)^2 + (3,1 - 6,1)^2} = 8,1 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$$

Man sieht, dass das dreidimensionale System im Gegensatz zum eindimensionalen (s. Tab. 2.1) in diesem Fall die richtige Vorhersage „schlecht löslich“ liefert.

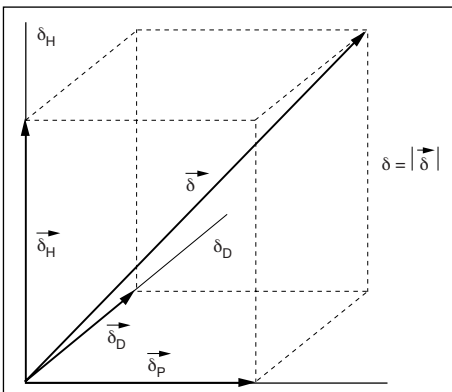


Abb. 2.5: Löslichkeitsparameter-Diagramm im dreidimensionalen System nach Hansen als Vektoren

Löslichkeitsparameter-Diagramme

Leider führt aber auch das dreidimensionale System nicht immer zu richtigen Vorhersagen der Löslichkeit. Dies gilt insbesondere dann, wenn man für die Grenze löslich/unlöslich eine feste, allgemeingültige Differenz der Werte des Gesamt-Parameters vorgibt. Zuverlässiger sind hier empirisch ermittelte Löslichkeitsparameter-Diagramme. Ein *Löslichkeitsparameter-Diagramm* eines Polymers bzw. Lackfilmbildners ist ein einfach zusammenhängender Bereich im dreidimensionalen Löslichkeitsparameter-Raum mit folgender Eigenschaft: Alle Lösemittel (oder Lösemittelgemische), deren Löslichkeitsparameter-Wertetripel einen Punkt innerhalb des Bereiches bilden,

lösen das Polymer; alle Lösemittel, deren Parameter-Punkte außerhalb des Bereiches liegen, lösen das Polymer nicht. In Abb. 2.6 ist ein Löslichkeitsparameter-Diagramm zweidimensional dargestellt.

Lösemittelgemische, latente Löser

Ein besonderes Problem ist die Ermittlung der Löslichkeitsparameter von Lösemittelgemischen. Schon für binäre Gemische gibt es keine einfachen und zugleich physikalisch-chemisch exakt gültigen Berechnungsformeln. Einfache Mittelwertbildungen unter Einbeziehung der Volumenanteile $\varnothing$ der Komponenten A und B gemäß den Formeln

$$\delta_D = \varnothing_A \cdot \delta_D(A) + \varnothing_B \cdot \delta_D(B)$$

$$\delta_P = \varnothing_A \cdot \delta_P(A) + \varnothing_B \cdot \delta_P(B)$$

$$\delta_H = \varnothing_A \cdot \delta_H(A) + \varnothing_B \cdot \delta_H(B)$$

erlauben aber wenigstens grobe Vorhersagen in Hinblick auf die Veränderung des Lösevermögens eines Lösemittels durch Zusatz eines zweiten in Bezug auf ein gegebenes Polymer.

So kann mittels des dreidimensionalen Löslichkeitsparameter-Systems z.B. die Wirkungsweise eines sog. „latenten Löser“ folgendermaßen leicht erklärt werden: **Latente Löser** in Bezug auf ein bestimmtes Polymer sind Lösemittel, welche das Polymer für sich allein nicht lösen, aber durch Zusatz eines zweiten Lösemittels – es kann sogar ein Nichtlöser sein – zu einem Löser werden. Die Erklärung dafür ist, dass sich z.B. ein zu niedriger Parameterwert des latenten Löser durch einen zu hohen der aktivierenden Komponente so ausgleicht, dass der resultierende Parameterwert nahe an den entsprechenden Wert des Polymers rückt.

Beispiel:

Polystyrol ($\delta_D = 17,5$; $\delta_P = 6,1$; $\delta_H = 4,0$ (J/cm^3)^{1/2}) löst sich weder in n-Heptan ($\delta_D = 15,1$; $\delta_P = 0$; $\delta_H = 0$ (J/cm^3)^{1/2}) noch in Aceton ($\delta_D = 15,6$; $\delta_P = 11,7$; $\delta_H = 4,1$ (J/cm^3)^{1/2}), jedoch im Gemisch von beiden. Das Aceton bringt die Polarität und die Wasserstoffbrücken-Bildungstendenz, die dem n-Heptan vollständig fehlen, in das Gemisch. In Abb. 2.7 ist dieser Zusammenhang in vereinfachter Form graphisch dargestellt.

Struktureinflüsse

Bisher wurden die Einflüsse von Molekülgröße und Polymerstruktur auf die Löslichkeit noch nicht betrachtet. Hierzu folgende Regeln:

- Mit zunehmender molarer Masse nehmen die Löslichkeit und damit auch die Quellbarkeit von Polymeren ab.
- Verzweigte Polymere sind in der Regel leichter löslich als lineare (unverzweigte) gleicher molarer Masse.

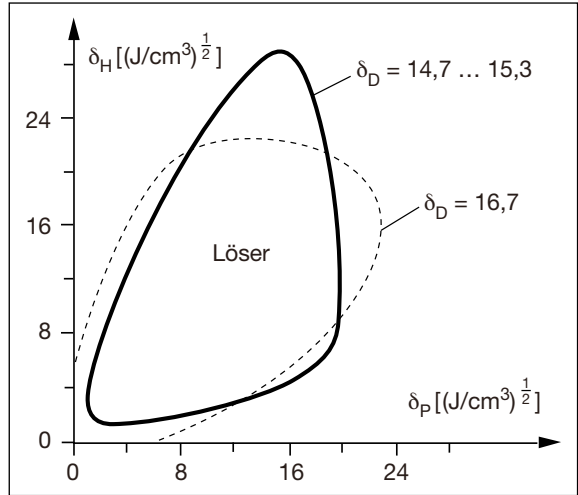


Abb. 2.6: Löslichkeitsparameter-Diagramm eines Melaminharzes (dritter Parameter δ_D konstant gehalten)

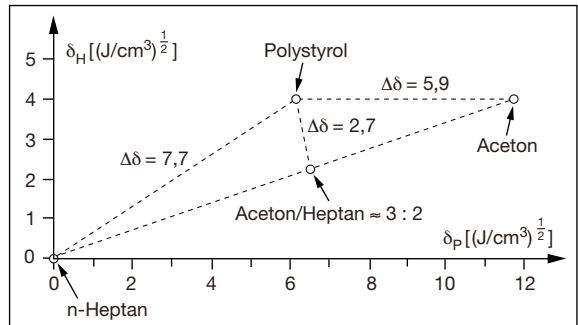


Abb. 2.7: Löslichkeitsparameter δ_P und δ_H von Polystyrol, n-Heptan, Aceton und n-Heptan/Aceton (δ_D der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt)

- Vernetzte Polymere sind unlöslich. Sie können allenfalls quellen, wobei die Quellbarkeit stark vom verwendeten Quellschlittel, von der Vernetzungsdichte und von der Temperatur abhängt und ggf. bis zur Bildung voluminöser Gele führen kann.

