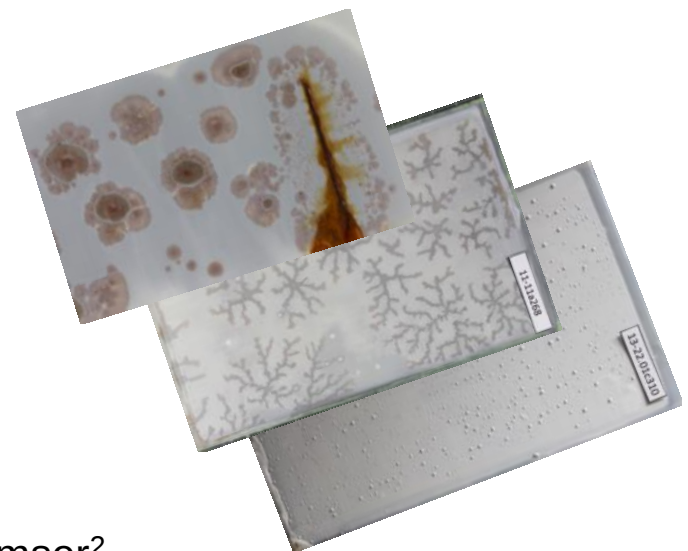


Korrosionsschutz und Struktur von Polymerblends aus wasserbasierten Polymerdispersionen



80. Jahrestagung der Fachgruppe Lackchemie

14. - 16. September 2016 in Paderborn



Cornelia Englert¹, Dr. Ulrich Christ¹, Prof. Dr. W. Bremser²

¹Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA

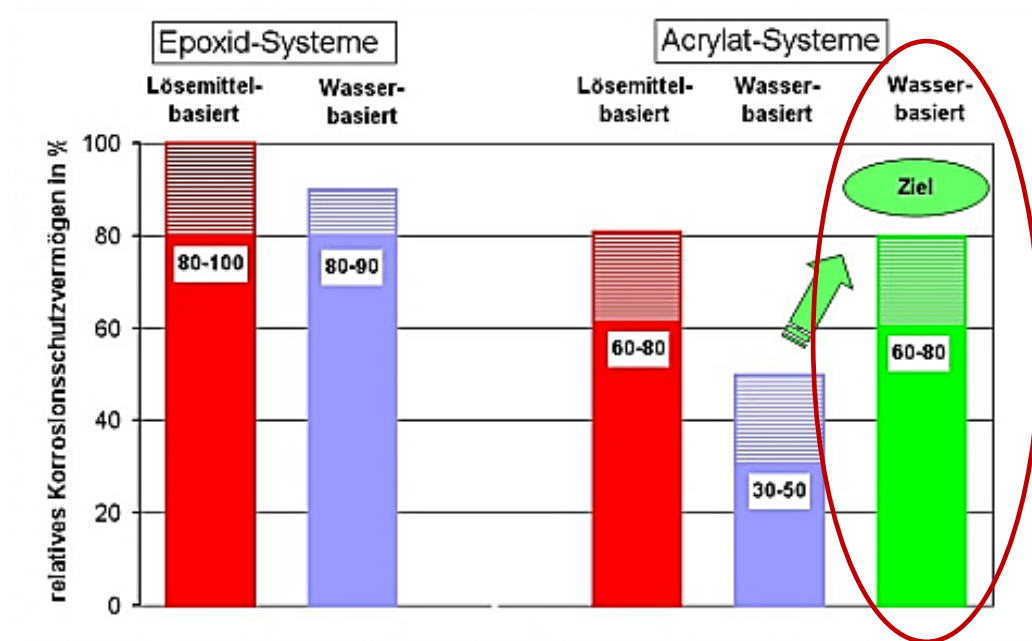
²Institut für Technische Chemie, Universität Paderborn

Gliederung

- Motivation
- Lösungsansatz
- Experimentelles
- Ergebnisse
 - Korrosionsschutzmonitoring
 - Phasenstruktur der Beschichtungen
 - Absorption- und Desorption von Wasser
- Zusammenfassung
- Danksagung

Motivation

- Erhöhung des Korrosionsschutzvermögens von wasserbasierten Acrylat-Polymerdispersionen auf das Niveau der lösemittelbasierten Systeme

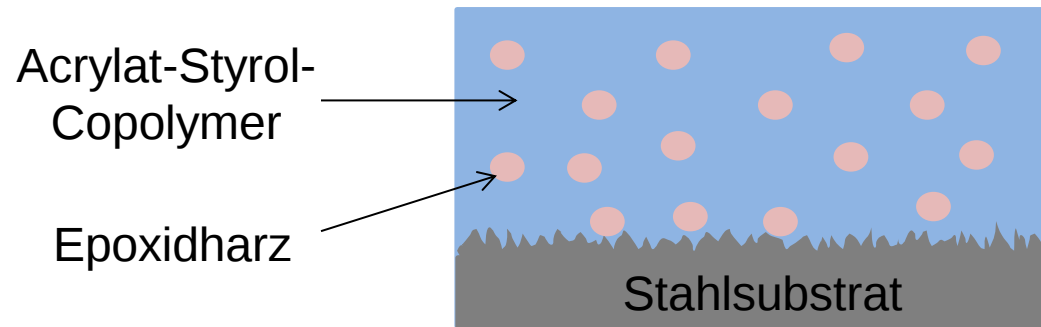


Gliederung

- Motivation
- Lösungsansatz
- Experimentelles
- Ergebnisse
 - Korrosionsschutzmonitoring
 - Phasenstruktur der Beschichtungen
 - Absorption- und Desorption von Wasser
- Zusammenfassung
- Danksagung

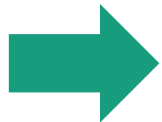
Lösungsansatz

- Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften der Polymerdispersion auf Basis Acrylat-Styrol durch:
 - Kombination mit Epoxidharz



Lösungsansatz

- Prescreening des Korrosionsschutzes von
 - 16 verschiedenen kommerziellen Acrylat-Styrol-Copolymer Dispersionen (im Rahmen des AiF-Projektes: 17329N “Polymerdispersionen”)
 - 7 verschiedenen kommerziellen wasserbasierten Epoxidharzen
- im Salzprühtest und Kondenswassertest von 72- 720 h



Auswahl **eines Acrylat-Styrol Copolymers** und **drei unterschiedlicher Epoxidharze** mit den „besseren“ Korrosionsschutzeigenschaften

Gliederung

- Motivation
- Lösungsansatz
- Experimentelles
- Ergebnisse
 - Korrosionsschutzmonitoring
 - Phasenstruktur der Beschichtungen
 - Absorption- und Desorption von Wasser
- Zusammenfassung
- Danksagung

