

Untersuchungen zur Korrosionsschutzwirkung von Acrylat-Styrol-Copolymer- Epoxy-Polymerblends

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn

vorgelegt von

Cornelia Englert

geb. in Bad Friedrichshall



Universität Paderborn
Fakultät für Naturwissenschaften
Coating Materials and Polymer

1. Gutachter

Prof. Dr. Wolfgang Bremser

2. Gutachter

Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen beigetragen, sei es durch ihre Diskussionsbereitschaft, konstruktive Kritik, ihr kollegiales Verhalten, Bereitstellung von Messmöglichkeiten oder durch Ihren freundschaftlichen Beistand und ihr offenes Ohr. Ihnen allen möchte ich sehr herzlich danken.

Besonders möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Ulrich Christ (Fraunhofer IPA, Stuttgart) für seine Unterstützung und die hervorragende Betreuung bedanken. Mein besonderer Dank geht an meinen Doktorvater Prof. Wolfgang Bremser (Universität Paderborn). Ihm möchte ich für die kontinuierliche Unterstützung und Betreuung dieser Dissertation sowie für seine Diskussionsbereitschaft, sein Vertrauen und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit bedanken.

Für die Förderung dieser Arbeit möchte ich mich in gleichem Maße bei Herrn Dr. Michael Hilt und der Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e. V. bedanken.

Außerdem möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bei der Gruppe Lackchemische Anwendungstechnik und all den anderen hilfsbereiten Mitarbeitern am Fraunhofer IPA bedanken. Hervorheben möchte ich hierbei die tolle Zusammenarbeit, das herausragende Arbeitsklima, die offenen Ohren, Motivationen, Diskussionen und Hilfen die ich während meiner Zeit am IPA von Euch erhalten habe.

Dr. Katharina Weber, Dr. Christina Bauder und Dr. Stefanie Wunder möchte ich besonders für Ihre kritische Durchsicht und für Korrekturvorschläge zu dieser Arbeit danken.

Daniel, Olga und Franz möchte ich für ihre freundschaftliche Kollegialität und moralischen Beistand danken.

Abstract

The aim of this work is to increase the corrosion protection effect of water-based acrylate-styrene coatings. For this purpose, coatings were prepared from polymer blends with a water-based acrylate-styrene copolymer dispersion and three different aqueous epoxy resin systems. By incorporating various epoxy resins into an acrylate-styrene copolymer dispersion, it was possible to improve the corrosion protection effect of the coatings from 50% or more epoxy content. The anti-corrosive performance of the water-based polymer dispersions were additionally increased by using a common anti-corrosion pigment strontium aluminum zinc phosphate. In order to clarify the question why an increase in the corrosion protection occurs at 50% epoxy content or higher, the film structure of the coatings and important factors derived from the coating film influencing the corrosion protection were investigated. The film structure was elucidated by means of Dynamic Mechanical Analysis and images of the phase contrast of the coatings with Atomic Force Microscopy. The results show different phase structures in the coatings, which influence corrosion resistance differently. An increase in the heterogeneity in the clear coat films results in an improvement in the corrosion protection effect due to an increase in tortuosity and a reduction in the free volume. In pigmented coatings, on the other hand, an improvement could be observed by a higher degree of homogeneity. Due to the incompatibility between the hydrophilic pigment surface and the hydrophobic epoxy resin, the heterogeneity and the available free volume increases and thus, the transport of water to the boundary surface. The adhesive strength (dry film) seems not to correlate with the corrosion protection of the coatings. The acrylate-styrene copolymers show a reversible change in the adhesive strength after exposure to humidity. This is a consequence of rapid and complete water desorption during the subsequent drying of the coating. In contrast, the epoxy resins exhibit irreversible change in adhesive strength in which correlates with incomplete water desorption in the coating film. The results of the adhesive strength and water absorption imply that epoxy resins absorb water at slower rate and lower amount than acrylate-styrene copolymer. However, the penetrating water molecules can form multiple hydrogen bonds with the hydroxyl groups on the aliphatic backbone of the epoxy resin. As a result, the activation energy is higher for water desorption and no regeneration of loss of adhesive strength during drying can occur. This property is equalized in these

coatings of polymer blends by the acrylate-styrene copolymer domains. By comparing the results of the water absorption and corrosion protection of the coatings, a direct relationship could be derived. High water absorption correlates with a poor corrosion protection and vice versa. The results of the investigations of the absorption, diffusion and desorption of water in the coatings and the results derived from them with regard to the corrosion protection effect make the importance of the water balance of the coatings in view of the corrosion protection effect clear. Containing 50% epoxide or more, the coating properties are mainly governed by the epoxy resin. For this reason, the epoxy resin and its favorable barrier effect contributes significantly to the corrosion protection of the coatings. In addition, the corrosion protection is improved by the reversibility of loss in the adhesive strength in the acrylate-styrene copolymer domains. Favorable effects in the corrosion behavior arise from the phase structure of the physical blend of polymer binders due to an increase of the diffusional tortuosity. Additionally, the different binder types improve the corrosion protection in a synergetic manner. Finally due to the high degree of oxygen diffusivity through all investigated water-based coatings in this work, the oxygen diffusivity play a subordinate role in the corrosion protection behavior of these coatings.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es die Korrosionsschutzwirkung von wasserbasierten Acrylat-Styrol-Beschichtungen zu erhöhen. Zur Erreichung dieses Ziels wurden Beschichtungen aus Polymerblends mit einer wasserbasierten Acrylat-Styrol-Dispersion und drei verschiedenen wasserbasierten Epoxidharzsystemen hergestellt. Durch das Einbringen verschiedener Epoxidharze in eine Acrylat-Styrol-Copolymer-Dispersion konnte eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung ab 50 % Epoxid-Anteil in den Beschichtungen erzielt werden. Die Verwendung einer Pigmentierung mit Strontium-Aluminium-Zink-Phosphat trägt zur weiteren Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung bei. Zur Klärung der Frage, warum ab 50 % Epoxid-Anteil eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung eintritt, wurden die Phasen-Struktur in den Beschichtungen und wichtige Einflussfaktoren der Beschichtung auf die Korrosionsschutzwirkung untersucht. Die Phasenstruktur der Beschichtungen wurde mittels dynamisch-mechanischer Analyse und Aufnahmen des Phasenkontrasts der Beschichtungen mit der Rasterkraftmikroskopie aufgeklärt. Die Ergebnisse zeigen, unterschiedliche Filmstrukturen sind ursächlich für die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen. Eine Zunahme der Heterogenität in den Klarlackfilmen bewirkt eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung aufgrund einer Erhöhung der Tortuosität und einer Verringerung des freien Volumens. In den pigmentierten Beschichtungen dagegen konnte eine Verbesserung durch eine höhere Homogenität festgestellt werden. Nimmt die Heterogenität in den Beschichtungen zu, kann dies an einer Unverträglichkeit der hydrophilen Pigmentierung mit dem hydrophoben Epoxidharz liegen, welche das vorhandene freie Volumen erhöht und damit auch den Transport von Wasser zur Grenzfläche fördert. Die Ergebnisse der Haftfestigkeiten zeigten keine direkte Korrelation zur Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen. Die Regeneration der Haftfestigkeit erklärt sich mit dem Desorptionsverhalten von Wasser bei den Beschichtungen aus Acrylat-Styrol-Copolymer durch die Fähigkeit der schnellen und vollständigen Wasserabgabe. Das Epoxidharz dagegen zeigt eine irreversibel reduzierte Haftfestigkeit infolge einer unvollständigen Wasserabgabe. Daraus und unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Wasserabsorption konnte, die geringere und langsamere Wasserabsorption des Epoxidharzes, aufgrund der Ausbildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen, erklärt werden. Zur Desorption ist bei mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen eine

höhere Aktivierungsenergie aufzubringen. Dies hat bei Trocknung eine nicht vollständige Desorption von Wasser aus der Beschichtung zur Folge, weshalb die reduzierte Nasshaftfestigkeit bei den Beschichtungen aus Polymerblends mit Epoxid-Anteil nicht regenerierbar ist. Diese Eigenschaft wird in diesen Beschichtungen aus Polymerblends durch die Domänen mit Acrylat-Styrol-Copolymer ausgeglichen. Durch einen Vergleich der Ergebnisse der Wasserabsorption mit den Ergebnissen der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen konnte ein direkter Zusammenhang abgeleitet werden. Eine hohe Wasseraufnahme korreliert mit einer schlechteren Korrosionsschutzwirkung und umgekehrt. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Absorption, Diffusion und Desorption von Wasser in den Beschichtungen und die daraus abgeleiteten Ergebnisse in Bezug auf die Korrosionsschutzwirkung machen die Bedeutung des Wasserhaushalts der Beschichtungen in Hinblick auf deren Korrosionsschutzwirkung deutlich. Ab 50 % Epoxid-Anteil überwiegen die Epoxidharz-Eigenschaften in der Beschichtung. Aus diesem Grund trägt das Epoxidharz mit seiner guten Barrierewirkung wesentlich zum Korrosionsschutz der Beschichtungen bei. Zusätzlich wird die Korrosionsschutzwirkung durch die Reversibilität der Haftfestigkeit in den Domänen mit Acrylat-Styrol-Copolymer verbessert. Die Phasenstruktur in den physikalischen Blends wirkt sich unterschiedlich auf das Korrosionsschutzverhalten der Beschichtungen aus und kann durch eine Erhöhung der Tortuosität und der zusätzlichen Wechselwirkungen der Bindemittel untereinander zu einer Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung führen. Die Sauerstoff-Diffusion ist in allen hier untersuchten Beschichtungen sehr hoch und kann in ihrem Einfluss auf das Korrosionsschutzverhalten dieser Beschichtungen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Wasserbasierte Bindemittelsysteme	5
2.1.1	Acrylat-Styrol-Dispersionen	6
2.1.2	Filmbildung von Polymerdispersionen	7
2.1.3	Epoxidsysteme	9
2.2	Polymerblends	10
2.2.1	Mischbarkeit von Polymeren	11
2.2.2	Morphologie von Polymerblends	14
2.2.3	Herstellung von Polymerblends	16
2.3	Korrosion	16
2.3.1	Thermodynamische Betrachtung der Korrosion	17
2.3.2	Korrosion von Eisen	18
2.3.3	Kinetische Betrachtung der Korrosion	19
2.3.4	Beeinflussung der Korrosion im Salzsprühnebel	22
2.3.5	Korrosionsschutz durch Beschichtungen	23
2.3.6	Zinkphosphat als Korrosionsschutzpigment	25
2.4	Haftung	26
2.5	Permeation	28
2.5.1	Sorption	29
2.5.2	Diffusion	30
2.5.3	Kinetische Betrachtung der Sorption	32
2.5.4	Einflussfaktoren auf die Permeation und Diffusion	33
2.5.5	Diffusion in Polymerblends	34
2.5.6	Wasser in Beschichtungen	34
2.6	Methoden	36
2.6.1	Bestimmung der Glasübergangstemperatur	37
2.6.2	Einfluss der Phasenstruktur von Polymerblends auf die Glasübergangstemperatur	40
2.6.3	Haftfestigkeitsprüfung	41
2.6.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	43
3	Ergebnisse und Diskussion	48
3.1	Korrosionsschutzeigenschaften und Haftfestigkeit der Polymerblends auf gestrahltem Stahl	48
3.1.1	Salzsprühtest	49
3.1.2	Kondenswassertest	66
3.1.3	Quantitative Bestimmung der Haftfestigkeit	77
3.2	Strukturanalyse der Polymerblends	93
3.2.1	Glasübergangstemperatur	93
3.2.2	Dynamisch-mechanische Untersuchung der Phasenstruktur der Polymerblends	95
3.2.3	Rasterkraftmikroskopische Untersuchung der Phasenstruktur der Polymerblends	102

3.3	Diffusionsverhalten und Permeabilität der Polymerblends.....	109
3.3.1	Absorptions- und Desorptionsverhalten von Wasserdampf	110
3.3.2	Wasseraufnahme	121
3.3.3	Wasserdampfpermeation	132
3.3.4	Sauerstoff-Diffusion	140
4	<i>Gesamtbetrachtung des Korrosionsschutzverhaltens von Acrylat-Epoxid-Blends ..</i>	148
5	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	160
6	<i>Methoden und Experimenteller Teil</i>	164
6.1	Polymerdispersionen.....	164
6.1.1	Rohstoffe und Materialien	164
6.1.2	Klarlackformulierung.....	166
6.1.3	Formulierung der pigmentierten Beschichtungsstoffe	166
6.1.4	Herstellung der Polymerblends	168
6.1.5	Verwendung von Härter	169
6.1.6	Applikation der Beschichtungsstoffe – Herstellung der Beschichtungen	171
6.1.7	Trocknung.....	172
6.1.8	Schichtdicken der Beschichtungen auf Prüftafeln.....	172
6.2	Substrat	173
6.3	Untersuchung der Korrosionsschutzwirkung	174
6.3.1	Salzsprühnebelprüfung	174
6.3.2	Kondenswassertest	175
6.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	176
6.5	Permeationsmessungen	177
6.5.1	Wasserdampfpermeation.....	177
6.5.2	Sauerstoff-Permeation.....	178
6.6	Simultane Thermoanalyse (STA).....	178
6.7	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	179
6.8	Rheologie	180
6.9	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	181
6.10	Abreißprüfung durch Zugversuch	181
7	<i>Tabellen.....</i>	183
7.1	Ergebnisse der Haftfestigkeit.....	183
7.2	Glasübergangstemperaturen der untersuchten Beschichtungen	190
7.3	Ergebnisse der Wasserabsorption- und desorptionsmessungen.....	193
7.4	Berechnete Diffusionskoeffizienten aus den EIS-Messungen	195
8	<i>Literatur</i>	196

1 EINLEITUNG

Organische Beschichtungen besitzen eine große Bedeutung und werden vielfältig eingesetzt. Autos, Maschinen, Brücken, Fassaden, Innenräume von Häusern, Möbel sind dabei nicht die einzigen Anwendungen. Physiologisch verträgliche Beschichtungen werden auch dazu verwendet Tabletten zu überziehen und Beschichtungsstoffe finden in der Malerei und Kunst Anwendung.

In Deutschland wurden 2015 ca. 2,1 Millionen Tonnen Lacke und Farben produziert, dies macht einen Pro-Kopf-Verbrauch von ca. 18,2 kg aus. Zudem gibt es 250 Lack- und Druckfarbenfabriken in Deutschland, die einen Umsatz von 8 Milliarden Euro pro Jahr erwirtschaften [1]. Werden organische Beschichtungen zum Schutz von Metallen eingesetzt, besitzen sie die hauptsächliche Aufgabe, das Metall vor schädigenden Umwelteinflüssen und Korrosion zu schützen [2–9]. Der Anteil an Korrosionsschutzbeschichtungen am Inlandsmarkt lag 2015 bei 45.000 Tonnen [1].

Aufgrund von geltenden gesetzlichen Bestimmungen ist es ein Anliegen der Beschichtungsstoffindustrie, die flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in organischen Beschichtungen zu reduzieren [2,3,6,8,10–15]. Neben Pulverlacken, UV-härtbaren Beschichtungen und High-Solids stellen vor allem wässrige Beschichtungssysteme eine umweltfreundliche und nicht-toxische Alternative dar [2,3,6,12–14,16]. Verwendet werden bereits wässrige Beschichtungssysteme auf Basis von Acrylat-/Polyurethanhybriden, aliphatische Polyurethandispersionen, Polyacrylatsysteme, gesättigte Polyester sowie Alkyd- und Epoxidsysteme und deren Hybride [6,12,16].

Unter diesen Bindemitteln besitzen besonders die Epoxidsysteme einen guten Korrosionsschutz, eine gute Chemikalienresistenz, gute elektrochemische Isolierung und eine gute Haftung auf Metallen. Ihre Anwendung wird jedoch durch ihre Sprödigkeit aufgrund der chemisch vernetzten Struktur begrenzt [3,14,16–18]. Im Automobilbereich werden spezielle Epoxidharz-Amin-Addukte und aromatische Polyisocyanate bereits seit über 40 Jahren erfolgreich für den Korrosionsschutz in Elektrotacklacken eingesetzt [12]. In anderen Bereichen, wie z.B. dem Stahlbau,

werden wasserbasierte Epoxidbeschichtungen ebenso erfolgreich eingesetzt und erreichen im Korrosionsschutz das Eigenschaftsniveau der lösemittelbasierten Beschichtungen [3,6,16,18].

Wässrige Acrylatbeschichtungen finden nicht mehr nur im Bereich der Fassadenbeschichtungen oder als Beschichtungen im Innenraum Verwendung [12]. Sie haben sich ebenfalls im Bereich der Korrosionsschutzbeschichtungen etabliert, z.B. um Stahl vor geringen Expositionen von Salzen zu schützen [6]. Allerdings zeigen sie hierbei, im Vergleich zu den 2K-Epoxid-Beschichtungen, Schwächen in der Gegenwart von Salzen. Die Beschichtungen neigen zur Blasenbildung und kathodischer Delamination. Dies führt schließlich zur Rostbildung. Das Korrosionsschutzvermögen von wässrigen Acrylatbeschichtungen liegt damit unter dem von wasserbasierten 2K-Epoxid-Beschichtungen [6,19]. Allerdings besitzen sie im Vergleich zu Epoxidsystemen einen Vorteil bezüglich Umwelt- und Arbeitsschutz [20]. Epoxidsysteme sind aufgrund ihrer Epoxidgruppe, besonders in Flüssigharzen, umweltgefährlich und reizend.

Unter Beachtung der VOC-Regelung und des Bestrebens, organische Beschichtungen weniger belastend für den Anwender und die Umwelt zu gestalten, werden oft neue wässrige Bindemittel gefordert [10,11,18]. Da es bereits eine Vielzahl an organischen Bindemitteln gibt, wird die Entwicklung neuer Polymerstrukturen erschwert. Deshalb geht der Trend in der Entwicklung neuer Bindemittelsysteme für organische Beschichtungen dahin, günstige Eigenschaften bekannter Polymere zu vereinen [14,18,21,22].

Wässrige Acrylatsysteme ergeben thermoplastische Beschichtungen, welche im Allgemeinen keinen dichten Beschichtungsfilm ausbilden. Sie erzielen daher keine gute Chemikalienresistenz oder Härte. Für eine niedrige VOC-Konzentration und gute Härteeigenschaften einer Acrylatbeschichtung ist es möglich, Morphologien mit harten Domänen in einem weichen Polymer, Kern-Schale Partikel mit einer weichen Schale und einem harten Kern oder auch Polymerblends aus harten und weichen Polymeren herzustellen. Die harte Phase besitzt eine hohe Glasübergangstemperatur T_g . Diese kann beispielsweise aus einer wasserbasierten Polyurethandispersion hergestellt werden und die Härte der Beschichtung verbessern [22]. Die weiche Phase kann von einem Acrylatsystem, mit einer niedrigen T_g , gebildet werden. Das Verwenden eines

solchen Acrylatsystemen unterstützt eine gute Filmbildung bei geringem VOC-Gehalt [23].

In der Literatur sind wasserbasierte Acrylat-/Polyurethan Blends und Hybrid-Kompositen beschrieben, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung verschiedene mechanische und optische Eigenschaften sowie Filmbildungseigenschaften aufweisen [24].

Bekannt ist die Herstellung und Verwendung von acrylsäuremodifizierten Epoxidharzen als strahlenhärtende Filmbildner in Beschichtungen von Verpackungen und für die Holzveredelung [25]. Polyacrylat-Epoxidharz-Hybride und Pfcopolymere aus Poly(meth)acrylaten und Epoxidharzen werden als Container-Beschichtungen zum Bedrucken von Papier und Folien oder für grafische Anwendungen eingesetzt [9,26,27]. Auch Decklackbeschichtungen auf Basis von wasserbasiertem Epoxy-Acrylat-Bindemitteln wurden hergestellt und Eigenschaften, wie ihre Wetterbeständigkeit, Chemikalienresistenz, Härungszeit und -entwicklung sowie ihre Topfzeit, untersucht [16,28]. Die resultierenden Beschichtungsstoffe bzw. Beschichtungen aus der Kombination der beiden Bindemittelklassen weisen einen niedrigeren Lösemittel-Gehalt, eine kürzere Trocknungszeit, eine höhere Netzwerkdichte und eine verbesserte Wasser- und Scheuerbeständigkeit auf [28].

Liu et al. [29] stellten in einer zweistufigen Veresterung ein wässriges Epoxy-Acrylat Pfcopolymer her. Dieses setzten sie als Beschichtung auf galvanisiertem Stahl, mit einem methylierten Aminoharz als Härter ein. Neben der Korrosionsschutzeigenschaft haben sie die elektrochemischen Eigenschaften und die Glasübergangstemperatur untersucht. Sie fanden eine Erhöhung der Barrierewirkung der Beschichtung. Allerdings nimmt mit steigendem Carboxylgruppen-Gehalt die Affinität des Polymers zu Wasser zu. Dies wirkte sich negativ auf die Korrosionsbeständigkeit aus.

Neben Variationen von Bindemitteln zur Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung von organischen Beschichtungen wurden ebenfalls für diesen Zweck verschiedene Korrosionsschutzpigmente eingesetzt. Bleimennige und chromhaltige Pigmente wurden aufgrund ihrer guten Korrosionsschutzeigenschaften lange Zeit verwendet. Da sie aber umweltgefährdend und toxisch wirksam sind, wurden sie durch umwelt- und anwenderfreundlichere Korrosionsschutzpigmente wie Phosphatpigmente ersetzt. Insbesondere Zinkphosphat stellte dabei eine gute Alternative dar, erzielte allerdings

noch nicht die Korrosionsschutzeigenschaften von chromhaltigen Pigmenten. Aus diesem Grund wurden in zweiten und dritten Generationen physikalische und chemische Modifikationen vorgenommen [20,27,30–34]. In der Literatur wurden Zinkphosphate, wie konventionelles Zinkphosphat, Zink-Aluminium Phosphate, Zink-Aluminium Polyphosphate und Strontium-Aluminium Polyphosphat hinsichtlich ihrer Korrosionsschutzeigenschaften untersucht [4,20,27,30,31,34–36].

Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, wurde zur Kombination von günstigen Eigenschaften in der Literatur [3,9,14,16,25,26,28] versucht, verschiedene Acrylat- und Epoxidsysteme, besonders in Form von Copolymeren, zu vereinen.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, wie der Korrosionsschutz einer Acrylat-Styrol-Dispersion durch Einbringen von Epoxidharzen verbessert werden kann. Dazu werden in Anlehnung an die Blend-Technik über physikalische Mischungen wasserbasierte Beschichtungsstoffe hergestellt, auf gestrahlte Stahlbleche aufgetragen und getrocknet. Die so hergestellten Beschichtungen werden auf ihre Korrosionsschutzwirkung untersucht.

Um die Vielzahl an kommerziell erhältlichen Acrylat-Styrol-Copolymer und Epoxidsystemen systematisch einzuschränken, wurde eine Auswahl in einem Prescreening untersucht. Zur besseren Vergleichbarkeit der Eigenschaften der Bindemittel wurden jeweils gleiche Rezepturen verwendet. Aus diesem Grund wurden die jeweiligen Formulierungen nicht bindemittelspezifisch optimiert.

Stahl stellt einen weit verbreiteten Werkstoff der Bauindustrie dar. Für eine Nähe zur realen Anwendung wird entsprechend dem Stand der Technik gestrahlter Baustahl als Substrat für die hergestellten Beschichtungen verwendet [20].

Aus dem Prescreening wurde für die Herstellung der Polymerblends das Acrylat-Styrol-Copolymer mit den besten Korrosionsschutzeigenschaften ausgewählt. Von den untersuchten Epoxidharzen wurden drei unterschiedliche Typen mit den im Screening besseren Korrosionsschutzeigenschaften für die Herstellung von Blends ausgewählt. Zur weiteren Optimierung der Korrosionsschutzwirkung wurde entsprechend dem Stand der Technik modifiziertes Zinkphosphat als geeignetes Korrosionsschutzpigment eingesetzt [20,37].

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Wasserbasierte Bindemittelsysteme

Polymere können in Wasser vollständig gelöst oder in gröberen kolloid-dispersen Zuständen vorliegen. Für eine vollständige Lösung müssen im Polymer eine große Anzahl an polaren oder ionischen Gruppen, wie etwa Hydroxy-, Carbonyl-, Amino-, oder Carboxylat- bzw. Ammonium-Gruppen, vorhanden sein [20,25]. Reichen die polaren Gruppen nicht für eine ausreichende Hydrophilie, bilden sich Aggregate aus mehreren Polymermolekülen [25]. Dies kann durch Zugabe von externen hydrophilen Emulgatoren, wie z.B. Natriumdodecylsulfat, verhindert werden. Die Stabilisierung erfolgt hierbei durch Adsorption des Ladungsträgers an das Polymer [20,38]. Eine weitere Möglichkeit ist das Aufpfropfen von Monomeren auf den Emulgator [20].

Bei Polymerdispersionen wird zwischen verschiedenen Dispersionstypen unterschieden. Eine Primärdispersion wird über die Polymerisation der Monomere direkt in der flüssigen Phase, z.B. über die Emulsionspolymerisation, hergestellt. Sie stellt eine kolloidal stabile Dispersion von Polymerpartikeln in einer wässrigen Phase dar [37–39]. Die disperse Phase (Polymer) besitzt eine klare Phasengrenzfläche zum Wasser (Dispergiermittel) und wird mit Hilfe von Emulgatoren oder Schutzkolloiden über elektrostatische oder sterische Stabilisierung in einen thermodynamisch metastabilen Zustand gebracht.

Sekundärdispersionen werden durch Überführung konventionell hergestellter Polymere in eine wässrige Dispersion hergestellt. Somit stellen Sekundärdispersionen ein Zweiphasensystem dar. Allerdings liegen keine klaren Phasengrenzen zwischen der dispersen Phase und dem Wasser vor. Besitzen die Polymere in Sekundärdispersionen hydrophile Gruppen, kann durch Solvatisierung ein lösungsähnlicher Zustand erreicht werden [37].

In Bindemittlemulsionen liegt eine flüssige disperse Phase, welche in der Regel das Bindemittel darstellt, und Wasser als Dispersionsmittel vor. Aus diesem Grund sind sie thermodynamisch metastabile Zweiphasensysteme. Die Polymerpartikel in Bindemittlemulsionen bilden ausgeprägte Phasengrenzen mit ihrem umgebendem Medium, dem Wasser aus [37].

2.1.1 Acrylat-Styrol-Dispersionen

Acrylat-Styrol-Dispersionen gehören zu den Primärdispersionen. Die disperse Phase bildet ein Copolymer (Abb. 2.1) aus Styrol und Estern der Acrylsäure [37].

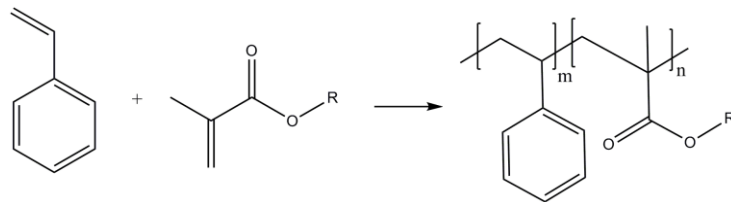


Abb. 2.1: Acrylat-Styrol-Copolymer

Hergestellt werden sie zumeist über radikalische Emulsionspolymerisation. Die Monomere, Styrol und Ester der Acrylsäure, werden in Gegenwart von Tensiden und Emulgatoren in Wasser durch Zusatz eines wasserlöslichen Radikalstarters unter Erhitzen polymerisiert. Die verwendeten Emulgatoren sind ambiphile Substanzen, die in Wasser monomergefüllte Micellen bilden. Die Monomere lagern sich vorwiegend in die Micellen ein, liegen aber zu einem gewissen Prozentsatz auch suspendiert in der wässrigen Phase vor. In den Micellen wachsen die Styrol-Acrylat-Polymerketten zu Latexpartikel an, bis keine weiteren Monomere in der Micelle vorhanden sind. Die wachsenden und mit Styrol-Acrylat-Copolymer gefüllten Latexpartikel werden im Verlauf der Polymerisation zu emulgatorstabilisierten Latexpartikeln. Das Wachstum der Polymerkette in der wässrigen Phase wird durch das ergänzende Prinzip der homogenen Nukleierung beschrieben. Ein Radikal addiert sich hierbei an ein Monomer in der Wasserphase. An diesem wachsen anschließend oligomere Makroradikale. Nach Überschreiten der Löslichkeit des Acrylat-Styrol-Copolymers entstehen Primärpartikel, welche instabil sind und bis zu einem Zustand kolloidaler Stabilität zu Sekundärpartikeln agglomerieren [38,40].

Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur T_g , Filmmechanik und Polarität werden über die Haupt- und Seitenkettenstruktur beeinflusst. Die Stabilität von Carboxylgruppen funktionalisierter Bindemittel nimmt mit steigendem pH-Wert stark zu. Der pH-Wert der Acrylat-Styrol-Dispersion sollte deshalb im Bereich von pH = 6 -9 liegen [38]. Der Einbau oder Ersatz von Acrylat als harte Komponente in einem Copolymer durch Styrol verringert nicht nur dessen Preis, sondern verbessert außerdem dessen Wasserfestigkeit und Alkalibeständigkeit. (Poly)Styrol ist ferner

verseifungsstabil und kann z.B. höhere Glanzgrade in organischen Beschichtungen bewirken. Ein Nachteil ist jedoch, das Eintreten eines photoinduzierten Bindemittelabbaus, Kreidung, Glanzabfall und Vergilbung, durch die UV-Eigenabsorption des Phenylrings in Styrol bei Langzeitbewitterung [32,38].

2.1.2 Filmbildung von Polymerdispersionen

Die Filmbildung in Polymerdispersionen erfolgt über einen mehrstufigen Prozess (Abb. 2.2) [32,41–43]. Zunächst liegen die Polymerpartikel kurz nach der Applikation auf einem Substrat als frei bewegliche Polymerteilchen vor. In einer ersten Stufe verdunstet Wasser und die Polymerteilchen bilden eine dichteste Kugelpackung aus. In den Zwischenräumen, welche auch als Zwickelphasen bezeichnet werden, befinden sich noch Wasser und wasserlösliche Bestandteile [43]. Die Zwickelphasen sind verantwortlich für die Empfindlichkeit der Polymerfilme aus Dispersionen gegenüber Wasser und korrosionsstimulierenden Substanzen, da dort die Rückstände der hydrophilen Modifikation, wie z.B. der Emulgator, Tenside oder auch Salze der Dispersion vorliegen [20,41]. Durch weiteres Verdunsten von Wasser erfahren die Teilchen bei Überschreitung der minimalen Filmbildetemperatur eine Deformation infolge von Kapillar- und Oberflächenspannungskräften. Dadurch lösen sich die Zwischenräume auf und die Polymerpartikel verformen sich zu Polyedern [43]. In dieser Stufe sollte eine Abkühlung des lackierten Objektes, aufgrund der Verdunstung des Wassers, beachtet werden. Kühlt die Objekttemperatur bis unterhalb der minimalen Filmbildetemperatur ab, kann sich jedoch kein homogener Film ausbilden.

Die minimale Filmbildetemperatur MFT ist die niedrigste Temperatur, bei der eine homogene Verfilmung stattfindet. Sie korreliert mit der T_g und liegt knapp unterhalb der T_g des Polymerisats. Der Unterschied zwischen der MFT und der T_g ist vor allem bei polaren Dispersionen ausgeprägt, da aufgrund der Hydroplastifizierung ein Anquellen der Oberfläche der Polymerteilchen eintritt. Deshalb besitzen polare Dispersionen bei gleicher T_g oft eine bis zu 10 °C tiefere MFT im Vergleich zu unpolaren Dispersionen [38].

In der letzten Stufe des Filmbildungsprozesses kommt es zum Aufbrechen der Grenzflächen der hydrophilen Modifikation. Die wasserlöslichen Komponenten werden im Beschichtungsfilm an den früheren Grenzflächen der Polymerteilchen abgelagert. Liegt die Umgebungstemperatur während der dritten Stufe über der T_g des Polymers, ist das freie Volumen in den Polymerpartikeln groß genug, um eine Filmbildung durch Interdiffusion von Polymerketten zu ermöglichen [25,38,43–45]. Ein geschlossener Film entsteht, dessen Oberfläche sehr viel geringer ist, als die der einzelnen Partikel vor der Filmbildung. Zum Teil findet unzureichende Interdiffusion der Polymerketten statt. Dies hat zur Folge, dass kein dichtes Netzwerk aufgebaut wird. Die resultierenden thermoplastischen Beschichtungsfilme sind flexibel, weshalb sie weniger stabil gegen Chemikalien und weicher sind [20,23].

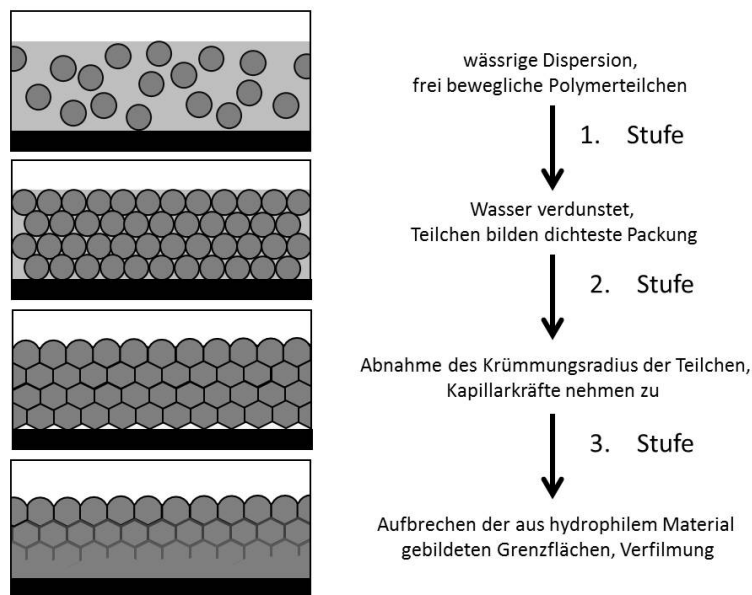


Abb. 2.2: Modell der Filmbildung von Polymerdispersionen

Da feinteilige Dispersionen im Gegensatz zu Grobteiligen besser verfilmen, sind Bindemittel auf Acrylatbasis üblicherweise feinteilig mit Teilchengrößen bis 300 nm. Die in dieser Arbeit verwendete Acrylat-Styrol-Dispersion hat eine Teilchengröße von 170 nm und liegt somit im bevorzugten Bereich von 100-200 nm [38].

2.1.3 Epoxidsysteme

Epoxidharze basieren meist auf Glycidylethern von Bisphenol A (Abb. 2.3) oder Bisphenol F. Je nach Molekulargewicht bzw. Epoxid-Äquivalentgewicht wird zwischen flüssigen Epoxidharzen, Epoxidharz-Emulsionen und Festharzen unterschieden.

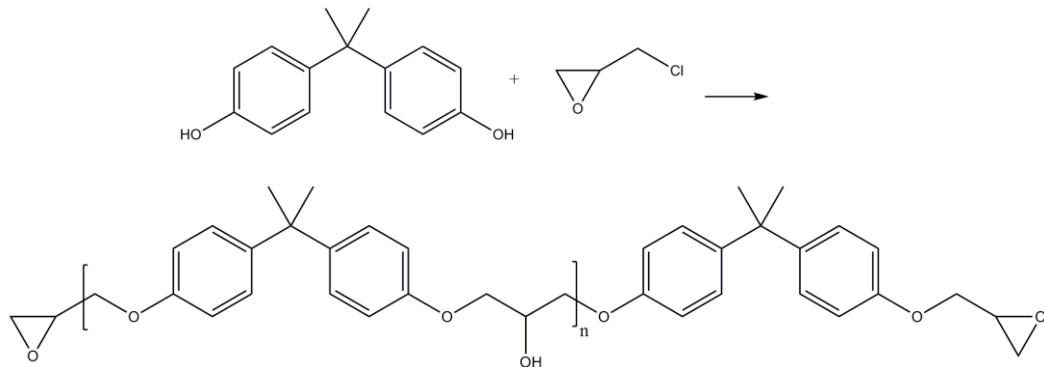


Abb. 2.3: Epoxidharz auf Basis eines Glycidylethers von Bisphenol A

Im Vergleich zu den Acrylat-Styrol-Dispersionen besitzen die Epoxidharze ein höheres Molekulargewicht und eine höhere Teilchengröße. Die Teilchengrößen von wässrigen Epoxidharzsystemen liegen meist zwischen 200-1000 nm [20].