Begründungen: Die zwischenmolekularen Anziehungskräfte und die Anzahl der Verschlaufungen der Ketten miteinander nehmen mit steigender Kettenlänge zu. Durch Verzweigungen wird die Aneinanderlagerung der Moleküle bzw. Kettensegmente behindert; außerdem sind die linearen Kettenabschnitte verzweigter Moleküle kürzer als unverzweigte Moleküle gleicher molarer Masse. Durch Vernetzungen (chemische Bindungen) miteinander verbundene Moleküle können durch Lösemittel nicht in diskrete Teilchen aufgetrennt werden.

Am Ende dieses Abschnittes sei an die bekannte Regel „Ähnliches löst sich in Ähnlichem“ erinnert, welche ihre theoretische Deutung durch das Löslichkeitsparameter-Konzept erfährt. Gemäß dieser Regel gilt:

Wenig polare Filmbildner lösen sich vorwiegend in Kohlenwasserstoffen und Estern, mittelpolare in Estern und Ketonen und stark polar-protonische (OH-haltige) in den ebenfalls OH-haltigen Alkoholen, z.T. auch in Estern und Ketonen. Den optimalen Lösemitteln („echten Lösern“) können bis zu einem gewissen, experimentell zu ermittelnden Ausmaß schwächere Löser oder sogar Nichtlöser („Verschnittlöser“) zugesetzt werden. (Zur Löslichkeit in Wasser s. Abschn. 2.1.1.9).

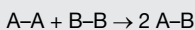
Die *Gibbs-Helmholtz-Gleichung*, formuliert für den Lösevorgang (L), lautet:

$$\Delta_L G = \Delta_L H - T \cdot \Delta_L S$$

Darin bedeuten $\Delta_L G$ freie Lösungsenthalpie, $\Delta_L H$ Lösungsenthalpie, $\Delta_L S$ Lösungsentropie und T absolute Temperatur.

Die Triebkraft des Lösevorganges ist umso stärker, je niedriger $\Delta_L G$ liegt. Lassen wir nun $\Delta_L S$ als nicht genau bekannte, aber konstante Größe außer Acht, so bleibt als Konsequenz, dass $\Delta_L G$ umso kleiner ist, je kleiner $\Delta_L H$ ausfällt.

Betrachten wir nun die Auflösung einer Substanz B in einem Lösemittel A. Dabei gehen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen A und ebensolche Wechselwirkungen zwischen den Molekülen B in Wechselwirkungen zwischen A und B über:



Die Änderungen der entsprechenden Wechselwirkungsenergien (Kohäsionsenergien) treten als Wärmetönung $\Delta_L H$ zu Tage:

$$\frac{\Delta_L H}{V_L} = \text{const.} \cdot \left[\left(\frac{E_k}{V} \right)_A + \left(\frac{E_k}{V} \right)_B - 2 \cdot \left(\frac{E_k}{V} \right)_{AB} \right]$$

mit V_L Volumen der Lösung und (E_k/V) Kohäsionsenergiedichte. $(E_k/V)_{AB}$ lässt sich näherungsweise als das geometrische Mittel

$$\left(\frac{E_k}{V} \right)_{AB} = \sqrt{\left(\frac{E_k}{V} \right)_A \cdot \left(\frac{E_k}{V} \right)_B} = \sqrt{\left(\frac{E_k}{V} \right)_A} \cdot \sqrt{\left(\frac{E_k}{V} \right)_B}$$

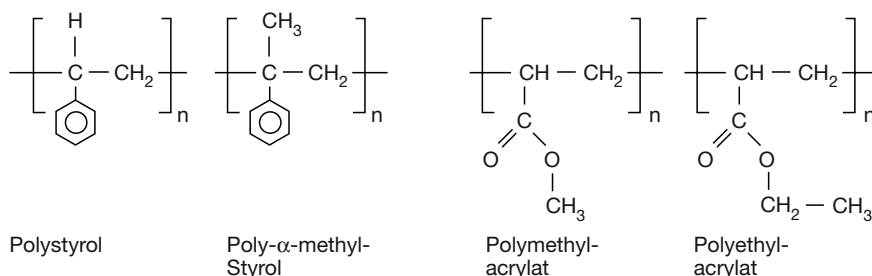
ansetzen. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_d H}{V_d} &= \text{const.} \cdot \left[\sqrt{\left(\frac{E_k}{V} \right)_A} - \sqrt{\left(\frac{E_k}{V} \right)_B} \right]^2 \\ &= \text{const.} \cdot (\delta_A - \delta_B)^2 \end{aligned}$$

Da der Faktor vor der Klammer positiv ist, sind $\Delta_L H$ und damit auch $\Delta_L G$ umso niedriger, je näher δ_A und δ_B beieinanderliegen, was zu zeigen war.

2.1.1.7 Unverträglichkeiten

Unter *Unverträglichkeit* von (gelösten) Polymeren versteht man die Erscheinung, dass zwei Polymere, welche im gleichen Lösemittel klar gelöst sind, bei der Vereinigung der Lösungen gegenseitige Fällung unter Bildung zweier lösemittelhaltiger Polymerphasen ergeben. Diese Phasentrennung gibt sich meistens durch eine Trübung zu erkennen, verläuft manchmal aber auch langsam ohne äußere Anzeichen. Ursache der Unverträglichkeit können schon geringe Unterschiede in der Molekülstruktur sein. So sind z.B. Polystyrol mit Poly- α -methylstyrol und Polymethylacrylat mit Polyethylacrylat unverträglich.