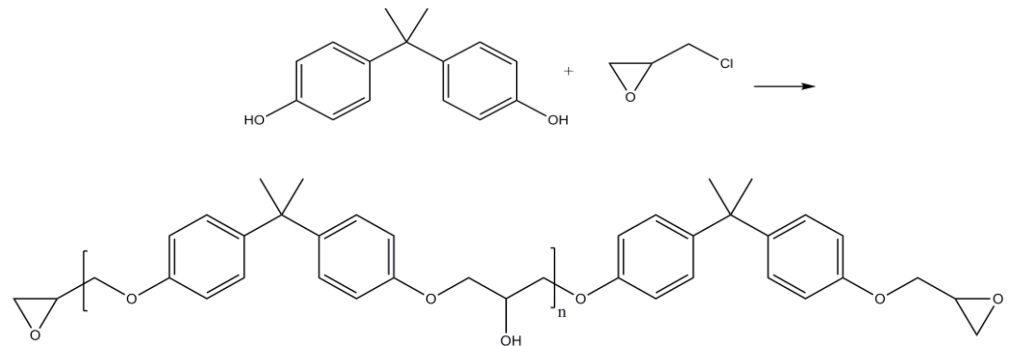
Experimentelles

■ Verwendete Rohstoffe:

- wasserbasierte Acrylat-Styrol-Copolymer Dispersion
- wasserbasierte Epoxidharze (Basis: Bisphenol-A)
 - Epoxid-Festharz (Dispersion, $n = 3,5$)
 - Wasserverdünnbares, selbstemulgierendes Epoxidharz (Emulsion, $n = 2$)
 - Epoxid-Flüssigharz ($n = 1,5$)

■ Härter

- Polyaminaddukt



Experimentelles

■ Herstellung der Polymerblends

Mischungsverhältnis		Gewichtsanteil in % Epoxid-Gehalt
Acrylat-Styrol- Copolymer	Epoxid- harz	
		0
2	1	33
1	1	50
1	2	66
		100

■ Herstellung von Beschichtungsstoffen

- Klarlacke
- Pigmentierte Beschichtungsstoffe

Pigment: Zink Calcium Strontium Aluminium
Orthophosphat Silikat-Hydrat

Rezeptur	Vol.-%
Bindemittel	65
Calcit	19
Mikrotalkum	6
Zinkphosphat	10
Summe	100

■ Verwendung von Härter

- Bei den Polymerblends mit Epoxid-Flüssigharz in den Klarlacken
- Im System mit wasserverd. Epoxidharz

Experimentelles

■ Substrat

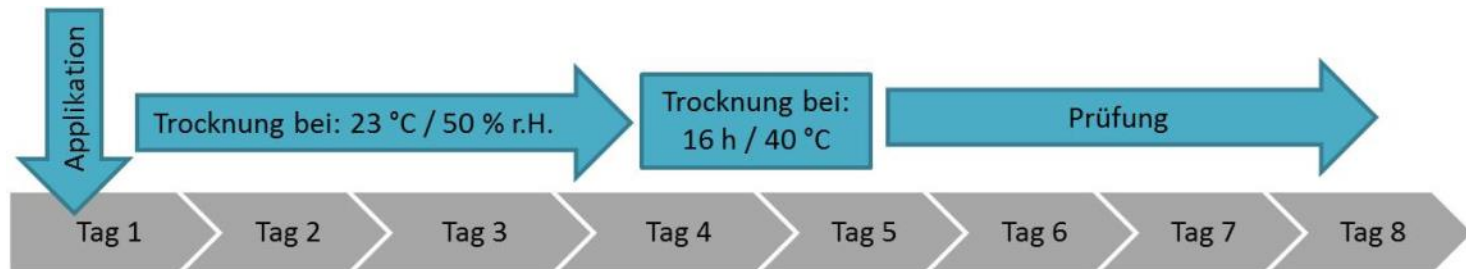
- Substrat: Stahlbleche S 235 JR, Sa 2 ½ , mittel/fein (G)

■ Applikation

- Spiralraket (200 µm für PVK 35, 100 µm für PVK 0)
- Soll-Trockenschichtdicke: 80 ± 20 µm (PVK 35) / 35 ± 15 µm (PVK 0)

■ Trocknung / Härtung

- Verkürzte Trocknung: 3 Tage NK, 16 h 40 °C



Gliederung

- Motivation
- Lösungsansatz
- Experimentelles
- Ergebnisse
 - Korrosionsschutzmonitoring
 - Phasenstruktur der Beschichtungen
 - Absorption- und Desorption von Wasser
- Zusammenfassung
- Danksagung

Korrosionsschutzmonitoring

■ Salzsprühtest (DIN EN ISO 9227)

- Zeitintervall: 72 h, 144 h, 240 h, 360 h, 480 h, 600 h, 720 h
- Allg. Bewertung der Veränderungen nach DIN EN ISO 4628-1 (Rost- und Blasengrad)

Tabelle 3 — Kennwerte zum Bewerten der Intensität von Veränderungen

Kennwert	Intensität der Veränderung
0	nicht verändert, d. h. keine wahrnehmbare Veränderung
1	sehr gering, d. h. gerade wahrnehmbare Veränderung
2	gering, d. h. deutlich wahrnehmbare Veränderung
3	mittel, d. h. sehr deutlich wahrnehmbare Veränderung
4	stark, d. h. ausgeprägte Veränderung
5	sehr starke Veränderung

■ Kondenswassertest (DIN EN ISO 6270-1)

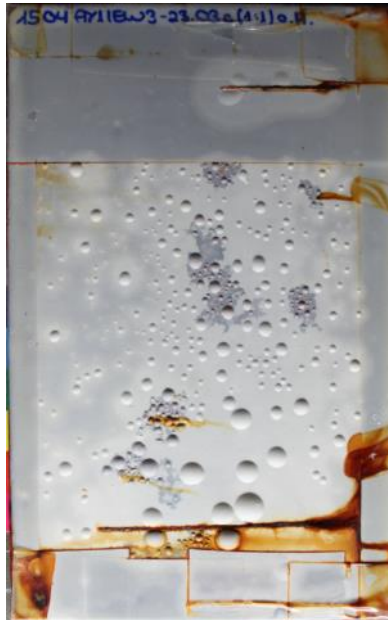
- Zeitintervall: 72 h, 144 h, 240 h, 360 h, 480 h, 600 h, 720 h
- Bewertung des Weißanlaufens, Blasen- und Rostbildung