Da die Epoxidgruppe gegenüber Säuren und Basen eine hohe Reaktivität besitzt, ist eine Hydrophilierung über ionische Gruppen, wie neutralisierte Carbonsäuregruppen oder tertiäre bzw. quartäre Aminogruppen, nicht möglich. Wasserverdünnbare Epoxidsysteme enthalten daher nichtionische Emulgatoren, z.B. auf Nonylphenoethoxylat-Basis. Bei der Herstellung wird zunächst das hydrophobe Epoxidharz mit dem Emulgator versetzt und anschließend Wasser eingebracht [9,20].

Die Vernetzung von Epoxidharzen mit einer Härterkomponente erfolgt meist bei Raumtemperatur über die Umsetzung der Epoxidgruppen mit Polyaminen (Abb. 2.4). Einige Polyamine sind teilweise mit Wasser mischbar. Sie können aus der wässrigen Phase in das hydrophobe Innere eines Dispersionsteilchens gelangen und dort die Reaktion starten. Die Polyaddition ist in Abb. 2.4 schematisch dargestellt und verläuft unkatalysiert ab einer Temperatur von 15 °C [9].

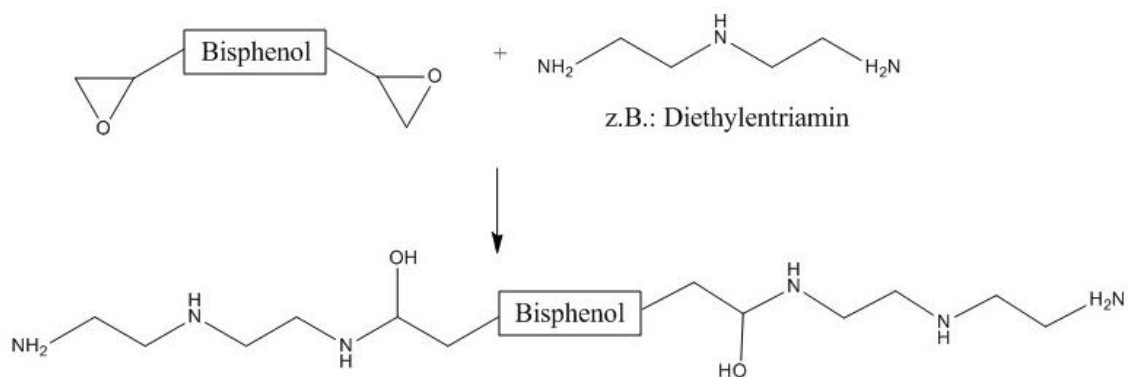


Abb. 2.4: Umsetzung von Epoxidharz mit Polyaminen

Die Filmbildung von wässrigen 2K-Epoxidharzsystemen erfolgt nach dem Mechanismus von einkomponentigen Polymerdispersionen (vgl. Kapitel 2.1.2). Während bei einer einkomponentigen Dispersion die MFT gleich bleibt, steigt sie bei 2K-Epoxidharzsystemen unter der Verwendung von Härter kontinuierlich an. Steigt die MFT über die Trocknungstemperatur, ist das Ende der Verarbeitungszeit (= Topfzeit) erreicht. Gute Filmeigenschaften werden erreicht, wenn die Polyaddition des Epoxidharzes und des Härters nicht nur innerhalb der Dispersionsteilchen stattfindet, sondern es nach dem physikalischen Verfließen auch zu einer chemischen Vernetzung der (ursprünglichen) Polymerpartikel untereinander kommt [20].

Aufgrund des niedermolekularen Charakters entstehen bei der Vernetzung mit Polyaminen hochvernetzte duomere Beschichtungen [20,27]. Dies wirkt sich positiv auf die mechanische und chemische Beständigkeit sowie die thermische Stabilität der Beschichtungsfilme aus [3,17]. Bei der Vernetzung eines Epoxidharzes mit Härter spielt zudem das Harz-Härter-Verhältnis eine entscheidende Rolle. So nimmt die Barrierewirkung gegenüber korrosionsstimulierenden Substanzen wie Wasser und dadurch die Korrosionsbeständigkeit bei Untervernetzung ab [3,9].

2.2 Polymerblends

Jedes Polymer hat spezifische Eigenschaften. Werden nun zwei oder mehr Polymere vermischt, können neue Materialien mit verbesserten Eigenschaften erhalten werden [21,46,47]. Das dabei entstehende Material wird Blend genannt. Zur Beschreibung eines

Blends müssen die Wechselwirkungen der Komponenten auf molekularer Ebene und die Bedingungen, unter welchen das Blend gebildet wird, betrachtet werden [21].

2.2.1 Mischbarkeit von Polymeren

Polymerblends werden in der Literatur oftmals in mischbare, teilweise mischbare (kompatible) oder nicht mischbare Polymerblends eingeteilt [21,46,47].

Das Mischen von zwei oder mehreren Polymeren kann thermodynamisch über die freie Mischungsenthalpie ΔG_{mix} mit folgender Gleichung beschrieben werden.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (2.1)$$

Die freie Mischungsenthalpie setzt sich zusammen aus der beim Mischungsprozess entstehenden Enthalpieänderung ΔH_{mix} , der Temperatur T und der Entropieänderung ΔS_{mix} [21,46–49]. Ein mischbares Blend liegt vor, wenn ΔG_{mix} negative Werte annimmt.

Der Enthalpieterm ΔH_{mix} beschreibt die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den reinen Polymeren A-A und B-B sowie zwischen den Komponenten des Blends A-B. Da „*Gleiches Gleiches bevorzugt*“, sind die Wechselwirkungen von A-A und B-B meist größer als von A-B. Für letzteren Fall wird ΔH_{mix} und ΔG_{mix} positiv, die Polymere im Blend entmischen sich. Bei einem mischbaren Blend muss ΔG_{mix} negativ sein. Die Wechselwirkungen von A-B müssen für diesen Fall größer als für A-A und B-B sein. Dies kann möglich werden, wenn sich beide Polymere chemisch sehr stark ähneln.

Die Entropieänderung ΔS_{mix} gibt den Ordnungszustand eines Polymerblends wieder und kann über die Gleichung:

$$\Delta S_{mix} = -R (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad (2.2)$$

mit den Stoffmengen n_A und n_B und Volumenanteilen ϕ_A und ϕ_B der Polymere berechnet werden. Für eine negative ΔG_{mix} muss $T\Delta S_{mix} \geq \Delta H_{mix}$ sein.

Mit Hilfe der Flory-Huggins Gittertheorie lässt sich der Ordnungszustand einer Polymermischung beschreiben. Sie geht davon aus, dass sich alle Kettenbausteine auf regelmäßig angeordneten Gitterplätzen befinden. Der Ordnungszustand ergibt sich aus den Anordnungsmöglichkeiten der Kettenbausteine im Gitter mit 100 Plätzen (Abb.

2.5). Das linke Gitter in Abb. 2.5 zeigt die Anordnungsmöglichkeit von Molekülen bei einer Mischung von zwei verschiedenen Molekülarten mit niedriger Molmasse M . Es gibt 10^{30} Möglichkeiten diese Kettenbausteine anzuordnen. Dies führt zu einer hohen Entropiezunahme durch den Mischungsprozess. Das rechte Gitter in Abb. 2.5 zeigt eine Anordnung von Molekülen mit der 10-fachen Molmasse ($10 M$). Durch die eingeschränkte Beweglichkeit der kovalent gebundenen Kettenbausteine, gibt es nur 10^3 Anordnungsmöglichkeiten. Dies führt zu einer deutlich niedrigeren Entropiezunahme. Daher nimmt ΔS_{mix} mit zunehmender Kettenlänge ab und ΔG_{mix} wird positiver. Dies hat eine Entmischung der Komponenten im Blend zur Folge [21,46–50].

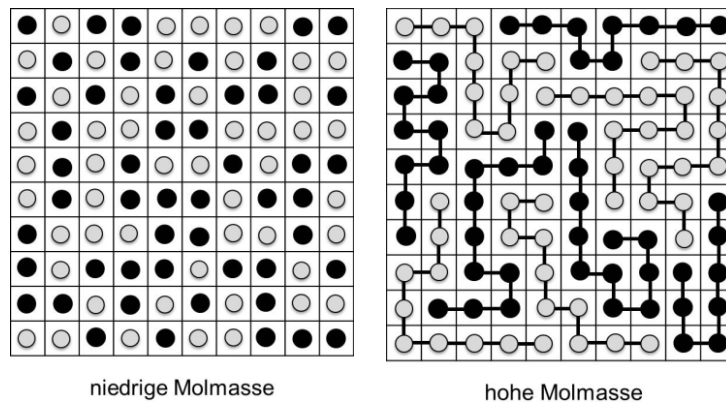


Abb. 2.5: Anordnungsmöglichkeiten von zwei verschiedenen Molekülarten im Gitter mit niedriger Molmasse (rechts) und hoher Molmasse (links) in Anlehnung an [46,50]

Die reine Betrachtung der freien Mischungsenthalpie reicht aber nicht aus, um Aussagen darüber treffen zu können, ob sich eine homogenes Blend ausbilden wird. Wichtig ist hierbei auch die Krümmung des zugehörigen Kurvenverlaufs von ΔG_{mix} im Diagramm Abb. 2.6 bzw. die Stabilität gegenüber lokalen Konzentrationsänderungen. Das chemische Potential beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit der freien Mischungsenthalpie ΔG_{mix} in Bezug auf die Stoffmengenanteile der jeweiligen Komponente. Als weitere Bedingung muss so die Ableitung des chemischen Potentials μ_A der Komponente A nach dem Volumenbruch ϕ_B der Komponente B bei einer bestimmten Temperatur T und einem bestimmten Druck p , positiv oder gleich Null sein (vgl. Gleichung (2.3)) [46,48,50].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_B^2} \right)_{T,p} = \frac{\partial \Delta \mu_A}{\partial \phi_B} \geq 0 \quad (2.3)$$

Eine Anwendung der Flory-Huggins Theorie ist die Beschreibung des Gleichgewichts von amorphen Polymermischungen in Schmelze. Wird ΔG_{mix} bei verschiedenen Temperaturen gegen den Volumenbruch ϕ_B der Komponente B aufgetragen, können drei grundlegende Fälle auftreten.

Im ersten Fall zeigt der Kurvenverlauf der Temperatur T_1 (Abb. 2.6 a)) stets positive Werte für ΔG_{mix} . Unabhängig von der Zusammensetzung liegt damit ein heterogenes Blend vor und es findet Phasenseparation im Polymerblend statt. Im Fall der Temperatur T_3 besitzt ΔG_{mix} durchgängig negative Werte. Außerdem ist die Krümmung der Kurve positiv (Gleichung (2.3)). Die Komponenten des Blends sind daher unabhängig von ihrer Zusammensetzung vollständig auf molekularer Ebene mischbar. Im Falle von T_1 und T_3 wird von symmetrischen Blends gesprochen. Die Temperatur T_2 zeigt den Kurvenverlauf eines asymmetrischen Blends. Die Kurve besitzt wie T_3 negative Werte für ΔG_{mix} , weshalb eine vollständige molekulare Mischbarkeit vorliegt. Allerdings ist die Krümmung nur näherungsweise positiv, in den Bereichen links und rechts neben dem Maximum. Innerhalb der Minima des Kurvenverlaufs zeigt sie eine negative Krümmung. Es tritt aus diesem Grund innerhalb dieses Bereichs (= Mischungslücke) Phasenseparation auf [46–52].

Aus dem Verhalten von ΔG_{mix} kann ein Phasendiagramm (Abb. 2.6 b)) abgeleitet werden. Die Binodale ist die Trennlinie zwischen dem Ein- und Zweiphasengebiet. Sie wird über eine Tangentenkonstruktion an die Minima der T_2 -Kurve erhalten. Die Spinodale ist die Trennlinie zwischen dem metastabil entmischten und stabil entmischten Bereich. Sie ergibt sich aus den Wendepunkten in der T_2 -Kurve in Abb. 2.6. Im metastabilen Bereich tritt eine Phasenseparation nur nach Keimbildung auf.

Die UCST (= upper critical solution temperature) ist die obere kritische Mischungstemperatur. Oberhalb dieser Temperatur liegt für alle Zusammensetzungen des Polymerblends ein einphasiges Blend vor. Polymersysteme können auch eine untere kritische Entmischungstemperatur (LCST = lower critical solution temperature) besitzen. In diesem Fall stellen die Maxima der Kurvenverläufe der Spinodalen und Binodalen in Abb. 2.6 b) ein Minimum dar. Systeme mit einer LCST sind unterhalb dieser vollständig auf molekularer Ebene mischbar [21,46–52]. Neben diesen beiden Fällen gibt es ebenso Polymersysteme, die beide kritische Temperaturen besitzen. In

den meisten Fällen kann bei Mischungen von zwei amorphen Polymeren eine UCST beobachtet werden [49].

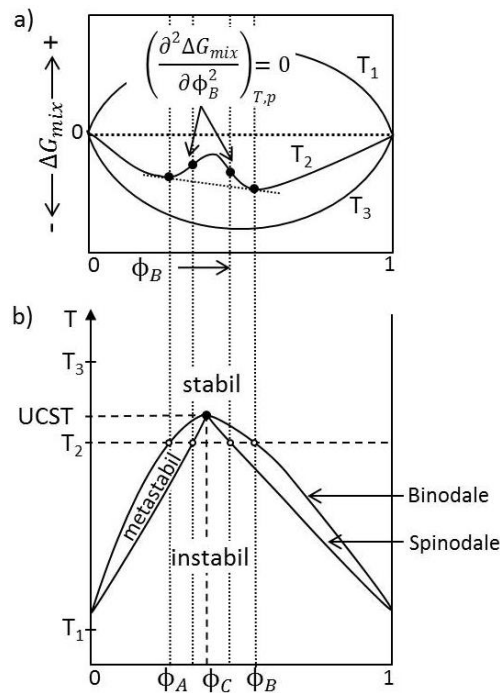


Abb. 2.6: Konstruktion eines Phasendiagramms aus der freien Mischungsenthalpie für ein System mit UCST (upper critical solution temperature) in Anlehnung an [46–48,50]

2.2.2 Morphologie von Polymerblends

Die Eigenschaften heterogener Polymerblends werden durch ihre Phasenstruktur stark beeinflusst. Über die Morphologie wird die Form, Größe und Anordnung der Komponenten innerhalb des Blends beschrieben. Außerdem kann sie als Ergebnis von komplexen Wechselwirkungen zwischen inneren und äußeren Parametern aufgefasst werden. Die chemische Struktur und die rheologischen Eigenschaften der reinen Komponenten beeinflussen als innere Parameter die Morphologie. Die Herstellungsbedingungen, wie z.B. die Temperatur, beeinflussen als äußere Parameter die Morphologie der Polymerblends [46,47]. Aufgrund der vielen Einflussfaktoren ist es möglich, mit unterschiedlichen Blendzusammensetzungen diverse Morphologien mit unterschiedlich fein ausgebildeter Struktur zu erhalten [46,53].

Die Mehrheit an Blends besitzt meist eine disperse oder co-kontinuierliche Struktur. Ist die Konzentration der Komponente B im Blend geringer als die der Komponente A, so liegt die Komponente B dispers in der Matrix des Polymers A vor (Abb. 2.7, 1). Nimmt

nun die Konzentration an Polymer B in der Blendzusammensetzung zu, so wachsen die dispersen Partikel, bis eine erste kontinuierliche Phase entsteht. Die Struktur wird co-kontinuierlich, wenn beide Phasen kontinuierliche Strukturen aufweisen (Abb. 2.7, 2). Nimmt nun die Konzentration an Polymer B weiter zu, tritt eine Phaseninversion ein und das Polymer B bildet eine Matrix aus, in welcher das Polymer A dispers vorliegt (Abb. 2.7, 3) [46,47].

Neben diesen drei grundlegenden Morphologietypen gibt es noch weitere anisotrope Formen, wie Ellipsoide, Fasern und Plättchen (Abb. 2.7, 4) und 5)) [46,47,53,54].

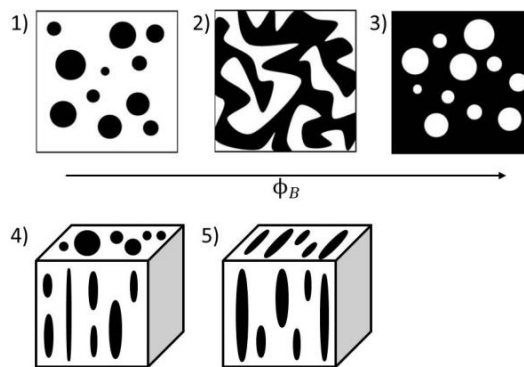


Abb. 2.7: Verschiedene Morphologietypen von Polymerblends in Anlehnung an [46]

Die räumliche Anordnung der Makromoleküle im Blend kann über die Perkolationstheorie beschrieben werden. In einem Blend kann eine Komponente B in Form von isolierten Clustern oder als überspannender Bereich vorliegen. Im überspannenden Bereich kann ein Molekül von einer Oberfläche zur anderen wandern, ohne die Komponente B zu verlassen. Dieser Bereich wird auch als zugängliches Volumen bezeichnet. Der Volumenanteil der Komponente B kann somit als Summe der isolierten Cluster Φ_B^I und des zugänglichen Volumens Φ_B^A ausgedrückt werden.

$$\Phi = \Phi_B^I + \Phi_B^A \quad (2.4)$$

Die Perkolationsschwelle ist als Punkt Φ_B^C für unendlich große Proben mit folgenden Bedingungen definiert:

$$\begin{aligned} \Phi_B^A &= 0 & \text{wenn} & \quad \Phi_B < \Phi_B^C \\ \Phi_B^A &> 0 & & \quad \Phi_B > \Phi_B^C \end{aligned} \quad (2.5)$$

Für $\Phi_B < \Phi_B^C$ liegt die Komponente B in Form von isolierten Clustern vor. Ist $\Phi_B = \Phi_B^C$, liegt die Komponente B in Form von zugänglichem Volumen vor. Im Fall $\Phi_B > (1 - \Phi_B^C)$ tritt eine Phaseninversion auf und die Komponente A liegt in isolierten

Clustern vor. Bei $\Phi_B = (1 - \Phi_B^C)$ liegt die Komponente A als kontinuierliche Matrix vor. Für $\Phi_B^C < \Phi_B < (1 - \Phi_B^C)$ liegt eine co-kontinuierliche Matrix vor [55,56].

2.2.3 Herstellung von Polymerblends

Die Herstellung von Polymerblends kann über das mechanische Mischen von Polymerschmelzen, Feinpulvern, Latices oder Lösungen von separat hergestellten Polymeren erfolgen oder durch die Polymerisation von Monomeren in Gegenwart einer gelösten Polymerkomponente.

Das am häufigsten verwendete Verfahren zur Herstellung von Polymerblends ist das Mischen von Polymerschmelzen. Dabei werden die Polymere über ihre Glas- bzw. Schmelztemperatur erhitzt und durch Kneten, Walzen oder Extrudieren durch die jeweiligen Scher- und Dehnkräfte vermischt.

Beim Mischen von Polymerlösungen werden die Polymere in einem gemeinsamen Lösemittel gelöst. Dies hat eine Verteilung der Polymere auf molekularer Ebene zur Folge. Das Lösemittel wird anschließend durch Verdampfen oder Fällen entfernt.

Das Mischen von Latices erfolgt über die Mischung von wässrigen Dispersionen. Wird das Wasser anschließend aus der Mischung entfernt, wird ein Polymerblend erhalten.

Die unterschiedlichen Mischverfahren haben je nach ihren Mischungsbedingungen einen großen Einfluss auf die Morphologie und somit die Eigenschaften des Blends [57].

2.3 Korrosion

Die Korrosion ist nach DIN EN ISO 8044 eine physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung. Diese führt zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls und kann dadurch die Funktion des Metalls, seiner Umgebung oder eines technischen Systems, von dem es ein Teil ist, beeinträchtigen [58]. Die Korrosionsreaktionen weisen eine geringe Aktivierungsenergie auf und sind daher freiwillig und irreversibel. Aus diesem Grund kann die Korrosion als das natürliche Bestreben eines Materials aufgefasst werden, in seinen Ursprungszustand (= Korrosionsprodukte) zurückzukehren. Korrosion kann als innere oder äußere

Korrosion auftreten. Die innere Korrosion findet z.B. bei der Korrosion in heißen Gasen statt. Das Gas kann in das Innere des Materials diffundieren und dort Korrosionsreaktionen auslösen. Die äußere Korrosion ist die häufigste Korrosionsart. Bei ihr wird z.B. die Oberfläche von Metallen durch eine Auflösungsreaktion unter Bildung von Korrosionsprodukten zerstört. Es können dabei elektrochemische und chemische Korrosionsreaktionen auftreten. Während der inneren Korrosion können außerdem physikalische Vorgänge stattfinden. Die chemische Korrosion ist selten und findet nur statt, wenn das Material von einem schlechten elektrischen Leiter oder Isolator umgeben ist. Die ablaufenden Reaktionen finden ohne das Vorhandensein von elektrischen Strömen direkt zwischen den Stoffen statt [33,59].

2.3.1 Thermodynamische Betrachtung der Korrosion

Die Korrosion von Metallen ist ein elektrochemischer Vorgang. Die Metallauflösung findet unter der Anwesenheit von Elektrolyten statt. Elektrische Größen (Potential μ , Austauschstromdichte i_0 , Widerstand R) bestimmen die Korrosionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion [33,59].

Wird die Korrosion aus thermodynamischer Sicht betrachtet, stellt sie ein offenes System dar, bei welchem so lange ein Energie- und Stoffaustausch mit der Umgebung stattfindet, bis es zu einem energetisch stabilen Zustand kommt. Eine Reaktion läuft spontan ab, wenn die freie Enthalpie $\Delta G \leq 0$ ist. Ist $\Delta G = 0$, befindet sich das System in einem dynamischen Gleichgewicht. Bei der Auflösungsreaktion eines Metalls in Wasser kann ΔG wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta G = -z \times F \times E \quad (2.6)$$

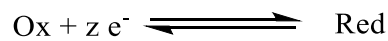
Die Ladungsmenge z ist die Anzahl der Elektronen, welche bei der Reaktion umgesetzt werden. F ist die Faraday-Konstante und E die elektromotorische Kraft oder auch Potentialdifferenz. Durch Umstellen und Berücksichtigung der Standardbedingungen (Druck $p = 1013 \text{ mbar}$, $T = 25 \text{ °C}$) kann folgende Gleichung erhalten werden [59,60]:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{zF} \quad (2.7)$$

Die Nernst'sche Gleichung kann unter Berücksichtigung der Änderung der freien Enthalpie im Gleichgewicht mit der Gleichung

$$\Delta G = G^\circ + RT \ln K \quad (2.8)$$

und unter Berücksichtigung, dass für K (Gleichgewichtskonstante) die Konzentrationen c der reagierenden Stoffe



der Elektrodenreaktionen eingesetzt werden können, aufgestellt werden.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (2.9)$$

R ist hierbei die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur [33,60].

2.3.2 Korrosion von Eisen

Wird das Standardpotential E^0 eines Metalls über den pH-Wert aufgetragen, werden sogenannte Pourbaix-Diagramme erhalten. Mit ihnen lässt sich die thermodynamische Stabilität und das Korrosionsverhalten von Metallen in wässriger Lösung charakteristisch darstellen.

Abb. 2.8 stellt das Pourbaix-Diagramm für Eisen dar. Die gestrichelten Linien sind die Gleichgewichtslinien der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrolyse. Wasser ist demzufolge nur zwischen diesen beiden Linien stabil und Korrosion kann innerhalb dieses Bereiches stattfinden.

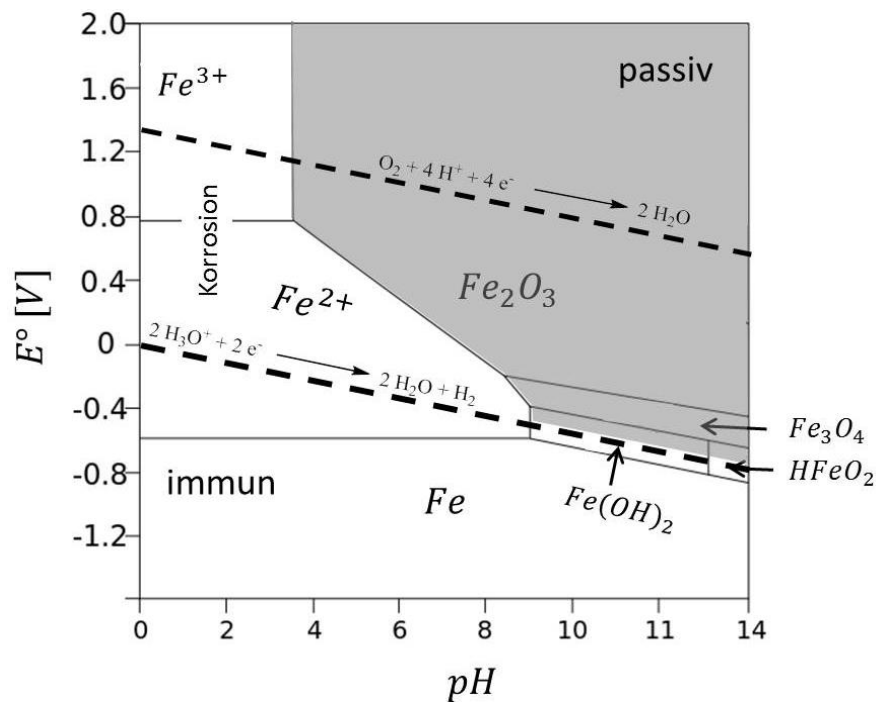


Abb. 2.8: Pourbaix-Diagramm von Eisen in Anlehnung an [33,60,61]

Je niedriger das elektrochemische Potential des Eisens ist, desto weniger Fe^{2+} -Ionen sind in der Lösung vorhanden. Ab einem Potential von etwa -0,6 V liegt Eisen demzufolge im Immunitätsbereich.

Im Passivitätsbereich (grau markiert in Abb. 2.8) sind die Oxide des Eisens stabil, es können Oxidschichten ausgebildet werden, welche die Korrosion hemmen bzw. verhindern [33].

2.3.3 Kinetische Betrachtung der Korrosion

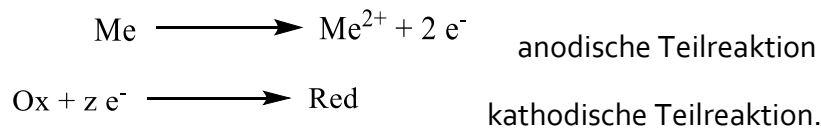
Die Kinetik beschreibt im Allgemeinen den zeitlichen Ablauf einer Reaktion. Dieser kann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung

$$k_n = k_0 \times e^{-E_A/RT} \quad (2.10)$$

genauer beschrieben werden. k_n ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, E_A die Aktivierungsenergie und k_0 wird als präexponentieller Faktor bezeichnet. Er gibt die maximale Geschwindigkeit an, mit welcher eine Reaktion ablaufen kann, wenn E_A gegen Null geht. R ist die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur in Kelvin [62].

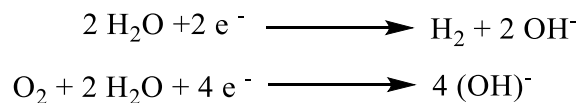
Metalle unter Standardbedingungen sind meist feste Materialien mit dicht gepackten Atomen auf ihren Gitterplätzen innerhalb der Kristallstruktur. Ihre Bindungselektronen sind delokalisiert und über den gesamten Festkörper verteilt. Über „Elektronen Spill-Over“ sind sie auch außerhalb der Kristalloberfläche verfügbar und leicht für elektrochemische Korrosionsvorgänge zugänglich [27].

Während des Korrosionsvorgangs findet folgender chemischer Redoxvorgang statt:



Die anodische Teilreaktion stellt die Auflösungsreaktion des Metalls dar. Die Metallatome werden zu Kationen oxidiert und Elektronen freigesetzt. Die freiwerdenden Elektronen werden von der umgebenden Lösung aufgenommen und während der kathodischen Teilreaktion verbraucht.

Die häufigsten kathodischen Teilreaktionen sind die Wasserstoffentwicklung und die Reduktion von Sauerstoff [27,33].



In Analogie zur Arrhenius-Gleichung können die anodische und kathodische Reaktionsgeschwindigkeit über die jeweiligen Stromdichten i_a und i_k angegeben werden.

$$i_a = i_0 \times e^{\frac{\alpha \times z \times F \times \Delta E}{RT}} \quad (2.11)$$

$$i_k = i_0 \times e^{-\frac{(1-\alpha) \times z \times F \times \Delta E}{RT}} \quad (2.12)$$

Für k_0 wird die Austauschstromdichte i_0 eingesetzt, welche die maximal mögliche Stromdichte im Gleichgewicht darstellt. Statt E_A wird der energetische Term $-z \times F \times \Delta E$ (Gleichung (2.6)) verwendet, vor welchen noch der Ladungsdurchtrittsfaktor (ein Proportionalitätsfaktor) α gestellt wird. Dieser liegt zwischen Null und Eins [33,60].

Da beide Teilreaktionen nahe dem Gleichgewicht gleichzeitig stattfinden, überlagern sie sich zur Summenstromdichte i (= Butler-Volmer-Gleichung):

$$i = i_0 \times \left[e^{\frac{\alpha \times z \times F \times \Delta E}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \times z \times F \times \Delta E}{RT}} \right] \quad (2.13)$$

Die drei Exponentialgleichungen können als Stromdichte-Potential-Kurve in ein Diagramm eingezeichnet werden (Abb. 2.9).

E_{kor} ist das Korrosionspotential, welches dem Gleichgewichtspotential entspricht. Der anodische und kathodische Strom sind hier gleich groß. Die Korrosionsstromdichte $i_{\text{kor}} = i_a = |i_k|$ gibt die Geschwindigkeit der elektrochemischen Korrosionsreaktion an und wird durch den anodischen Teilstrom bestimmt [33,59,60].

Liegt eine Elektrode nicht im Gleichgewicht, weicht ihr Potential vom Standardpotential ab. Es entsteht eine Überspannung (= Polarisation) η . Ist $\eta < 0$ liegt das Potential unterhalb des Gleichgewichts und es fließt überwiegend negativer (kathodischer) Strom. Sonst überwiegt der positive (anodische) Strom [33,59,60].

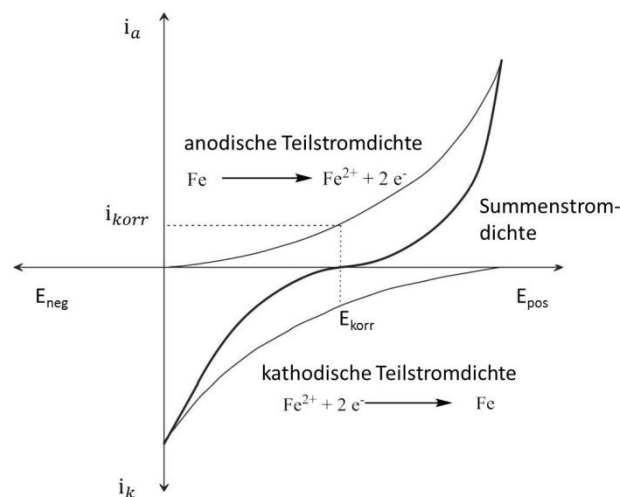


Abb. 2.9: Schematische Stromdichte-Potential-Kurve in Anlehnung an [33,59–61]

Der fließende Strom nimmt mit der korrodierten Fläche zu und entsteht durch den Übergang von Ionen aus dem Anodenmaterial in den Elektrolyten. Dort diffundieren sie durch den Elektrolyten zur Kathode. Die Geschwindigkeit des langsamsten Schritts bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Korrosion.

Ist die Verringerung des Ionen- oder Elektronendurchtritts durch die Phasengrenze der langsamste Teilschritt der Korrosionsreaktion, wirkt sich dies auf ihre Geschwindigkeit aus. Die Aktivierungsenergie und die Reaktionsgeschwindigkeit sind potentialabhängig und können darüber beeinflusst werden. Ebenso bewirkt eine Entfernung der Korrosionsprodukte, durch Auflösung und nachfolgende Reaktionen, eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der Korrosion von Eisen in neutralem Wasser wird die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktion über den Antransport von Sauerstoff bestimmt. Eine schnellere

Geschwindigkeit ist nicht möglich. Die Diffusion von Sauerstoff stellt in diesem Beispiel einen begrenzenden Faktor dar. Mit dem Ersten Fick'schen Gesetz ergibt sich die Teilstromdichte i zu:

$$i = zFj = -zFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = -zF D [(c_L - c_0) / \delta_N] \quad (2.14)$$

j ist die Stoffmenge/Zeit, D der Diffusionskoeffizient, c_L die Konzentration der Lösung, c_0 die Konzentration der Elektrodenoberfläche und δ_N die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke. Die maximal mögliche Stromdichte (= Grenzstromdichte) i_{gr} wird für $c_0 = 0$ erreicht:

$$i_{gr} = -zF D \left[\frac{c_L}{\delta_N} \right] \quad (2.15)$$

Dennoch tritt bei der elektrochemischen Korrosion eine Überlagerung der unterschiedlichen Einflussfaktoren ein [33,60].

2.3.4 Beeinflussung der Korrosion im Salzsprühnebel

Findet der Korrosionsvorgang in Salzsprühnebelatmosphäre statt, sind am Korrosionsvorgang zusätzlich Na^+ und Cl^- -Ionen beteiligt. Chloridionen zeigen keine Redox-Aktivität und können deshalb keine Korrosion des Eisens auslösen. Die Elektrodenreaktion und der pH-Wert werden nicht beeinflusst.

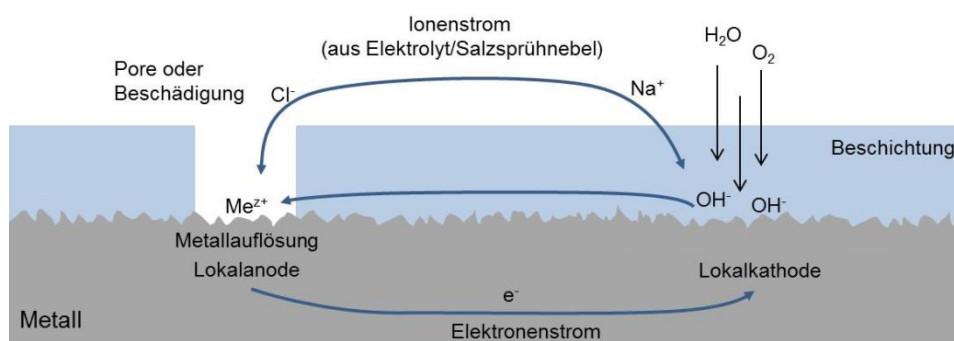
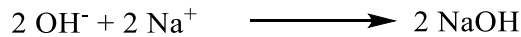
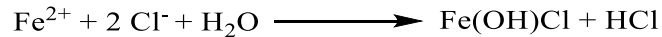


Abb. 2.10: Korrosion einer beschichteten Metalloberfläche im Salzsprühnebel

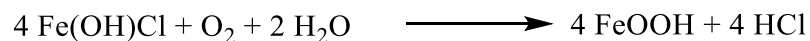
Allerdings sind die anwesenden Na^+ und Cl^- -Ionen im Salzsprühnebel am Ladungstransport von der Anode zur Kathode beteiligt (Abb. 2.10). Die Leitfähigkeit des Korrosionsmediums wird erhöht. Durch die Wanderung der Kationen und Anionen entstehen getrennte Anoden und Kathoden (= Lokalanode und Lokalkathode). Im kathodischen Bereich entsteht NaOH , wodurch der pH-Wert ansteigt.