Auch Copolymere aus gleichen Monomeren in etwas unterschiedlichen Mengenverhältnissen können bereits miteinander unverträglich sein. Das Ausmaß einer Unverträglichkeit ist außer von den Molekülstrukturen abhängig vom Lösemittel, von den Molmassen (je höher diese sind, desto stärker die Unverträglichkeit), von den Konzentrationen bzw. dem Mengenverhältnis der beiden Polymeren und von der Temperatur.

Die Unverträglichkeit zwischen verschiedenen Filmbildnern und ggf. sonstigen Substanzen in Lacken ist in der Regel unerwünscht und muss durch geschickte Rezeptierung vermieden werden. Ein gelegentlich gangbarer Weg, verschiedene unverträgliche Filmbildner in einen Lack störungsfrei einzuarbeiten, ist die vorherige „Verkochung“, z.B. von Naturharzen (Kolophonium, Kopalen) mit trocknenden Ölen oder von Phenolharzen mit trocknenden Ölen oder Epoxidharzen. Hierbei verbinden sich die unverträglichen Komponenten chemisch so miteinander, dass ihre spätere Auftrennung in zwei Phasen unterbunden und zugleich ihre Verträglichkeit mit weiteren Lackbestandteilen verbessert wird.

Wesentlich stärker als in Lösung machen sich Unverträglichkeiten zwischen Polymeren im ungelösten Zustand bemerkbar, da die Polymermoleküle hier in direkten Kontakt geraten. Diese Unverträglichkeit nutzt man auf dem Gebiet der Polymerwerkstoffe aus, und zwar in Form spezieller Block- oder Pfropf-Copolymere und „*interpenetrierender Netzwerke*“ (interpenetrating networks, IPN), d.h. sich einander durchdringender Polymernetzwerke. Das Grundprinzip ist dabei, dass die Entmischungsvorgänge zu submikroskopischen Bereichen (Domänen) mit unterschiedlichen Eigenschaften führen, welche sich zum Gesamtverhalten des Werkstoffes addieren. Auf dem Beschichtungssektor gibt es jedoch – trotz laufender Forschung – bisher keine breite Anwendung dieser Mehrphasen-Technologien, sofern man die Sol-Gel-Technologie ($\rightarrow$ 2.1.4.10) nicht mit einbezieht.

2.1.1.8 Viskosität von Polymerlösungen

Unter der (dynamischen) Viskosität η – mit der Einheit Pas (*Pascal-Sekunde*) – eines fließfähigen Stoffes versteht man seine Dickflüssigkeit (Zähflüssigkeit). Man kann sie z.B. über die Zeit bestimmen, in der ein bestimmtes Volumen der Flüssigkeit bei gegebener Druckdifferenz durch eine Kapillare bestimmter Länge und Weite strömt.

Zur Besprechung der Viskosität von Polymerlösungen sind folgende Definitionen notwendig:

- Relative Viskosität $\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0}$ (η_0 : Viskosität des reinen Lösemittels)
- Spezifische Viskosität $\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$
- Reduzierte Viskosität $\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$ (c : Konzentration in g Polymer/ml Lösung)
- Grenzviskosität $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}$ (reduzierte Viskosität für verschwindend geringe Konzentration bzw. „unendliche Verdünnung“)

Für die reduzierte Viskosität ist auch der Begriff „*Staudinger-Funktion*“ gebräuchlich. Mit „*Intrinsische Viskosität*“ oder auch noch „*Staudinger-Index*“ ist das gleiche gemeint wie mit „Grenzviskosität“. Letztere kann statt aus der reduzierten auch direkt aus der relativen Viskosität gebildet werden:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c}$$

Stoffliche Einflüsse

Der Zusammenhang zwischen molarer Masse und Grenzviskosität wird durch die *Staudinger-Mark-Houwink-Gleichung* (kurz: SMH-Gleichung) beschrieben:

$$[\eta] = k_{\eta} \cdot \bar{M}_v^a$$

wobei k_{η} und a polymer-, lösemittel- und temperaturabhängige Konstanten und $\bar{M}_v$ das *Viskositätsmittel* der molaren Masse sind.

Der Faktor k_{η} liegt – je nach Polymer, Lösemittel und Temperatur – im Bereich von 10^{-4} bis $6 \cdot 10^{-2}$; a liegt für lineare Moleküle zwischen 0,5 und 1 und ist ein Maß für die sog. Knäuelaufweitung. Der Knäeldurchmesser eines gegebenen Polymermoleküls nimmt mit stärker werdender Solvation (Güte des Lösemittels) und steigender Temperatur zu, was sich durch ein steigendes a äußert. Der Zustand, bei dem $a = 0,5$ ist, heißt θ -Zustand (Theta-Zustand). Im θ -Zustand liegen undurchspülte, d.h. ausschließlich mit gebundenem Lösemittel gefüllte Knäuel mit genau dem Durchmesser vor, den sie in kräftefreiem Zustand im Vakuum hätten.

Die zentrale Größe in der SMH-Gleichung ist das Viskositätsmittel $\bar{M}_v$ der molaren Masse. Man kann $\bar{M}_v$ ganz pragmatisch folgendermaßen definieren: $\bar{M}_v$ ist ein Mittelwert der molaren Masse, der genauso gebildet wird, dass er die SMH-Gleichung erfüllt. Es lässt sich nun beweisen, dass $\bar{M}_v$ zwischen $\bar{M}_n$ und $\bar{M}_w$ liegt und umso näher an $\bar{M}_w$ rückt, je enger die Molmassenverteilung ist (s. Vertiefung).

Außer von großem theoretischen Interesse ist die SMH-Gleichung lediglich für die viskosimetrische Molmassen-Bestimmung von Bedeutung. Bei aus Eichmessungen bekanntem k_{η} und a kann man durch Viskositätsmessungen $[\eta]$ und damit $\bar{M}_v$ bestimmen.

Die exakte Formel für das Viskositätsmittel lautet

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}}$$

a ist identisch mit dem Exponenten aus der SMH-Gleichung.