Korrosionsschutzmonitoring



Bewertung mit
Kennwert 1



Bewertung mit
Kennwert 3



Bewertung mit
Kennwert 5

Korrosionsschutzmonitoring

- SST: Klarlack mit wasserverd. Epoxidharz, 50 % EP-Anteil, ohne Härter (SD: 79 μm)

72 h:

144 h:

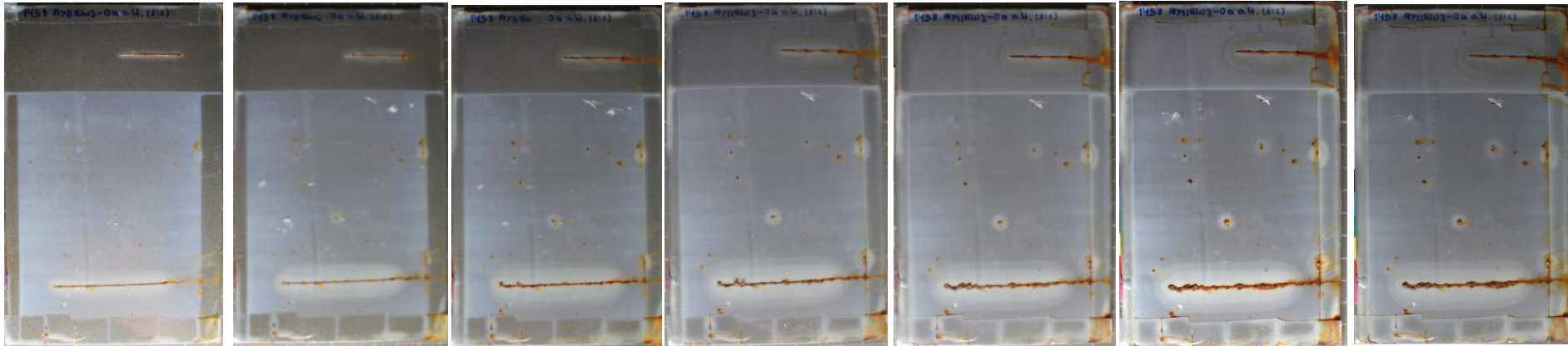
240 h:

360 h:

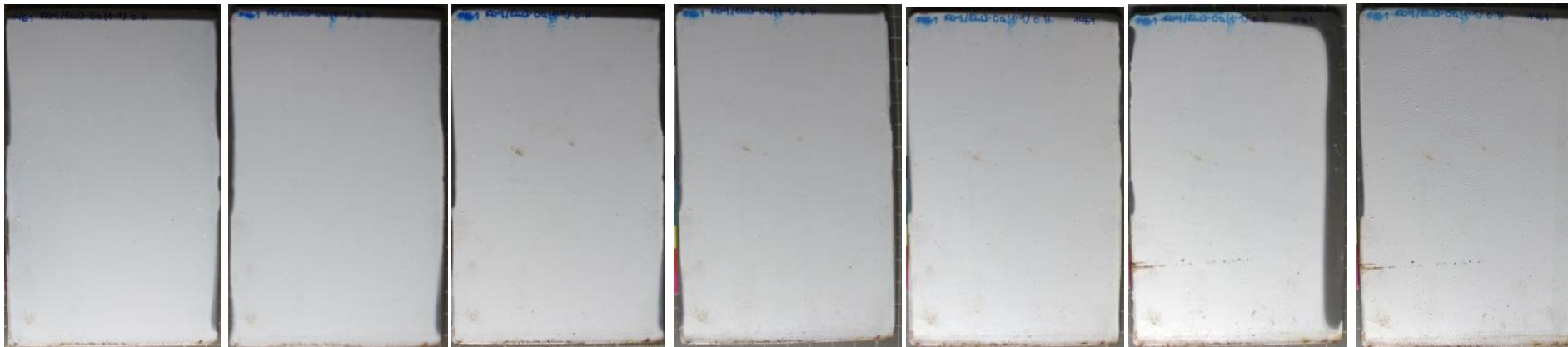
480 h:

600 h:

720 h:



- KW: Klarlack mit wasserverd. Epoxidharz, 50 % EP-Anteil, ohne Härter (SD: 86 μm)