Im anodischen Bereich bilden sich Metallsalze, wie z.B. FeCl_2 . Die Salze reagieren mit Wasser zu Hydroxiden und Säure, wodurch der pH-Wert erniedrigt wird.



Die Sauerstofflöslichkeit und die Korrosionsgeschwindigkeit nehmen mit steigender NaCl-Konzentration ab ca. 0,5 mol/l ab. Im Salzsprühtest liegt eine NaCl-Konzentration von 0,86 mol/l vor. Somit ist noch eine ausreichende Sauerstofflöslichkeit gegeben und gebildetes Fe(OH)Cl wird durch den gelösten Sauerstoff oxidiert.



Aufgrund der Bildung von NaOH an der Kathode und HCl an der Anode kann eine Störung von Passiv- oder Deckschichten eintreten. Ebenso tritt eine Stabilisierung der Konzentrationselemente ein. Durch die Bildung eines niedrigen pH-Wertes an der Anode kann keine Schutzschicht ausgebildet werden. An der Kathode wird dies durch die Bildung von OH^- Ionen begünstigt. Dies führt zur Stabilisierung der beiden Konzentrationselemente [33,61,63].

2.3.5 Korrosionsschutz durch Beschichtungen

Die verschiedenen Methoden des Korrosionsschutzes können generell in aktiven und passiven Korrosionsschutz unterteilt werden. Aktive Korrosionsschutzmaßnahmen greifen aktiv in den Korrosionsvorgang ein. Der Korrosionsvorgang wird elektrisch, chemisch oder elektrochemisch beeinflusst. Der passive Korrosionsschutz trennt das zu schützende Material vom umgebenden Medium durch aufgebraute Schichten [33].

Wird eine Beschichtung auf eine Metalloberfläche aufgetragen, findet die Korrosionsreaktion in der Grenzfläche zwischen der Metalloberfläche und Beschichtung statt. Eine organische Beschichtung verzögert den Start und verlangsamt die Korrosionsreaktion. Dies kann über einen oder mehrere Mechanismen erfolgen. So verhindert bzw. verlangsamt eine Barrierebeschichtung das Durchdringen von korrosionsstimulierenden Substanzen zum Substrat. Elektrisch isolierende Beschichtungen verringern die Geschwindigkeit von elektrochemischen

Korrosionsvorgängen. Beschichtungen aus Edelmetall können die Metalloberfläche durch Passivierung schützen. Galvanische Beschichtungen stellen Opfermetallbeschichtungen dar, welche selbst korrodieren während das Substrat über den kathodischen Schutz geschützt wird [5,27,64].

Beim Korrosionsschutz von organischen Beschichtungen spielt die Barrierebeschichtung eine bedeutende Rolle. Im Allgemeinen ist die Voraussetzung für guten Korrosionsschutz eine gute Haftung, insbesondere die Nasshaftung der Beschichtung auf der Metalloberfläche. Ebenso ist die Barrierewirkung gegenüber Wasser, Elektrolyten und Sauerstoff sehr wichtig, da diese unmittelbar am Korrosionsvorgang beteiligt sind (s. Abb. 2.10).

Eine verbreitete Annahme der Wirkung von Barrierebeschichtungen beruht auf der Verlängerung der Diffusionswege von Wasser und Sauerstoff durch die Beschichtung. Jedoch beruht der Mechanismus des Korrosionsschutzes mit Hilfe von Barrierebeschichtungen auf der Undurchlässigkeit gegenüber ionischen Substanzen, wie aktuellere Untersuchungen zeigen. Die Undurchlässigkeit stellt einen sehr hohen elektrischen Widerstand der Feuchtigkeit an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat sicher. Der Potentialgradient ist dann sehr klein und die Aktivierungsenergie für den Ionenübergang durch die Phasengrenze steigt. Die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung am Substrat ist somit gering und die Übertragung des Korrosionsstroms zwischen der Anode und der Kathode wird minimiert. Folglich werden Korrosionsreaktionen verlangsamt [64–66].

Tritt Korrosion an einer verletzten organischen Beschichtung auf, kommt dem Stofftransport durch die Beschichtung hindurch eine besondere Bedeutung zu. Die Verletzung sorgt für einen direkten Kontakt des Substrats mit der korrosiven Umgebung steht [67]. Es kommt zum Haftungsverlust (= Delamination) zwischen Substrat und Beschichtung. Die kathodische Delamination gehört zu den Grenzflächenreaktionen, welche unter anderem die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflussen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die kathodische Teilreaktion von Sauerstoff und Wasser an der Grenzfläche. Die dabei entstehenden Hydroxid-Ionen verursachen einen alkalischen pH-Wert (vgl. Kapitel 2.3.3). Die wiederum zur Auflösung gebildeter Oxidschichten führen und das Polymer angreifen

können. Dadurch kommt es zum Verlust der Haftung. Kationen wie z.B. Na⁺-Ionen wandern zur Grenzfläche und bilden einen Ladungsausgleich (Abb. 2.10) [67–69].

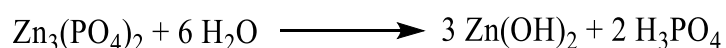
Ist die organische Beschichtung intakt, beeinflusst die Haftfestigkeit der Beschichtung die Korrosionsgeschwindigkeit sehr stark [33].

2.3.6 Zinkphosphat als Korrosionsschutzpigment

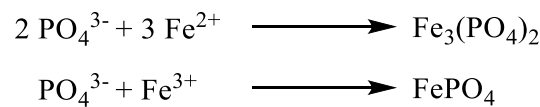
Anorganische Korrosionsschutzpigmente werden anhand ihrer Wirksamkeit in drei Klassen unterteilt. Zu den aktiven Pigmenten gehören Korrosionsschutzpigmente, die Korrosionsvorgänge chemisch oder elektrochemisch inhibieren. Zinkphosphate und Zinkchromate können im kathodischen Bereich Elektronen abfangen oder passivierende Schutzschichten auf dem Substrat ausbilden. Ein weiterer Korrosionsschutzmechanismus von aktiven Pigmenten ist die Neutralisierung von sauren oder korrosionsstimulierenden Substanzen. Damit sie chemisch oder elektrochemisch wirksam werden können, weisen Korrosionsschutzpigmente ein geringes Löslichkeitsverhalten im Beschichtungsstoff auf. Barrierepigmente, wie Eisenglimmer oder Aluminium-Flakes, besitzen meist eine lamellare Partikelstruktur, welche den Diffusionswiderstand von korrosionsstimulierenden Substanzen durch die Beschichtung hindurch erhöht. Sogenannte Opferpigmente wie Zinkpulver sind metallische Pigmente. Sie besitzen eine elektrochemische bzw. physikalische Wirkung. Sie stehen in der elektrochemischen Spannungsreihe unter (negativeres Standardpotential) dem zu schützenden Metall, daher sind sie unedler und reaktiver als dieses. Das Substrat wird zur Kathode und das Pigment löst sich auf. Dieser Vorgang wird als kathodischer Schutz bezeichnet [4,20,27,33].

Außerdem wirken sich die Größe und Form, die Oberflächenmodifizierung und chemische Zusammensetzung von anorganischen Pigmenten stark auf ihre Korrosionsschutzwirkung aus.

Zinkphosphat ist in Wasser nur sehr gering löslich. Dennoch kann es in der Beschichtungsmatrix Hydrolyseprodukte wie Phosphat und Zinkhydroxid hinterlassen.



Die Hydrolyseprodukte können mit OH^- - und Fe^{2+} -Ionen der Kathoden- und Anodenreaktion unlösliche Verbindungen ausbilden, welche als passive Schicht auf der Metalloberfläche ausgefällt werden können.



Die passivierende Schutzschicht aus Eisenphosphat kann als Oberflächenschutz gegen Korrosion wirken. Außerdem kann sie den aktiven Bereich der Metalloberfläche inhibieren oder hemmen und dadurch die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen reduzieren [4].

Weitere bereits angewandte Zinkphosphate sind mit verschiedenen Metallen modifiziert, wie z.B. das Zink-Aluminium-Phosphat und das Strontium-Aluminium-Zinkphosphat. Die Aluminium-Ionen sorgen für eine leichte Acidität nach der Hydrolyse. Dies erhöht die Phosphatlöslichkeit. Das Strontium erhöht die Löslichkeit des Zinkphosphats, wodurch mehr Ionen freigesetzt werden. Des Weiteren können bessere Korrosionsschutzeigenschaften im Vergleich zu konventionellem Zinkphosphat durch erhöhte Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen wie Carboxylat-Gruppen beobachtet werden [4,27,70].

2.4 Haftung

Die Haftung (Adhäsion) beschreibt den physikalischen Zustand einer Grenzschicht zwischen zwei Feststoffen oder Flüssigkeiten, die miteinander in Kontakt treten. Die Haftung einer Beschichtung auf ihrem Substrat ist Voraussetzung für ihre Funktionsfähigkeit und damit für den Korrosionsschutz. Hierbei spielen neben der Oberflächenbeschaffenheit des Substrats vor allem die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung eine entscheidende Rolle. Zur Haftung tragen die spezifischen Eigenschaften beider Verbundpartner bei. Besonders die Haftung unter Einwirkung von Wasser ist für die korrosionsschützende Funktion einer Beschichtung wichtig [25,71,72]. Da es in der Anwendung zu einem Wechsel zwischen trockenen Phasen und nassen Phasen (z.B. Regen) kommt, kann in den trockenen Phasen das Wasser wieder aus der Beschichtung heraus diffundieren. Die

Haftfestigkeit der Beschichtung regeneriert sich. Daher ist es wichtig, die Haftfestigkeit im trockenen, nassen und regenerierten Zustand zu betrachten.

Die Haftung wird gekennzeichnet durch atomare bzw. molekulare Wechselwirkungen in der Grenzschicht, welche einen Zusammenhalt der Beschichtung und des Substrats hervorrufen. Dabei spielen vor allem Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und chemische Bindungen eine Rolle [71,73]. Für die Erklärung der Adhäsion gibt es viele verschiedene Theorien. Bischof teilte diese in die mechanische Adhäsion und spezifische Adhäsion ein [71].

Die mechanische Adhäsion beschreibt den mechanischen Zusammenhalt zweier Stoffe. Er kann durch die mechanische Verankerung der Beschichtung auf ihrem rauen Untergrund beschrieben werden [25,71]. Die Haftung auf glatten Oberflächen kann dadurch nicht erklärt werden, weshalb Theorien der spezifischen Adhäsion, welche chemische, thermodynamische und physikalische Prinzipien beinhalten, entwickelt wurden [73].

De Bruyne stellte eine Polarisierungstheorie auf, nach der eine adhäsive Bindung nur möglich wird, wenn die Beschichtung und das Substrat über polare Gruppen, wie Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen usw., verfügen. Polare Gruppen können Dipolkräfte ausüben, wodurch ein Zusammenhalt des Verbundes bewirkt wird [73,74]. Allerdings wird durch diese Theorie nicht die Haftung von unpolaren Stoffen wie z.B. Polyethylen erklärt.

Die elektrostatische Theorie nach Derjagin basiert auf Ladungsdiffusion in der Grenzschicht aufgrund von unterschiedlichen Elektronegativitäten der Verbundpartner. Durch Ladungsübertragung werden anziehende positive und negative Ladungen ausgebildet, wodurch eine elektrische Doppelschicht in der Grenzfläche entsteht. Diese führt über Coulomb-Anziehungskräfte zur Haftung [73,75].

Die Diffusionstheorie geht von einer durch die Brownsche Molekularbewegung bedingte Diffusion aus. Diese findet von Molekülen innerhalb eines Stoffes und zwischen verschiedenen Stoffen (Interdiffusion) statt. Voraussetzung ist die Affinität der Verbundpartner zueinander sowie die Kettenbeweglichkeit bei Polymeren und die Molekülgröße und -struktur. Im Verbund einer Beschichtung mit einem metallischen Substrat verhindert die Metallbindung eine Diffusion [73,76].

Der thermodynamischen Adhäsion liegt der Adsorptions- und Benetzungsvorgang zugrunde. Dieser beruht auf Wechselwirkungen und Anziehungskräften zwischen den Verbundpartnern. Bei Kontakt der beteiligten Verbundpartner bilden diese Wechselwirkungen oder Kräfte durch Beteiligung von Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Kräften (sekundären Bindungskräften) und in manchen Fällen auch primären Bindungen (ionisch, kovalent, metallisch) aus [73,77].

Die Kohäsion spielt neben der Adhäsion ebenso eine wichtige Rolle bei der Festigkeit eines Verbundes. Sie beschreibt die Bindungskräfte zwischen Atomen und Molekülen im Inneren eines Stoffes. Kohäsionskräfte können über chemische Bindungen, van-der-Waals-Kräfte oder bei Polymeren durch die Verschlaufung von Makromolekülen gebildet werden. Ein Verbund ist damit maximal so stabil wie die „innere“ Stabilität der beteiligten Partner [25,78].

2.5 Permeation

Unter der Permeation wird der Vorgang, bei dem ein Stoff (Permeat) einen Festkörper durchdringt oder durchwandert, verstanden. Anhand der Lösungs-Diffusions-Theorie von Graham (1866) wird die Permeation von kleinen Molekülen durch ein Polymer in vier Stufen eingeteilt (Abb. 2.11) [21,79,80].

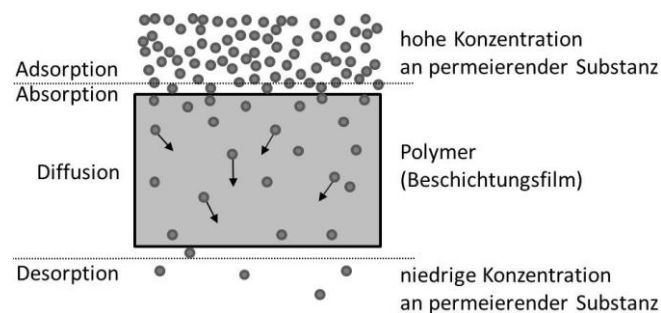


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Permeation einer Substanz durch ein Polymer (Beschichtungsfilm)

Zu Beginn benetzen die Moleküle die Oberfläche des Polymers. Die in das Polymer penetrierenden Moleküle werden vom Polymeren absorbiert. In einer dritten Stufe diffundieren sie anhand eines Konzentrationsgradienten, von hoher Konzentration zu niedriger, durch das Polymer hindurch. Auf der anderen Seite der Polymer(film)oberfläche desorbieren oder verdampfen sie in das umgebende Medium.

Anhand dieser vier Stufen kann die Permeation P als Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Löslichkeit S nach:

$$P = D \times S \quad (2.16)$$

beschrieben werden [21,80–87].

2.5.1 Sorption

Die Sorption beschreibt die Anlagerung eines Stoffes an einen Festkörper (Adsorption), die Einlagerung eines Stoffes in einem Festkörper (Absorption) und die Abgabe des Stoffes an einer Festkörperoberfläche (Desorption).

Die Moleküle in der Umgebung der Festkörperoberfläche (Polymeroberfläche) lagern sich zunächst aufgrund von attraktiver Wechselwirkung an die Oberfläche an [83]. Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polymer und adsorbiertem Stoff führen zu einer Lösung des Stoffes im freien Volumen des Polymers.

Bei der Sorption handelt es sich um einen thermisch aktivierten Prozess [86]. Die Löslichkeit ist temperaturabhängig und kann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (vgl. Gleichung (2.10)) wie folgt ausgedrückt werden:

$$S = S_0 \times e^{\frac{-\Delta H_S}{RT}} \quad (2.17)$$

ΔH_S ist die Lösungswärme und S_0 ist der präexponentielle Faktor, welcher in der Arrhenius-Gleichung k_0 entspricht.

Tritt keine chemische Wechselwirkung des permeierenden Stoffes mit dem Polymer auf und kondensiert das permeierende Gas nicht bei Umgebungstemperatur, kann bei geringen Drücken die Sorption nach dem Henry'schen Gesetz wie folgt beschrieben werden [80,81,83,85–87]:

$$c = S \times p \quad (2.18)$$

Die Konzentration c des permeierenden Stoffes ist damit im Polymer proportional zum Partialdruck p an der Polymeroberfläche. Die Proportionalitätskonstante S ist der Löslichkeits- oder Sorptionskoeffizient.

Befindet sich die Umgebungstemperatur unterhalb der T_g des Polymers, ist die Kettensegmentbeweglichkeit deutlich eingeschränkt und Relaxationseffekte laufen langsamer ab. Die Beweglichkeit des permeierenden Stoffs sowie die Absorption schwanken [81]. Daher kommt es zu nichtlinearen Zusammenhängen zwischen der Löslichkeit und dem Partialdruck bzw. der Konzentration des permeierenden Stoffes. Diese können über das „Dual-Sorption“-Modell beschrieben werden [81,84]. Laut diesem Modell löst sich ein Teil des Stoffes nach dem Henry'schen Gesetz. Der andere Teil adsorbiert in den Mikrohohlräumen, deren Existenz in amorphen Polymeren im glasartigen Zustand angenommen wird. Die Gesamtkonzentration wird über folgende Gleichung beschrieben [80,81,84,85,88–90]:

$$c = S \times p + \frac{c_H^l \times b}{1 + bp} p \quad (2.19)$$

Der erste Summand entspricht dem Henry'schen Gesetz. Der zweite Summand beschreibt den Konzentrationsverlauf der Adsorption nach Langmuir. c_H^l ist die experimentell bestimmte Leerstellensättigungskonstante und b die Leerstellenaffinität. Die Adsorption nach Langmuir setzt dabei voraus, dass es keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen gibt. Bei der Adsorption bildet sich eine Monolage der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche.

Die nach Langmuir adsorbierten Moleküle weisen nur eine geringe Beweglichkeit auf. Deshalb dominieren die nach dem Henry'schen Gesetz gelösten Moleküle die Diffusion im Polymer [91].

2.5.2 Diffusion

In Wasser können sich Wassermoleküle frei bewegen, während sie durch andere Materialien aufgrund eines Konzentrationsgradienten hindurch diffundieren. Der erste Fall geschieht aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung und wird Selbstdiffusion genannt. Sie beschreibt die zufällige thermische Bewegung, den „random walk“, der Atome oder Moleküle eines Systems im Gleichgewicht.

Der Transport von Wasser durch einen Stoff hindurch wird Transportdiffusion genannt. Sie wird durch äußere Einflüsse wie Druck, Temperatur und Konzentrationsgradienten bzw. durch einen chemischen Potentialgradienten μ verursacht.

Auf molekularer Ebene betrachtet, lässt sich die Diffusion im Polymer durch Platzwechselvorgänge beschreiben. Dafür muss ein freier Platz in der nahen Umgebung des diffundierenden Moleküls vorhanden sein. Die Plätze entstehen in den amorphen Teilen der Polymere aufgrund der Fluktuation der Polymerketten. Modelle auf Basis der Platzwechseltheorie werden als „freie Volumen“-Modelle bezeichnet [21,55,81,84]. Die einzelnen Sprünge erfolgen hierbei statistisch. Erst bei größerer Anzahl an permeierenden Molekülen kommt es zu einer Ausrichtung der Bewegung zum abnehmenden Konzentrationsgradienten.

Ein weiteres Modell ist das des Tortuositätsfaktors τ . Er beschreibt das Verhältnis der effektiven Länge des Transportweges eines Moleküls zur Dicke des Materials, durch welches es hindurch diffundiert [55].

Die grundlegende mathematische Betrachtung der Diffusion erfolgt über die Fick'schen Gesetze. Das erste Ficksche Gesetz beschreibt die Diffusion für den stationären Zustand ohne zeitliche Variation der Konzentrationsverhältnisse.

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.20)$$

J ist die Flussdichte des permeierenden Stoffes, welche die Menge des permeierenden Stoffes pro Zeit- und Flächeneinheit beschreibt. D ist der Diffusionskoeffizient und $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$ das Konzentrationsgefälle [81,85–87].

Im stationären Zustand, in dem der Konzentrationsgradient $(c_0 - c)$ linear durch einen homogenen Stoff mit der Schichtdicke d verläuft, gilt:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{c_0 - c}{d} \quad (2.21)$$

Beim instationären Zustand ändert sich die Konzentration des permeierenden Stoffes entlang des Konzentrationsgefälles mit der Zeit. Diese zeitliche Änderung der Konzentration ist proportional zur zweiten Ableitung der Konzentration bezüglich des Ortes und wird durch das 2. Fick'sche Gesetz beschrieben [81,82,85–87]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (2.22)$$

Der Diffusionskoeffizient D ist wie die Löslichkeit temperaturabhängig und folgt dem Arrhenius-Gesetz:

$$D = D_0 \times e^{\frac{E_D}{RT}} \quad (2.23)$$

E_D ist die Aktivierungsenergie der Diffusion und immer positiv. Sie setzt sich zusammen aus der Energie für die Bildung der Mikrolöcher und der Energie für den Molekülsprung von einem Platz auf den anderen. Nach Gleichung (2.16) und mit

$$E_A = E_D \times \Delta H_S \quad (2.24)$$

ergibt sich für den Permeationskoeffizient:

$$P_{koeff} = P_0 \times e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (2.25)$$

Permeierende Stoffmengen für Gase oberhalb ihrer kritischen Temperatur werden als Volumen unter Standardbedingungen angegeben. Für kondensierbare Stoffe wie Wasserdampf wird die Stoffmenge in Gewicht angegeben [81,85,86].

In der Praxis wird meist die Durchlässigkeit Q eines Stoffes durch das Polymer angegeben.

$$Q = \frac{P_{koeff}}{d}, \quad (2.26)$$

wobei P_{koeff} der Permeationskoeffizient und d die Dicke des Beschichtungsfilms ist. Die gemessenen Werte werden auf 100 μm Filmdicke normiert um die Barriereigenschaften besser vergleichen zu können [84].

$$Q_{100} = Q \times \frac{d}{100 \mu\text{m}} \quad (2.27)$$

2.5.3 Kinetische Betrachtung der Sorption

Die Sorption und Permeation sind diffusionskontrollierte Prozesse. Die Gleichung

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{Dt}{d^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

gibt das Verhältnis der aufgenommenen Menge M_t eines Stoffes zur Zeit t zur aufgenommenen Menge M_∞ bei Sättigung des Systems an. D ist der Diffusionskoeffizient und d die Schichtdicke.

Die Auftragung der relativen Massenzunahme über die Zeit t bzw. über $t^{1/2}$ ergibt Sorptionskurven. Abb. 2.12 zeigt die schematische Kurve der Fick'schen Sorption. Zu Beginn der Sorption findet ein linearer Anstieg der Massenzunahme (M_t/M_∞) statt. Bei $M_t/M_\infty = 1$ nimmt die Kurve ein Plateau an und M_t erreicht einen Sättigungswert [83,92].

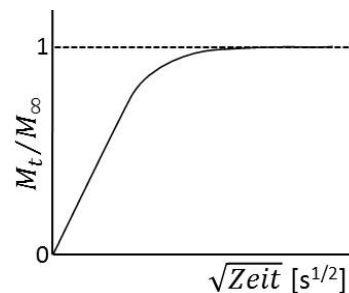


Abb. 2.12: Schematische Fick'sche Sorptionskurve in Anlehnung an [83,92]

Ist D konzentrationsabhängig, weichen die erhaltenen Werte für M_t/M_∞ vom idealen (= Fick'schen) Verhalten ab und es liegt ein Nicht-Fick'sches Verhalten vor. Nimmt D mit der Konzentration zu, werden für M_t/M_∞ höhere Werte erhalten, während für abnehmende Konzentrationen kleinere Werte erhalten werden. M_t/M_∞ ist somit zu Beginn der Sorption proportional zur Konzentration. Bekannte Modelle zur Beschreibung solcher Effekte sind die Zwei-Stufen Sorption, der sigmoidale Kurvenverlauf und die „Case II Sorption“ [87,92].

2.5.4 Einflussfaktoren auf die Permeation und Diffusion

Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Moleküls durch ein Polymer ist von vielen Einflussfaktoren abhängig. Neben Temperatur, Druck und Löslichkeit beeinflussen vor allem auch die strukturellen Eigenschaften des Polymers im Beschichtungsfilm die Diffusionsgeschwindigkeit und damit die Permeation.

Entsprechende strukturelle Eigenschaften, welche die Permeation und demzufolge die Diffusion beeinflussen, sind die Polarität des Polymers, die vorhandene chemische Vernetzung im Film, sekundäre Wechselwirkungen, die Schichtdicke, die T_g sowie

vorhandenes freies Volumen im Film, wie Poren und Fehlstellen (usw.). Ebenso kann sich das Vorhandensein von Füllstoffen und Pigmenten auf die Diffusion durch eine Zunahme der Tortuosität auswirken [79,86].

Einflussfaktoren von Seiten des permeierenden Stoffes sind seine Polarität, Molekülgröße und Komplexität (usw.) [21,79].

2.5.5 *Diffusion in Polymerblends*

Die Diffusion in Polymerblends ist abhängig von der Zusammensetzung, der Mischbarkeit und der Morphologie des Blends. In Polymerblends ist der Diffusionsprozess beeinflusst durch die Wechselwirkung zwischen den Polymeren. So können z.B. Wasserstoffbrückenbindungen die Diffusion aufgrund einer Abnahme des freien Volumens verringern. In heterogenen Polymerblends spielen außerdem Grenzflächeneffekte eine Rolle. Da die Natur der Phasen die Diffusion beeinflusst, ist diese stark vom Grad der Heterogenität abhängig [46,82].

2.5.6 *Wasser in Beschichtungen*

Wasser liegt durch Wasserstoffbrückenbindungen in flüssigem und festem Zustand assoziiert vor. Außerdem kann es als Träger von korrosionsstimulierenden Substanzen fungieren [27,83].

Eine Wasseraufnahme und Permeation von Wasser durch einen Beschichtungsfilm kann erst dann auftreten, wenn die Oberfläche des Films mit dem Wasser wechselwirkt. Der Grad und die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme eines Polymerfilms wird über die zuvor beschriebenen Einflussfaktoren der Permeation und Diffusion (vgl. Kapitel 2.5.4) sowie über Typ und Menge wasserquellbarer Hilfsstoffe, wie z.B. Schutzkolloide, bestimmt. Die Art und Menge der wasserlöslichen Salze und Emulgatoren im Beschichtungsfilm spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Da sie zwischen den Teilchen im Film eingeschlossen sind, bauen sie einen osmotischen Druck auf [27,38]. Ebenso verursacht die Wasseraufnahme von Beschichtungen Dichteschwankungen und eine Veränderung der dielektrischen Eigenschaften des Polymerfilms. Letztere Eigenschaft

kann zur Bestimmung der Wasseraufnahme mittels EIS (siehe Kap. 2.6.4) genutzt werden.

In wasserbasierten Beschichtungen findet der Transport von Wasser hauptsächlich über die Grenzflächen der Latex-Partikel im Film statt, ohne in den hydrophoben Kern des Partikels einzudringen [92].

Feinteilige Dispersionen besitzen im Vergleich zu grobteiligen eine bessere Filmbildung (vgl. Kapitel 2.1.2). Daher nehmen sie Wasser sehr langsam auf. Sie erreichen jedoch durch stärkere Hinderung der Auswaschung von hydrophilen Bestandteilen der Beschichtung nach langer Wasserlagerung einen höheren Endwert in der Wasseraufnahme [38].

Von allen vorhandenen Einflussfaktoren bestimmt besonders die Polarität der im Polymer eingebauten Monomere die Wasseraufnahme im Beschichtungsfilm. Hydrophile Gruppen wie die Hydroxyl- und Carboxylgruppe sowie Aminogruppen können Wasser stark binden und die Wasseraufnahme erhöhen. Je hydrophiler ein Polymer ist, desto höher ist die Wasseraufnahme unter gleichen Bedingungen [38,93–96].

Damit vorhandene polare Gruppen im Polymer mit Wasser wechselwirken können, müssen diese für Wasser zugänglich sein. Deshalb beeinflusst die Position der polaren Gruppe (die Konstitution) in der Polymerkette die Wasseraufnahme einer Beschichtung. Die Stärke der Polymer-Polymer und Polymer-Wasser Wechselwirkungen spielt ebenso eine entscheidende Rolle. Ist die Polymer-Polymer-Wechselwirkung größer, so wird das Wassermolekül nicht gebunden und kann ungehindert durch das Polymer hindurch diffundieren. Polyamide sind Polymere, welche starke Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Polymers ausbilden können. Diese können von Wasser nicht gelöst werden. Daher ist ihre Wasseraufnahme in der Regel etwas geringer [83,97].

In hydrophoben Polymeren tritt bevorzugt Clusterbildung oder Assoziation des sorbierten Wassers auf, da kaum Wechselwirkungen mit dem Polymer auftreten [83,97]. Aber auch in hydrophilen Polymeren kann Clusterbildung stattfinden. Hierfür muss allerdings die aufgenommene Menge an Wasser im Polymer höher sein als die Menge, welche vom Polymer gebunden werden kann [98].

Durch Quellung wird eine Zunahme der Dehnbarkeit der Filme durch Herabsetzung der T_g bewirkt [27,38]. Damit einher geht auch eine Verminderung der mechanischen

Festigkeit. Es kommt in vielen Fällen zu Haftungsverlusten zwischen Beschichtung und Substrat. Grund ist die Verringerung der Adhäsionskräfte des Polymers in Abhängigkeit von der Menge des aufgenommenen Wassers [38]. Durch Einlagerung von Wasser in den Beschichtungsfilm wird außerdem die Permeation verzögert.

Fehlstellen im Beschichtungsfilm, entstanden durch ungünstige Verarbeitung, Pigmentverteilung, Dichte oder bestimmte Additive (z.B. Weichmacher), beeinflussen ebenso die Wechselwirkung mit Wasser und somit die Wasseraufnahme im Film. Die Absorption und Einlagerung von Wasser findet in das vorhandene freie Volumen sowie in die Fehlstellen der Beschichtungsfilme statt. Dies führt zur Aufweitung der Bindungswinkel, Volumenvergrößerung (Quellen) und Plastifizierung. Die Wasseraufnahme ist daher nicht nur auf die Oberfläche des Films beschränkt. Duroplaste neigen aufgrund ihrer Vernetzung zu geringerer Quellung im Vergleich zu Thermoplasten [83,92].

Wie schon zuvor angedeutet, beeinflusst die Pigmentierung die Wasseraufnahme einer organischen Beschichtung. Sie kann die Permeation von Wasser erhöhen oder verringern. Liegt eine ideale Pigmentierung vor, kann das Wasser nur durch Umrandung des Pigmentpartikels permeieren. Die Weglänge der Diffusion wird erweitert. Bei nicht idealer Pigmentierung liegen die Pigmente irregulär, d.h. nicht gleichmäßig verteilt, vor und Pigmentflockung ist möglich. Durch die Hydrophilie des Pigments bindet sich dieses ungenügend an das Bindemittel und es entstehen wassersensitive Grenzflächen. Durch Wasseransammlungen um das Pigment entstehen ein Aufhellen der Beschichtung und eine Volumenvergrößerung. Die Volumenvergrößerung führt wiederum zu einer schnelleren Diffusion, als durch die Bindemittel-Matrix möglich wäre [92,99].

2.6 Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen einiger verwendeten Analysemethoden vorgestellt.

2.6.1 Bestimmung der Glasübergangstemperatur

Filme von Beschichtungen sind Polymerfilme, die entweder amorph oder teilkristallin vorliegen können. Amorphe Polymere bilden im festen Zustand ein statistisches Knäuel, wobei sich die Polymerketten durchdringen und gegenseitig verhaken. Dieses Verhalten führt zu einer viskoelastischen Schmelze. Bei tiefer Temperatur liegen die Polymerketten und Netzwerke weitgehend fixiert vor (Glaszustand), wodurch nur minimale Wärmeschwingungen möglich sind. Mit zunehmender Temperatur beginnen sich die Seitenketten der Polymerketten aufgrund der thermischen Anregung zu bewegen. Nimmt die Temperatur weiter zu, können sich ab einer bestimmten Temperatur, der Glasübergangstemperatur T_g , ganze Kettensegmente frei bewegen. Das Polymer ist weich und elastisch. Der Übergang vom glasartigen Zustand in den elastischen Zustand wird Glasübergangsbereich genannt. Er ist keine Phasenumwandlung, sondern ein kinetisch kontrollierter Relaxationsübergang [47,49,100].

Die Glasübergangstemperatur ist damit eine charakteristische Größe eines Polymers und kann über mehrere Verfahren bestimmt werden.

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) wird für die Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren, wie z.B. freien Lackfilmen eingesetzt. Diese werden in Abhängigkeit von Temperatur oder Zeit und Frequenz bestimmt. Das Polymer wird mit einer sinusförmig oszillierenden Kraft mechanisch belastet, worauf es mit einem zeitlich verzögerten Antwortsignal (Verformung) reagiert (Abb. 2.13).

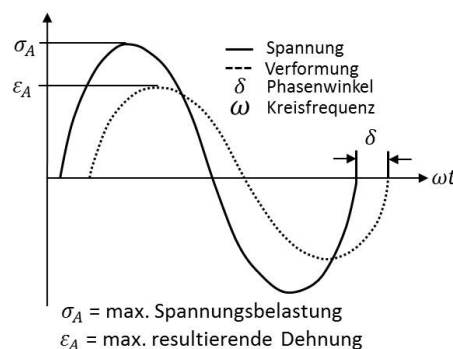


Abb. 2.13: Sinusförmige Belastung und Antwortsignal eines linear viskoelastischen Materials in Anlehnung an [100]

Mit der DMA kann die Steifigkeit (E^* -Modul) sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$ über den Speichermodul E' und den Verlustmodul E'' berechnet werden. Die Steifigkeit, das komplexe E^* -Modul, kann als Quotient zwischen der Spannungs- σ - und der Verformungsamplitude ε beschrieben werden (Gleichung (2.29)), bzw. in einen Realteil E' und Imaginärteil E'' aufgeteilt werden (Gleichung (2.30), Abb. 2.14).

$$|E^*| = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.29)$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (2.30)$$

Der Speichermodul E' stellt die Steifigkeit eines viskoelastischen Materials dar. Er führt zur Speicherung der Energie, einer mechanischen Belastung des Werkstoffs, in Form von elastischer Verformung, welche anschließend abgegeben werden kann.

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \cos \delta \quad (2.31)$$

Der Verlustmodul E'' beschreibt die viskosen Eigenschaften eines Materials. Er stellt die Energie einer mechanischen Belastung dar, welche durch plastische Verformung bzw. Schwingung entsteht und in Reibungswärme und Schwingungsenergie umgewandelt wird.

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \sin \delta \quad (2.32)$$

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ gibt das Verhältnis zwischen E'' und E' an und beschreibt die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines Materials (Gleichung (2.33)). Ein hoher $\tan \delta$ -Wert spricht für einen hohen nicht-elastischen Verformungsanteil im Material und ein niedriger für ein elastisches Material [25,100,101].

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (2.33)$$

Abb. 2.14 zeigt eine graphische Darstellung des Zusammenhangs der einzelnen Module der DMA.