Für $a = -1$ geht $\bar{M}_v$ in $\bar{M}_n$, für $a = +1$ in $\bar{M}_w$ über ($\rightarrow$ 2.1.1.2). Da a zwischen 0,5 und 1 und damit viel näher bei +1 als bei -1 liegt, befindet sich $\bar{M}_v$ zwischen $\bar{M}_n$ und $\bar{M}_w$ nahe bei $\bar{M}_w$. Für ein molekulareinheitliches (monodisperses) Polymer mit der molaren Masse M sind in den Mittelwertformeln alle M_i untereinander gleich, woraus mathematisch $\bar{M}_n = \bar{M}_w = M$ folgt. Je enger die Molmassenverteilung ist, desto näher rücken $\bar{M}_n$ und $\bar{M}_w$ also zusammen und das dazwischenliegende $\bar{M}_v$ an $\bar{M}_w$ heran.

Auf technische Bindemittel-Lösungen bzw. Lacke ist die SMH-Gleichung nicht direkt anwendbar, da die Filmbildnerkonzentrationen hier hoch und die Filmbildner häufig relativ niedermolekular (oligomer), d.h. eigentlich keine makromolekularen Stoffe, sind. Als Beispiel für die Abhängigkeit der Lösungsviskosität von der Filmbildnerkonzentration ist in Abb. 2.8 die Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität eines High Solid-Filmbildnergemisches in verschiedenen Lösemitteln dargestellt. Bis zu einer Konzentration von ca. 0,3 g/ml gilt die *Martin-Gleichung*

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] \cdot \exp(K_M \cdot [\eta] \cdot c)$$

oder logarithmiert

$$\ln\left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}\right) = \ln[\eta] + K_M \cdot [\eta] \cdot c$$

(K_M Martin-Konstante).

In der Auftragung von $\ln(\eta_{\text{sp}}/c)$ gegen c ergibt sich somit eine Gerade.

Substituiert man in der Martin-Gleichung η_{sp} durch $\eta/\eta_0 - 1$, $[\eta]$ durch $k_\eta \cdot \bar{M}_v^a$ und löst nach η auf, so folgt

$$\eta = \eta_0 [k_\eta \cdot \bar{M}_v^a \cdot c \cdot \exp(K_M \cdot k_\eta \cdot \bar{M}_v^a \cdot c) + 1]$$

Eine niedrige Lösungsviskosität für eine gegebene Filmbildner-Konzentration ergibt sich also, wenn die Eigenviskosität η_0 des Lösemittels, die Konstanten k_η , K_M und a sowie das Viskositätsmittel $\bar{M}_v$ niedrig sind.

In Hinblick auf den Einfluss des Lösemittels bzw. Lösemittelgemisches auf die Viskosität zeigt sich experimentell, dass neben der Eigenviskosität die Löslichkeitsparameter von Einfluss sind. Für die polaren und Wasserstoffbrücken bildenden Filmbildner des Beispiels (High Solid-Alkydharz/HMMM) ergibt sich: Je höher δ_p und/oder δ_H des Lösemittels, desto geringer die Lösungsviskosität. Die Erklärung hierfür ist, dass die durch Dipol-Dipol-Anziehung und Wasserstoffbrücken auftretende Bildung von viskositätserhöhenden Molekül ASSOZIATEN (Gerüststrukturen) durch Lösemittel des genannten Typs unterbunden wird.

Ein Filmbildner, welcher eine geringere Lösungsviskosität bzw. einen lösemittelärmeren Lack ergeben soll, muss also – neben

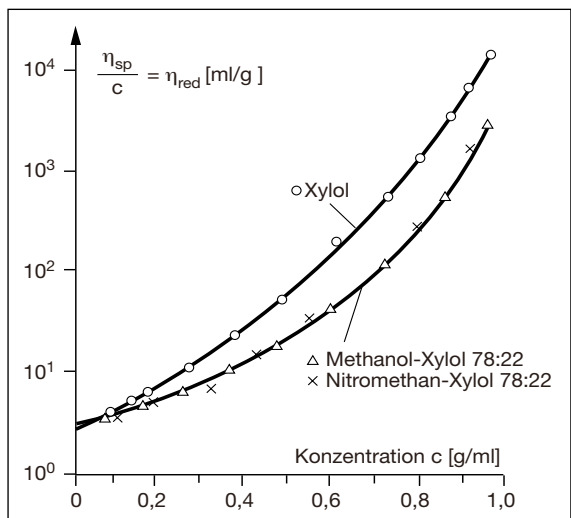


Abb. 2.8: Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität eines Gemisches aus High Solid-Alkydharz und Melaminharz (HMMM) in verschiedenen Lösemitteln

einer möglichst niedrigen molaren Masse – eine enge Molmassenverteilung aufweisen, da das Viskositätsmittel der molaren Masse umso niedriger ausfällt, je enger die Molmassenverteilung ist.

Abb. 2.8 (Seite 39) zeigt, dass der oben beschriebene relativ einfache Zusammenhang (Martin-Gleichung) für höhere Polymer- bzw. Filmbildnerkonzentrationen, wie sie in „realen“ Lacken vorliegen, nicht mehr gilt. (Die Gesamtkurve ist konvex gekrümmt und nicht linear). Die Lösungsviskosität steigt stärker an als durch die Martin-Gleichung beschrieben. Dennoch gelten alle bisher genannten Gesetzmäßigkeiten in ihrer Tendenz auch bei höheren Konzentrationen.

Temperatur-Einfluss

Extrem stark ändert sich die Viskosität einer Polymerlösung mit der Temperatur. Dieser Zusammenhang wird – für die meisten Fälle ausreichend genau – durch die *Arrhenius-Gleichung* des viskosen Fließens beschrieben:

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot \exp(E_{\eta} / RT)$$

mit η_{∞} : Viskosität, welche sich formal für unendlich hohe Temperatur ergibt, E_{η} : molare Aktivierungsenergie des viskosen Fließens, R: allgemeine Gaskonstante und T: absolute Temperatur. Den Kurvenverlauf der Funktion zeigt Abb. 2.9.

Die Temperaturabhängigkeit der Lösungsviskosität ist in der Lacktechnologie vielfach von Bedeutung, z.B. bei Viskositätsmessungen, beim Heißspritzen von Lacken und beim Lackverlauf. Beispiel: Ein Lack mit der Viskosität 500 mPa·s bei 20 °C hat bei 70 °C eine Viskosität von 100 mPa·s und ist damit bei 70 °C mit einer normalen Luftdruck-Spritzpistole verarbeitbar.