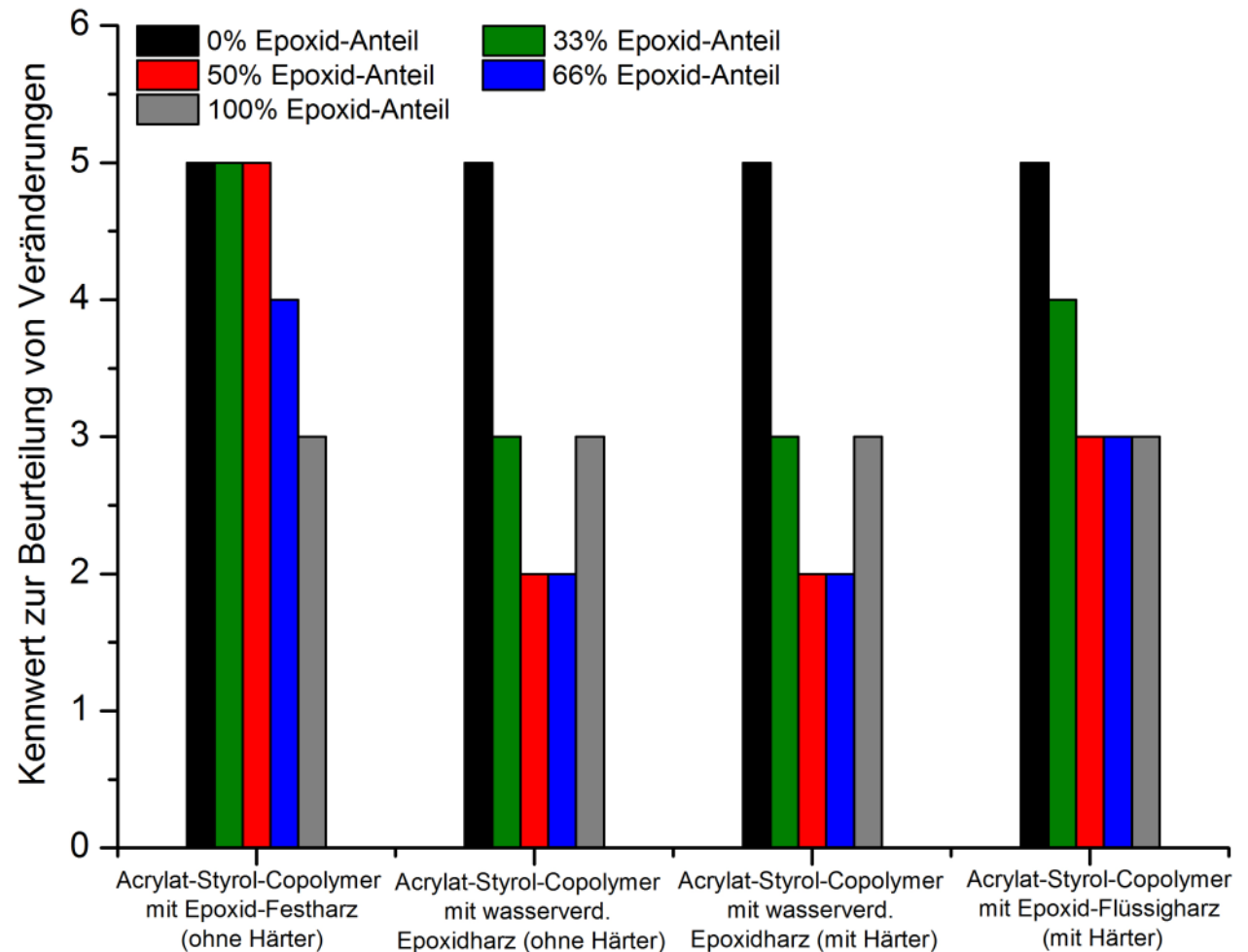


Korrosionsschutzmonitoring

■ Salzsprühtest

■ Klarlacke

■ 720 h

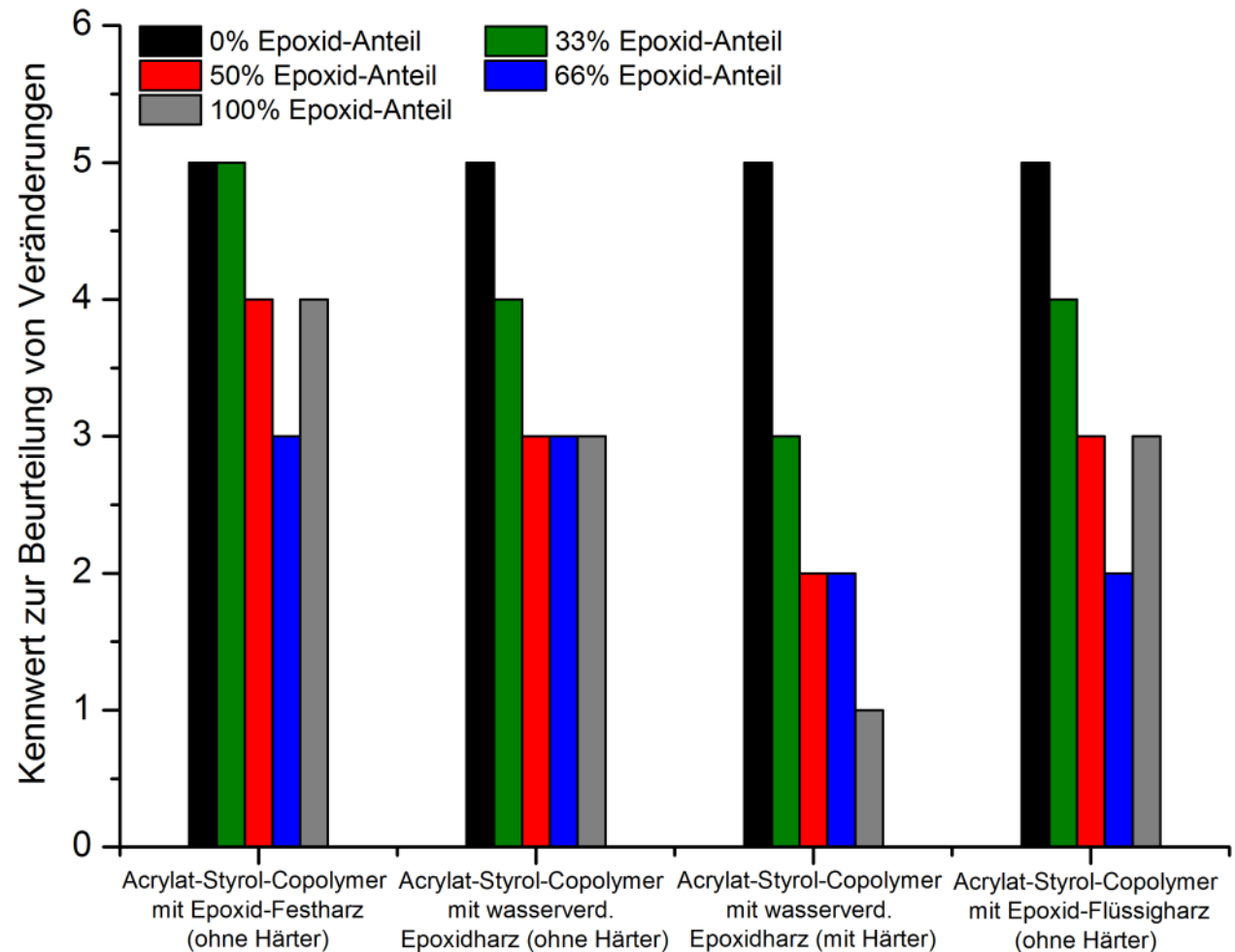


Korrosionsschutzmonitoring

■ Salzsprühtest

■ pigmentiert

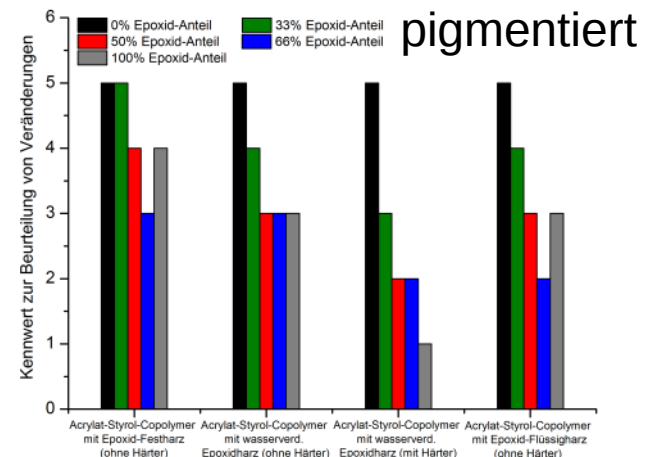
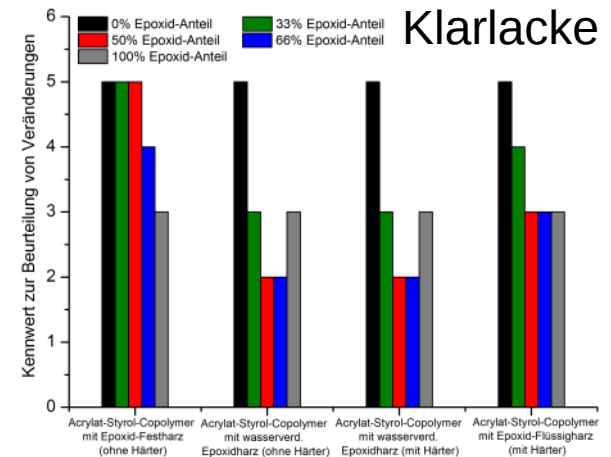
■ 720 h