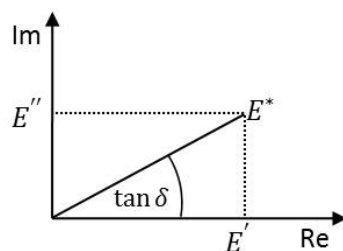


Abb. 2.14: Graphische Darstellung des Zusammenhangs der Module der DMA in Anlehnung an [100]

Rheologische Messung der Glasübergangstemperatur

Die Methode der DMA kommt ursprünglich aus der Rheologie, weshalb es möglich ist, die Glasübergangstemperatur über rheologische Messungen zu bestimmen. Das Material wird hierbei mit einer dynamischen Belastung mit der Kreisfrequenz ω belastet. Dafür wird entweder eine sinusförmige oszillierende Scherdeformation $\gamma(t)$ mit der Amplitude γ_0 oder eine Schubspannung $\tau(t)$ mit der Amplitude τ_0 vorgegeben.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \times \sin(\omega t) \quad (2.34)$$

$$\tau(t) = \tau_0 \times \cos(\omega t) \quad (2.35)$$

Das Antwortsignal des Materials ist eine sinusförmige Schwingung mit dem Phasenwinkel δ . Dieses Verfahren ist für rein viskose oder viskoelastische Flüssigkeiten und Festkörper geeignet, da dem Material nur kleine Deformationen aufgezwungen werden.

Die Steifigkeit des Materials entspricht in der Rheologie dem komplexen Schubmodul G^* . Es kann analog zum E^* -Modul mit einem Realteil (Speichermodul G') und Imaginärteil (Verlustmodul G'') dargestellt werden (vgl. Abb. 2.14).

$$|G^*| = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad (2.36)$$

$$|G^*| = \sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2} \quad (2.37)$$

Der Speichermodul G' spiegelt in der Rheologie, wie auch in der DMA, den elastischen Anteil der Steifigkeit wider. Der Verlustmodul G'' stellt ebenso analog zur DMA den viskosen Anteil des Materials dar.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ kann als Quotient von G'' und G' über

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (2.38)$$

berechnet werden und stellt den Energieverlust des Materials pro Schwingungsperiode dar [25,101,102].

Der Glasübergang ist der Übergang vom Glaszustand in den gummielastischen Zustand. Erreicht das Polymer das Maximum an innerer Reibung und nicht-elastischer Verformung, wird der Verlustmodul E'' bzw. G'' maximal und der Speichermodul E' bzw. G' fällt. Der Abfall des Speichermoduls verhindert zunächst bei der Berechnung des $\tan \delta$ dessen Anstieg. Daher erreicht er sein Maximum erst kurz nach der

Glasübergangstemperatur. Der Verlustmodul erreicht deshalb die T_g bei niedrigeren Temperaturen. Da aber dieses nicht immer eindeutig auswertbar ist, wird zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur das Maximum im $\tan \delta$ verwendet (Abb. 2.15) [100].

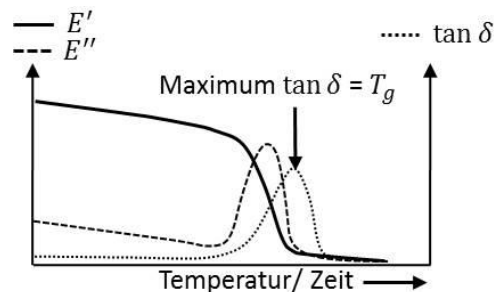


Abb. 2.15: Schematische Darstellung der DMA-Kurven eines amorphen Polymers mit der Auswertung der Glasübergangstemperatur in Anlehnung an [100]

2.6.2 Einfluss der Phasenstruktur von Polymerblends auf die Glasübergangstemperatur

Die Mischbarkeit von Polymerblends kann durch die Messung der Glasübergangstemperatur T_g mit der DMA bestimmt werden. Die DMA reagiert im Vergleich zu kalorimetrischen Verfahren (DSC = dynamic scanning calorimetry) sensibler auf einzelne Phasen bzw. Domänen und kann auch kleine vorhandene Mengen eines Polymers auflösen [48]. Die charakteristische T_g ist nicht nur von der Struktur einzelner Polymere abhängig, sondern ebenso von deren Wechselwirkung mit gleichartigen Molekülen in der Umgebung [22,100,103,104]. Liegt bei der Untersuchung eines Polymerblends eine einzelne T_g , mit einem Wert zwischen den beiden T_g der Ausgangspolymere vor, handelt es sich beim Polymerblend um ein auf molekularer Ebene mischbares System. Befinden sich in einem Polymerblend die Komponenten des Blends in gleichartiger Umgebung, liegt ein phasenetrenntes (= nicht mischbares) Blend vor. Es zeigt zwei Glasübergänge entsprechend der Glasübergänge der Einzelkomponenten [22,100,103]. In der Literatur sind verschiedene Gleichungen bekannt, um die T_g von mischbaren Blends in Bezug zur Zusammensetzung zu berechnen [46,105]. Der einfachste Ansatz ist eine einfache Addition der T_g der Komponenten des Polymerblends in Relation zu ihren Gewichtsanteilen (Gleichung (2.39)) [105].

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad (2.39)$$

T_g , T_{g1} , T_{g2} sind die Glasübergangstemperaturen des Polymerblends sowie von Polymer 1 und Polymer 2, aus welchen sich das Polymerblend zusammensetzt [22,105,106]. w_1 und w_2 sind die Massenanteile der Komponenten. Dieser Ansatz zeigt allerdings Abweichungen von experimentell erhaltenen T_g [46,105]. Kwei setzt in seinem Ansatz eine Additivität der Entropie oder des Volumens der Polymermischung voraus. Außerdem berücksichtigt er die Wasserstoffbrückenbindungen im homogenen Polymerblend [46,105,107].

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2 \quad (2.40)$$

k ist ein Anpassungsparameter, bezogen auf die Abweichung der Krümmung der T_g -Kurve auf die Linearität. Der zweite Term $q w_1 w_2$ gibt die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen im Blend an [105,107].

Handelt es sich um ein nicht mischbares Blend, können die T_g der beiden Phasen Informationen darüber liefern, ob es sich um ein teilweise mischbares System handelt. Die Verschiebung der T_g des Polymerblends kann daher dazu verwendet werden, die Menge des Polymers, welche in einem zwei-Phasen Blend im anderen Polymer gelöst ist, zu bestimmen [22,108].

2.6.3 Haftfestigkeitsprüfung

Zur Prüfung der Haftfestigkeit von Beschichtungen können qualitative oder quantitative Verfahren angewandt werden. Qualitative Prüfverfahren, wie z.B. die Gitterschnittprüfung oder Kratzprobe, dienen oft der anwendungstechnischen schnellen Kontrolle. Ihr Messergebnis wird anhand von Vergleichsbildern mit benotetem Schädigungsgrad bestimmt. Ihr Nachteil besteht daher in der optischen und damit subjektiven Beurteilung der Prüffläche durch den jeweiligen Prüfer. Dadurch wird ihre Vergleichbarkeit eingeschränkt. Diese Fehlerquelle wird bei quantitativen Prüfverfahren weitgehend ausgeschlossen. Es können besser reproduzierbare und vergleichbare Kennwerte gewonnen werden [32].

Die Haftfestigkeit beschreibt die Kraft, welche zum Trennen von Grenzflächen oder einer Phase aufgebracht werden muss. Die Haftfestigkeit σ eines Verbundes ist definiert über die äußere Kraft F_a pro Flächeneinheit und der geometrischen Oberfläche A_g , die diese Flächeneinheit darstellt [71,73,78]:

$$\sigma = \frac{F_a}{A_g} \quad (2.41)$$

Tritt eine Trennung innerhalb einer Phase ein, wird von einem sogenannten Kohäsionsbruch gesprochen. Findet die Trennung in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen statt, wird vom Adhäsionsbruch gesprochen. Es können aber bei Haftfestigkeitsmessungen auch Mischbrüche auftreten, die beide Bruchbilder zeigen. Bei Korrosionsschutzbeschichtungen sollte der Bruch bei Enthftung möglichst kohäsiv in der Beschichtung stattfinden [37,109,110]. Der Teil, welcher auf der Substratoberfläche haften bleibt, kann so immerhin noch seine Korrosionsschutzwirkung aufrechterhalten.

Bei der Abreißprüfung durch den Zugversuch erfolgt die Trennung des Verbundes durch eine senkrecht zur Grenzfläche wirkende Zugkraft (Abb. 2.16).

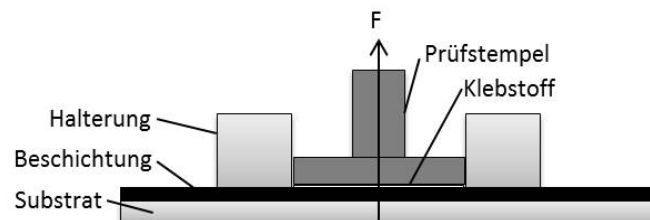


Abb. 2.16: Prinzipskizze des Abreißversuchs

Dafür werden Stempel auf die Probe geklebt. Die Verbindung zwischen Probe und Zugmaschine sollte ohne die Entstehung einer Torsions- oder Biegebeanspruchung erfolgen. Bei der Auswahl des Klebers, mit welchem die Prüfstempel auf die Beschichtung geklebt werden, ist es wichtig auf eine höher liegende Haftfestigkeit zwischen Klebstoff und Beschichtung bzw. Klebstoff und Prüfstempel im Vergleich zur Adhäsion zwischen Beschichtung und Substrat zu achten. Ist dies nicht der Fall, kann über die Haftfestigkeit der Beschichtung keine Aussage getroffen werden. Zur Erhöhung der Haftfestigkeit wird diese vor der Verklebung gereinigt und eventuell angeschliffen bzw. gestrahlt.

Das Ergebnis der Haftfestigkeitsprüfung ist die Zugspannung. Die Zugkraft wird auf die enthaftete Fläche bezogen. Außerdem erfolgt eine Auswertung des Bruchbildes (vgl. Kapitel 6.10) [78].

2.6.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Korrosion ist ein elektrochemischer Vorgang, daher gibt es neben den rein phänomenologischen und mechanischen Prüfmethoden elektrochemische Prüfverfahren, die es ermöglichen, über die Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung Aussagen zu treffen.

Der Korrosionsschutz einer Beschichtung hängt davon ab, wie viel elektrischen Widerstand die Beschichtung gegenüber korrosionsstimulierenden Substanzen wie Wasser, Sauerstoff und Ionen besitzt. Eine Möglichkeit zur Bestimmung für den Korrosionsschutz wichtiger Eigenschaften einer Beschichtung ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Diese ist ein instationäres Verfahren. Der Betrag des Wechselstromwiderstandes, der Impedanz Z und der Phasenwinkel φ werden in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen. Das Substrat bildet die Arbeitselektrode. Es wird eine sinusförmige Wechselspannung mit kleiner Amplitude vorgeben und die Antwort in Form von sinusförmigem Wechselstrom bei der gleichen Frequenz gemessen. Mit Hilfe der EIS können die Wasseraufnahme einer Beschichtung, der Diffusionskoeffizient von Wasser, die Fläche der Delamination, das Vorhandensein von Poren und der Korrosionswiderstand der Beschichtung (gemessen bzw. bestimmt) ermittelt werden.

Der elektrische Widerstand ist bekannt und wird über das Ohm'sche Gesetz definiert. Er beschreibt die Fähigkeit eines Stromkreises, dem aktuellen Stromfluss zu widerstehen. Die Impedanz Z ist ein Maß für die Tendenz eines Stromkreises, dem Fluss eines Wechselstroms zu widerstehen.

$$Z = \frac{U}{I} \quad (2.42)$$

U ist hierbei die Spannung und I die Stromstärke. Die Gleichung gilt allerdings nur für zeitlich variierende, alternierende oder Wechselstromkomponenten des Stroms und der

Spannung. Es ist außerdem wichtig, wie die Strom-Spannungssignale mit der Zeit verbunden sind. Größen- und Zeitbeziehungen hängen von der Frequenz des Wechselstroms und der Spannung ab. Das zeitliche Verhalten einer sinusförmigen Wechselspannung U kann durch die Funktion

$$U = U_0 \times \sin(\omega t + \varphi_U) \quad (2.43)$$

beschrieben werden. U_0 ist die Amplitude, $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz und φ_U der Phasenwinkel der Wechselspannung. Der Phasenwinkel hängt vom gewählten Zeitnullpunkt ab, welcher frei bestimmbar ist. Durch die Anregung des Systems mit einer sinusförmigen Wechselspannung wird dieses aus einem Ruhestand angeregt und relaxiert in einem anderen quasi-stationären Zustand. Ist U_0 klein, dann ist die Antwort auf die Erregung, der durch das System fließende Wechselstrom, ebenfalls sinusförmig [111,112].

$$I = I_0 \times \sin(\omega t + \varphi_I) \quad (2.44)$$

I_0 ist die Amplitude des Wechselstroms und φ_I der Phasenwinkel des Wechselstroms [112,113]. Die Beziehung der beiden Phasenwinkel der Wechselspannung und des Wechselstroms kann über die Gleichung

$$\varphi = \varphi_U - \varphi_I \quad (2.45)$$

ausgedrückt werden. Der Phasenwinkel des Wechselstroms ist gegenüber dem der Wechselspannung phasenverschoben [114].

Über die Euler'sche Formel

$$e^{i \times \varphi} = \cos \varphi + i \times \sin \varphi \quad (2.46)$$

kann die Impedanz Z über U, I mit Gleichung (2.42)

$$Z = \frac{U_0}{I_0} \times e^{i \times (\omega t + \varphi_U)} \quad (2.47)$$

als komplexe Zahl ausgedrückt werden. In der Gauß'schen Zahlenebene kann die Impedanz in einen Realteil und Imaginärteil aufgespalten werden (Gleichungen (2.48)-(2.50)).

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + i \operatorname{Im}(Z) = |Z| \times \cos \varphi + i \times |Z| \times \sin \varphi \quad (2.48)$$

$$|Z| = \sqrt{(\operatorname{Re}(Z))^2 + (\operatorname{Im}(Z))^2} \quad (2.49)$$

$$\varphi = \arctan \frac{\operatorname{Im}(Z)}{\operatorname{Re}(Z)} \quad (2.50)$$

Abb. 2.17 zeigt die Darstellung des Real- und Imaginärteils der Impedanz in der Gauß'schen Zahlenebene. Der Winkel φ , welcher durch den Impedanzvektor und die Realachse gebildet wird, ist die Phasenverschiebung [111–114].

Die Impedanz des Ohm'schen Widerstandes ist ein reeller Wert und stellt in Abb. 2.17 den Realteil dar. Ist die Phasenverschiebung $\varphi = 0$, ist der Strom in Phase mit der Spannung. Besteht die Impedanz nur aus einem imaginären Teil, stellt sie in Abb. 2.17 die Imaginärachse dar. Der Strom eilt in diesem Fall der Spannung entweder um 2π voraus oder nach. Der erste Fall entspricht der Impedanz eines Kondensators (kapazitiver Widerstand), der zweite dem einer Spule (induktiver Widerstand). Eine Beschichtung wirkt wie eine Barriere mit kapazitiven und resistiven Eigenschaften [27,112].

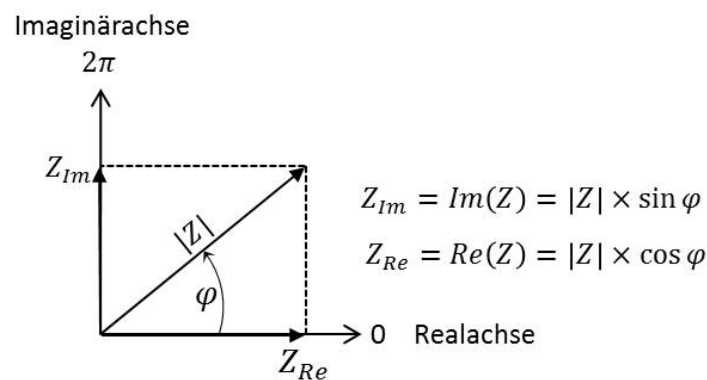


Abb. 2.17: Darstellung der komplexen Impedanz in der Gauß'schen Zahlenebene in Anlehnung an [113,114]

Bei der Impedanzspektroskopie wird die Frequenz des Wechselspannungssignals variiert. Dadurch wird für die verschiedenen Frequenzen ein Impedanzspektrum erhalten. Dies kann in Form eines Bode- oder Nyquist-Plot Diagramms dargestellt werden (Abb. 2.18). Im Bode-Diagramm werden der logarithmische Impedanzbetrag $|Z|$ und der Phasenwinkel über der logarithmischen Frequenz aufgetragen (Abb. 2.18, links). Wird der Realteil der Impedanz über dem Imaginärteil aufgetragen, wird das Nyquist-Diagramm erhalten (Abb. 2.18, rechts) [111–113].

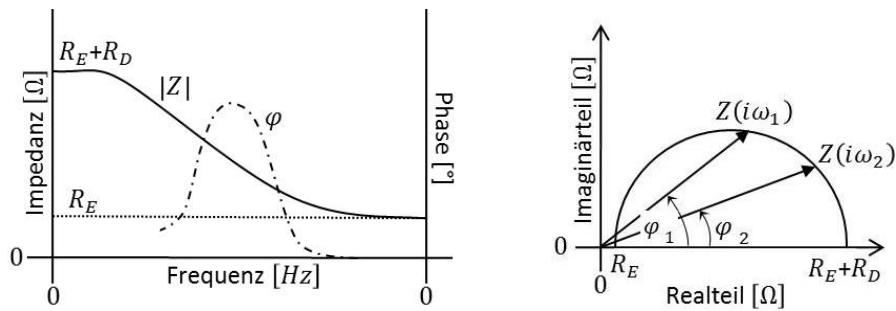


Abb. 2.18: Schematische Darstellung eines Bode (rechts)- und Nyquist-Diagramm (links) in Anlehnung an [113,114]

Die Auswertung von Impedanzdaten aus den entsprechenden Messungen erfolgt anhand eines Ersatzschaltbildes. Das Ersatzschaltbild stellt ein physikalisches Modell der elektrischen Schichteigenschaften dar. So kann dem Widerstand als Impedanzelement, wie oben beschrieben, der Realteil der Impedanz zugeordnet werden. Ebenso können Kondensatoren, Spulen oder Kombinationen dieser Elemente zugeordnet werden. Den in Abb. 2.18 schematisch dargestellten Diagrammen entspricht das einfachste Ersatzschaltbild einer Elektrode (Abb. 2.19, links). Es besteht aus dem Durchtrittswiderstand R_D , dem Widerstand der verwendeten Elektrolytlösung R_E und der Doppelschichtkapazität C_{DS} .

Eine ideale Beschichtung verhält sich wie ein Plattenkondensator. Kondensatoren bestehen aus zwei leitenden Platten, welche durch eine nicht leitende Schicht (Beschichtung) getrennt sind. Die Kapazität C_C des Kondensators hängt von der Fläche A , dem Abstand d und der Dielektrizitätskonstante ε der Beschichtung ab (Gleichung (2.51)).

$$C_C = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon \times A}{d} \quad (2.51)$$

ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\sim 1,0 \text{ As/Vm}$, bei 18°C , 50 Hz) und ε die Dielektrizitätskonstante von Wasser ($\sim 80 - 82 \text{ As/Vm}$).

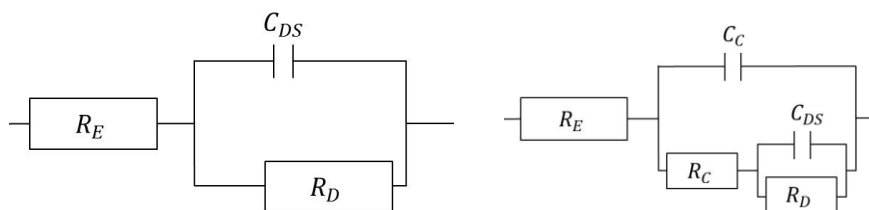


Abb. 2.19: Ersatzschaltbild einer Metallelektrode ohne Beschichtung (links), mit Beschichtung mit Defekt (rechts)

Das Ersatzschaltbild einer idealen Beschichtung enthält den Widerstand der Beschichtung R_C und die Kapazität C_C . Der Widerstand der Beschichtung R_C wird durch die Größe der Poren in der Beschichtung bestimmt. Bei Durchtritt der Elektrolytlösung

an die Grenzfläche Substrat/Beschichtung wird für die elektrolytische Leitfähigkeit die Impedanz Z in Reihe zu R_C geschaltet. In einigen Fällen entspricht die Impedanz Z der Durchtrittsreaktion am Metall oder einem Transport einer Beschichtung mit Defekten. Das rechte Ersatzschaltbild in Abb. 2.19 ist für eine Elektrode mit defekter Beschichtung und beginnender Korrosion. Aufgrund des Kontaktes des Elektrolyten mit dem Substrat entsteht eine Doppelschicht. C_{DS} ist die Kapazität dieser Doppelschicht. R_D ist der Durchtrittswiderstand und somit ein Maß für die Substratkorrosion [111,112,115,116].

Wie schon in Kapitel 2.5.6 erwähnt, verändert die Wasseraufnahme einer Beschichtung deren dielektrische Eigenschaften. Die zunehmende Dielektrizitätskonstante der Beschichtung während der Wasseraufnahme kann über die zeitliche Veränderung der Kapazität verfolgt werden. Die Kapazität einer Beschichtung wird über Gleichung (2.51) beschrieben. Bei Temperaturen zwischen 20-25 °C liegt die Dielektrizitätskonstante einer Beschichtung zwischen drei und acht, während sie für Wasser bei 80 - 82 liegt. Eine Wasseraufnahme einer Beschichtung verursacht damit eine deutliche Zunahme der Kapazität der Beschichtung. Die Wasseraufnahme kann über Kapazitäten mit Hilfe der Brasher-Kingsbury Gleichung berechnet werden [117,118].

$$\phi = \frac{\log \frac{C_t}{C_0}}{\log \epsilon_W} \quad (2.52)$$

C_t ist die Kapazität der Beschichtung bei Sättigung und C_0 die Kapazität des trockenen Beschichtungsfilms. ϵ_W ist die Dielektrizitätskonstante von Wasser. ϕ ist der Volumenanteil von Wasser in der Beschichtung [117,119].

Die Wasseraufnahme ist eine Konsequenz des Diffusionsprozesses durch die Beschichtung (vgl. Kapitel 2.5). Am Anfang kann die Wasseraufnahme durch die Fick'sche Diffusion beschrieben werden. Die Wasseraufnahme steigt linear mit der Zeit t . Die Kapazitätsentwicklung ist linear von $t^{1/2}$ abhängig. Daher kann über Kapazitätsmessungen der Diffusionskoeffizient D über folgende Gleichung

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{\log \frac{C_t}{C_0}}{\log \frac{C_s}{C_0}} = \frac{4\sqrt{D}}{d\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (2.53)$$

erhalten werden. d ist die Dicke der Beschichtung und t die Belastungsdauer [117,120].

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Grundgedanke dieser Arbeit ist, die Korrosionsschutzwirkung von Beschichtungen aus wasserbasierten Acrylat-Styrol-Copolymer-Dispersionen zu verbessern. Epoxidharze sind bekannt für ihre guten Korrosionsschutzeigenschaften [3,6,16,18,121]. Um diese Eigenschaft auf die Acrylat-Styrol-Dispersionen zu übertragen, wurden Blends dieser beiden Bindemittel hergestellt (Kapitel 6.1.4). Hierfür wurden, wie in Kapitel 1 und 6.1.1 beschrieben, drei unterschiedliche Epoxidharze ausgewählt die sich in ihrem Molekulargewicht bzw. ihrer Wiederholeinheit n unterscheiden (vgl. Abb. 2.3 und Kapitel 6.1.1). Die hergestellten Blends wurden anschließend zur Formulierung von Klarlacken und pigmentierten Beschichtungen verwendet (vgl. Kapitel 1, Kapitel 2.1.2 und Kapitel 6.1) [6,14,18,20,32]. Für die Pigmentierung wurde ein Strontium-Aluminium-Zink-Phosphat als Korrosionsschutzpigment verwendet (Kapitel 2.3.6 und 6.1.1).

3.1 Korrosionsschutzeigenschaften und Haftfestigkeit der Polymerblends auf gestrahltem Stahl

Für eine Beurteilung der Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung wird diese in einem Korrosionstest belastet und anschließend die Korrosionserscheinung phänomenologisch beurteilt. Werden mehrere Beschichtungen einem gleichen Test unterzogen, kann daraus ein Ranking der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen erstellt werden. Eine Freibewitterung dauert meist Jahre. Darum werden beschleunigte Korrosionsschutztests zur Beurteilung der Korrosionsschutzwirkung angewandt. Neben der Salzsprühnebelprüfung gehört ebenso der Kondenswassertest zu den klassischen Korrosionstests [19,27,64]. Der Salzsprühtest liefert Aussagen über die Korrosionsbeständigkeit von beschichteten metallischen Substraten. Die Belastung mit 5 %iger NaCl-Lösung soll Seeklima und die Einwirkung von Streusalz simulieren (vgl. Kapitel 6.3.1). Aus diesem Grund stellt er für die Beurteilung der Korrosionsschutzeigenschaften die Basis dar. Die Prüfung der beschichteten Substrate

im Kondenswassertest stellt eine Belastung bei hoher Feuchte und kondensierendem Wasser bei erhöhter Temperatur dar [27,32]. Eine Belastung mit Feuchte kann in jedem Klima, z.B. durch Nebel und Regen auftreten. Daher ist die Beständigkeit gegenüber Feuchte genauso wie die Beständigkeit gegen Salze eine wichtige Voraussetzung für den Korrosionsschutz einer Beschichtung. Die resultierenden Schadensbilder der Beschichtungen bei diesen Tests zeigen allerdings teils große Abweichungen zur Freibewitterung [20,32,64,122]. Dennoch haben sich die beschleunigten Korrosionsschutztests für schnelle Vergleiche der Korrosionsschutzwirkung in der Praxis bewährt [25,64,122]. Die Haftfestigkeit einer Beschichtung auf ihrem Untergrund ist eine grundlegende Voraussetzung für deren Korrosionsschutzwirkung. Tritt Haftungsverlust einer Beschichtung zum Substrat auf, kann sie dieses nicht vor korrosionsschutzstimulierenden Substanzen schützen. Die Haftfestigkeit wird im unbelasteten, belasteten und regenerierten Zustand der Beschichtung mit Hilfe der Abreißprüfung im Zugversuch bestimmt (vgl. Kapitel 2.6.3). Dies ermöglicht eine Beurteilung des Einflusses und der Veränderung aufgrund der Einwirkung von Wasser.

3.1.1 Salzprühtest

Die Salzsprühnebelprüfung wurde nach DIN EN ISO 9227 mit einer Belastungsdauer von 72 bis 720 h durchgeführt [123]. Für ein Ranking der Korrosionsschutzwirkung wurden die Proben in den entsprechenden Zeitintervallen aus den Tests genommen und fotografiert. Eine phänomenologische Bewertung erfolgte über die gesamte Zeitdauer hinweg, in Anlehnung an DIN EN ISO 4628-1 [124]. Ergänzend und zur Überprüfung erfolgte nach 72 h und 720 h eine genauere Beurteilung der Proben (vgl. Kapitel 6.3.1) [25,123]. Aufgrund der vorhandenen Chlorid-Ionen, stellt die Belastung im Salzsprühnebel für die Beschichtungen eine besondere Belastung dar, da wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, die Korrosionsreaktion beschleunigt werden kann. In der Literatur wurde auch eine Abnahme der Korrosionsbeständigkeit von Stahl in Anwesenheit von $\text{Cl}^- \geq \text{NO}_3^- \geq \text{SO}_4^{2-}$ -Anionen in dieser Reihenfolge festgestellt. [63,125].

Für jedes der drei verwendeten Epoxidharze (vgl. Kapitel 6.1.1) wurden Polymerblends in den Mischungsverhältnissen, wie in Kapitel 6.1.4 beschrieben, hergestellt. Die Verwendung einer Härterkomponente erfolgt wie in Kapitel 6.1.5 aufgeführt.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

Die phänomenologische Gesamtbewertung der Klarlack-Beschichtungen im Beschichtungssystem Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz ist in Abb. 3.1 gezeigt [124]. Je kleiner der Kennwert für die Beurteilung der Veränderung ist, desto besser ist die Korrosionsschutzwirkung dieser Beschichtung (vgl. Kapitel 6.3.1, Abb. 6.2).

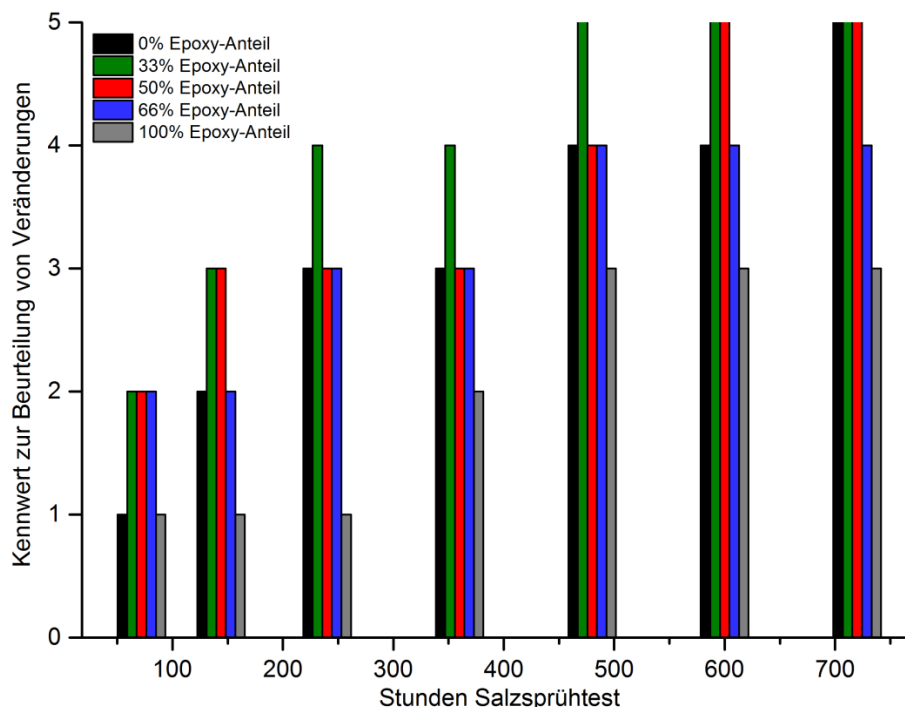


Abb. 3.1: Bewertung der Beständigkeit im Salzprühnebel der Klarlack-Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

In Abb. 3.1 ist die Zunahme der Korrosionsschutzwirkung ab 66 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung auffällig. Die am besten bewerteten Beschichtungen haben einen Epoxid-Anteil von 66 % und 100 %. Die schlechteste Korrosionsschutzwirkung wird bei 0 – 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung beobachtet. Die höhere Korrosionsschutzwirkung bei höherem Epoxid-Anteil kann auf einen Ausgleich der schlechteren Korrosionsschutzeigenschaften des Acrylat-Styrol-Copolymers mit den guten Korrosionsschutzeigenschaften des Epoxidharzes zurückgeführt werden. Die beste Korrosionsschutzwirkung hat die Klarlack-Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil. Dies

deutet auf eine bessere Korrosionsschutzeigenschaft der verwendeten Epoxid-Beschichtung im Vergleich zur Acrylat-Styrol-Copolymer Beschichtung in diesem System hin. Die höhere Korrosionsschutzwirkung von Epoxid-Beschichtungen im Vergleich zu Acrylat-Styrol-Beschichtungen ist in der Literatur bekannt und entspricht der Empfehlung für die Verwendung von Beschichtungen, welche eine höhere Korrosionsschutzwirkung erfordern [6,19,20,64,126].

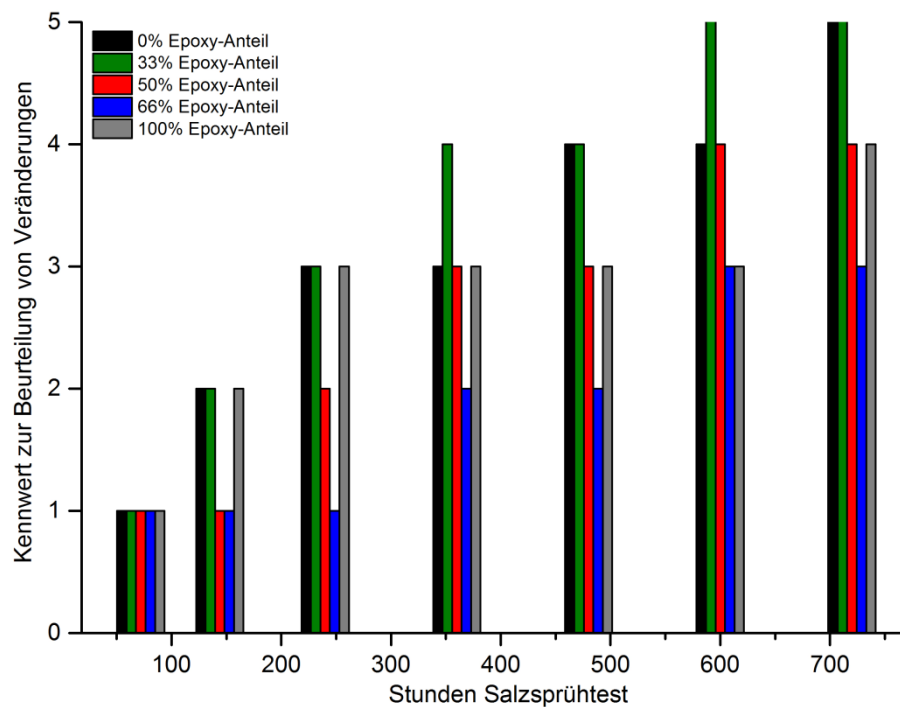


Abb. 3.2: Bewertung der Beständigkeit im Salzsprühnebel der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

In Abb. 3.2 ist die Bewertung der Korrosionsschutzwirkung der hergestellten pigmentierten Beschichtungsstoffe in Salzsprühatmosphäre zu sehen. Ähnlich zu den Klarlacken in diesem System, nimmt ab 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung die Korrosionsschutzwirkung zu, besonders im Vergleich zum Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil. Innerhalb der pigmentierten Beschichtungen fällt die bessere Korrosionsschutzwirkung des Beschichtungsstoffs mit 66 % Epoxid-Anteil auf. Im Vergleich dazu zeigt innerhalb der Klarlacke, die Klarlackformulierung mit 100 % Epoxid-Anteil die beste Korrosionsschutzwirkung (Abb. 3.1). Die Pigmentierung kann bei guter Anbindung an die Bindemittelmatrix die Tortuosität der Diffusionswege verlängern und das freie Volumen in der Beschichtung verringern (Kapitel 2.5.4). Die schlechtere Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil kann somit auf einen weniger dichten Beschichtungsfilm zurückgeführt werden. Grund dafür

kann eine schlechtere Anbindung des hydrophilen Pigments an das hydrophobe Epoxidharz sein. Liegt eine nicht ideale Pigmentierung vor, werden, wie in Kapitel 2.5.6 beschrieben, anfällige Grenzflächen und Fehlstellen gebildet. Diese fördern eine Wasser-Ansammlung um die Pigmentpartikel und in den Fehlstellen. Das Volumen des Beschichtungsstoffs nimmt mit Feuchtigkeit zu (= Quellung). Dies erleichtert den Transport von korrosionsstimulierenden Substanzen zur Grenzfläche zwischen Beschichtung und Metall, wodurch die Korrosionsreaktion beschleunigt wird. Ein Vergleich der hergestellten Beschichtungen in diesem System zeigt eine bessere Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlackbeschichtungen. Das eingesetzte Pigment bewirkt, wie in Kapitel 2.3.6 beschrieben, eine zusätzliche Verbesserung der Korrosionsschutzleistung.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Für eine genauere Untersuchung des Einflusses des Epoxidharzes auf die Korrosionsschutzwirkung im Blend wurden Epoxidharze mit unterschiedlichen Molekulargewichten eingesetzt (vgl. Kapitel 6.1.1). Das Molekulargewicht nimmt vom Epoxid-Festharz über das wasserverdünnbare Epoxidharz zum Epoxid-Flüssigharz ab. Mit wasserverdünnbarem Epoxidharz konnten Beschichtungen mit und ohne Härter hergestellt werden, weshalb hier zusätzlich direkte Vergleiche und eine Beurteilung des Einflusses der Verwendung einer Härterkomponente auf die Korrosionsschutzwirkung möglich ist.