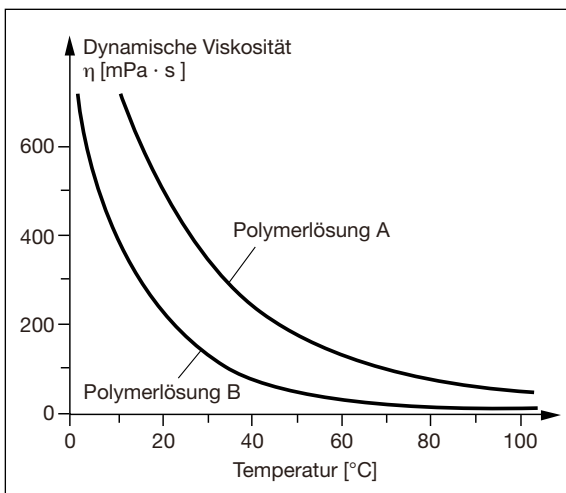


Abb. 2.9: Zusammenhang zwischen Lösungsviskosität und Temperatur

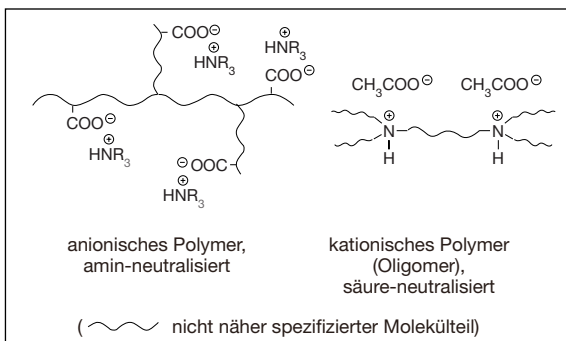


Abb. 2.10: Beispiele für ionisch gelöste Filmbildner

2.1.1.9 Wässrige Systeme

Polymere können in Wasser echt gelöst (molekulardispers) oder in gröberdispersen Zuständen vorliegen. Um in Wasser löslich zu sein, müssen Polymermoleküle ionische Gruppen wie Carboxylat- oder Ammonium-Gruppen besitzen, oder alternativ eine beträchtliche Zahl nichtionischer, hydrophiler Gruppen bzw. Segmente wie Hydroxy-, Carbonyl-, Amino-, Amid-Gruppen und/oder Polyetherketten. Reicht die Hydrophilie der Moleküle nicht aus, um molekulardisperse (echte) Lösungen zu bilden, assoziieren mehrere Moleküle zu größeren, kolloidalen Assoziaten und bilden kolloidale, noch praktisch klare *Sekundärdispersionen*. Bei weiter abfallender Hydrophilie werden die dispersen Teilchen noch größer, und es sind zur Stabilisierung zusätzlich Emulgatoren (Tenside), ggf. unter Mithilfe von *Schutzkolloiden*¹⁾, notwendig. Die nun vorliegenden Sekundärdispersionen

¹⁾ Schutzkolloide sind Molekülkolloide aus in Wasser gelösten makromolekularen Stoffen, welche andere kolloidal dispergierte Teilchen stabilisieren.

sind i.d.R. mehr oder weniger trübe bis opak. Ist die disperse Phase, z. B. ein oligomeres Harz, flüssig, so ist die Dispersion eine Emulsion. Sehr feinteilige, praktisch klare und stabile Emulsionen, die sich schon durch gelindes Verrühren der „selbstemulgierenden“ Ölphase in Wasser bilden, werden *Mikroemulsionen* genannt.

Bei den ionischen Polymeren (Polyelektrolyten) unterscheidet man zwischen *anionischen*, *kationischen* und *zwitterionischen* Typen. Die anionischen Vertreter sind meist Polycarbonsäuren und werden mit Aminen neutralisiert, die kationischen Filmbildner sind in der Regel Polyamine und werden mit einfachen Säuren (Essigsäure u.ä.) versetzt. In Abb. 2.10 sind die chemischen Strukturen dieser ionischen Systeme schematisch dargestellt.

(Primär-)Dispersionen

Von den bisher beschriebenen dispersen Zuständen, welche durch Dispergierung bzw. Auflösung polymerer oder oligomerer Stoffe entstehen, müssen die *Primärdispersionen* (Kunststoffdispersionen) wohl unterschieden werden. Primärdispersionen entstehen grundsätzlich durch das Verfahren der Emulsionspolymerisation und bestehen aus kompakten, in Wasser fein verteilten Polymerisat-Teilchen (Latexteilchen) hoher molarer Masse. Zur Stabilisierung gegen Koagulation (Zusammenballung der Teilchen) enthalten die Kunststoffdispersionen Tenside und evtl. zusätzlich Schutzkolloide.

Wässrig-disperse Zustände

In Abb. 2.11 sind die wässrig-dispersen Zustände von polymeren Stoffen nach der Teilchengröße geordnet zusammengestellt. Die typischen Eigenschaften der technologisch wichtigsten dispersen Systeme sind in Tab. 2.3 aufgelistet.

Beispiele für die in der Tabelle aufgeführten Systeme sind

- saure Lösungsacrylharze niedriger Molmasse für wasserverdünnbare Einbrenn-Industrielacke: nach Neutralisation mit Amin und Einbringen in Wasser echte, klare Lösung
- wasserverdünnbare, selbstemulgierende Alkydharze mit niedrigem

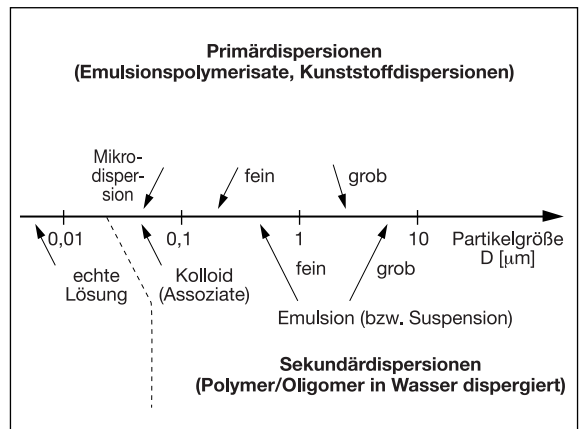


Abb. 2.11: Disperse Zustände von Polymeren in Wasser

Tab. 2.3: Typische Eigenschaften wässrig-disperser Systeme von Polymeren in Wasser