Korrosionsschutzwirkung

■ Salzsprühtest – Fazit:

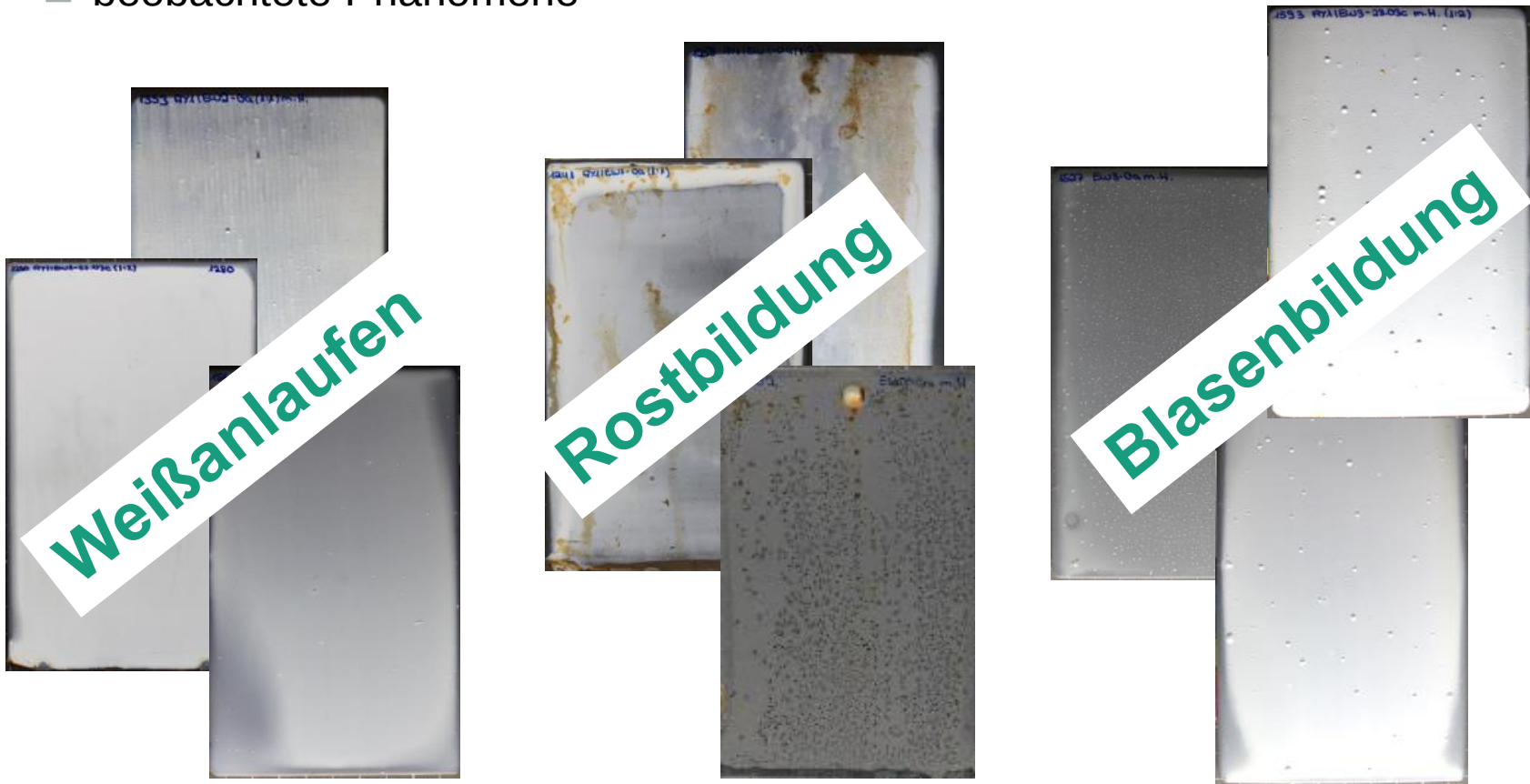
- Einbringen von Epoxidharz in eine Acrylat-Styrol-Copolymer Dispersion verbessert deren Korrosionsschutzwirkung
- Beschichtungen aus Polymerblends zeigen z.T. eine bessere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu 100 % Epoxid-Anteil
- Mit Verwendung des Pigments wurde eine weitere Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung erzielt



Korrosionsschutzmonitoring

■ Kondenswassertest

■ beobachtete Phänomene



Korrosionsschutzmonitoring

■ Kondenswassertest – Fazit:

■ Klarlacke:

- **Weißanlaufen:** alle drei Systeme, mit Epoxid-Flüssigharz und wasserverd. Epoxidharz am wenigsten
- **Rostbildung:** bei Epoxid-Festharz und Epoxid- Flüssigharz, keine mit wasserverd. Epoxidharz
- **Blasenbildung:** alle drei Systeme, im System mit wasserverd. Epoxidharz am geringsten

■ Pigmentierte Beschichtungen:

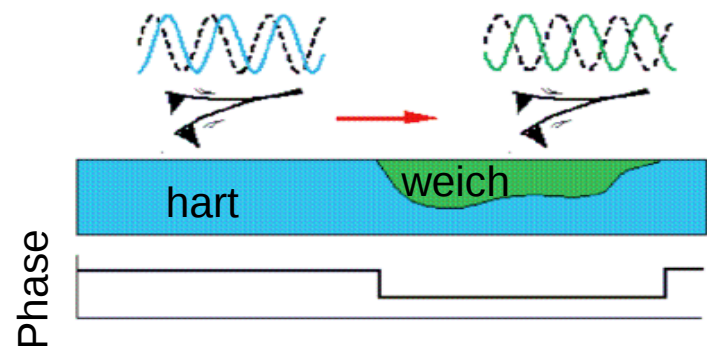
- **Weißanlaufen:** stärkeres Weißanlaufen in allen System mit Pigmentierung
- **Rostbildung:** mit Pigmentierung ist keine Rostbildung beobachtbar
- **Blasenbildung:** kommt in allen drei Systemen vor, außer bei den Beschichtungen mit wasserverd. Epoxidharz ohne Härter