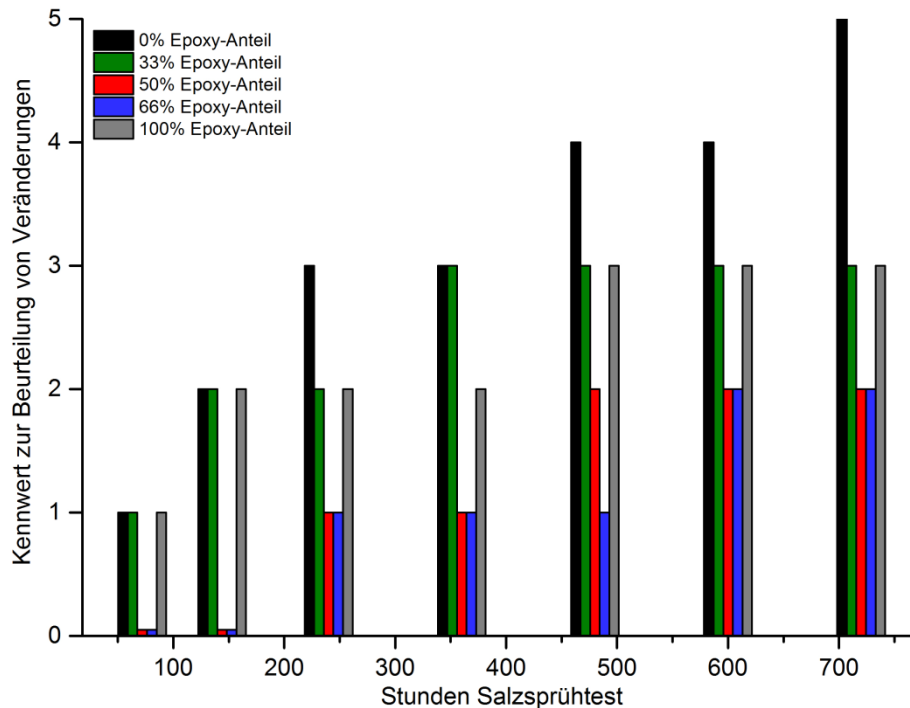


Abb. 3.3: Bewertung der Beständigkeit im Salzsprühnebel der Klarlack-Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz **ohne** Härter

In Abb. 3.3 ist die Bewertung der Beständigkeit im Salzsprühnebel der hergestellten Klarlack-Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter dargestellt. Wie beim System mit höhermolekularen Epoxid-Festharz beobachtet, tritt auch in diesem System eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung ab 50 % Epoxid-Gehalt in der Beschichtung ein. Der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Gehalt besitzt eine schlechtere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu 50 % oder 66 % Epoxid-Anteil. Ab 480 h Salzsprühnebelbelastung fällt das Korrosionsschutzniveau auf dasjenige des Beschichtungsstoffs mit 33 % Epoxid-Anteil, ist aber immer noch deutlich höher als bei der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil. Die beiden Beschichtungsstoffe mit 50 % und 66 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung besitzen die beste beobachtbare Korrosionsschutzwirkung. Die Korrosionsschutzeigenschaften dieser Polymerblends sind stärker ausgeprägt als die des Beschichtungsstoffs mit 100 % Epoxid-Anteil. Die Polymerblends werden aus dem Epoxidharz mit mittlerer Molmasse, in Bezug auf die drei verwendeten Epoxidharze hergestellt (vgl. Kapitel 2.1.3 und 6.1.1). Aufgrund des niedrigeren Molekulargewichtes des Epoxidharzes kann ein dichter Polymerfilm ausgebildet (vgl. Kapitel 2.1.2 und 2.5.6) werden, was einen Anstieg der Tortuosität der Diffusionswege und eine Verringerung des vorhandenen freien Volumens zur Folge hat. Aus diesem Grund wird die Diffusion von Salzen und Wasser zur Grenzfläche zwischen

Beschichtung und Metall vermindert und folglich die Korrosionsreaktionen verlangsamt. Wechselwirkungen zwischen den Polymeren können ebenfalls den Diffusionsprozess beeinflussen. Bei der Filmbildung entstehende Wasserstoffbrückenbindungen bewirken eine zusätzliche Abnahme des freien Volumens, wodurch die Diffusion zur Grenzfläche verlangsamt wird (vgl. Kapitel 2.5.4). Aus dem Vergleich des Korrosionsschutzverhaltens dieser Beschichtungen mit denjenigen der Klarlacke mit Epoxid-Festharz, folgt bei den Klarlacken in diesem System ein abweichendes Verhalten (Abb. 3.1). Innerhalb dieser Klarlacke besitzt der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil die bessere Korrosionsschutzwirkung.

Bei Verwendung eines Polyamin-Härters mit dem wasserverdünnbaren Epoxidharz wird folgende Korrosionsschutzwirkung erhalten (Abb. 3.4).

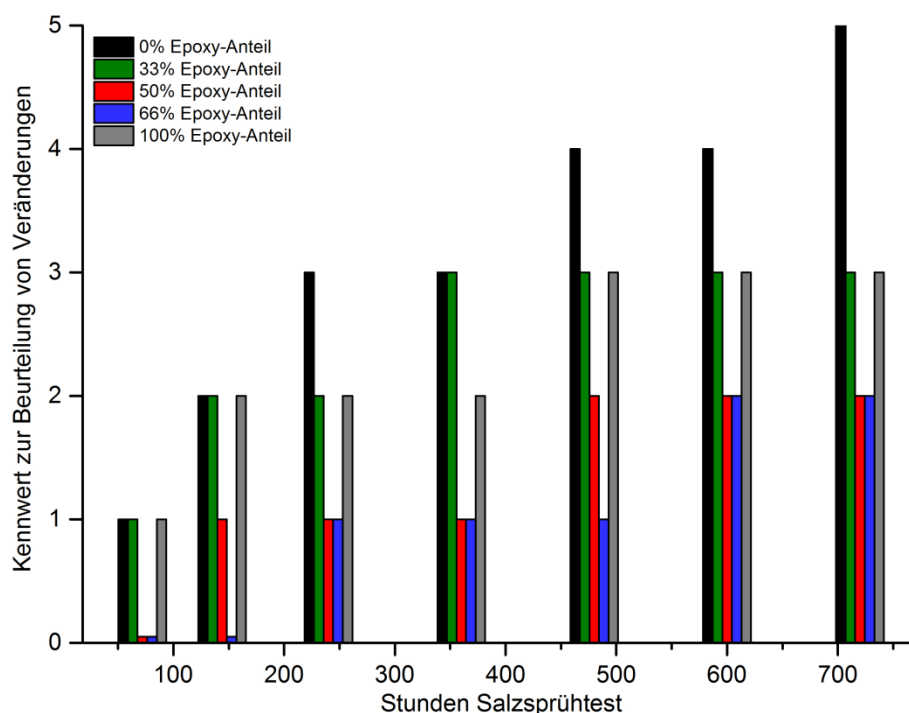


Abb. 3.4: Bewertung der Beständigkeit im Salzsprühnebel der Klarlack-Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz **mit** Härter

Beim Vergleich der Ergebnisse aus Abb. 3.4 mit denjenigen in Abb. 3.3 sind kaum Abweichungen im Korrosionsschutzverhalten sichtbar. Dies bedeutet, durch den Einsatz von Härter können die Korrosionsschutzeigenschaften des Beschichtungsfilms nicht weiter verbessert werden. Wie in Kapitel 2.5.6 beschrieben, kann eine chemische Vernetzung und deren Ausbildung primärer Bindungskräfte die Quellung, d.h. die Wassereinlagerung in den Beschichtungsfilm verringern. Dies hätte eine bessere Barriere gegen korrosionsstimulierende Substanzen wie Wasser und damit eine bessere

Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen mit Härter zur Folge (vgl. Kapitel 2.1.3) [3,9]. Innerhalb dieses Systems kann dies jedoch nicht beobachtet werden.

Die Bewertung der phänomenologisch beobachteten Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungsstoffe ohne Härter sind in Abb. 3.5 zu sehen. Beim Vergleich mit Abb. 3.3 oder Abb. 3.4, fällt die etwas geringere Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen gegenüber den Klarlackbeschichtungen, insbesondere bei 720 h Salzsprühnebelbelastung, auf. Allerdings zeigen die Beschichtungsstoffe mit 33 % und 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung bis 240 h eine bessere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu den Klarlacken in diesem System. Die Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtung mit 33 % Epoxid-Anteil nimmt ab 240 h Salzsprühnebelbelastung ab. Die Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil bleibt auf dem Korrosionsschutzniveau der Klarlacke und zeigt bis 480 h eine etwas bessere Korrosionsschutzwirkung. Die pigmentierte Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil verhält sich ähnlich wie der Klarlack mit 50 % Epoxid-Anteil. Es kann aber bei 720 h eine etwas schlechtere Korrosionsschutzwirkung beobachtet werden. Die pigmentierte Beschichtung mit 66 % Epoxid-Anteil zeigt dagegen eine durchgängig schlechtere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu den Klarlacken. Aufgrund der Verwendung des Pigments mit seinen korrosionshemmenden Eigenschaften (vgl. Kapitel 2.3.6) liegt zu Beginn der Salzsprühnebelbelastung (bis 240 h) eine bessere Korrosionsschutzwirkung vor. Von 240 – 620 h bleibt diese auf dem Korrosionsschutzniveau der Klarlacke und nimmt erst bei 720 h ab. Die Wasseraufnahme der Beschichtung nimmt während der Belastung zu. Chloride begünstigen eine Wasseraufnahme, durch die Herabsetzung der kritischen relativen Feuchte, welche für die Kondensation benötigt wird (vgl. Kapitel 2.3.4).

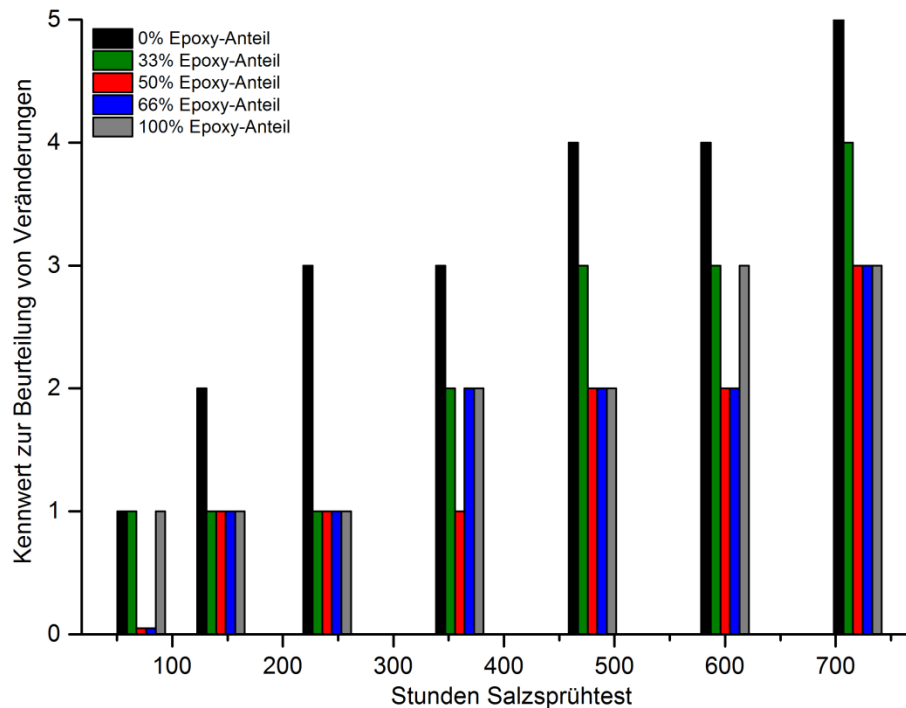


Abb. 3.5: Bewertung der Beständigkeit im Salzsprühnebel der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz **ohne** Härter

Da bei den Beschichtungen in Abb. 3.5 keine Härterkomponente verwendet wurde, liegt kein chemisch vernetztes Epoxidharz vor. Der Beschichtungsfilm bildet kein starres Polymernetzwerk aus und ist deshalb flexibler. Im gleichen Maße führen ebenso Fehlstellen und eine leichte Unverträglichkeit des Pigments mit dem Epoxidharz zu einer Begünstigung der Wasseraufnahme (vgl. Kapitel 6.1.3). Eine Wasseraufnahme setzt die T_g der Beschichtung herab (vgl. Kapitel 2.5.6). Die Flexibilität der Beschichtung wird verstärkt, wodurch die Wasseraufnahme und die Diffusion von Wasser durch die Beschichtung hindurch erhöht werden. Ein weiterer zu berücksichtigender Effekt liegt in der beim Salzsprühnebeltest relativ hohen Prüftemperatur von 35 °C, die zu einer höheren Flexibilität der Polymerketten in der Bindemittelmatrix führen kann. Folglich können unter diesen Bedingungen mehr Sauerstoff und Chlorid-Ionen durch die Beschichtung hindurch diffundieren und damit die Korrosionsreaktion beschleunigen. Zusätzlich können die anwesenden Chlorid-Ionen vorliegende Passiv- oder Deckschichten stören [33,63].

Aufgrund der korrosionshemmenden Eigenschaften des Pigments kann zu Beginn der Belastung die Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen über der Korrosionsschutzwirkung der Klarlackbeschichtungen liegen (Kapitel 2.3.6). Im Laufe der weiteren Belastung im Salzsprühnebel reicht die Schutzwirkung des Strontium-

Aluminium-Zink-Phosphats durch Begünstigung der Wasseraufnahme und Diffusion von Wasser und Sauerstoff durch die Beschichtung hindurch nicht mehr aus (Überlagerungseffekt) und es kommt zur Korrosion. Diese kann durch die beschriebenen beschleunigenden Effekte und Haftungsverluste aufgrund des flexibleren, dehnbaren Beschichtungsfilms das Korrosionsverhalten der Klarlacke übersteigen. Die durchgängig schlechtere Korrosionsschutzwirkung des pigmentierten Beschichtungsstoffs mit 66 % Epoxid-Anteil kann auf eine leichte Unverträglichkeit des Pigments mit dem hydrophoben Epoxidharz in der Beschichtung zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 6.1.3). Liegt in der Beschichtung aufgrund schlechterer Wechselwirkungen des Pigments mit dem Bindemittel eine nicht ideale Pigmentierung vor, können zusätzliches freies Volumen, Fehlstellen und Poren in der Beschichtung gebildet werden. Wie in Kapitel 2.5.4 und 2.5.6 beschrieben führt dies zu einem schnelleren Transport korrosionsstimulierender Substanzen zur Grenzfläche zwischen Beschichtung und Metall. Die Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen wird dadurch herabgesetzt und liegt unter dem Korrosionsschutzniveau der Klarlackbeschichtungen.

Die pigmentierten Beschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz in Abb. 3.6 wurden mit Härter hergestellt. Ein Vergleich mit den pigmentierten Beschichtungen ohne Härter in Abb. 3.5 zeigt eine bessere Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen mit Härter. Gegenüber den hergestellten Klarlackbeschichtungen in diesem System (Abb. 3.3 und Abb. 3.4) ist nur die Korrosionsschutzwirkung des Beschichtungsstoffs mit 100 % Epoxid besser. Die anderen Beschichtungen zeigen ein gleiches Korrosionsschutzniveau. Werden die Beschichtungen untereinander verglichen, verbessert sich die Korrosionsschutzwirkung ab 33 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung im Vergleich zur Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil. Die Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil besitzt die beste Korrosionsschutzwirkung. Die schlechteste Korrosionsschutzwirkung hat die Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil.

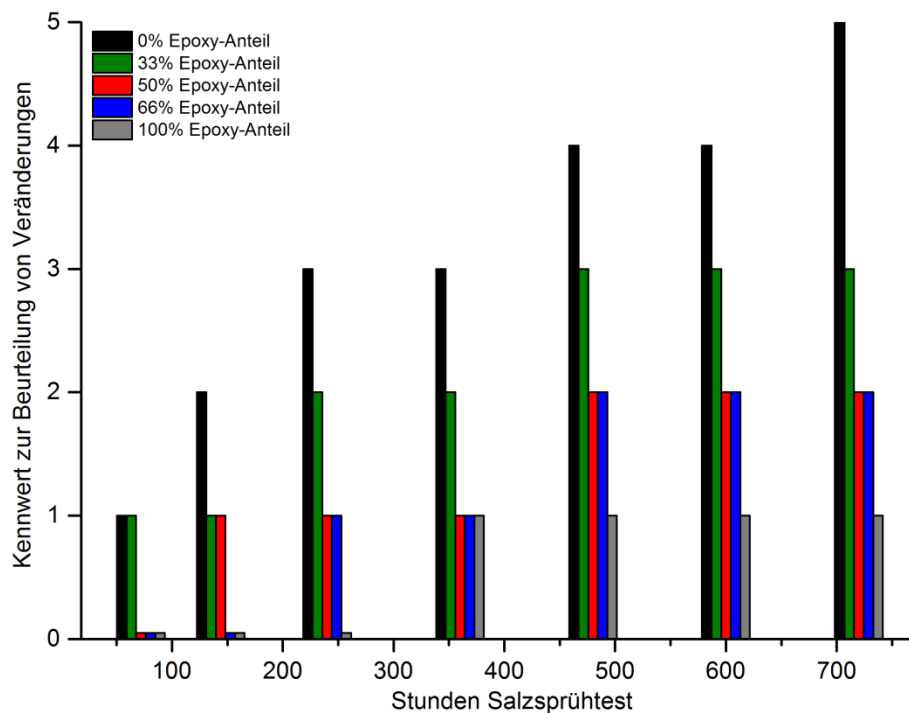


Abb. 3.6: Bewertung der Beständigkeit im Salzsprühnebel der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz **mit** Härter

Die Verwendung des Härters bewirkt neben der physikalischen Trocknung eine zusätzliche chemische Vernetzung der Polymerpartikel. Es entsteht ein Polymernetzwerk, welches dichter und weniger flexibel im Vergleich zum Beschichtungsstoff ohne Härter ist (vgl. Kapitel 2.1.2 und Kapitel 2.1.3). Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, soll durch eine chemische Vernetzung im Beschichtungsstoff die Barrierewirkung und damit die Barriere gegen korrosionsstimulierende Substanzen erhöht werden [3,9]. Dies bestätigt sich in den besseren Korrosionsschutzeigenschaften der Beschichtungsstoffe mit Härter im Vergleich zu den Beschichtungsstoffen ohne Härter. Wird Härter in den Beschichtungen verwendet, werden Aminogruppen in die Beschichtung eingebracht. Die daraus resultierende Zunahme der Polarität der Bindemittelmatrix lässt eine bessere Anbindung des Pigments erwarten. Hierdurch wird das vorhandene freie Volumen der Beschichtung verringert und die Diffusionswege von Wasser verlängert (Kapitel 2.1.3 und 2.5.4). Zudem führen, wie in Kapitel 2.5.6 beschrieben, die gebildeten primären Bindungskräfte zu einem festeren und stabileren Polymernetzwerk. Dies verringert die Quellbarkeit des Beschichtungsfilms. Infolge dieses Verhaltens gelangen weniger und langsamer korrosionsstimulierende Substanzen zur Grenzfläche und die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen mit Härter wird verbessert.

Die hergestellten Klarlackbeschichtungen und die pigmentierten Beschichtungen mit Härter in diesem System weisen, bis auf den Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid, das gleiche Korrosionsschutzniveau auf. Dies bedeutet, im Klarlack findet eine ebenso langsame Diffusion von korrosionsstimulierenden Substanzen zur Grenzfläche zwischen Beschichtung und Metall, wie bei der pigmentierten Beschichtung mit Härter statt. Die Verwendung des Pigments bewirkt keine zusätzliche Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung. Nur im Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid wird eine weitere Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung durch das Einbringen des Pigments beobachtet. Damit überwiegt die positive Auswirkung der gewählten Bindemittelmischung auf die Korrosionsschutzwirkung, den Eigenschaftsbeitrag des Zinkphosphats, wodurch keine weitere Verbesserung beobachtet werden kann.

Bei einem Vergleich der pigmentierten Beschichtungsstoffe in diesem System mit den pigmentierten Beschichtungsstoffen im System mit Epoxid-Festharz wird, wie beim Vergleich der Klarlacke, eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung mit Verwendung des wasserverdünnbaren Epoxidharzes festgestellt. Das wasserverdünnbare Epoxidharz hat eine niedrigere molare Masse im Vergleich zum verwendeten Epoxid-Festharz (vgl. Kapitel 6.1.1). Dies kann zur Ausbildung eines dichteren Polymernetzwerks im Beschichtungsfilm führen. Was wiederum eine Zunahme der Tortuosität der Diffusionswege im Film bewirken kann (vgl. Kapitel 2.5.2 und 2.5.4), wodurch die Diffusion der korrosionsstimulierenden Substanzen verringert wird.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

Das in diesem System verwendete Epoxid-Flüssigharz besitzt unter den verwendeten Epoxidharzen die kleinste Wiederholeinheit $n = 1,5$ (vgl. Kapitel 6.1.1). Außerdem wurden die Klarlacke mit einer Härterkomponente umgesetzt, um neben der physikalischen Trocknung zusätzlich durch chemische Vernetzung mechanisch handhabbare Beschichtungsfilme zu generieren. Die Verwendung der Härterkomponente erfolgte wie in Kapitel 6.1.5 dargestellt. In Abb. 3.7 ist eine graphische Übersicht der beobachteten Korrosionsschutzwirkung der hergestellten Klarlackbeschichtungen abgebildet.

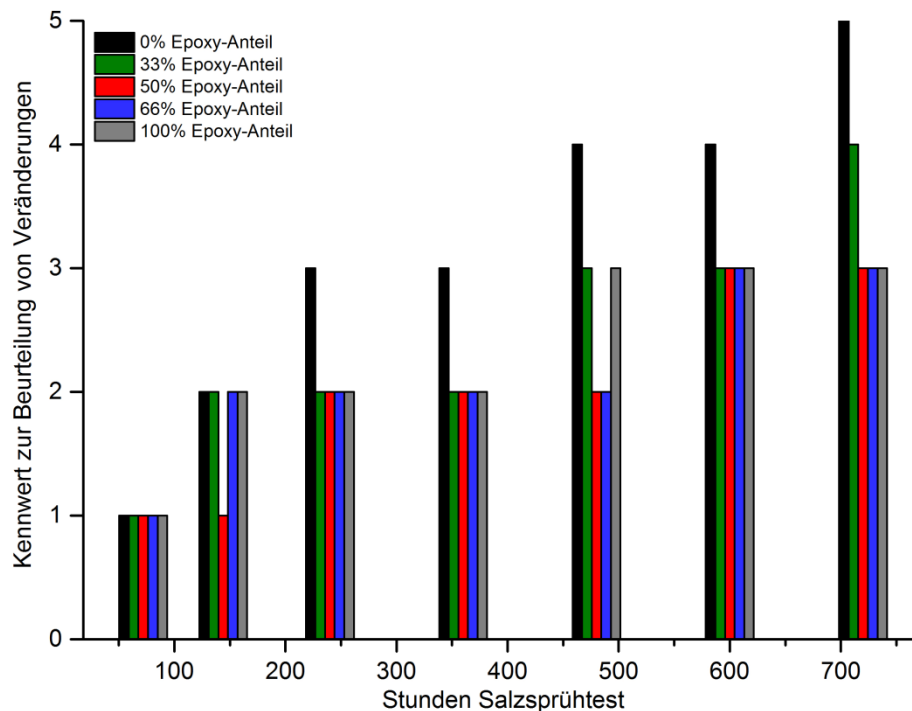


Abb. 3.7: Bewertung der Beständigkeit im Salzsprühnebel der Klarlack-Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

Der Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil weist eine durchgängig schlechtere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu den anderen Klarlacken in diesem System auf. Beim Vergleich mit dem Beschichtungsstoff mit 33 % Epoxid-Anteil besitzen die Klarlacke mit 50 – 100 % Epoxid-Anteil bei 144 h und 480 h, sowie 720 h Salzsprühnebelbelastung eine bessere Korrosionsschutzwirkung als dieser. Sonst zeigen sie die gleiche Korrosionsschutzwirkung.

Es kann, wie schon in den Systemen davor, eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung unter Verwendung der hergestellten Polymerblends beobachtet werden. Allerdings gibt es innerhalb der besser korrosionsschützenden Beschichtungen mit 50 - 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung keine Unterschiede in der Korrosionsschutzwirkung. Ab einem Anteil von 50 % des verwendeten Epoxid-Flüssigharzes in der Beschichtung steigt die Korrosionsschutzwirkung und bleibt auf diesem Niveau. Die positive Beeinflussung der Korrosionsschutzwirkung durch das Polymerblend erreicht bei 50 % Epoxid-Anteil ein Maximum, sodass der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil keine zusätzliche Verbesserung aufweist. Eine mögliche Erklärung für die ähnliche Korrosionsschutzwirkung ab 50 % Epoxid-Anteil im Salzsprühtest kann die Bildung von ähnlich dichten Beschichtungsfilmen sein.

Wie zu Beginn erwähnt, kann die vorhandene chemische Vernetzung die Diffusion von korrosionsstimulierenden Substanzen zur Grenzfläche verringern.

Abb. 3.8 stellt das Korrosionsschutzverhalten der pigmentierten Beschichtungsstoffe (ohne Härter) innerhalb dieses Systems dar.

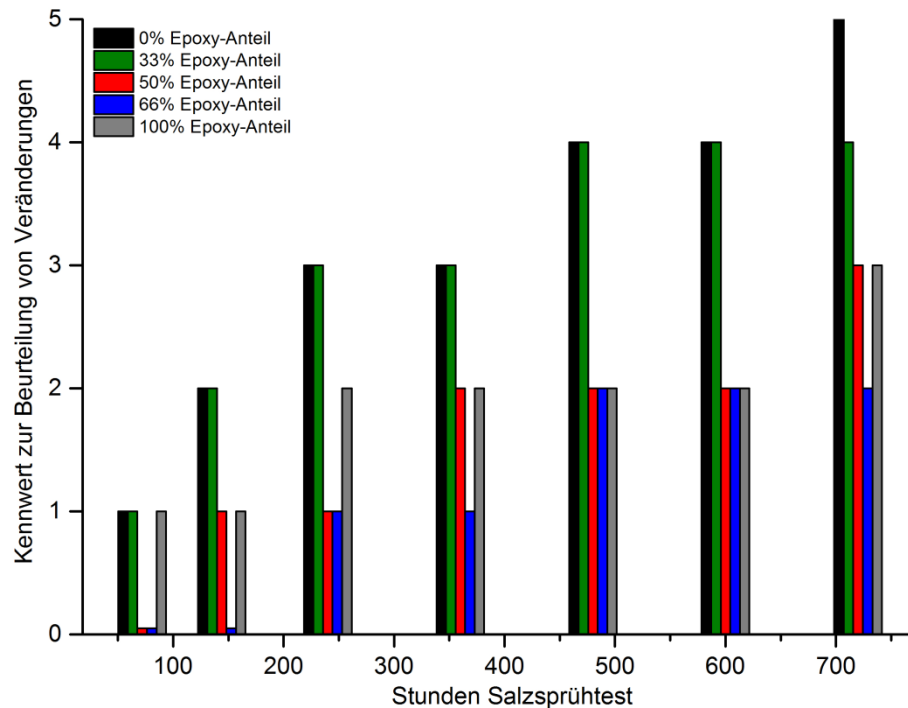


Abb. 3.8: Bewertung der Beständigkeit im Salzsprühnebel der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz **ohne** Härter

Ab 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung nimmt die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen zu. Die Beschichtung mit 66 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung zeigt bei 720 h Salzsprühnebelbelastung die beste Korrosionsschutzwirkung und die Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil die schlechteste. Die Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil besitzt die gleiche Korrosionsschutzwirkung wie die Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil. Ein ähnliches Verhalten haben die pigmentierten Beschichtungsstoffe im System mit Epoxid-Festharz (Abb. 3.2). Im Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung kann aufgrund von Unverträglichkeiten des hydrophoben Epoxidharzes mit dem hydrophileren Pigment eine nicht ideale Pigmentierung vorliegen. Durch eine mangelnde Anbindung des Pigments an das Bindemittel können im Beschichtungsstoff anfällige Grenzflächen gebildet werden. Diese können zu einer Wasseransammlung um die Pigmentpartikel unter Volumenzunahme führen, mit der Folge der Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit der Substanzen durch den Beschichtungsfilm (vgl. Kapitel 2.5.6). Andererseits kann ein

dichterer Beschichtungsfilm in der Beschichtung mit 66 % Epoxid-Anteil Grund für dessen bessere Korrosionsschutzwirkung sein. Das vorhandene freie Volumen wird infolge des Einbringens des Pigments weiter verringert. Deshalb wird die Diffusion durch den Beschichtungsfilm hindurch erschwert. Zusätzlich wird dieser Effekt aufgrund einer Zunahme der Tortuosität der Diffusionswege im Beschichtungsfilm verstärkt (vgl. Kapitel 2.5.4).

Beim Vergleich der Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen mit derjenigen der Klarlackbeschichtungen in Abb. 3.7 weisen die pigmentierten Beschichtungsstoffe eine bessere Korrosionsschutzwirkung auf. Das Einbringen des Pigments Strontium-Aluminium-Zink-Phosphat in den Beschichtungsstoff verbessert, wie in Kapitel 2.3.6 beschrieben, die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungsfilme. Die Tortuosität der Diffusionswege durch den Beschichtungsfilm hindurch nimmt zu, was wie zuvor schon beschrieben eine Verringerung der Diffusion und damit eine Verlangsamung der Korrosion bewirkt.

Vergleich der drei unterschiedlichen Beschichtungssysteme

Wird, wie in Abb. 3.9 dargestellt, die Korrosionsschutzwirkung der Klarlacke im System mit Epoxid-Flüssigharz mit der Korrosionsschutzwirkung der anderen beiden beschriebenen Bindemittel-Systeme verglichen, nimmt die Korrosionsschutzwirkung der Klarlacke in der Reihenfolge: mit wasserverdünnbarem Epoxidharz > mit Epoxid-Flüssigharz > mit Epoxid-Festharz ab (vgl. Abb. 3.9).

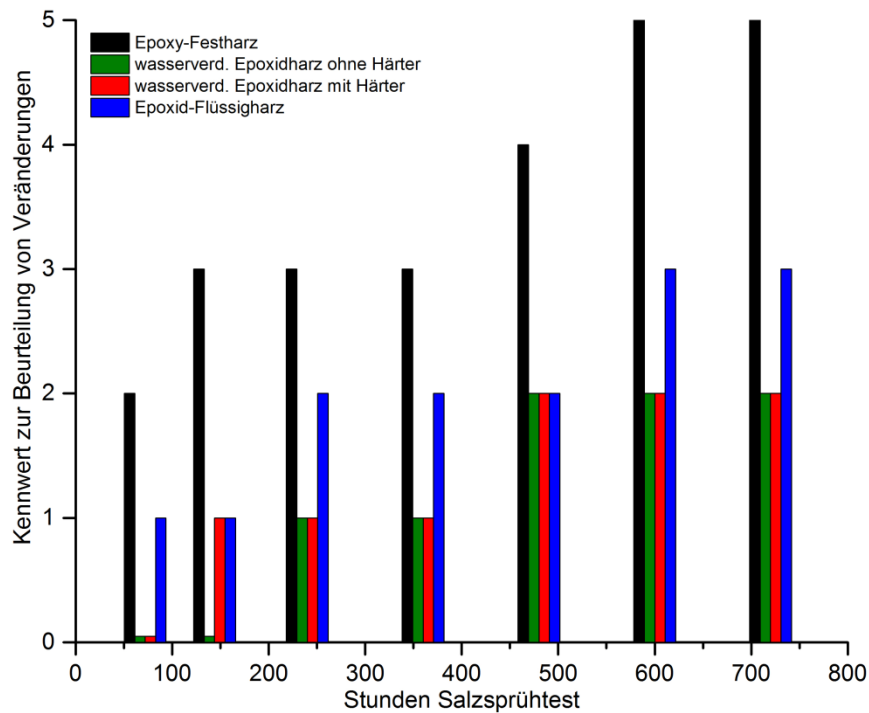


Abb. 3.9: Ranking der Beständigkeit im Salzsprühnebel der Klarlack-Beschichtungen

Das Epoxid-Festharz besitzt die höchste Wiederholeinheit von $n = 3,5$ im Vergleich zu den beiden anderen verwendeten Epoxidharzen. Aufgrund der größeren Wiederholungseinheit sind mehr OH-Gruppen im Epoxidharz vorhanden (vgl. Abb. 2.3), weshalb dieses Epoxidharz hydrophiler ist. Aus diesem Grund kann es mit den hydrophilen Wassermolekülen besser wechselwirken, was wiederum zu einer höheren Wasseraufnahme im Beschichtungsfilm führen kann. Eine höhere Wasseraufnahme bewirkt eine Absenkung der T_g der Beschichtung. Der Film wird dehnbarer und flexibler, wodurch schließlich die Nasshaftung vermindert werden kann. Das System mit der mittleren Korrosionsschutzwirkung, das auf Epoxid-Flüssigharz basiert, besitzt innerhalb der drei verwendeten Epoxidharze die geringste Wiederholungseinheit von $n = 1,5$ (vgl. Kapitel 6.1.1). Dadurch sind weniger Hydroxygruppen im Polymer vorhanden. Das Epoxid-Flüssigharz ist im Vergleich zum Epoxid-Festharz hydrophober. Durch die höhere Hydrophobie und die daraus resultierenden schwächeren Wechselwirkungen mit Wasser kann es zu Einlagerungen von Wasser in das vorhandene freie Volumen kommen (Kapitel 2.5.6). Durch die Clusterbildung wird die T_g der Beschichtung herabgesetzt und eine Dehnbarkeit der Filme bewirkt. Wodurch es ebenso wie im System mit Epoxid-Festharz zu einer Verringerung der Adhäsionskräfte kommen kann, weswegen Haftungsverluste zum Substrat entstehen können. Die beste

Korrosionsschutzwirkung der drei getesteten Epoxidharze weist das System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz auf. Es besitzt im Vergleich zu den anderen beiden getesteten Epoxidharzen die mittlere molare Masse mit einer Wiederholungseinheit von $n = 2$ (vgl. Kapitel 6.1.1). Folglich hat es einen mittleren Anteil an Hydroxygruppen im Polymer und die Hydrophilie bzw. Hydrophobie liegt zwischen den beiden anderen verwendeten Epoxidharzen. Unter Berücksichtigung der besseren Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu den anderen beiden Systemen liegt hier offensichtlich ein optimales Verhältnis an Hydroxygruppen im Epoxidharz und Wechselwirkungen zwischen Polymer und Wasser, Wechselwirkungen zwischen den Polymeren, deren Wasseraufnahme, der Diffusion und der Clusterbildung von Wassermolekülen vor. Bei den drei verwendeten Epoxidharzen darf jedoch die zusätzliche Unterscheidung in ihren Wiederholungseinheiten und ihrer Herstellung und damit in den verwendeten Emulgatoren, Tensiden und Salzen nicht außer Acht gelassen werden. Letztere lagern sich, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, während der physikalischen Trocknung an der Grenzfläche der Polymerpartikel an und sind mit verantwortlich für die Empfindlichkeit des Beschichtungsstoffs gegenüber Wasser. Dadurch üben sie ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen aus.