System (disperser Zustand)	Aussehen	molare Masse [g/mol]	Teilchengröße [μm]	Art der Teilchen	Hilfsstoff
echte Lösung	klar	< 20 000	< 0,01	ionisches Molekül	Neutralisationsmittel (Amin/Säure)
kolloidale Sekundärdispersion	fast klar („opaleszierend“)	< 50 000	< 0,1	Knäuel aus zahlreichen Molekülen	wenig(er) Neutralisationsmittel
Sekundärdispersion (bzw. Emulsion)	fast klar bis milchig-opak	< 50 000 (bzw. < 10 000)	> 0,1	Körnchen (bzw. Tröpfchen)	Emulgator (bzw. (zusätzl. evtl. Schutzkolloid)
Primärdispersion (Kunststoffdispersion)	durchscheinend bis milchig-opak	> 100 000	0,03 bis 5	nahezu kugelförmige Polymerisatteilchen	Emulgator, (zusätzl. evtl. Schutzkolloid)

Aminbedarf: praktisch klare Mikroemulsion oder (alternativ betrachtet) kolloidale Sekundärdispersion

- flüssige, wasseremulgierbare Epoxidharze für den schweren Korrosionsschutz: trübe Emulsion
- Styrolacrylat-Dispersion für hochwertige Innenwand-Farben: Primärdispersion (Kunststoffdispersion, Emulsionspolymerisat)

In Tabelle 2.3 nicht erwähnt sind sog. *Cosolventien*, d.h. organische Lösemittel, welche in den Lösungen bzw. Dispersionen zur Stabilisierung des Verteilungszustandes und/oder zur Erzielung bestimmter lacktechnischer Eigenschaften häufig noch enthalten sind.

Viskositätsanomalien

Das Viskositäts- bzw. Fließverhalten der wässrigen Systeme unterscheidet sich z.T. von dem der lösemittelbasierten Lösungen. Hier seien nur zwei Phänomene kurz erläutert.

Als sog. „*Wasserberg*“ bezeichnet man das Durchlaufen eines Maximums der Viskosität einer konzentrierten Polyelektrolyt-Lösung beim Verdünnen mit Wasser (s. Abb. 2.12).

Diese lacktechnologisch unerwünschte Viskositätsanomalie zeigen mehr oder weniger alle stark ionischen, echten Polymerlösungen. Zu den Ursachen des Wasserbergs sei hier nur gesagt, dass beim Viskositätsmaximum aufgeweitete Knäuel und Molekülassoziate existieren. Der Wasserberg kann durch folgende Maßnahmen abgeflacht bzw. ganz beseitigt werden:

- Reduzierung der Anzahl ionischer Gruppen im Molekül; ersatzweise Erhöhung der Hydrophilie, z.B. durch Einbau von Polyethylenoxid-Ketten
- Wechsel von der echten Lösung zur kolloidalen Sekundärdispersion mit geringerem Amingehalt und damit weniger ionischen Gruppen
- Zusatz wassermischbarer Cosolventien (Butylglykol, n-Butanol u. ä.).

Die ersten beide Punkte sind in modernen Lackfilmbildnern, z.B. wasserverdünnbaren Alkydharzen der 3. Generation, bereits realisiert. Der Zusatz von Cosolventien ist als eine reine „Notlösung“ anzusehen, da man doch den Gehalt an organischen Lösemitteln aus ökologischen und arbeitshygienischen Gründen so niedrig wie möglich halten will.

Bei schuttkolloid- bzw. verdickerfreien Kunststoffdispersionen besteht oft ein Viskositätsverhalten gemäß Abb. 2.13. Die Viskosität ist bis zu mittleren Konzentrationen recht niedrig und nahezu kon-

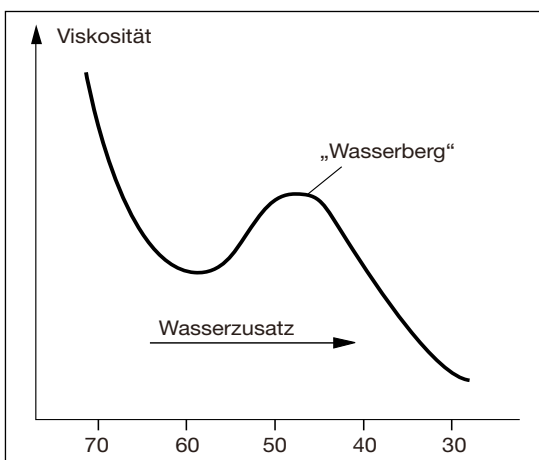


Abb. 2.12: Viskositätsanstieg („Wasserberg“) beim Verdünnen eines ionischen Polymers mit Wasser

stant, steigt dann aber ab einem bestimmten, höheren Festkörpergehalt plötzlich steil an, weil sich die Teilchen wegen der zu gering werdenden Abstände gegenseitig beim Fließen behindern. Da sich die Makromoleküle von Kunststoffdispersionen innerhalb der kompakten Latexteilchen und nicht frei in der Wasserphase befinden, kann ihre molare Masse keinen Einfluss auf die Viskosität haben. Diese Tatsache ist lacktechnologisch von großem Wert, denn sie ermöglicht die Formulierung von Farben und Lacken mit hochmolekularen Filmbildnern, welche in echt gelöster Form zu unzulässig hohen Viskositäten führen würden (s. Abb. 2.13).

2.1.1.10 Mechanisches Verhalten von Polymeren – Viskoelastizität

Einleitend seien folgende sehr einfache, aber lehrreiche Experimente beschrieben:

Man nehme ein „Gummibärchen“, ziehe dieses lang, ohne es einzureißen, und lasse es danach los. Die Beobachtung wird sein, dass das Bärchen wieder zusammenschrumpft – erst schnell, dann immer langsamer, bis es die anfängliche Länge wieder erreicht hat. Wiederholt man diesen Versuch mit einem Stück Isolierband aus Weich-PVC, so wird man prinzipiell ähnliches beobachten, aber der Schrumpfungsvorgang erfolgt langsamer und die Anfangslänge wird nicht ganz wieder erreicht. Als nächstes führe man den Versuch mit einem Gummiband durch. Das Ergebnis ist bekannt: Das Gummiband zieht sich in sehr kurzer Zeit auf seine Anfangslänge zusammen. Schließlich könnte man einen Strang eines Sanitär-Installationskittes (z.B. „Plastic-Fermit“) dehnen und würde beobachten, dass sich dieser kaum zusammenzieht, sondern seine Länge nahezu beibehält.