Gliederung

- Motivation
- Lösungsansatz
- Experimentelles
- Ergebnisse
 - Korrosionsschutzmonitoring
 - Phasenstruktur der Beschichtungen
 - Absorption- und Desorption von Wasser
- Zusammenfassung
- Danksagung

Phasenstruktur der Beschichtungen

- Aufnahmen der Phasenstruktur mit der Rasterkraftmikroskopie im non-contact mode
 - Cantilever wird mit Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt
 - „schwingendes“ Abtasten der Probenoberfläche
 - Auslenkung aufgrund von Wechselwirkung mit der Probenoberfläche
 - Phasenkontrast = Phasenverschiebung zwischen Cantilever und äußerer Anregung
 - Probenpräparation mit Kryo-Schnitt
 - Aufnahmen von Querschnitten aus Beschichtungsfilmen

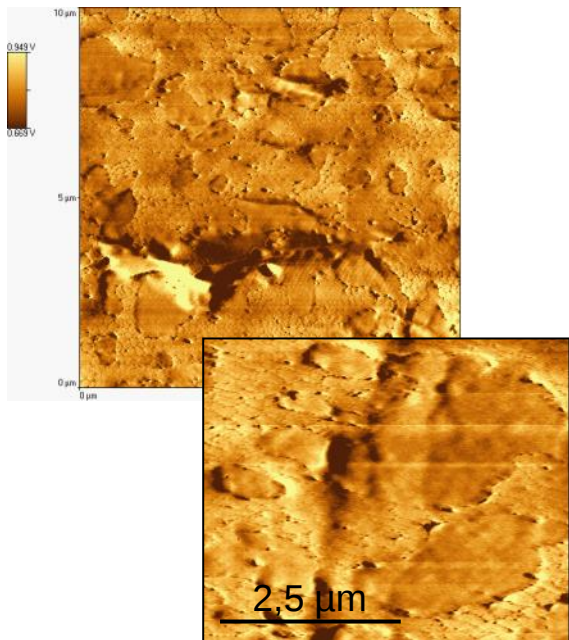


Phasenstruktur der Beschichtungen

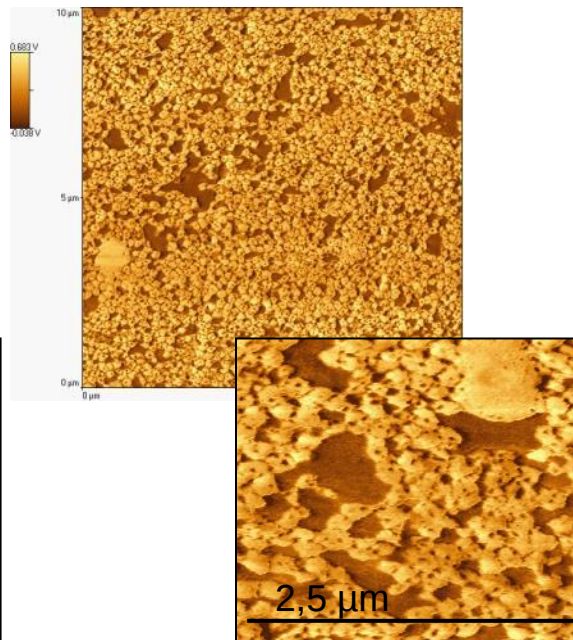
■ Polymerblends der Klarlacke im Vergleich

- Helle Bereiche: Acrylat
- Dunkle Bereiche: Epoxidharz

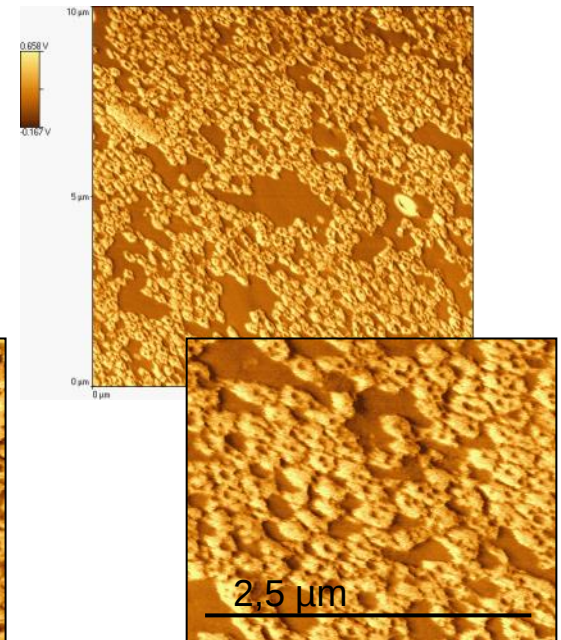
50%
Epoxid-Festharz



50%
Epoxid-Flüssigharz

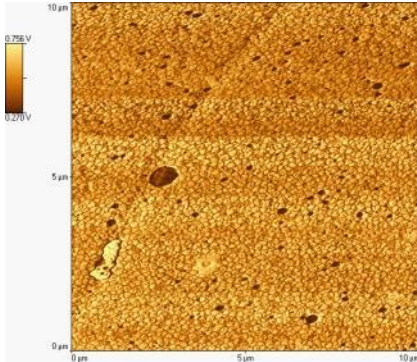


50%
wasserver. Epoxidharz

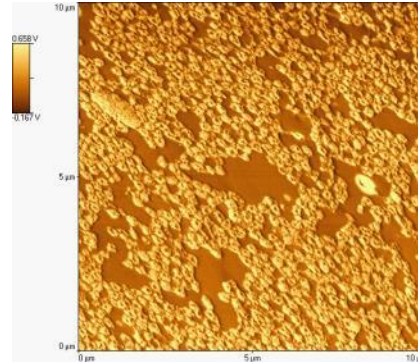


Phasenstruktur der Beschichtungen

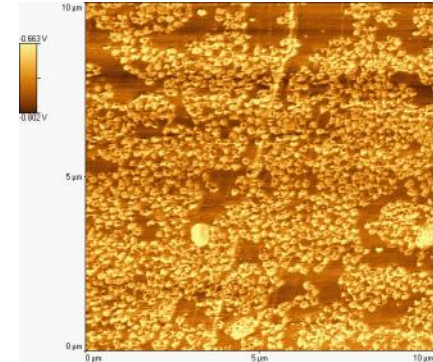
- Polymerblends im System mit wasserverver. Epoxidharz (Klarlack, mit Härter)