Beim Vergleich der Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen der drei Systeme wird ein ähnliches Ranking der Korrosionsschutzwirkung wie bei den Klarlacken beobachtet (Abb. 3.10). Die Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen nimmt in der Reihenfolge: mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter > mit Epoxid-Flüssigharz > mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter > mit Epoxid-Festharz ab (vgl. Abb. 3.10).

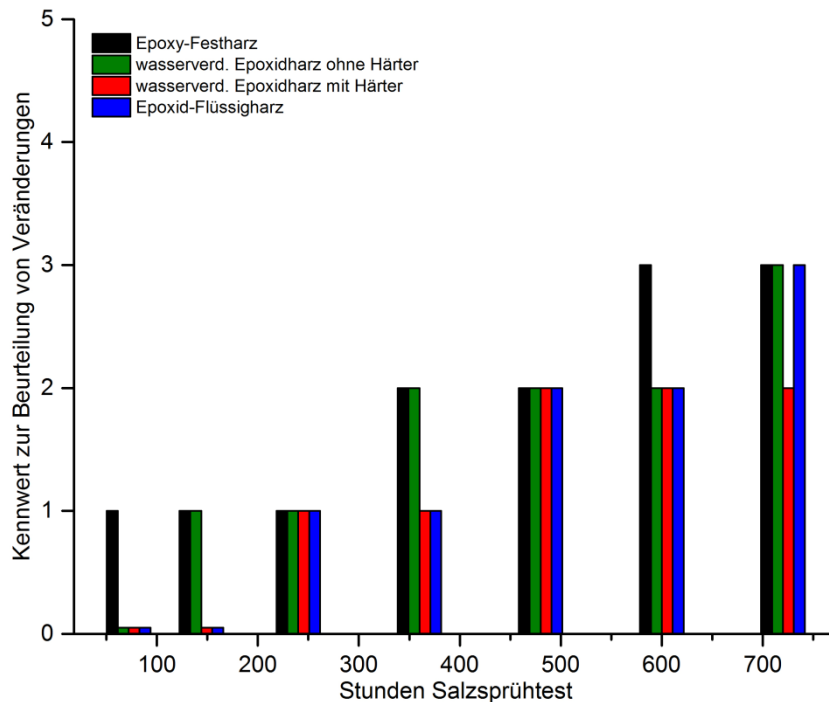


Abb. 3.10: Ranking der Beständigkeit im Salzsprühnebel der pigmentierten Beschichtungen

Die Unterschiede im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz können, wie zuvor beschrieben, auf die schlechtere Wechselwirkung des Pigments Strontium-Aluminium-Zink Phosphat mit dem Epoxidharz zurückgeführt werden. Die Verwendung der Härterkomponente bringt zusätzliche polare Gruppen in die Beschichtung ein, wodurch sich die mangelnde Anbindung des Pigments an die Bindemittelmatrix ausgleicht. Die Beschichtungen erreichen, wie bei den Klarlacken, die beste beobachtbare Korrosionsschutzwirkung.

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen, eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung durch Verwendung von Polymerblends im Vergleich zum Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil, ableiten. Eine deutliche Verbesserung konnte ab 50 % Epoxid-Anteil beobachtet werden. Die Verwendung des Pigments Strontium-Aluminium-Zink-Phosphat bewirkt eine weitere Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften der Beschichtungen. Das System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz zeigt im Vergleich der drei unterschiedlichen Systeme die beste Korrosionsschutzwirkung gefolgt vom System mit Epoxid-Flüssigharz. Das System mit Epoxid-Festharz besitzt im Vergleich die schlechteste beobachtete Korrosionsschutzwirkung.

3.1.2 Kondenswassertest

Die Belastung im Kondenswassertest erfolgte nach DIN EN ISO 6270-1 in den gleichen Zeitintervallen, wie die Bewertung im Salzsprühtest vorgenommen wurde [127]. Für ein Ranking der Proben erfolgte eine phänomenologische Beurteilung des Weißanlaufens, der Blasenbildung in Anlehnung an DIN EN ISO 4628-2 und der Bildung von Rost nach DIN EN ISO 4628-3 [128,129]. Ergänzend und zur Überprüfung erfolgte nach 72 h und 720 h eine genauere Beurteilung der Proben (vgl. Kapitel 6.3.2) [25,127,128]. Für die Beschichtungen stellt der Kondenswassertest eine Belastung unter Dauerfeuchte dar [32]. Eine Beständigkeit gegen Dauerfeuchte ist aufgrund einer Wassereinlagerung und Blasenbildung von Beschichtungen ebenso wichtig, wie die Beständigkeit gegenüber Salzen [27,32,33].

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

Im Kondenswassertest zeigen die Klarlack-Beschichtungen in diesem System mit zunehmendem Epoxid-Anteil ein weniger starkes weißes Anlaufen der Beschichtung (Tab. 3.1, Abb. 3.11). Eine Erklärung für das Weißanlaufen von Beschichtungen beruht auf der Bildung einer Netzwerkstruktur von Emulgatoren und anderen wasserlöslichen Materialien im Beschichtungsfilm und der Anreicherung dieser an der Film-Oberfläche. Dadurch verbessert sich die Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser. Gleichzeitig kann es infolge von Kapillarkräften unter Trübung (Weißanlaufen) in den Beschichtungsfilm eindringen. Das weiße Anlaufen der Beschichtungsfilme wird durch Brechungsindex-Inhomogenitäten, die durch das Eindringen von Wasser in die Zwickelphasen verursacht werden, hervorgerufen. [38].

Das abnehmende Weißanlaufen der Beschichtung mit zunehmendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung kann mit einer weniger starken Wasseraufnahme und Wassereinlagerung in die Beschichtung erklärt werden.

Tab. 3.1: Bewertung der Beständigkeit im Kondenswassertest der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz				
Klarlacke				
% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Weißanlaufen	Blasenbildung	Rostbildung
0	nein	Stark	ab 144 h	ab 144 h; Ri 1
33	nein	Stark	-	ab 240 h; Ri 1
50	nein	Mittel	-	ab 144 h; Ri 1
66	nein	Mittel	-	ab 144 h; Ri 1
100	ja	Wenig	ab 72 h	ab 360 h; Ri 1

Neben dem Effekt des Weißanlaufens (Abb. 3.11) wird beim Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung ab 144 h Blasenbildung und leichte Rostbildung beobachtet [128,129].

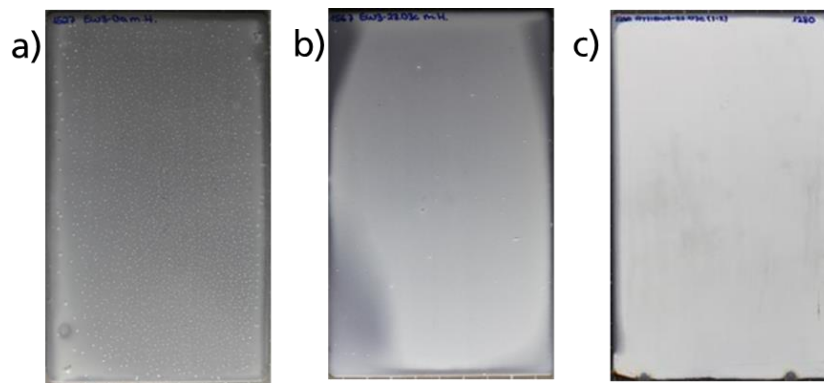


Abb. 3.11: Effekt des Weißanlaufens; a) wenig, b) mittel und c) stark

Von 33 – 66 % wird erst ab 240 h eine leichte Rostbildung (Ri 1) beobachtet. Die Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil weist schon nach 72 h Blasenbildung auf, wobei die Beschichtung ein geringeres Weißanlaufen und erst nach 360 h Belastungszeit Rostbildung zeigt. Die Blasenbildung im Kondenswassertest kann infolge osmotischer Effekte entstehen, welche durch das Auswaschen wasserlöslicher Bestandteile oder Thermosdiffusion hervorgerufen werden [33,121]. Die Beschichtung wird dabei durch eingelagertes Wasser vom Metallsubstrat angehoben, wodurch partiell Haftminderung eintritt. Aufgrund der verringerten Haftfestigkeit zum Substrat ist die Begünstigung von Korrosion möglich. Allerdings konnte bei den Beschichtungen mit 33 – 66 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung auch ohne Blasenbildung eine beginnende Korrosion beobachtet werden. Die Klarlackbeschichtungen in diesem System weisen damit eine schlechte Beständigkeit im Kondenswassertest auf. Dies steht im Gegensatz

zu den Ergebnissen aus dem Salzsprühtest in Kapitel 3.1.1. Dort nimmt die Beständigkeit mit zunehmendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung zu.

Bei Belastung im Kondenswassertest besitzen die pigmentierten Beschichtungen dieses Systems ein durchgängig starkes Weißanlaufen der Beschichtungen (Tab. 3.2).

Tab. 3.2: Bewertung der Beständigkeit im Kondenswassertest der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz				
pigmentierte Beschichtungsstoffe				
% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Weißanlaufen	Blasenbildung	Rostbildung
0	Nein	Stark	ab 360 h	-
33	Nein	Stark	-	-
50	Nein	Stark	-	-
66	Nein	Stark	-	-
100	Nein	Stark	ab 360 h	-

Dieses deutet, wie schon zuvor beschrieben, auf eine beträchtliche Wasseraufnahme- und Einlagerung in den Beschichtungsfilm hin. Die Beschichtungsstoffe mit 0 % und 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung zeigen zudem ab 360 h Belastung Blasenbildung. Beim Vergleich der hergestellten Beschichtungen mit Epoxid-Festharz haben die pigmentierten Beschichtungen nicht nur im Salzsprühtest (vgl. Kapitel 3.1.1), sondern auch im Kondenswassertest eine bessere Belastbarkeit und daher eine bessere Korrosionsschutzwirkung gegenüber den Klarlackbeschichtungen. Die Verwendung des Pigments Strontium-Aluminium-Zink-Phosphat verbessert die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen. Zudem konnte eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung aufgrund der Verwendung von Polymerblends in den Beschichtungen festgestellt werden.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Tab. 3.3 stellt die Bewertung der Klarlacke im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter dar. Eine Belastung der Klarlackbeschichtungen im Kondenswassertest verursacht ein Weißanlaufen der Beschichtungen. Zusätzlich tritt beim Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung ab 144 h Blasen- und Rostbildung auf. Bei den Beschichtungsstoffen mit 33 % und 66 % Epoxid-Anteil

tritt eine Blasenbildung erst nach 360 h und 480 h auf. Rostbildung wird nur bei der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil ab 144 h beobachtet.

Tab. 3.3: Bewertung der Beständigkeit im Kondenswassertest der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Klarlacke ohne Härter

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Weißanlaufen	Blasenbildung	Rostbildung
0	nein	Stark	ab 144 h	ab 144 h; Ri 1
33	nein	Stark	ab 360 h	-
50	nein	Stark	-	-
66	nein	Stark	ab 480 h	-
100	ja	Nein	ab 72 h	-

Hiermit kann eine Verbesserung der Kondenswasserbeständigkeit, durch die Verwendung des Polymerblends, bei der Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil festgestellt werden. Ab 66 % nimmt die Belastbarkeit aufgrund auftretender Blasenbildung wieder ab. Eine Blasenbildung kann durch mehrere Effekte entstehen [33,121,125]. Hier tritt sie bei niedrigem und hohem Epoxid-Anteil in der Beschichtung auf. Das Eintreten der Blasenbildung mit niedrigerem Epoxid-Anteil kann mit einer insgesamt stärkeren Wasseraufnahme begründet werden, welche die stärkere Blasenbildung verursachen kann. Die Blasenbildung bei hohem Epoxid-Anteil kann mit einer Verlangsamung bzw. Verhinderung der Diffusion des Wassers aus der Beschichtung heraus und einer Begünstigung der Akkumulation in der Grenzfläche zum Metall erklärt werden.

Werden die Klarlackbeschichtungen mit Härter nach Kondenswasserbelastung betrachtet, wird ein Weißanlaufen der Beschichtungen mit 0 – 66 % Epoxid-Anteil beobachtet (Tab. 3.4). Der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung weist kein Weißanlaufen aber Blasenbildung ab 72 h Belastung auf. Die beiden Beschichtungsstoffe mit 0 % und 33 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung zeigen ebenfalls nach 144 h bzw. 240 h Blasenbildung. Beim Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil wird zusätzlich nach 144 h eine leichte Rostbildung festgestellt. Die weiteren untersuchten Klarlacke mit Härter weisen ebenso, wie die Klarlacke ohne Härter, keine Rostbildung auf (vgl. Tab. 3.3).

Tab. 3.4: Bewertung der Beständigkeit im Kondenswassertest der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Klarlacke mit Härter

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Weißanlaufen	Blasenbildung	Rostbildung
0	nein	Stark	ab 144 h	ab 144 h; Ri 1
33	ja	Stark	ab 240 h	-
50	ja	Stark	-	-
66	ja	Stark	-	-
100	ja	Nein	ab 72 h	-

Das Weißanlaufen der Beschichtungen spricht für eine substanzielle Wasseraufnahme- und Einlagerung in den Beschichtungsfilm. Die Blasenbildung kann, wie schon zuvor angedeutet, aufgrund mehrerer Effekte entstehen [33,125]. Eine Erklärung für das fehlende Weißanlaufen und die sofortige Blasenbildung des Beschichtungsstoffs mit 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung ist die Bildung von Wasserclustern in der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Metall. Das Wasser diffundiert in diesem Fall ohne Wechselwirkung mit dem hydrophoben Beschichtungsstoff durch den Film zur hydrophileren Grenzfläche. Dort angekommen bilden sich Wassercluster aus, welche infolge stetiger Wasseranreicherung in der Grenzfläche Blasenbildung verursachen. Es wird hierbei kein Wasser in die Zwischelphasen eingelagert. Die Blasenbildung bei den Beschichtungen mit 0 % und 33 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung kann ebenso mit einer hohen Wasseranreicherung erklärt werden. Das starke Weißanlaufen der Beschichtungen deutet auf eine Wassereinlagerung in das vorhandene freie Volumen in den Beschichtungen hin. Nimmt nun die Wasseraufnahme weiter zu, gelangt das Wasser zur Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat. Dort kann es durch die weitere Aufnahme und Einlagerung von Wasser zur Blasenbildung kommen [33,125].

Beim Vergleich der Ergebnisse der Klarlackbeschichtungen mit und ohne Härter fällt besonders die starke Tendenz zur Blasenbildung auf. Wobei die Blasenbildung im Fall ohne Härter beim Beschichtungsstoff mit 33 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung etwas später auftritt im Vergleich zur Beschichtung mit Härter. Die Klarlackbeschichtungen mit Härter zeigen mit 50 % und 66 % Epoxid-Anteil keine Blasenbildung, wohingegen im System ohne Härter nur beim Beschichtungsstoff mit 50 % keine Blasen gebildet werden. Aus diesem Grund besitzen die Klarlackbeschichtungen mit Härter eine leicht

bessere Beständigkeit gegen Dauerfeuchte. Dies kann mit der Verringerung des freien Volumens in den Beschichtungen aufgrund der chemischen Vernetzung begründet werden. Hierdurch wird die Wasseraufnahme in den Beschichtungen verringert (vgl. Kapitel 2.5.6). Im Salzprühtest verhalten sich beide Klarlacke recht ähnlich und es konnten keine Veränderungen durch die Verwendung einer Härterkomponente beobachtet werden. Die Belastung unter Dauerfeuchte dagegen zeigt eine leichte Verbesserung der Beständigkeit im Falle mit Härter.

Die pigmentierten Beschichtungen dieses Systems ohne Härter verhalten sich bei Belastung im Kondenswassertest recht unauffällig (Tab. 3.5). Von 0 – 100 % Epoxid-Anteil besitzen alle Beschichtungen infolge Wasseraufnahme und –Einlagerung ein starkes Weißanlaufen (vgl. Abb. 3.11). Bei 0 % Epoxid-Anteil ist zudem eine Blasenbildung ab 360 h Belastungszeit zu beobachten, wo hingegen die Beschichtungen mit 33 – 100 % Epoxid-Anteil keine Blasenbildung aufweist.

Tab. 3.5: Bewertung der Beständigkeit im Kondenswassertest der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz
pigmentierte Beschichtungsstoffe

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Weißanlaufen	Blasenbildung	Rostbildung
0	nein	Stark	ab 360 h	-
33	nein	Stark	-	-
50	nein	Stark	-	-
66	nein	Stark	-	-
100	nein	Stark	-	-

Wie in den Kapiteln 3.1.1 und 6.1.3 beschrieben, konnte bei den pigmentierten Beschichtungen in diesem System eine leichte Unverträglichkeit des Pigments mit dem Epoxidharz beobachtet werden. Aus diesem Grund ist bei den Beschichtungen von einer nicht idealen Pigmentierung auszugehen (vgl. Kapitel 2.5.6). Infolge einer ungenügenden Anbindung des Pigments an das Bindemittel kann das freie Volumen der Beschichtung erhöht und Poren gebildet werden. Durch eine Beschichtung mit Poren oder Hohlräumen kann kondensiertes Wasser schnell wieder aus der Beschichtung heraus diffundieren, wodurch ein Druckaufbau und dadurch Blasenbildung vermieden wird [33]. Wird das Verhalten der pigmentierten Beschichtungen ohne Härter mit dem von den Klarlacken ohne Härter verglichen, ist bei

allen Beschichtungsstoffen ein Weißanlaufen beobachtbar. Die pigmentierten Beschichtungsstoffe zeigen weniger Blasenbildung und weisen keine Rostbildung auf. Daraus kann eine positive Auswirkung des Pigments, auf die Belastbarkeit der Beschichtungen, gegen Dauerfeuchte abgeleitet werden. Im Salzsprühtest wird dies so nicht beobachtet. Dort liegt zu Beginn der Belastung zum Teil eine bessere Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken vor, welche dann im Laufe der Belastung abnimmt und bei 720 h unter dem Korrosionsschutzniveau der Klarlacke liegt (vgl. Kapitel 3.1.1). Die Belastung im Salzsprühtest erfolgt unter 5 %iger NaCl-Lösung (vgl. Kapitel 2.3.4). Im Kondenswassertest werden die Beschichtungen einer Dauerfeuchte ausgesetzt. Hierbei spielen die osmotische Wirkung von Wasser hinsichtlich der Blasenbildung und die Diffusion von Wasser in die Grenzfläche eine bedeutende Rolle. Die unterschiedlichen Belastungsarten erzeugen in diesem Fall eine entgegengesetzte Beständigkeit der Beschichtungen. Ein ähnliches Verhalten konnte auch von W. P. Öchsner et al. und U. Christ et al. in unterschiedlichen Projekten beobachtet werden [130,131].

Mit Härter zeigen alle pigmentierten Beschichtungen ein Weißanlaufen der Beschichtungen. Zusätzlich ist bei den Beschichtungen durchgängig Blasenbildung beobachtbar (Tab. 3.6).

Tab. 3.6: Bewertung der Beständigkeit im Kondenswassertest der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

pigmentierte Beschichtungsstoffe

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Weißanlaufen	Blasenbildung	Rostbildung
0	nein	Stark	ab 360 h	-
33	ja	Stark	ab 240 h	-
50	ja	Stark	ab 240 h	-
66	ja	Stark	ab 240 h	-
100	ja	Mittel	ab 240 h	-

Wird die Belastbarkeit mit den pigmentierten Beschichtungen ohne Härter verglichen, ist die starke Ausbildung von Blasen unter Verwendung der Härterkomponente auffällig. Dieses Verhalten kann mit der Ausbildung eines chemischen Netzwerks und der damit einhergehenden geringeren Diffusion von aufgenommen und eingelagertem Wasser aus dem Beschichtungsstoff erklärt werden. Die Klarlacke mit Härter in diesem

System weisen eine leicht geringere Blasenbildung gegenüber den pigmentierten Beschichtungsstoffen mit Härter auf. Die Klarlackbeschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil im Bindemittel zeigt jedoch, im Gegensatz zur Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil und Pigmentierung kein Weißanlaufen. Durch die Verwendung des Pigments erhält das hydrophobe Epoxidharz eine hydrophile Komponente, welche mit dem eindringenden Wasser wechselwirken kann. Aus diesem Grund kann bei den pigmentierten Beschichtungen Weißanlaufen entstehen. Die höhere Tendenz zur Blasenbildung der pigmentierten Beschichtungen kann auf das vorhandene Pigment und die höhere Affinität zur Wechselwirkung mit Wasser zurückgeführt werden. Hierdurch kann mehr Wasser in das vorhandene freie Volumen des Beschichtungsfilms eingelagert werden. Aufgrund des vorliegenden Polymernetzwerks und den Wechselwirkungen der Polymermatrix mit dem aufgenommenen Wasser, kann dieses allerdings nicht mehr so schnell aus dem Beschichtungsfilm heraus diffundieren und verbleibt in der Beschichtung, was zum Weißanlaufen und zur Blasenbildung führt. Die Beständigkeit der pigmentierten Beschichtung mit Härter ist im Kondenswassertest schlechter als die der Klarlacke. Im Salzsprühtest verhält sich dies umgekehrt (vgl. Kapitel 3.1.1). Dort liegt bei den pigmentierten Beschichtungen mit Härter eine deutlich bessere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu den Klarlacken vor.

Die pigmentierte Beschichtung ohne Härter weist die beste und die pigmentierte Beschichtung mit Härter weist die schlechteste Beständigkeit im Kondenswassertest auf. Die Beständigkeit der Klarlacke liegt dazwischen. Werden diese Ergebnisse mit der Beständigkeit im Salzsprühtest (vgl. Kapitel 3.1.1) verglichen, ist ein anderes Verhalten zu beobachten. Im Salzsprühtest besitzen die Beschichtungen, welche im Kondenswassertest innerhalb dieses Systems die beste Belastbarkeit zeigen, die schlechteste. Die in ihrer Belastbarkeit im Kondenswassertest am schlechtesten abschneiden, haben im Salzsprühtest die beste Beständigkeit. Somit ist die Belastbarkeit der Beschichtungen dieses Systems im Kondenswassertest und Salzsprühtest gegenläufig (Abb. 3.12).

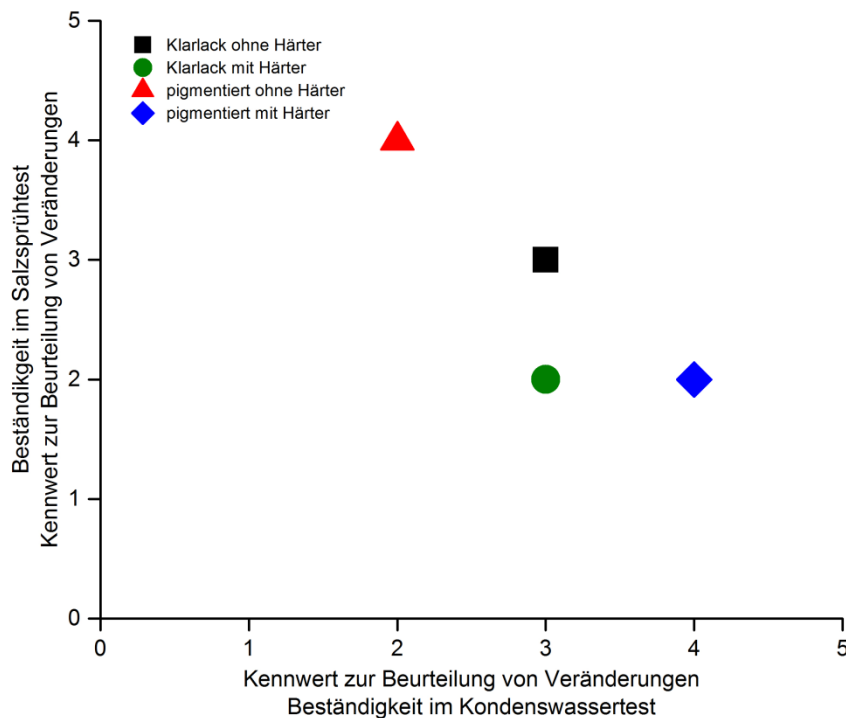


Abb. 3.12: Darstellung der gegensätzlichen Beständigkeiten im Salzsprühtest und Kondenswassertest im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

In Tab. 3.7 ist die Bewertung der Beständigkeit im Kondenswassertest der Klarlackbeschichtungen im System mit Epoxid-Flüssigharz aufgeführt. Bei den Beschichtungen mit 33-100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung ist, im Vergleich zu den davor beschriebenen Beschichtungen, ein weniger starkes Weißanlaufen beobachtbar. Beim Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil ist, ähnlich wie beim Klarlack im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter, kein Weißanlaufen zu beobachten. Allerdings ist beim Klarlack mit 100 % Epoxid-Flüssigharz ab 240 h Belastungszeit eine leichte Rostbildung zu erkennen. Die Klarlacke zeigen außerdem eine starke Blasenbildung. Zudem wird in den Klarlacken mit geringerem Weißanlaufen, weniger Wasser in die Beschichtung eingelagert.

Tab. 3.7: Bewertung der Beständigkeit im Kondenswassertest der Klarlackbeschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

Klarlacke

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Weißanlaufen	Blasenbildung	Rostbildung
0	nein	Stark	ab 144 h	ab 144 h; Ri 1
33	ja	Mittel	ab 240 h	-
50	ja	Mittel	ab 240 h	-
66	ja	Mittel	ab 360 h	-
100	ja	Nein	ab 144 h	ab 240 h; Ri 1

Die Wechselwirkungen des Wassers mit dem hydrophoben Epoxidharz können Blasenbildung aufgrund einer schnelleren Diffusion des Wassers zur Grenzfläche verursachen. Von dort verlangsamt bzw. verhindert das hydrophobe Epoxidharz die Diffusion des Kondensats aus der Beschichtung hinaus. Da weiteres Wasser hinzukommt, werden Blasen gebildet. Die beiden Beschichtungen mit 0 % und 100 % Epoxid-Anteil weisen innerhalb der Klarlackbeschichtungen dieses Systems die geringste Beständigkeit gegen Dauerfeuchte auf; ab 144 h bzw. 240 h Belastungszeit zeigt sich eine leichte Rostbildung unter der Beschichtung.

Tab. 3.8: Bewertung der Beständigkeit im Kondenswassertest der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer Epoxid-Flüssigharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

pigmentierte Beschichtungsstoffe

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Weißanlaufen	Blasenbildung	Rostbildung
0	nein	Stark	ab 360 h	-
33	nein	Stark	-	-
50	nein	Stark	-	-
66	nein	Stark	ab 600 h	-
100	nein	Stark	ab 360 h	-

Die pigmentierten Beschichtungen dieses System zeigen wie die pigmentierten Beschichtungen in den Systemen davor ein starkes Weißanlaufen (Tab. 3.8). Dies kann, wie zuvor beschrieben, auf die Wechselwirkungen des Wassers mit dem Pigment zurückgeführt werden. Eine Blasenbildung ist bei den Beschichtungen mit 0, 66 und 100 % Epoxid-Anteil beobachtbar. Mit höherem Epoxid-Gehalt in der Beschichtung nimmt die Tendenz zur Blasenbildung zu. Dies kann, wie schon zuvor erwähnt, mit den

Wechselwirkungen des hydrophoben Epoxidharzes mit dem Wasser begründet werden. Das Wasser gelangt in diesen Beschichtungen schneller an die hydrophile Grenzfläche zum Substrat. Durch das hydrophobe Epoxidharz wird die Diffusion des Kondensats aus dem Beschichtungsstoff verringert bzw. verhindert.

Vergleich der drei unterschiedlichen Systeme

Bei den Klarlackbeschichtungen der unterschiedlichen Systeme zeigt sich im System mit Epoxid-Festharz im Vergleich zum System mit Epoxid-Flüssigharz eine höhere Tendenz zur Rostbildung unter Dauerfeuchte. Die Klarlacke im System mit wasserdünnbarem Epoxidharz besitzen die geringste Tendenz zur Rostbildung. Eine Blasenbildung ist in allen drei Systemen beobachtbar, die aber auch hier bei den Klarlackbeschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz am geringsten ausgeprägt ist. Damit zeigen die Klarlackbeschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz die beste beobachtete Beständigkeit gegenüber Dauerfeuchte. Im Salzsprühtest ist dieses Verhalten ebenfalls beobachtbar und auch dort zeigen die Klarlacke des Systems mit wasserverdünnbarem Epoxidharz die beste Beständigkeit.

Der Vergleich der pigmentierten Beschichtungen der drei Systeme zeigt hier ebenso die bessere Beständigkeit bei den pigmentierten Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter. Im System mit Epoxid-Festharz tritt bei den Beschichtungen mit 0 und 100 % Epoxid Blasenbildung auf. Im System mit Epoxid-Flüssigharz ist mit 0, 66 und 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung Blasenbildung zu sehen und im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter ist durchgängig Blasenbildung vorhanden. Im Salzsprühtest (vgl. Kapitel 3.1.1) verhalten sich die pigmentierten Beschichtungsstoffe etwas anders. Dort besitzen die Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und Härter die beste beobachtbare Beständigkeit. Die Beschichtungen mit Epoxid-Flüssigharz haben weniger Korrosionserscheinungen im Vergleich zu den Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter. Die Beschichtungen mit Epoxid-Festharz zeigen die schlechteste Beständigkeit.

Zusammenfassend weisen die pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken eine bessere Beständigkeit gegen Dauerfeuchte auf. Innerhalb der Klarlackbeschichtungen tritt zum Teil Rostbildung auf, was bei den pigmentierten

Beschichtungssystemen nicht beobachtbar ist. Die höchste Beständigkeit gegenüber Kondenswasser zeigen die Beschichtungen mit 50 % Epoxid-Anteil. Die Beschichtungen mit 0 % und 100 % Epoxid-Anteil zeigen geringere Beständigkeiten. Aus diesem Befund geht deutlich eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit (bestimmt durch Salzsprüh- und Kondenswasserbelastung) der Beschichtungen aus Polymerblends, besonders im Vergleich zum Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil, hervor. Die Polymerblends zeigen sogar eine Verbesserung gegenüber den Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Gehalt.

3.1.3 *Quantitative Bestimmung der Haftfestigkeit*

Die Haftfestigkeit ist, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, eine wichtige Voraussetzung für die Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung. Dabei ist es nicht nur wichtig, die Haftfestigkeit im trockenen Zustand zu kennen, sondern ebenso die Haftfestigkeit unter Einwirkung von Wasser (Nasshaftung oder Nasshaftfestigkeit). Da es in der Außenanwendung der Beschichtungen aufgrund des Wetters zu trockenen und nassen Phasen kommt, ist die Regenerationsfähigkeit der Haftfestigkeit ein weiterer Einflussfaktor auf die Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung. Die Haftfestigkeit wurde, wie in den beiden Kapiteln 2.6.3 und 6.10 beschrieben, bestimmt. Für eine anwendungsnahe Untersuchung der Beschichtungen wurde gestrahlter Stahl als Untergrund verwendet. Eine der Theorien der Haftung, welche in Kapitel 2.4 beschrieben werden, ist die Theorie der mechanischen Haftung. Da bei allen hier untersuchten Beschichtungen gestrahlter Stahl als Substrat verwendet wurde, wird eine untergeordnete Rolle des Beitrags der mechanischen Haftung, in den unterschiedlichen Ergebnissen, angenommen.

Haftfestigkeit im unbelasteten Zustand

Abb. 3.13 zeigt die Haftfestigkeit der Klarlackbeschichtungen in den unterschiedlichen Beschichtungssystemen mit 0, 50 und 100 % Epoxid-Anteil. In der Abbildung ist zudem ein Vergleich der Haftfestigkeit bei Verwendung eines 2K-Epoxidklebers und eines Cyanacrylatklebers, die für die Klebung der Abzugsstempel verwendet werden, zu

sehen (vgl. Kapitel 6.10). Die Bruchbilder bei Verwendung des Cyanacrylatklebers sind Mischbrüche mit einem überwiegend höheren Anteil an Adhäsionsbruch zwischen Kleber und Beschichtung. Aus diesem Grund können, aus diesen Ergebnissen, keine Aussagen über die quantitative Haftung der Beschichtungen abgeleitet werden (vgl. Tab. 7.1 - Tab. 7.3, Kapitel 2.6.3 und 6.10). Bei Verwendung des 2K-Epoxidklebers treten meist Kohäsionsbrüche in der Beschichtung auf, wodurch eine Beurteilung der Haftfestigkeit möglich ist. Die Haftfestigkeit der Beschichtung zum Substrat liegt in den auftretenden Kohäsionsbrüchen über der Festigkeit der Beschichtung. Demnach ist die Anbindung zum Substrat stärker als die kohäsiven Wechselwirkungen in der Beschichtung.

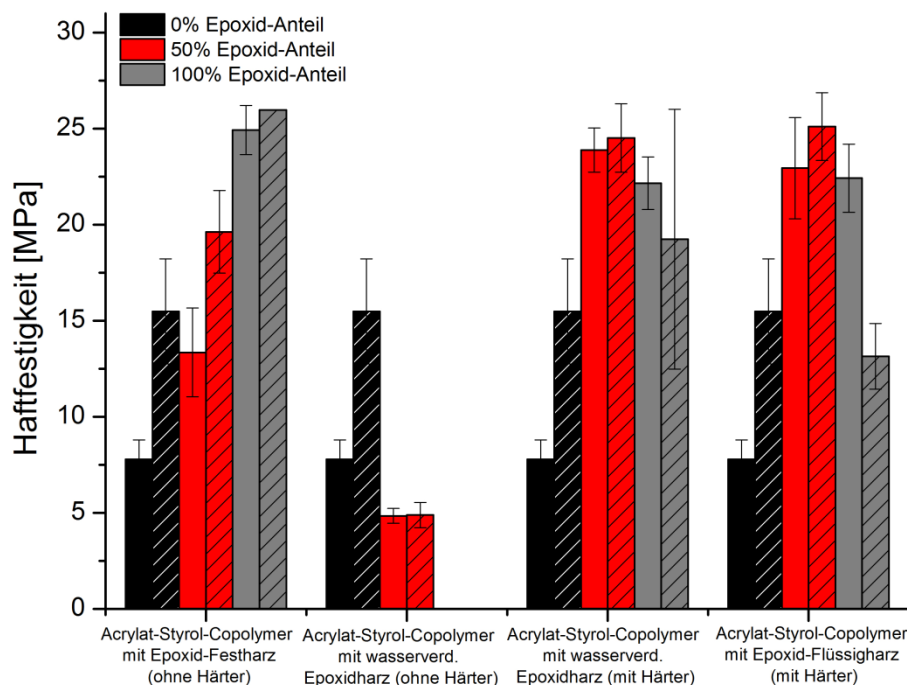


Abb. 3.13: Haftfestigkeit ausgewählter Klarlackbeschichtungen der Beschichtungssysteme im unbelasteten (trockenen) Zustand (ungemusterte Säulen: 2K-Epoxidkleber, gemusterte Säulen: Cyanacrylatkleber)

Beim Vergleich der in Abb. 3.13 dargestellten Ergebnisse weisen die Klarlackbeschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil eine geringere Haftfestigkeit gegenüber den Klarlacken mit 100 % Epoxid-Anteil auf. Außerdem ergibt sich eine Abnahme der Haftfestigkeit der Klarlacke mit 100 % Epoxid-Anteil entsprechend der Abnahme der molekularen Masse bzw. der Wiederholeinheit des Epoxidharzes (vgl. Kapitel 6.1.1). Die Haftfestigkeit einer Beschichtung auf ihrem Substrat wird durch Verwendung von Bindemitteln mit mehreren funktionellen Gruppen im Polymer, welche als Akzeptor und Donator für Wasserstoffbrückenbindungen agieren können, verbessert. Die

Hydroxylgruppen des Epoxidharzes können starke Wechselwirkungen zur Oxidschicht auf der Metalloberfläche ausbilden (vgl. Abb. 2.3) [121,132,133]. In Abb. 3.14 ist die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen auf der Metalloberfläche und den funktionellen Gruppen in den Beschichtungen zur besseren Veranschaulichung auf molekularer Ebene dargestellt. Die Hydroxylgruppen im Epoxidharz können als Protonendonator und -Akzeptor fungieren (Abb. 3.14). Die Carbonylgruppe im Acrylat-Styrol-Copolymer ist ein guter Protonenakzeptor (vgl. Abb. 2.1, Abb. 3.14) [133,134].