Makroskopische Modellvorstellungen

Um dieses sehr unterschiedliche Verhalten von Polymeren, zu denen die Lackfilmbildner ja auch gehören, anschaulich beschreiben, systematisieren und näherungsweise berechnen zu können, bedient man sich – als Modellen – Kombinationen aus Schraubenfedern und Öldämpfern (ölgefüllten Zylindern, aus welchen das Öl bei Krafteinwirkung auf den Kolben herausgedrückt wird), welche das jeweils vorliegende Polymerverhalten möglichst genau wiedergeben. Da es sich hier um ein Zusammenspiel von viskosen (Öl) und elastischen Elementen (Federn) handelt, nennt man das daraus resultierende mechanische Gesamtverhalten „viskoelastisch“.

In Abb. 2.14 ist das *Burgers-Modell* des viskoelastischen Verhaltens dargestellt.

Dividiert man die am Werkstoff-Prüfling (Stab, Lackfilm-Streifen u. ä.) bzw. Modell in Längsrichtung anliegende Kraft F durch den Querschnitt A des Prüflings, so erhält man die Zugspannung σ :

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

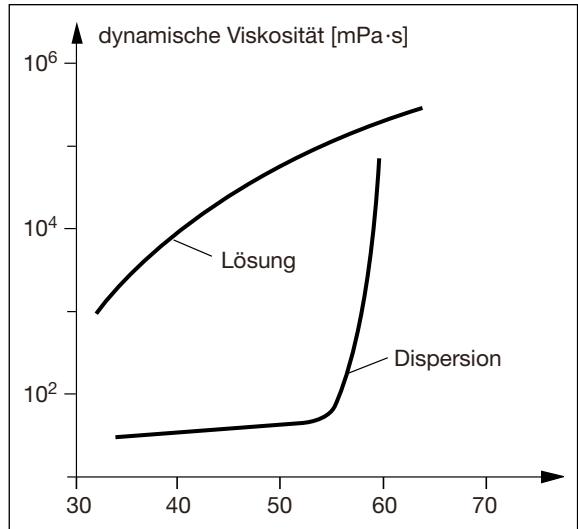


Abb. 2.13: Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität einer Kunststoffdispersion und einer Polymerlösung im Vergleich

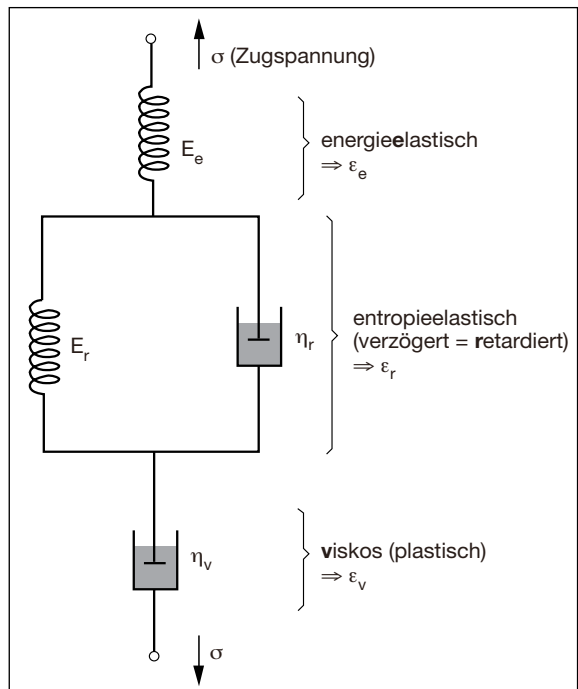


Abb. 2.14: Burgers-Modell des viskoelastischen Verhaltens (Erläuterungen siehe Text)

Die (relative) Dehnung ε ist definiert als Längenvergrößerung Δl dividiert durch Ausgangslänge l_0 :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Die Federn sind die Repräsentanten elastischer Anteile im Polymer. Es gilt (bei nicht zu großen Dehnungen) das *Hookesche* Gesetz:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Der Proportionalitätsfaktor E heißt Elastizitätsmodul; er ist umso größer, je steifer die jeweilige Feder ist. Die Zylinder stehen für das plastische bzw. viskose Verhalten des Werkstoffes. η ist hier die sog. Dehnaviskosität des Polymers:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}} \quad \text{mit} \quad \dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$$

In Abb. 2.15 ist qualitativ dargestellt, wie sich die Dehnung der einzelnen Glieder des Modells und damit der gesamten Anordnung zeitlich verhält, erstens beim Anlegen einer konstanten Zugspannung und zweitens nach spontaner Wegnahme der Zugspannung.

Das Verhalten der verschiedenen Polymermaterialien bei den oben beschriebenen Dehnversuchen lässt sich nun problemlos mit dem Burgers-Modell bzw. Teilmodellen folgendermaßen erklären:

Beim „Gummibärchen“ fehlt der Zylinder η_v ; Die Feder E_e ist sehr steif und dehnt sich kaum; man kann sie daher ebenfalls weglassen. Es verbleibt die gebremste (Entropie-)Elastizität. Das PVC-Band verhält sich ähnlich wie das Gummibärchen, jedoch ist der Zylinder η_v , welcher für die bleibende Dehnung verantwortlich ist, hier vorhanden; der bremsende Zylinder η_r enthält ein dickeres Öl. Das Verhalten des Gummibandes wird erhalten, wenn man den Zylinder η_v beseitigt und das Öl im Zylinder η_r extrem dünnflüssig macht, wodurch die entropieelastische Dehnung sehr schnell zurückgeht. Der Kitt verhält sich im Wesentlichen wie der mit mäßig viskosem Öl gefüllte Zylinder η_v ; die beiden Federn sind so steif, dass sie kaum zur Dehnung beitragen.