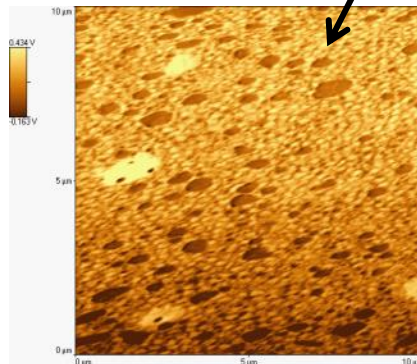
33% Epoxid-Anteil



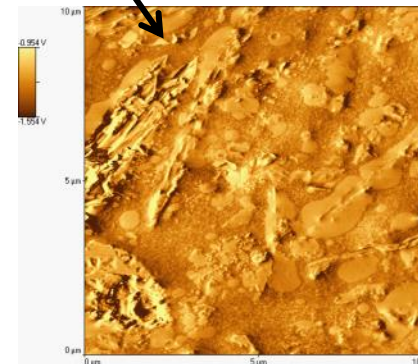
50% Epoxid-Anteil



66% Epoxid-Anteil



ohne Härter



pigmentiert, ohne Härter

Phasenstruktur der Beschichtungen

- Im System mit Epoxid-Festharz ist eine homogenere Struktur zu sehen.
- Im den Systemen mit Epoxid-Flüssigharz und wasserverd. Epoxidharz ist eine deutliche Phasentrennung des Acrylat-Styrols und des Epoxidharzes zu sehen.
- Mit zunehmendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung verändert sich entsprechend den Anteilen die Phasenstruktur.
- Keine eindeutige Tendenz zu sehen, in welcher Phase das Pigment ist.

Gliederung

- Motivation
- Lösungsansatz
- Experimentelles
- Ergebnisse
 - Korrosionsschutzmonitoring
 - Phasenstruktur der Beschichtungen
 - Absorption- und Desorption von Wasser
- Zusammenfassung
- Danksagung

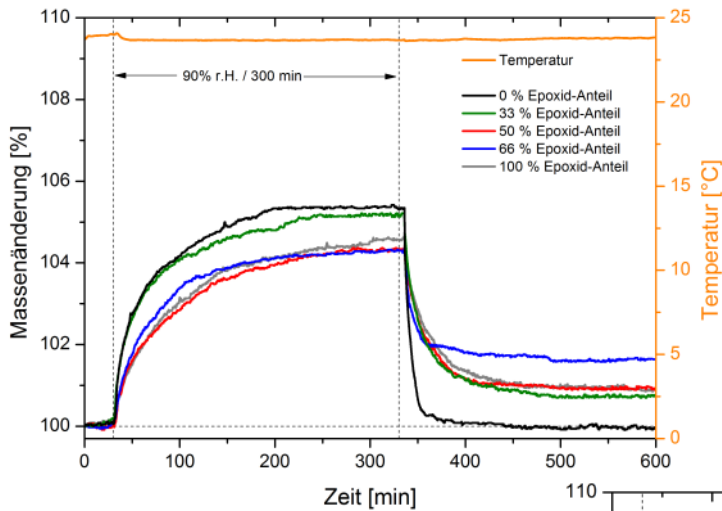
Absorption und Desorption von Wasser

- Thermogravimetrische Bestimmung der Wasseraufnahme und –abgabe
 - Messprogramm: isotherm bei 23 °C;
Wasserabsorption: 5 h, 90 % r.H.;
Wasserdesorption: 5 h, 0 % r.H.
 - Filmgröße: 10 mm
 - Gerät: Netzsch STA 449 F3 Jupiter mit modularem Feuchtegenerator MHG-32 von ProUmid