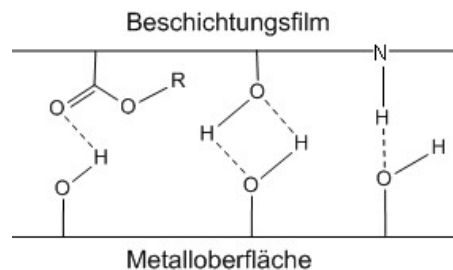


Abb. 3.14: Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Beschichtung und Metalloberfläche

Daher kann die höhere Haftfestigkeit der Klarlacke mit 100 % Epoxid-Anteil und das Ranking entsprechend der Wiederholeinheit des Epoxidharzes auf eine höhere Anzahl bzw. stärkere Wechselwirkungen zum Substrat zurückgeführt werden. Je mehr Wechselwirkungen zwischen den Hydroxylgruppen bzw. Carbonylgruppen der Beschichtung und der Metalloberfläche vorhanden sind bzw. je stärker diese sind, desto stärker ist die adhäsive Bindung (vgl. Kapitel 2.4) [18,121,133]. Da Hydroxylgruppen im Vergleich zu Carbonylgruppen aufgrund der Akzeptor- und Donorfunktion stärkere Wechselwirkungen ausbilden, kann eine bessere Haftfestigkeit der Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil im Vergleich zu den Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil abgeleitet werden [121]. Die Anzahl an Hydroxylgruppen ist von der Anzahl an Wiederholeinheiten im Epoxidharz abhängig und ergibt das entsprechende Ranking in der Haftfestigkeit. Wird die Haftfestigkeit der Klarlackbeschichtungen mit 50 % Epoxid-Anteil untereinander verglichen, besitzen die Klarlacke mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter und Epoxid-Flüssigharz die bessere Haftfestigkeit. Eine schlechtere Haftfestigkeit weist der Klarlack mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter auf (vgl. Abb. 3.13). Dies kann durch die Verwendung eines Polyaminaddukts als Härterkomponente begründet werden. Infolge der Verwendung des Härters werden Aminogruppen als weitere funktionelle Gruppen in die Beschichtung eingebracht, die

als gute Protonendonatoren für Wasserstoffbrückenbindungen die Haftfestigkeit verbessern können (Abb. 3.14) [121,133]. Beim Betrachten der Bruchbilder der Beschichtungen mit 50 % Epoxid-Anteil tritt überwiegend ein Kohäsionsbruch in der Beschichtung auf (Tab. 7.1 - Tab. 7.3). Wie davor beschrieben, erfolgt das Haftungsversagen an der schwächsten Stelle im Verbund. Die Haftung der Beschichtungen zum Substrat liegt über den intramolekularen Kräften der Beschichtungen. Der Beschichtungsstoff mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und Härter, welcher die höhere Haftfestigkeit besitzt, zeigt einen höheren Anteil eines Adhäsionsbruchs zwischen Beschichtung und Substrat. Der Beschichtungsstoff mit der niedrigsten Haftfestigkeit mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter zeigt einen Adhäsionsbruch zwischen Kleber und Beschichtung, wodurch hier keine Aussage über die Höhe der Haftfestigkeit zum Substrat getroffen werden kann. Jedoch bedeutet dies eine stärkere Haftfestigkeit zum Substrat verglichen mit der Haftfestigkeit in der Grenzfläche zwischen Kleber und Beschichtung. Die Haftfestigkeit der Beschichtung mit 50 % Epoxid-Festharz liegt im Bereich zwischen den Beschichtungen mit 0 % und 100 % Epoxid-Anteil (Abb. 3.13). Demzufolge wird durch eine Kombination der beiden Bindemittelsysteme (Polymerblend) die Haftfestigkeit der Beschichtung verbessert. Bei den anderen beiden Klarlacken mit 50 % Epoxid-Anteil verhält sich dies etwas anders. Hier liegt die Haftfestigkeit der Beschichtungen aus den Polymerblends über der Haftfestigkeit der Klarlacke mit 0 % und 100 % Epoxid-Anteil. In einem Polymerfilm rufen innere Spannungen eine Volumenänderung hervor und können durch eine fortschreitende Vernetzungsreaktion, Schrumpfung, Extraktion oder Verdunstung bzw. Quellung hervorgerufen werden. Innere Spannungen, die kontraktiv oder expansiv auftreten, können die Haftfestigkeit einer Beschichtung negativ beeinflussen [110,132,135]. Das Einbringen des Acrylat-Styrol-Copolymers verringert die inneren Spannungen im Vergleich zur Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil. Zudem bilden die Beschichtungen auf Basis von Polymerblends durch einen höheren Anteil an polaren Gruppen im Vergleich zur Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil stärkere Wechselwirkungen mit der Metalloberfläche aus, was die bessere Haftfestigkeit der Beschichtungen mit den Polymerblends erklären kann.

Da das System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz im Salzsprühtest und Kondenswassertest die bessere Korrosionsbeständigkeit zeigt (vgl. Kapitel 3.1.1 und

3.1.2), wurde die Haftfestigkeit dieses Systems genauer untersucht. In Abb. 3.15 ist die Haftfestigkeit ausgewählter Klarlack- und pigmentierter Beschichtungen dieses Systems im Vergleich dargestellt. Anhand dieser graphischen Darstellung wird die niedrigere Haftfestigkeit der pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken, unabhängig von ihrem Epoxid-Anteil, deutlich. Das Bruchbild der Beschichtungen mit Verwendung des 2K-Epoxidklebers zeigt zudem bei den pigmentierten Beschichtungen im Gegensatz zu den Klarlacken einen Adhäsionsbruch zwischen Kleber und Beschichtung (vgl. Tab. 7.4). Es können dadurch keine Aussagen über die Höhe der Haftfestigkeit gemacht werden. Bei Verwendung des Cyanacrylatklebers treten überwiegend Kohäsionsbrüche in der Beschichtung auf, weshalb im Folgenden diese Ergebnisse betrachtet werden. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Beschichtung und Substrat liegen über den Wechselwirkungen in der Beschichtung.

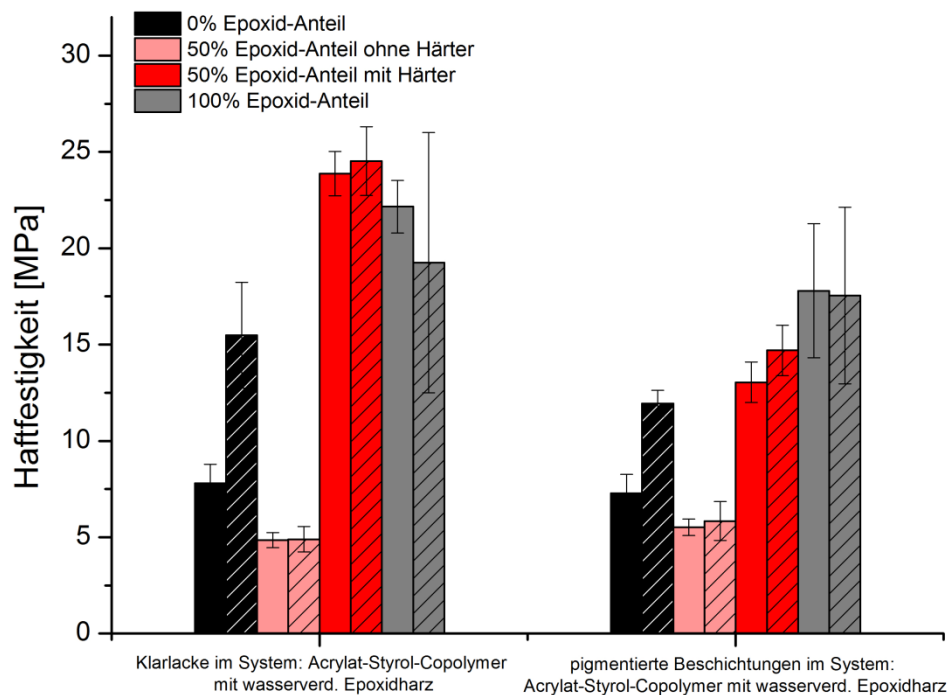


Abb. 3.15: Haftfestigkeit ausgewählter Klarlacke und pigmentierter Beschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz im unbelasteten (trockenen) Zustand (ungemusterte Säulen: 2K-Epoxidkleber, gemusterte Säulen: Cyanacrylatkleber)

Aufgrund der Pigmentierung können in der Bindemittelmatrix infolge mangelnder Benetzung des Pigments und damit einhergehender mangelnder Wechselwirkungen zwischen Pigment und Bindemittel Fehlstellen erzeugt werden. Dieses Verhalten kann starke innere Spannungen hervorrufen, welche wiederum als Ausgangspunkt bei der Enthftung durch mechanische Beanspruchung wirken können. Aus diesem Grund

verringert sich die Haftfestigkeit entlang der Grenzfläche Bindemittelmatrix – Pigmentierung und es entstehen bevorzugt Kohäsionsbrüche in der Beschichtung [121,136,137].

Die pigmentierte Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil besitzt im Vergleich mit den Beschichtungen mit 0% und 100 % Epoxid-Anteil eine mittlere Haftfestigkeit im unbelasteten Zustand. Die bessere Haftfestigkeit der Beschichtung mit 50% Epoxid-Anteil im Vergleich zur Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil kann auf die Verwendung des Polymerblends und das Einbringen der Hydroxylgruppen zurückgeführt werden. Die Kombination der Bindemittel wirkt sich im Ergebnis positiv auf die Haftfestigkeit im Vergleich zur Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil aus. Die pigmentierte Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil ohne Härter weist im Vergleich mit den weiteren pigmentierten Beschichtungen die geringste Haftfestigkeit auf. Das gleiche Verhalten kann ebenso im Vergleich der Klarlacke festgestellt werden. Die Verwendung von Härter hat ein zusätzliches Einbringen von Aminogruppen in die Beschichtungen zur Folge, welche die Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Substrat und die mechanische Festigkeit der Beschichtung insgesamt verstärken (Abb. 3.14).

Haftfestigkeit im belasteten Zustand

Die grundlegende Funktion von Beschichtungen, wenn diese zum Schutz vor Korrosion eingesetzt werden, ist die Barrierewirkung gegen Wasser und Elektrolyte. Hierfür ist eine genügende Haftfestigkeit bei Anwesenheit von Wasser und Salzen notwendig. Aus diesem Grund wurde neben der Haftfestigkeit im unbelasteten Zustand die Haftfestigkeit im belasteten Zustand bestimmt [121,134]. In Abb. 3.16 sind die Ergebnisse der Haftfestigkeit ausgewählter Klarlacke nach 240 h Belastung im Kondenswassertest dargestellt.

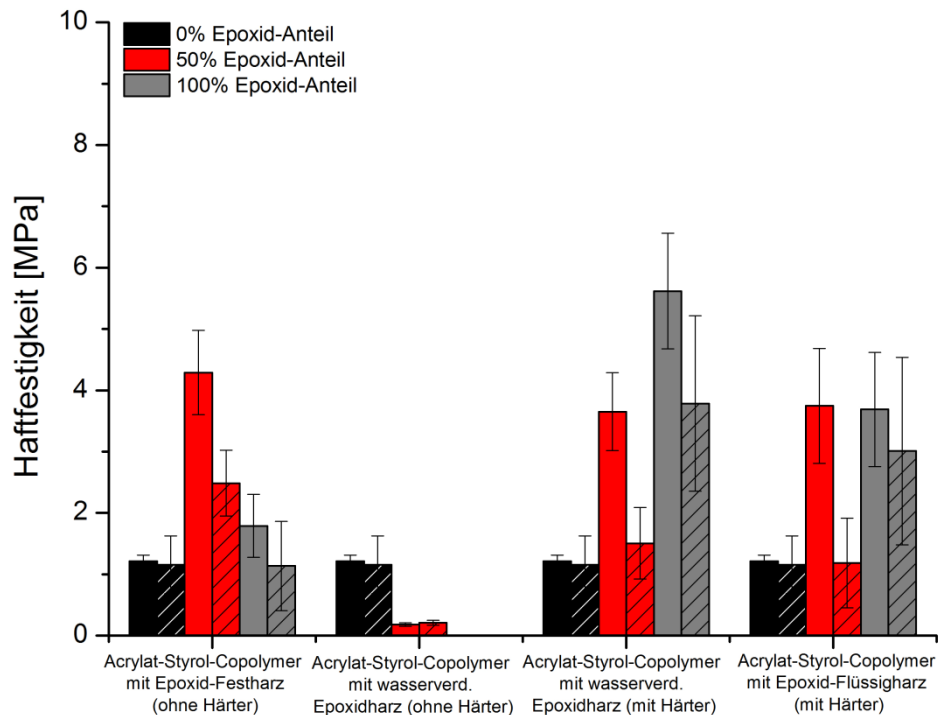


Abb. 3.16: Haftfestigkeit ausgewählter Klarlacke der Beschichtungssysteme nach 240 h im Kondenswassertest (nass) (ungemusterte Säulen: 2K-Epoxidkleber, gemusterte Säulen: Cyanacrylatkleber)

Auffallend ist die signifikant geringere Skalierung und Haftfestigkeit im Vergleich zu den unbelasteten Beschichtungen (vgl. Abb. 3.15). Dies spricht für eine deutliche Erniedrigung der Haftfestigkeit unter Wassereinwirkung. Während der Belastung der Beschichtungen mit hoher Feuchte oder Wasser, kann Wasser zur Grenzfläche zwischen Beschichtung und Metall diffundieren. Dort angelangt werden durch die Anwesenheit des Wassers die Bindungen zwischen Beschichtung und Metall mobiler und abgeschwächt. Die Beschichtung delaminiert nicht unmittelbar, aber es entstehen Wechselwirkungen mit dem vorhandenen Wasser in der Grenzfläche (Abb. 3.17) mit der Folge einer extremen Verringerung der Haftung der Beschichtung [121,132,138,139]. Für eine anschauliche und übersichtliche Darstellung der auftretenden Wechselwirkungen wurde in Abb. 3.17 eine molekulare Darstellung gewählt. Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, tritt jedoch ebenso die Bildung von Wasserclustern in der Grenzfläche zum Metall auf. Bei langanhaltender Belastung kann sich Wasser mehrschichtig in die Grenzfläche zwischen Beschichtung und Metalloberfläche anlagern (vgl. Abb. 3.17) [132].

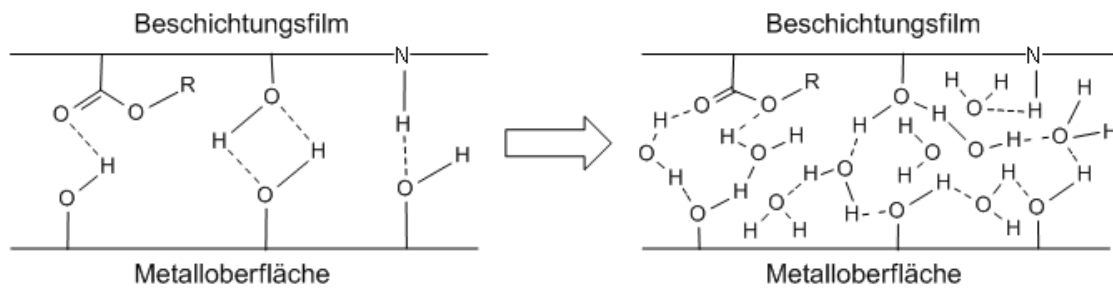


Abb. 3.17: Einlagerung von Wassermolekülen zwischen die Wasserstoffbrückenbindungen von Beschichtung und Metall, in Anlehnung an [140,141]

Das Vorhandensein des Wassers in der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Metall macht sich in den beobachteten Bruchbildern der Beschichtung bemerkbar (vgl. Tab. 7.5 - Tab. 7.8). Im belasteten Zustand tritt mit Verwendung des 2K-Epoxidklebers überwiegend ein Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung und Substrat ein. Die schwächste Stelle liegt bei mechanischer Beanspruchung im Verbund. Bei Verwendung des Cyanacrylatklebers treten ebenso Adhäsionsbrüche zwischen Beschichtung und Substrat auf, wobei aber auch ein hoher Anteil an Adhäsionsbrüchen zwischen Prüfstempel und Kleber eintritt. Die Haftfestigkeit der Beschichtung auf der Metalloberfläche liegt in diesem Falle über der gemessenen Haftfestigkeit, wodurch keine genauen Aussagen über die Haftfestigkeit der Beschichtung gemacht werden können. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse der Haftfestigkeit, welche mit Verwendung des 2K-Epoxidklebers gemessen wurden, betrachtet.

Die Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil besitzen unter Wassereinwirkung, wie im unbelasteten Zustand, eine höhere Haftfestigkeit im Vergleich zu den Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil. Dies kann, wie im unbelasteten Zustand, an der starken Wasserstoffbrückenbindung der Hydroxylgruppe liegen (vgl. Abb. 3.14). Im Acrylat-Styrol-Copolymer ist diese nicht vorhanden, was eine schwächer ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindung zur Folge hat. Im Gegensatz zur Haftfestigkeit im unbelasteten Zustand, besitzen nun die beiden Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil und Härter die bessere Haftfestigkeit. Es ergibt sich folgendes Ranking in den Haftfestigkeiten: Beschichtung aus wasserverdünnbarem Epoxidharz > Epoxid-Flüssigharz > Epoxid-Festharz. Dieses Ranking entspricht der Beständigkeiten der Beschichtungen im Kondenswassertest (vgl. Kapitel 3.1.2). Die bessere Haftfestigkeit aufgrund der Verwendung von Härter kann mit dem zusätzlichen Einbringen von Aminogruppen in die Polymermatrix begründet werden. Die Aminogruppen führen zu

weiteren Wechselwirkungen zwischen Beschichtung und Metalloberfläche, wodurch diese verstärkt werden (Abb. 3.14). Wassereinlagerung kann einen Abbau von inneren Spannungen der Beschichtungen durch Plastifizierung bewirken, wodurch die stärkeren Wechselwirkungen der Metalloberfläche mit der Aminogruppen weniger destabilisiert werden [121]. Im Vergleich der Beschichtungen mit 50 % Epoxid-Anteil weist die Beschichtung mit Epoxid-Festharz eine leicht höhere Haftfestigkeit im Vergleich zu den beiden anderen Klarlacken auf. Bei den Bruchbildern der drei Klarlackbeschichtungen zeigt sich allerdings beim Beschichtungsstoff mit Epoxid-Festharz hauptsächlich ein Adhäsionsbruch zwischen Kleber und Prüfstempel, bzw. ein Kohäsionsbruch im Kleber (vgl. Tab. 7.5 - Tab. 7.7), weshalb keine quantitativen Aussagen zur Haftfestigkeit möglich sind. Bei den beiden anderen Klarlacken treten Adhäsionsbrüche zwischen Beschichtung und Substrat auf. Dies spricht, wie bei den Klarlacken mit 100 % Epoxid-Anteil, für eine Schwächung der Haftung durch die Anwesenheit von Wasser in der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und Beschichtung (vgl. Abb. 3.17). Das Einbringen der Epoxidharze in die Beschichtungen mit 50 % Epoxid-Anteil scheint die schlechtere Haftfestigkeit der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil auszugleichen (vgl. Abb. 3.14, Abb. 3.16).

Abb. 3.18 zeigt die Haftfestigkeit der Klarlack- und pigmentierten Beschichtungen des im Korrosionsschutz besseren Systems mit wasserverdünnbarem Epoxidharz. In gleicher Weise wird die Haftfestigkeit bei den pigmentierten Beschichtungen durch die Anwesenheit von Wasser in der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Metalloberfläche maßgeblich beeinflusst und geschwächt. Wie schon im unbelasteten Zustand wird eine Zunahme der Haftfestigkeit mit Zunahme des Epoxid-Anteils in der Beschichtung beobachtet. Da die pigmentierten Beschichtungen im unbelasteten Zustand eine niedrigere Haftfestigkeit im Vergleich zu den Klarlacken im gleichen System gezeigt haben, ist die Schwächung der sekundären Wechselwirkungen infolge der Anwesenheit von Wasser nicht so ausgeprägt, wie bei den Klarlacken. Aufgrund der Pigmentierung erreicht insgesamt weniger Wasser innerhalb der 240 h die Grenzfläche und es findet eine weniger starke Beeinflussung der Anbindung an das Substrat durch das anwesende Wasser statt. Dies kann zum einen mit der Verlängerung der Diffusionswege aufgrund der Pigmentierung erklärt werden und zum anderen durch die

Einlagerung von Wasser in die Fehlstellen der Beschichtung oder in die Grenzflächen zwischen Bindemittelmatrix und Pigmentierung (Kapitel 2.5.6).

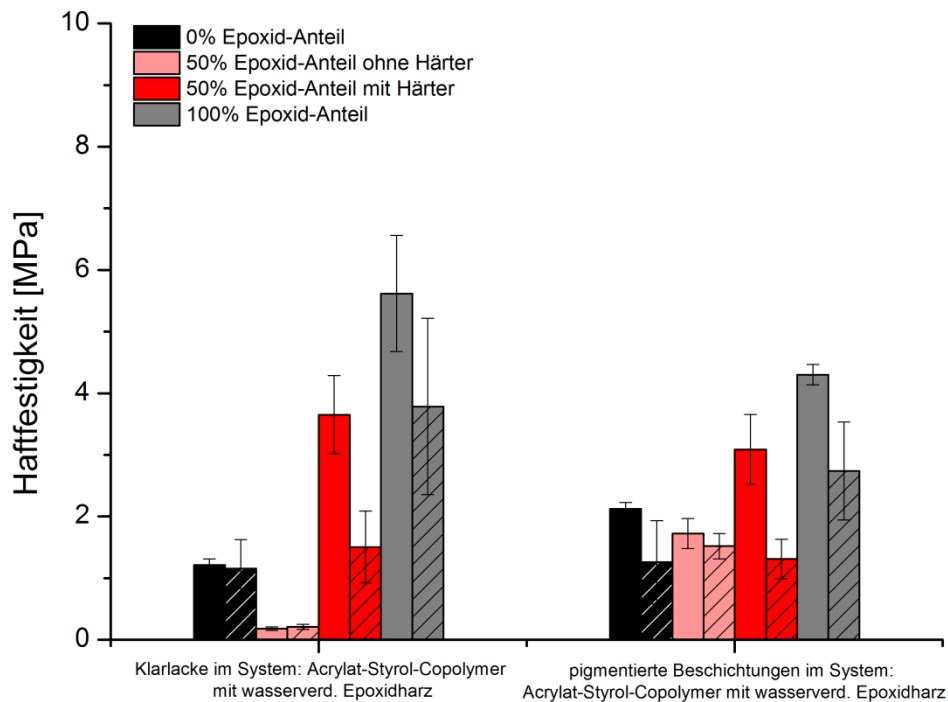


Abb. 3.18: Haftfestigkeit ausgewählter Klarlacke und pigmentierter Beschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz nach 240 h im Kondenswassertest (nass) (ungemusterte Säulen: 2K-Epoxidkleber, gemusterte Säulen: Cyanacrylatkleber)

Anhand der Bruchbilder der pigmentierten Beschichtungen kann, bei Verwendung des 2K-Epoxidklebers, eine Schwächung im Verbund zwischen Beschichtung und Substrat abgeleitet werden (vgl. Tab. 7.8). In die Beschichtung eindiffundierendes Wasser gelangt bis zur Grenzfläche. Dort schwächt es die adhäsive Wechselwirkung zwischen Beschichtung und Metalloberfläche und ermöglicht einen Bruch in der Grenzfläche (Abb. 3.17).

Haftfestigkeit nach Belastung im Kondenswassertest und Lagerung im Normklima (nach Regeneration)

Weil in der praktischen Anwendung von Beschichtungen häufig Wechsel zwischen Trocken- und Regenphasen vorkommen ist es für Aussagen über den Korrosionsschutz von Beschichtungen wichtig zu wissen, ob sich die Haftfestigkeit nach einer Wasserbelastung regeneriert, oder ob sie dauerhaft geschwächt bleibt (vgl. Kapitel 2.4). In Abb. 3.19 ist die Haftfestigkeit der Klarlackbeschichtungen der Beschichtungssysteme nach 240 h Belastung im Kondenswassertest und drei Monate

Lagerung im Normklima (= Regeneration) dargestellt. Es ist eine Zunahme der Werte der Haftfestigkeit der Beschichtungen im Vergleich zur Haftfestigkeit unter Wassereinwirkung (= nass) zu erkennen. Die Haftfestigkeit erreicht jedoch zum großen Teil nicht wieder ihren Ausgangswert, welcher im trockenen Zustand vorlag (vgl. Abb. 3.13). Werden die Bruchbilder der beiden unterschiedlichen Klebstoffe der Beschichtungen miteinander verglichen, so treten im Gegensatz zu den Untersuchungen der Haftfestigkeit davor, weniger Unterschiede auf (vgl. Tab. 7.9 - Tab. 7.11). Die Bruchbilder sind meist Mischbrüche mit einem höheren Anteil an Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung und Substrat. In einzelnen Fällen verändert sich das Bruchbild zu einem höheren Anteil an Kohäsionsbruch in der Beschichtung.

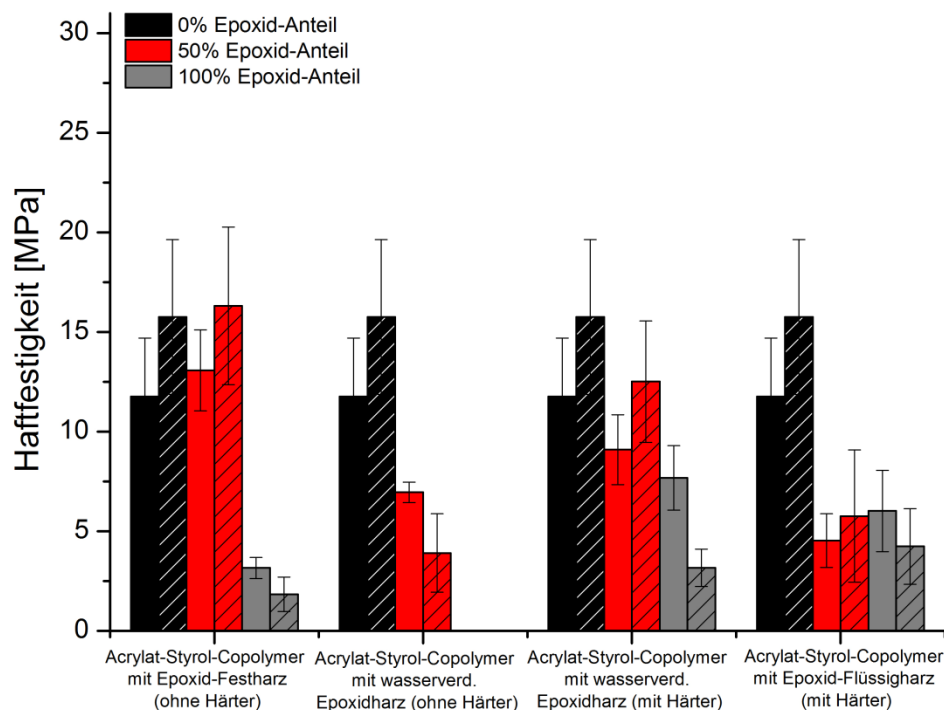


Abb. 3.19: Haftfestigkeit ausgewählter Klarlacke der Beschichtungssysteme nach Wasserbelastung und drei Monate Lagerung im Normklima (ungemusterte Säulen: 2K-Epoxidkleber, gemusterte Säulen: Cyanacrylatkleber)

Auffällig dabei ist ein höherer Anteil an Kohäsionsbruch, in den Klarlacken mit 0 % Epoxid-Anteil der drei untersuchten Epoxidharzsystemen, 50 % Epoxid-Festharz und 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter, im Vergleich zu den weiteren untersuchten Beschichtungen (vgl. Tab. 7.9 - Tab. 7.11). Zudem erreichen diese Beschichtungen nach der dreimonatigen Lagerungszeit im Normklima wieder ihre Haftfestigkeit im Ausgangszustand. Die weiteren untersuchten Klarlacke mit Härter und 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung, erreichen diesen nicht wieder und es

treten Adhäsionsbrüche zwischen der Beschichtung und der Metalloberfläche auf. Daraus kann, besonders bei den Beschichtungen, welche einen höheren Anteil an Kohäsionsbruch nach Lagerung zeigen, eine höhere Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Substrat gegenüber der Kohäsionsfestigkeit der Beschichtungen, gefolgert werden. Die sekundären Bindungen erlangen in diesen Beschichtungen wieder ihre ursprüngliche Stabilität und Stärke, was zu Haftfestigkeitswerten ähnlich wie im trockenen Zustand führt. Andererseits bedeutet dies eine irreversible Schwächung der Wechselwirkungen durch die Anwesenheit von Wasser, bei den Beschichtungen mit höherem Anteil an Adhäsionsbruch und deutlich niedrigeren Werten in der Haftfestigkeit verglichen mit den Werten im unbelasteten Zustand. Ähnliche Beobachtungen fanden auch Negele und Funke bei Ihren Untersuchungen des Zusammenhangs von internen Spannungen und der Nasshaftfestigkeit von Beschichtungen [132]. Sie beobachteten, während der Trocknung von wasserbelasteten Beschichtungsfilmen aus Epoxidharz, eine schnellere Diffusion des Wassers von der Oberfläche weg, als es vom Inneren der Beschichtung an die Oberfläche gelangt. Ebenso zeigte sich in ihren Untersuchungen eine starke Abnahme der Regeneration der Wechselwirkungen mit einer längeren Belastungsdauer, wodurch der schädigende Effekt von Wasser in der Grenzfläche deutlich wurde. Eine mehrschichtige oder substanzielle Einlagerung von Wasser in der Grenzfläche während einer längeren Belastungszeit hat eine Enthftung der Beschichtung zur Folge und das Substrat kann ungehindert korrodieren. Die Haftfestigkeit geht in diesem Fall irreversibel verloren. Außerdem können stärkere innere Spannungen die Haftfestigkeit negativ beeinflussen. Die Vernetzung der Beschichtungsfilme hat einen weniger starken Abbau der internen Spannungen, durch Wasserbelastung und anschließende Trocknung zur Folge, was sich negativ auf die Haftfestigkeit auswirkt [121,132,135]. Aus diesem Grund haften die Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil im Vergleich zu den untersuchten Beschichtungen mit 0 und 100 % Epoxid-Anteil schlechter nach Wasserbelastung und anschließender Trocknung (Abb. 3.20).

Werden die Klarlackbeschichtungen mit 50 % Epoxid-Anteil miteinander verglichen, nimmt der Wert der Haftfestigkeit mit der Abnahme der Wiederholeinheit n (vgl. Abb. 2.3 und Kapitel 6.1.1) ab. Die Beschichtung mit 50 % Epoxid-Festharz weist einen höheren Anteil an Kohäsionsbruch in der Beschichtung auf. Die Haftfestigkeit und

damit die Wechselwirkungen in der Grenzfläche liegen über den Wechselwirkungen in der Beschichtung. Während das Wasser aus der Beschichtung desorbiert, können sich die Wechselwirkungen in der Grenzfläche wieder fast zu ihrer ursprünglichen Stärke zurückbilden [132].

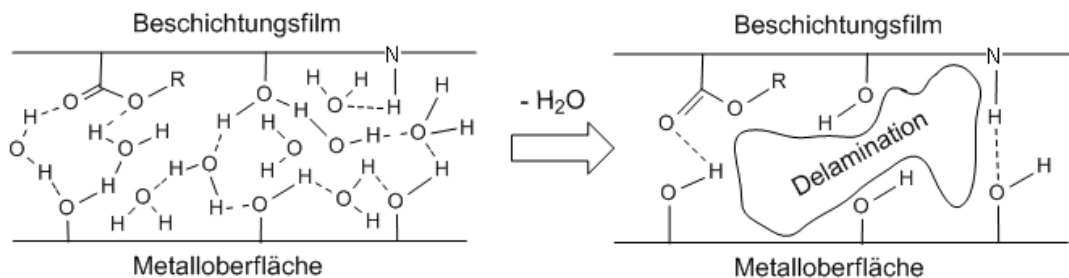


Abb. 3.20: Schematische Darstellung der Reversibilität der Wassereinlagerung nach Wasserbelastung und dreimonatiger Lagerzeit im Normklima

Die Klarlackbeschichtungen aus wasserverdünnbarem Epoxidharz, Epoxid-Flüssigharz und der Verwendung von Härter zeigen in dieser Reihenfolge eine abnehmende Haftfestigkeit und einen Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung und Metalloberfläche. Die Haftfestigkeit der Beschichtungen auf der Metalloberfläche wurde infolge der Anwesenheit von Wasser irreversibel geschädigt. Eine Ursache hierfür kann eine mehrschichtige Einlagerung von Wassermolekülen während der anhaltenden Wasserbelastung sein. Die mehrschichtige Einlagerung von Wasser bzw. die Bildung von Wasserclustern in der Grenzfläche zum Substrat hat eine Delamination der Beschichtung aufgrund einer Verdrängung der adhäsiven Bindungen zur Metalloberfläche durch das anwesende Wasser zur Folge [132]. Die ursprünglichen Wechselwirkungen zwischen Beschichtung und Metalloberfläche können während der Trocknung durch Neuorientierung bzw. Umordnung nicht mehr hergestellt werden. Der Übersichtlichkeit und Anschaulichkeit wegen, ist dies in Abb. 3.20 graphisch auf molekularer Ebene dargestellt. Die dennoch höheren Werte in der Haftfestigkeit gegenüber den Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil können mit einer Verringerung der starken inneren Spannungen durch Relaxation erklärt werden. Die teilweise Relaxation wird infolge des Einbringens der Acrylat-Styrol-Dispersion möglich, wodurch die Bindemittelmatrix in der Beschichtung elastischer wird.

Die Klarlackbeschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz weisen nach Trocknung eine höhere Haftfestigkeit als die pigmentierten Beschichtungen im Vergleich jeweils zu ihrem Ausgangszustand und zu den Klarlacken auf (Abb. 3.21). Dies

lässt sich, wie zuvor, auf vorhandene Fehlstellen in der Beschichtung zurückführen, welche durch mangelnde Wechselwirkung zwischen Pigment und Bindemittel entstehen. Bei Betrachtung des Bruchbildes, zeigt sich analog zu den Klarlacken ein Kohäsionsbruch in der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil und bei den Beschichtungen ohne Härter. In diesen Beschichtungen können sich kontraktive innere Spannungen durch Wiederherstellung der Wechselwirkungen zwischen Beschichtung und Metalloberfläche abbauen. Dadurch werden die Werte der Haftfestigkeit im unbelasteten Zustand erreicht und die schwächste Stelle im Verbund verschiebt sich wieder von der Grenzfläche Metall/Beschichtung in die Beschichtung hinein [132].