Molekulare Vorgänge

Doch wie lässt sich das Polymerverhalten auf molekularer Ebene deuten? Zur Klärung dieser Frage betrachten wir die Abschnitte des Burgers-Modells getrennt.

Entropieelastischer Abschnitt

Man stelle sich ein Wirrwarr einander durchdrungener Knäuel linearer Polymermoleküle vor, welche hier und dort über zwischenmolekulare Anziehungskräfte, Verschlaufungen oder ggf. chemische Bindungen zusammenhängen. Zwischen den Kontaktpunkten schwingen aufgrund der thermischen Anregung – je nach Molekülstruktur und Temperatur – unterschiedlich lange Molekülsegmente (*Mikro-Brownsche Bewegung*).

Legt man nun eine mäßige Zugspannung an dieses System, so werden die Segmentschwingungen behindert und es kommt durch partielle Parallelausrichtung der Moleküle zu einer Dehnung der Masse. In diesem gedehnten Zustand ist die molekulare Ordnung etwas höher als vorher, was einer erniedrigten Entropie¹⁾ des Systems entspricht. Nach

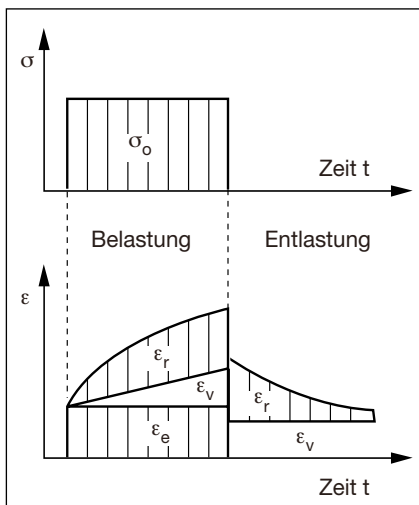


Abb. 2.15: Zeitabhängigkeit der Dehnung (ε) des Burgers-Modells (Symbole s. Abb. 2.14)

¹⁾ Die thermodynamische Größe (genauer: Zustandsfunktion) Entropie S ist ein Maß für die Unordnung eines Systems; je unregelmäßiger die innere Struktur und/oder je höher die Temperatur einer Substanz ist, desto größer ist S .

Wegnahme des durch die äußere Spannung verursachten Zwanges geht das Polymer – unter Verkürzung mehr oder weniger schnell – wieder in seinen entropiereicheren Ausgangszustand zurück.

Ein schwach vernetzter Kautschuk (Weichgummi) zeigt dieses entropieelastische Verhalten in sehr ausgeprägter Form: Die schwingenden Segmente reichen von einer Vernetzungsstelle bis zur nächsten und die Schwingungen sind sehr stark. Das Abgleiten ganzer Ketten, was zum Fließen und damit zu bleibenden Dehnung führen würde, wird durch die durchgehende Vernetzung der Masse verhindert. In Abb. 2.16 ist das entropieelastische Verhalten eines Elastomers anschaulich dargestellt, Vertiefung siehe unterer Kasten.

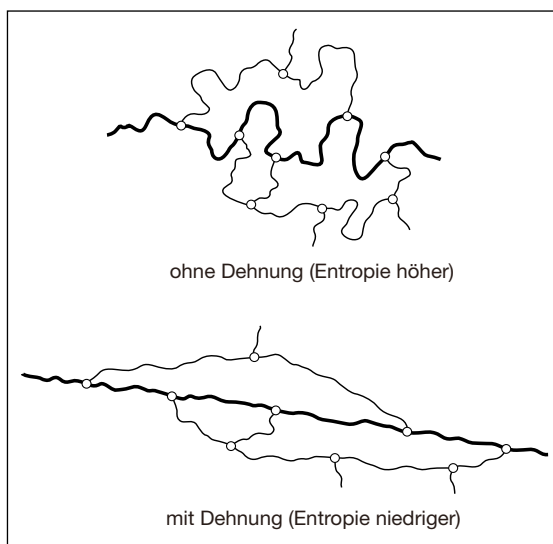


Abb. 2.16: Molekulare Ursache des entropieelastischen Verhaltens eines Elastomers

Rein viskoser (plastischer) Abschnitt

Das plastische Verhalten in Form des Fließens („Kriechens“, → 2.1.1.11) kommt dadurch zustande, dass beim Anlegen einer Spannung an der Polymermasse ganze Moleküle aneinander abgleiten (*Makro-Brownsche Bewegung*). Dieses Abgleiten erfolgt umso leichter, je höher die Temperatur ist (daher der Begriff „Thermoplast“) und je schwächer die intermolekularen Bindungskräfte sind. Je höher die molare Masse, desto schwerer tritt das Fließen ein und desto zugfester und auch sonst mechanisch widerstandsfähiger ist das Polymer. Vernetzte Polymere (Duroplaste, Elastomere) können nicht fließen und damit nicht plastisch verformt werden.

Energieelastischer Abschnitt

Dieser Dehnungsbeitrag wird durch die Änderung von chemischen Bindungslängen und -winkeln erhalten; er tritt bei allen Stoffen auf und ist auf kleine Dehnungen beschränkt. Während harte Feststoffe, wie Stahl oder Keramik (bei nicht zu hohen Zugspannungen), praktisch nur Energieelastizität („Hartelastizität“) aufweisen, geht die energieelastische Dehnung bei weichen Stoffen in der wesentlich größeren entropieelastischen bzw. viskosen Dehnung quasi unter. Der Begriff „energieelastisch“ rührt daher, dass die zum Dehnen aufzubringende Arbeit als innere Energie im Körper gespeichert und bei Verringerung der Spannung wieder abgegeben wird. Charakteristisch für die energieelastische Dehnung ist auch, dass sie nach Wegnahme der Spannung in extrem kurzer Zeit ($<10^{-6}$ s) verschwindet.

Thermodynamisch lässt sich die Entropieelastizität folgendermaßen verstehen:

Aus der Definition der Enthalpie $H = U + p \cdot V$ folgt als totales Differential

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

und bei konstantem Druck

$$(dH)_p = (dU)_p + p \cdot dV.$$

Mit dem 1. Hauptsatz $dU = dQ + dW$ erhält man

$$(dH)_p = (dQ)_p + (dW)_p + p \cdot dV.$$