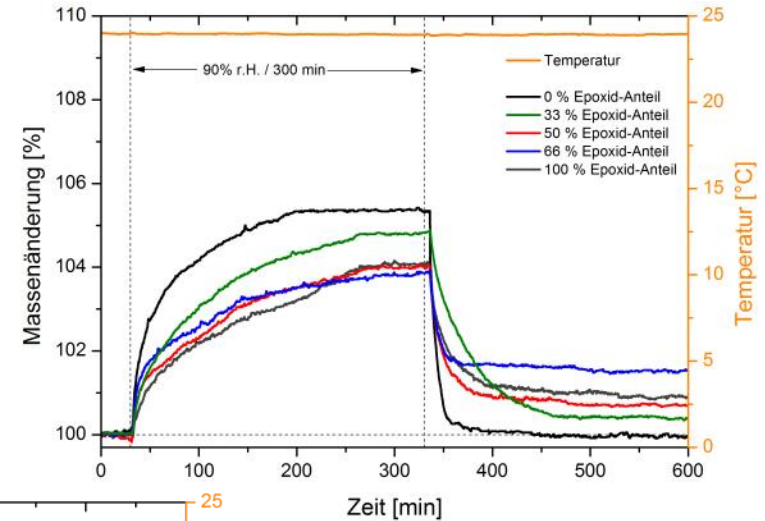


Absorption und Desorption von Wasser

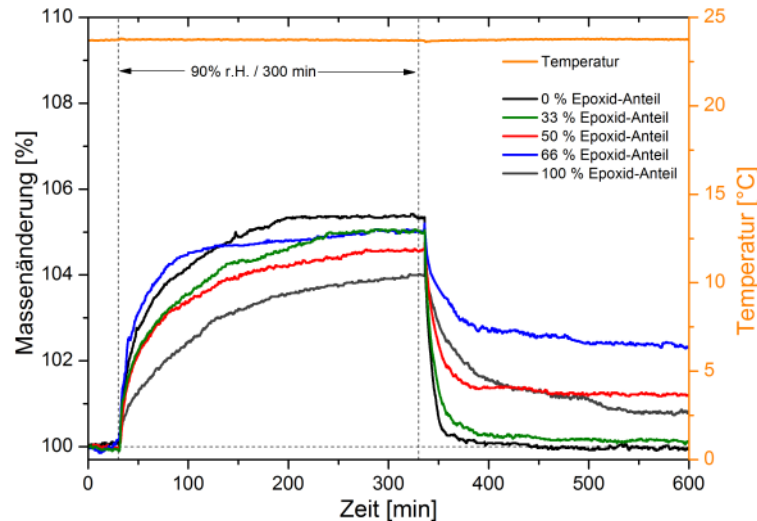
Klarlacke im System: Epoxid-Festharz



Klarlacke im System: Epoxid-Flüssigharz

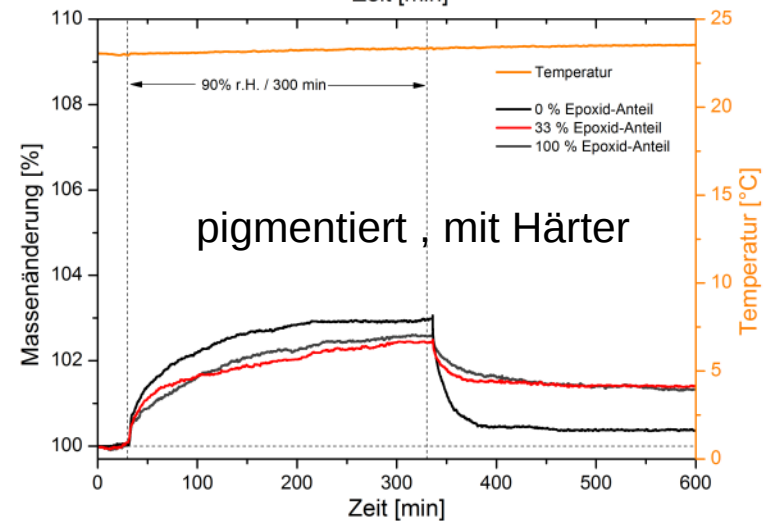
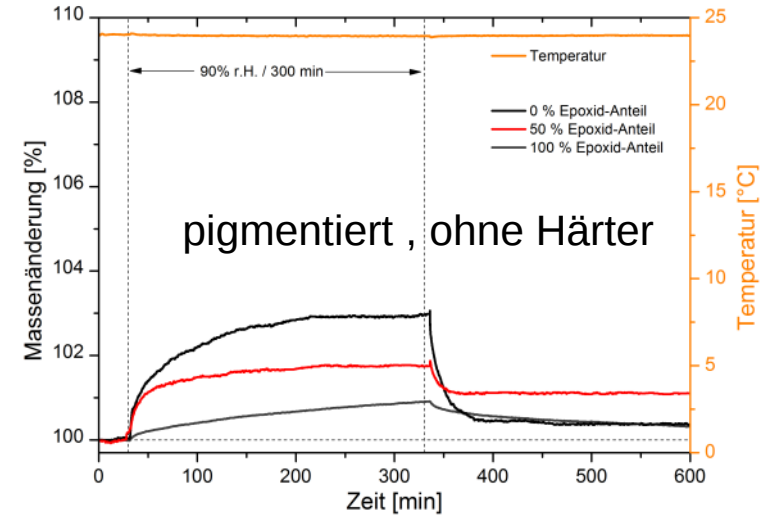
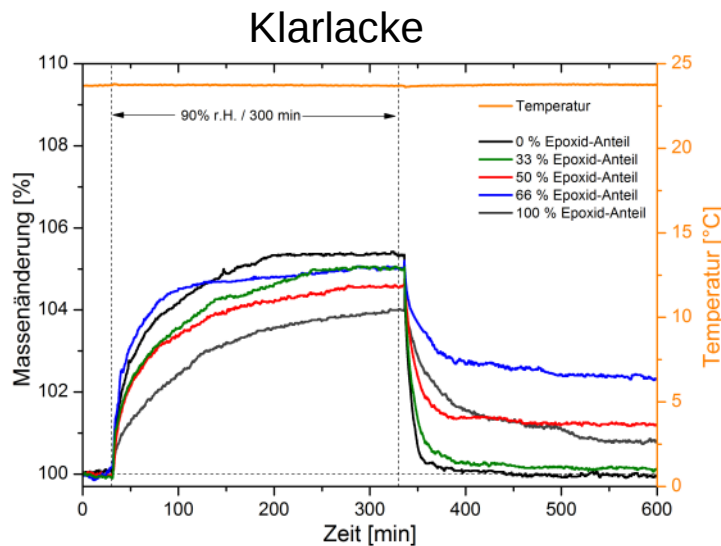


Klarlacke im System:
wasserverd. Epoxidharz



Absorption und Desorption von Wasser

■ Polymerblends im System mit wasserverd. Epoxidharz



Absorption und Desorption von Wasser

- Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung besitzen die höchste Wasserabsorption und geben das Wasser auch schnell wieder ab.
- Klarlacke mit 0 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung erreichen nach 5 h bei 0 % Feuchte das Ausgangsplateau.
- Von 33 – 100 % Epoxid-Anteil geben die Klarlacke weniger schnell Wasser ab. Es bleibt, wie bei den pigmentierten Beschichtungen ein Plateau vorhanden.
- Pigmentierte Beschichtungen nehmen weniger Wasser auf im Vergleich zu den Klarlacken.

Gliederung

- Motivation
- Lösungsansatz
- Experimentelles
- Ergebnisse
 - Korrosionsschutzmonitoring
 - Phasenstruktur der Beschichtungen
 - Absorption- und Desorption von Wasser
- Zusammenfassung
- Danksagung

Zusammenfassung

■ Korrosionsschutzwirkung

- Polymerblends zeigen bessere Korrosionsschutzwirkung, z.T. besser als ihre „reinen“ Beschichtungen
- Ranking: wasserverd. Epoxidharz $\geq$ Epoxid-Flüssigharz $\geq$ Epoxid-Festharz
- Pigmentierung verbessert Korrosionsschutzwirkung

■ Phasenstruktur

- Epoxid-Festharz besitzt eine homogenere Struktur
- Epoxid-Flüssigharz und wasserverd. Epoxid-Harz besitzen klar getrennte Phasen

■ Absorption- und Desorption von Wasser

- Epoxid hat deutlich geringere Wasseraufnahme als die Acrylat-Styrol Dispersion
- Epoxidharze besitzen mehr Restwasser im Vergleich zur Acrylat-Styrol Dispersion
- Pigmentierte Beschichtungen nehmen weniger Wasser auf und geben weniger ab

Gliederung

- Motivation
- Lösungsansatz
- Experimentelles
- Ergebnisse
 - Korrosionsschutzmonitoring
 - Phasenstruktur der Beschichtungen
 - Absorption- und Desorption von Wasser
 - Sauerstoffdiffusion
- Zusammenfassung
- Danksagung

Danksagung

Dr. Michael Hilt, FPL e.V.
Geschäftsführer



Prof. Dr. Wolfgang Bremser
TC: Technische Chemie, Universität Paderborn



Dr. Ulrich Christ
Gruppenleiter Lackchemische Anwendungstechnik



Arbeitsgruppe 212, Lackchemische Anwendungstechnik

**Herzlichen Dank
für Ihre
Aufmerksamkeit!**