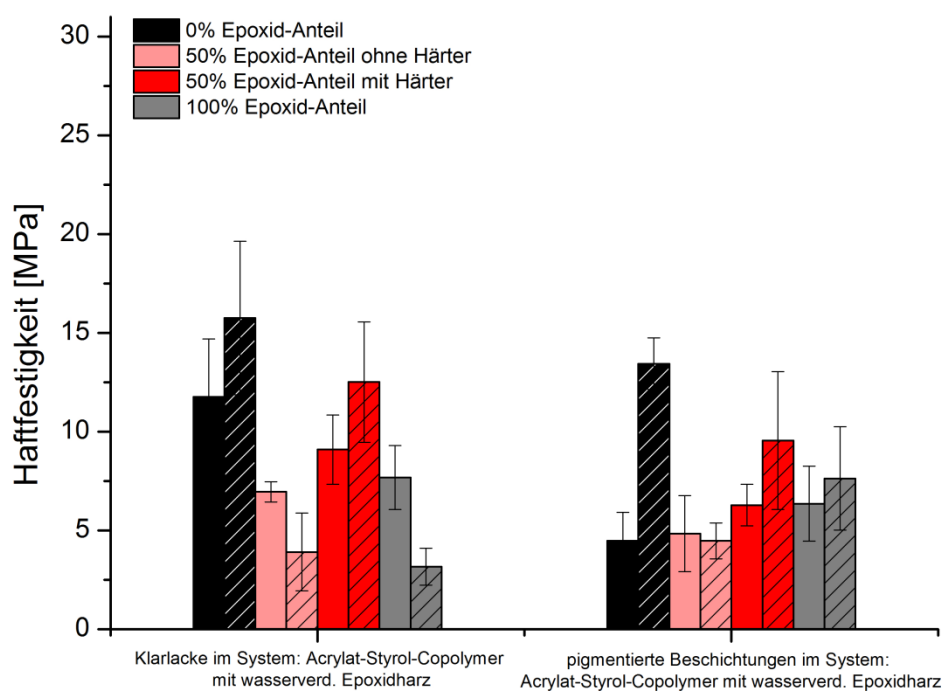


Abb. 3.21: Haftfestigkeit ausgewählter Klarlacke und pigmentierter Beschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz nach Wasserbelastung und drei Monate Lagerung im Normklima (ungemusterte Säulen: 2K-Epoxidkleber, gemusterte Säulen: Cyanacrylatkleber)

Die Beschichtungen mit 100 % und 50 % Epoxid-Anteil mit Härter zeigen einen Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung und Metalloberfläche, was mit einer irreversiblen Schwächung der Haftung oder einem mangelnden Abbau an inneren Spannungen infolge einer Wassereinlagerung begründet werden kann (Abb. 3.20).

Die Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil besitzt im Vergleich zur Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil eine bessere Haftfestigkeit. Dies kann mit dem Einbringen des Acrylat-Styrol-Copolymers in die Bindemittelmatrix erklärt werden. Durch die Flexibilisierung der Polymermatrix können innere Spannungen abgebaut werden, wodurch die Haftfestigkeit verbessert wird.

Zusammenhang zwischen Trockenhaftung, Nasshaftung und Korrosionsschutz:

Abschließend kann *im unbelasteten Zustand* eine Verbesserung der Haftfestigkeit der Beschichtungen mit Verwendung von Polymerblends im Vergleich zur Haftfestigkeit der Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil festgehalten werden. Die Beschichtungen mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter, 50 % Epoxid-Flüssigharz sowie die Beschichtung mit 100 % Epoxid-Festharz weisen innerhalb der Klarlackbeschichtungen die bessere Haftfestigkeit auf. Die Untersuchung der Korrosionsschutzwirkung (unter Belastung) ergab innerhalb der untersuchten Klarlackbeschichtungen folgendes Ranking: wasserverdünnbares Epoxidharz > Epoxid-Flüssigharz > Epoxid-Festharz (vgl. Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Die Beschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter besitzen die niedrigste Haftfestigkeit, jedoch aber im Korrosionsschutz eine gute Beständigkeit. Daraus kann keine direkte Korrelation von den Messwerten (Absolutwerte) der Haftfestigkeit mit der Korrosionsschutzwirkung abgeleitet werden. Die Haftfestigkeit scheint vielmehr eine Konsequenz der mechanischen Eigenschaften der Beschichtung zu sein [142]. Wird ohne die Berücksichtigung dieser Klarlacke die Haftfestigkeit der Klarlacke mit 50 % Epoxid-Anteil verglichen, weisen die Beschichtungen mit der höheren Haftfestigkeit eine gute Korrosionsschutzwirkung auf. Die Korrelation der Korrosionsschutzwirkung der Klarlacke im Vergleich zu den pigmentierten Beschichtungen mit der Haftung im unbelasteten Zustand, spricht ebenso für keinen direkten Zusammenhang mit der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen. Die pigmentierten Beschichtungen besitzen eine geringere Haftfestigkeit, zeigen aber in der Korrosionsschutzwirkung eine bessere Beständigkeit.

Aus der Untersuchung der Haftfestigkeit *unter Wasserbelastung* resultiert bei allen Beschichtungen eine deutliche Verringerung der Haftfestigkeit. Für den Korrosionsschutz einer Beschichtung ist eine ausreichende Haftfestigkeit der Beschichtung auf ihrem Substrat unter Wassereinwirkung (Nasshaftung) notwendig [121,134,136,138]. Beim Vergleich der Haftfestigkeit der Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil ergibt sich ein Ranking der Beschichtungen nach ihren Korrosionsschutzeigenschaften. Bei den Klarlackbeschichtungen mit 50 % Epoxid-Anteil kann, wie bei den pigmentierten Beschichtungen, keine direkte Korrelation

zwischen der Haftfestigkeit und dem Korrosionsschutz beobachtet werden. Bei Verwendung der Polymerblends wird jedoch in den Klarlack- und pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil eine bessere Nasshaftfestigkeit beobachtet.

Bei den Haftfestigkeitswerten *im regenerierten Zustand* kann ebenfalls keine direkte Korrelation mit der Korrosionsschutzwirkung festgestellt werden. Die Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung besitzen innerhalb der Klarlacke und der pigmentierten Beschichtungen die bessere Haftfestigkeit und dennoch eine schlechtere Korrosionsschutzbeständigkeit (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Die geringsten gemessenen Haftfestigkeiten haben die Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil, welche in der Korrosionsschutzwirkung eine gute Beständigkeit besitzen. Die Haftfestigkeit der Beschichtungen aus den Polymerblends liegt dazwischen. Daraus kann eine Verbesserung der Haftfestigkeit nach Belastung im Kondenswassertest, durch das Einbringen der Acrylat-Styrol-Dispersion in das Epoxidharz, abgeleitet werden.

Als Fazit kann damit eine fehlende Korrelation zwischen den Haftfestigkeitswerten und der Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung festgehalten werden. Für guten Korrosionsschutz könnte auch ein Minimalwert der Haftfestigkeit nach Wasserbelastung und Regeneration ausreichend sein. Wie in der Norm für den Korrosionsschutz im Stahlbau angegeben ist, sollte nach 24 h Regeneration eine Haftfestigkeit von ≥ 5 MPa erreicht werden, bzw. ist kein Adhäsionsbruch zum Untergrund < 5 MPa zulässig [6].

Wie in den folgenden Abschnitten dargestellt, müssen zur Interpretation der Ergebnisse noch weitere Faktoren berücksichtigt werden. Eine differenzierte Betrachtung aller Effekte auf die Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung gibt die zusammenfassende Diskussion.

3.2 Strukturanalyse der Polymerblends

Zum Verständnis der Korrosionsschutzwirkung und der Haftfestigkeit der untersuchten Beschichtungen ist es wichtig die Struktur der Beschichtungen zu betrachten, da die Phasenstruktur in den Beschichtungsfilmen Einfluss auf die Wasser- und Sauerstoffdiffusion und die Wasseraufnahme der Beschichtungen nimmt.

Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel die T_g und ihre Beeinflussung durch die Phasenstruktur der Polymerblends genauer betrachtet. Mit Hilfe des bildgebenden Verfahrens der AFM kann durch Aufnahmen im Phasenkontrast-Modus die Struktur der Beschichtungsfilme im Querschnitt dargestellt werden.

3.2.1 Glasübergangstemperatur

Die T_g gibt an, ab welcher Temperatur sich Kettensegmente im Polymer frei bewegen können und ist daher, wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben, eine charakteristische Größe eines Polymers. Sie wird, wie in Kapitel 6.7 (6.8) beschrieben, bestimmt.

In Tab. 3.9 sind T_g der verwendeten Bindemittel aufgeführt. Wird die T_g der Bindemittel miteinander verglichen, so weist das Acrylat-Styrol-Copolymer im Vergleich zu den verwendeten Epoxidharzen eine um ca. 28 ° C niedrigere T_g auf. Die Epoxidharze besitzen eine ähnliche T_g im Bereich von 54 – 57 ° C.

Tab. 3.9: Glasübergangstemperaturen der verwendeten Bindemittel

Glasübergangstemperaturen der verwendeten Bindemittel		
Bindemittel	M [°C]	SD [°C]
Acrylat-Styrol-Copolymer	27	3
Epoxid-Festharz	54	4
wasserverdünnbares Epoxidharz	57	2
Epoxid-Flüssigharz	55	1

Liegt die Umgebungstemperatur über der T_g des Polymers nimmt das freie Volumen in der Beschichtung aufgrund der Beweglichkeit der Kettensegmente zu [79]. Die Beschichtungen besitzen schlechtere Barriereigenschaften, was eine Zunahme der Permeabilität und Diffusivität der Beschichtung zur Folge hat [27,79,87,143]. Dies bedeutet, in Beschichtungen mit niedriger T_g kann Wasser schneller durch die

Beschichtung zur Grenzfläche gelangen. Da Wasser als Träger von korrosionsstimulierenden Substanzen, wie Salzen, dienen kann, wird so die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen negativ beeinflusst [87,143]. Dies erklärt die bessere Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil im Vergleich zur Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Beim Vergleich der T_g der Epoxidharze können jedoch keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Besitzt ein Polymer hydrophile Gruppen, können diese durch Wasser plastifiziert werden, wodurch die T_g sinkt und die Wasserpermeabilität der Beschichtung zunimmt [87,96,144,145]. Aus diesem Grund wurde versucht, die T_g der Beschichtungen unter Wassereinwirkung zu bestimmen (Kapitel 6.7). In den Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil konnte eine T_g -Erniedrigung von 7-15 °C beobachtet werden. Bei den Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil zeigten sich stark streuende Messwerte mit zwei vermeintlichen Glasübergängen: ein Glasübergang ist dabei 20 °C niedriger als im trockenen Zustand und der zweite Glasübergang im Bereich der T_g des trockenen Beschichtungsfilms. Dieses Verhalten deutet auf eine Entweichung des Wassers aus den Beschichtungsfilmen, während der Messung hin. Die T_g der Beschichtungen unter Wassereinwirkung konnte aus diesem Grund nicht genau bestimmt werden. Die Abnahme des Wassergehalts in den Beschichtungsfilmen während der Bestimmung der T_g konnte mit Hilfe der thermogravimetrischen Messung bestätigt werden (Abb. 3.22). Dennoch zeigen die Messungen der Polymerblends stark streuende Messwerte und verbreitete Peaks, welche auf eine plastifizierende Wirkung von Wasser hindeuten.

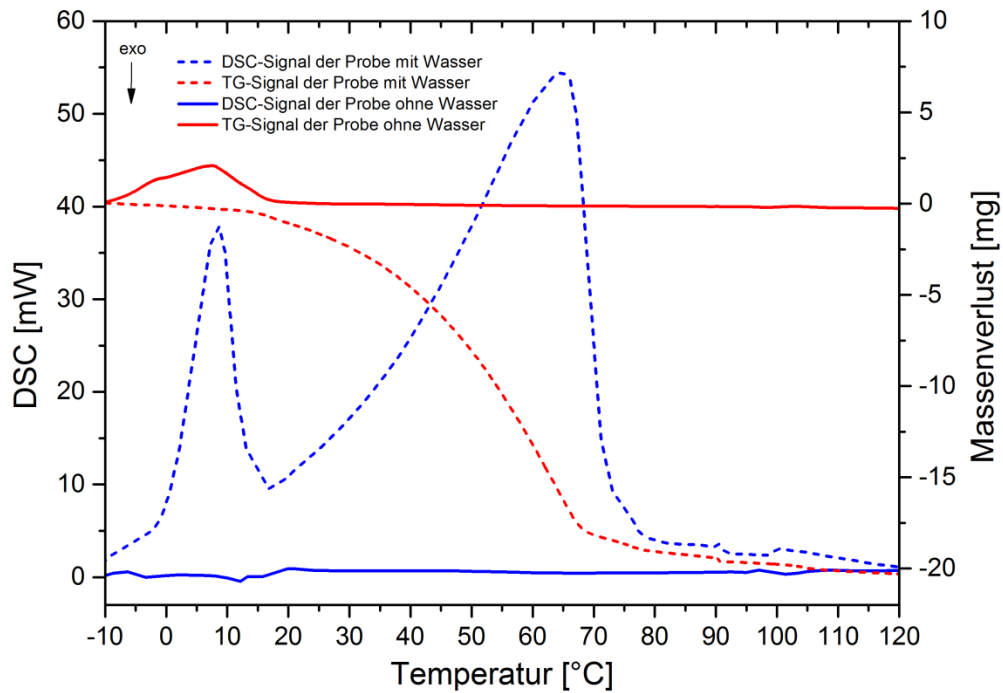


Abb. 3.22: Thermogravimetrische Messung zur Abnahme des Wassergehalts in der Beschichtung während der Bestimmung der T_g

3.2.2 Dynamisch-mechanische Untersuchung der Phasenstruktur der Polymerblends

Die dynamisch-mechanische Analyse reagiert im Vergleich zur dynamischen Differenzkalorimetrie sensibler auf die Zusammensetzung eines Polymerfilms. Aus diesem Grund können so auch kleine Mengen eines Polymers in einem Beschichtungsfilm hinsichtlich viskoelastischem Verhalten aufgelöst werden (Kapitel 2.6.2) [48]. Die rheologische Messung der T_g wurde bei den Beschichtungsstoffen angewandt, aus denen kein für die DMA-Messungen hinreichend stabiler Beschichtungsfilm erhalten werden konnte.

In Abb. 3.23 ist die graphische Darstellung der aufgenommenen DMA-Kurven der Klarlacke aus den Polymerblends mit 50 % Epoxid-Anteil zu sehen. Die Mittelwerte (M) der T_g der hergestellten Klarlacke, sind in den Tab. 7.13 - Tab. 7.15 angegeben. Beim Vergleich der T_g in den Tabellen und der Kurven können für jeden der drei Klarlacke zwei T_g bzw. zwei Kurvenmaxima im $\tan \delta$ gesehen werden. Folglich liegen, wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben, in den Beschichtungsfilmen zwei Phasen mit jeweils einem eigenen Glasübergang vor. Da eine Verschiebung und eine Verbreiterung der Maxima im $\tan \delta$ auf eine unterschiedliche molekulare Mischbarkeit der Komponenten hindeuten, muss der Kurvenverlauf des $\tan \delta$ genauer betrachtet werden. Ebenso

müssen die Werte der T_g der Beschichtungsfilme mit denen der Beschichtungen mit 0 und 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung verglichen werden [146]. Der Beschichtungsfilm mit 0 % Epoxid-Anteil hat einen Glasübergang von 27 ± 3 °C. Die T_g der drei Klarlacke mit 100 % Epoxid-Anteil sind untereinander sehr ähnlich und liegen bei $55,5 \pm 1,5$ °C.

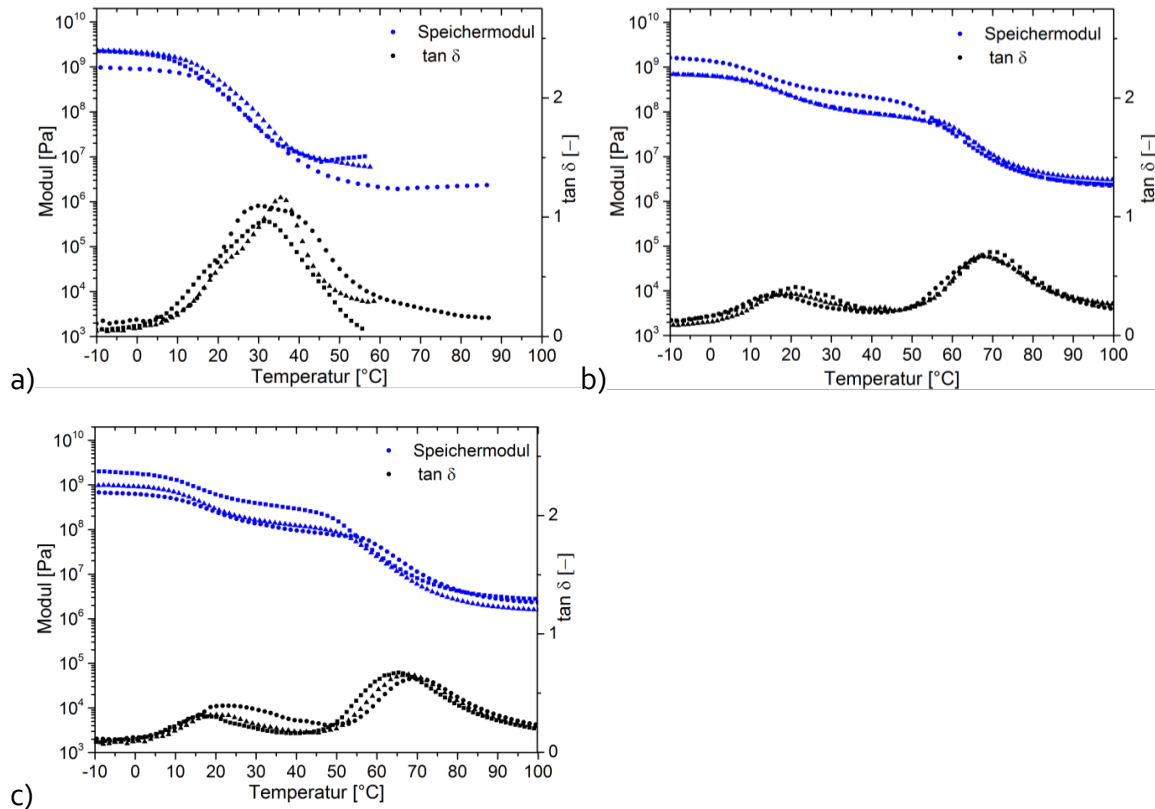


Abb. 3.23: Graphische Darstellung des Speichermoduls und des Verlustfaktors $\tan \delta$ der Klarlacke der drei Systeme mit 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung (a) Epoxid-Festharz, b) wasserverdünnbares Epoxidharz mit Härter, c) Epoxid-Flüssigharz)

Der Kurvenverlauf des $\tan \delta$ der Beschichtung mit 50 % Epoxid-Festharz zeigt in den drei Messungen sehr eng beieinander liegende Maxima (Abb. 3.23, a)). Ein Polymerblend, welches auf molekularer Ebene komplett unmischbar ist, zeigt zwei T_g , welche die T_g der Einzelkomponenten widerspiegeln. Ein partiell mischbares Blend weist hingegen eine deutliche Verbreiterung bzw. eine Verschiebung der T_g auf (vgl. Kapitel 2.6.2) [146]. Die Werte in Tab. 7.13, zeigen eine eindeutige Verschiebung der zweiten T_g in Richtung der T_g der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil. Im Klarlack mit 50 % Epoxid-Festharz wurde auf die Verwendung von Härter verzichtet. Aus diesem Grund kann die Verschiebung der T_g zur niedrigeren Temperatur durch eine schwächere Vernetzung oder eine partielle Mischbarkeit erklärt werden [48,137,146]. Die

Verschiebung der T_g des Epoxidharzes zur T_g des Acrylat-Styrol-Copolymers würde im Falle einer partiellen Mischbarkeit aufgrund vorhandener Wechselwirkungen der beiden Komponenten hervorgerufen werden [147]. Im Kurvenverlauf des Speichermoduls ist nur eine Stufe zu sehen, was auf das Vorhandensein einer partiellen Mischbarkeit im Beschichtungsfilm hindeutet.

Die Kurvenverläufe der beiden anderen Klarlacke mit 50 % Epoxid-Anteil sehen sehr ähnlich aus. Es liegen im $\tan \delta$ zwei deutlich getrennte T_g vor. Des Weiteren können im Speichermodul zwei Stufen, die den beiden Glasübergängen der Einzelkomponenten zugeordnet werden können, beobachtet werden. Der Vergleich der T_g -Werte der beiden Klarlacke in Tab. 7.14 und Tab. 7.15 weist auf eine Verschiebung der ersten T_g zu niedrigeren und der zweiten T_g zu höheren Temperaturen hin. Die Maxima sind verbreitert, was für eine Zunahme der Heterogenität der Beschichtung spricht [146]. Die Phase des Acrylat-Styrol-Copolymers liegt nicht, wie im Beschichtungsfilm mit 0 % Epoxid-Anteil, kompakt als Film vor. Durch Domänen des Epoxidharzes wird die Struktur durchbrochen, wodurch die Polymerkettenbeweglichkeit des Acrylat-Styrol-Copolymers früher einsetzen kann. Damit kann die Erniedrigung der T_g des Acrylat-Styrol-Copolymers erklärt werden. Wird die T_g des Epoxidharzes betrachtet, liegt eine Erhöhung der T_g vor. Eine Erhöhung kann mit einem dichteren Netzwerk im Polymer, chemische Vernetzung, Alterung oder Pigmentierung hervorgerufen werden [100,137,148]. Daraus kann auf eine Erhöhung der Dichte im Polymernetzwerk durch die Einbringung des Acrylat-Styrol-Copolymers geschlossen werden, wodurch die Beweglichkeit der Polymerkettensegmente erst bei höherer Temperatur einsetzt. Das System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz zeigt in der Korrosionsschutzwirkung die bessere Beständigkeit im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen. Zudem konnten in diesem System die Beschichtungen mit und ohne Härter hergestellt werden, wodurch der Einfluss des Härters auf die T_g genauer bestimmbar ist. Aus diesen Gründen wird im Folgenden besonders auf die Beschichtungsfilme dieses Systems eingegangen. In Abb. 3.24 sind die DMA-Kurven der Klarlacke mit 33 % bis 66 % wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter dargestellt. Alle drei Beschichtungen besitzen zwei klar getrennte Maxima im $\tan \delta$ und zwei unterschiedliche T_g in Tab. 7.14.

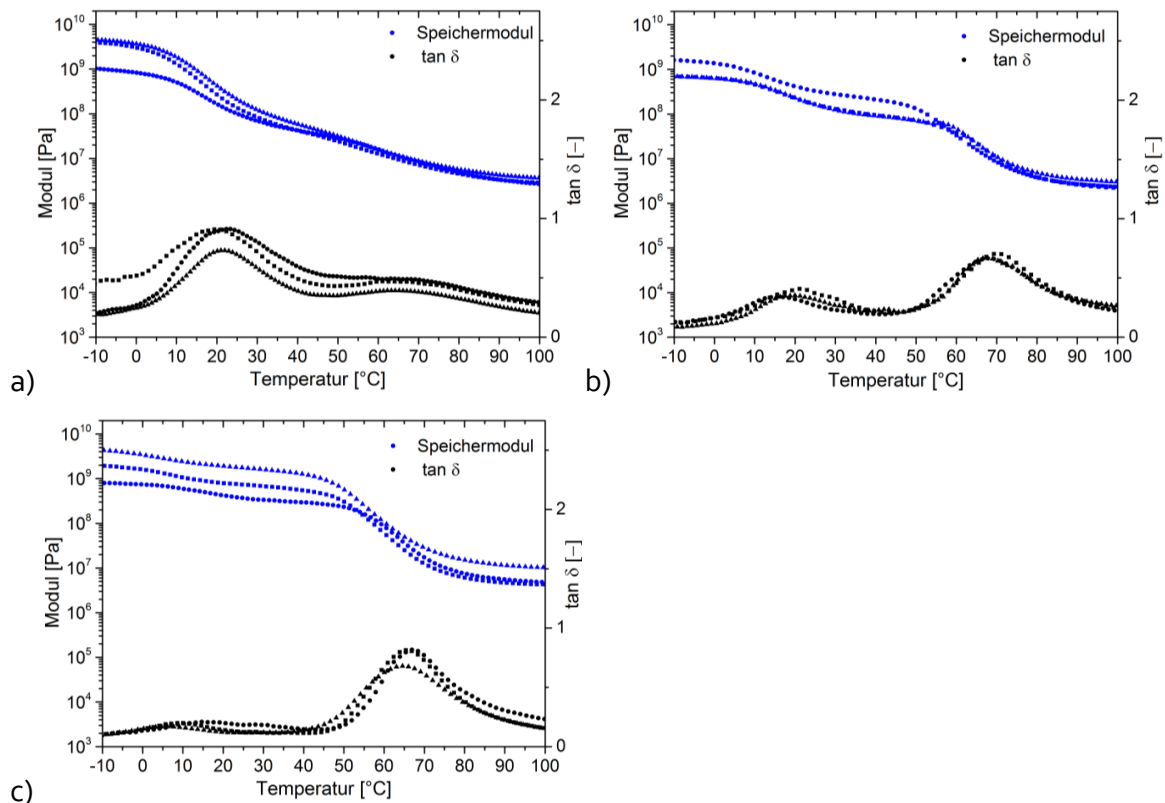


Abb. 3.24: Vergleichende graphische Darstellung des Speichermoduls und des Verlustfaktors $\tan \delta$ der Klarlacke aus den Polymerblends im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter (a) 33 % Epoxid-Anteil, b) 50 % Epoxid-Anteil, c) 66 % Epoxid-Anteil)

Dies deutet, wie zuvor erwähnt, auf ein unmischbares Polymerblend in allen drei Klarlackbeschichtungen und damit auf eine Phasenseparation hin. Beim Vergleich der Werte der T_g in Tab. 7.14, liegt zudem ähnlich wie zuvor bei den Klarlacken mit 50 % Epoxid-Anteil, eine Erniedrigung der T_g des Acrylat-Styrol-Copolymers und eine Erhöhung der T_g für die Phase des Epoxidharzes vor. Die starke Verbreiterung des Maximums im $\tan \delta$ ist wiederum auf eine stärkere Heterogenität der Beschichtung zurückzuführen. Werden die Kurvenverläufe des $\tan \delta$ genauer betrachtet, fällt eine unterschiedliche Höhe der Maxima auf. Im Beschichtungsfilm mit 33 % Epoxid-Anteil ist die Höhe des Maximum beim T_g des Acrylat-Styrol-Copolymers stark und das Maximum der T_g des Epoxidharzes nur leicht ausgeprägt (Abb. 3.24, a)). Im Beschichtungsfilm mit 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung nimmt die Höhe des Maximums der T_g des Acrylat-Styrol-Copolymers ab und liegt etwas unterhalb der Höhe des Maximums des Epoxidharzes (Abb. 3.24, b)). Mit der Zunahme des Epoxid-Anteils im Beschichtungsfilm, tritt eine Abnahme der Höhe des Maximums der T_g des Acrylat-Styrol-Copolymers ein und ist bei 66 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung nur

noch sehr schwach vorhanden. Die Höhe des Maximums der T_g des Epoxidharzes nimmt dagegen mit steigendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung zu (Abb. 3.24, c)). Dieses Verhalten spiegelt die Größe der Phasen in den Beschichtungsfilmen wieder, die ihren Gewichtsanteilen entspricht. Das gleiche Verhalten kann, wie zuvor beim Vergleich der Klarlacke mit 50 % Epoxid-Anteil, ebenfalls mit Epoxid-Flüssigharz beobachtet werden. Eine eventuell auftretende partielle Mischbarkeit kann aufgrund der klar getrennten T_g in beiden Systemen ausgeschlossen werden. Dagegen kann aus dem Verhalten der T_g der Beschichtungen mit 33 % - 66 % Epoxid-Festharz auf eine partielle Mischbarkeit in den Klarlacken geschlossen werden (Tab. 7.13, Abb. 3.23, links oben). Die folgende Abb. 3.25 zeigt die mittels DMA aufgenommenen Kurven des Speichermoduls und des $\tan \delta$ der Klarlacke mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz. In der Abbildung links sind die DMA-Kurven des Klarlacks ohne Härter und rechts die Kurven des Klarlacks mit Härter aufgetragen.

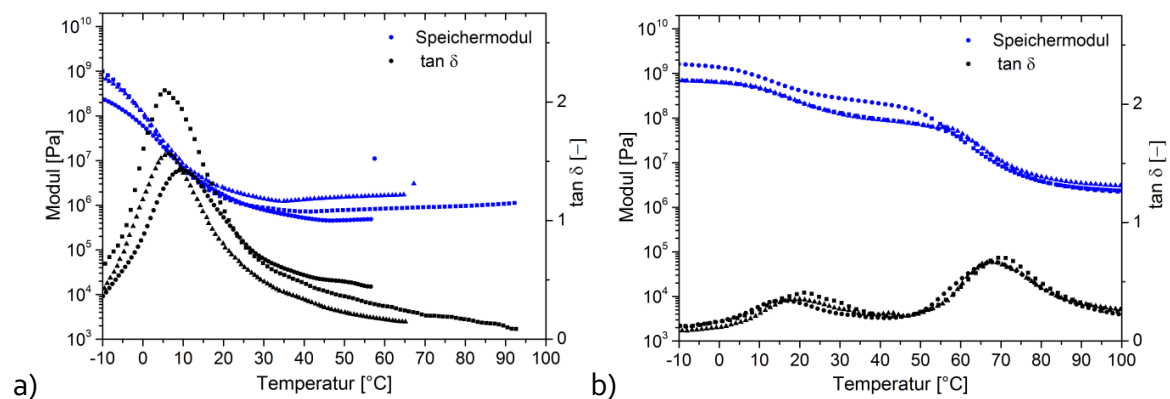


Abb. 3.25: Vergleichende graphische Darstellung des Speichermoduls und des Verlustfaktors $\tan \delta$ der Klarlacke mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz (a) ohne Härter, b) mit Härter)

Der Kurvenverlauf des $\tan \delta$ des Klarlacks ohne Härter weist nur ein stark verbreitertes Maximum auf. Der Speichermodul zeigt ebenso nur eine Stufe. Die T_g liegt mit 7 ± 2 °C unter den beiden T_g der Ausgangskomponenten (Tab. 7.14). Im Vergleich dazu treten in der Kurve des $\tan \delta$ des Klarlacks mit Härter zwei Maxima auf, die den Übergängen der beiden Phasen zugeordnet werden können. Im Speichermodul sind ebenfalls zwei Stufen zu erkennen. Der Wert des ersten T_g in Tab. 7.14 liegt unter der T_g der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil und die zweite T_g oberhalb des Wertes der Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil.

Wie schon beim Vergleich der Klarlacke mit 50 % Epoxid-Anteil der drei Beschichtungssysteme erwähnt, verschiebt sich die T_g durch chemische Härtung und

des daraus resultierenden dichteren Polymernetzwerks im Beschichtungsfilm zu höheren Temperaturen [100]. Folglich tritt eine Verschiebung der T_g im Falle von geringer Vernetzung zu niedrigeren Werten ein. Ein plastifizierender Effekt von nicht abreagierten Epoxidgruppen unterstützt die T_g -Erniedrigung [148], wie anhand der niedrigeren T_g des Epoxidharzes im Klarlack ohne Härter gefunden wurde. Unter Berücksichtigung dieses Einflusses und dem Vergleich des Kurvenverlaufs des $\tan \delta$ und des Speichermoduls bei Beschichtungen aus der Literatur kann im Beschichtungsfilm ohne Härter auf eine mikro-heterogene Struktur geschlossen werden [46,48,146]. Mit Härter liegt dagegen eine deutlich phasenseparierte Struktur vor. Dieses Verhalten kann in den anderen Beschichtungen ohne Härter im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz in gleicher Weise beobachtet werden (Tab. 7.14, Tab. 7.17). In den pigmentierten Beschichtungen im System mit Epoxid-Flüssigharz ohne Härter tritt es ebenso auf (Tab. 7.18). Das System mit Epoxid-Festharz zeigt dieses Verhalten nicht. Dort liegen für alle Beschichtungen zwei T_g vor. Eine Verschiebung der beiden T_g zu deutlich niedrigeren Werten tritt nicht ein (Tab. 7.13, Tab. 7.16).

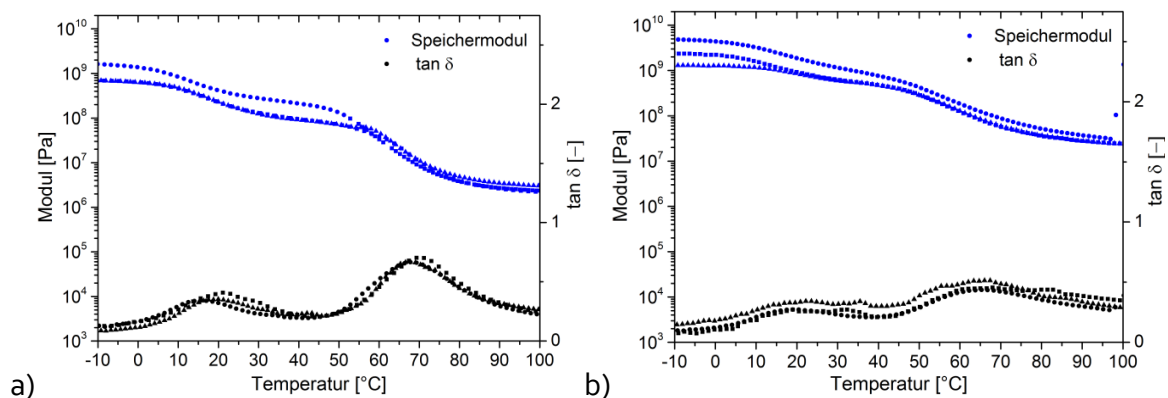


Abb. 3.26: Vergleichende graphische Darstellung des Speichermoduls und des Verlustfaktors $\tan \delta$ des Klarlacks mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz (a) und der pigmentierten Beschichtung mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz (b)

Abb. 3.26 zeigt links unter Abbildung a) die Kurven des Speichermoduls und des $\tan \delta$ des Klarlacks mit 50 % Epoxid-Anteil (wasserverdünnbares Epoxidharz). Rechts sind die Kurven des pigmentierten Beschichtungsfilms mit 50 % Epoxid-Anteil zu sehen. In beiden Abbildungen sind zwei voneinander getrennte Maxima im $\tan \delta$ vorhanden, was das Vorliegen einer phasenseparierten Struktur in beiden Fällen nahelegt. Die Höhe der Maxima im $\tan \delta$ der pigmentierten Beschichtung fällt im Vergleich zum Klarlack geringer aus. Zudem ist bei den beiden Maxima des $\tan \delta$ im Vergleich zum Klarlack in

der pigmentierten Beschichtung eine stärkere Verbreiterung beobachtbar, was mit einer weiteren Zunahme der Heterogenität im Beschichtungsfilm einhergeht. Ein Grund für die Verbreiterung der Kurve des Verlustmoduls kann eine Vernetzung des Epoxidbindemittels mit der Oberfläche des Pigments sein, wodurch weniger Vernetzung innerhalb der Polymermatrix stattfindet. Dies verursacht einen im Vergleich zu den Klarlacken unterschiedlichen Vernetzungsmechanismus, welcher in einem weniger homogenen bzw. in einem heterogenen Material resultiert [137,148]. Eine Pigmentierung kann eine Verschiebung der T_g zu höheren Temperaturen zur Folge haben [100,137,148]. Dies ist hier nicht beobachtbar. Die Werte der T_g liegen in beiden Beschichtungen sehr eng beieinander (Tab. 7.14, Tab. 7.17). Die Dichte des Polymernetzwerks und die Steifheit des Beschichtungsfilms nehmen aufgrund der Pigmentierung nicht zu. Im Beschichtungssystem mit Epoxid-Festharz kann dagegen eine Erhöhung der T_g der Epoxidharzkomponente festgestellt werden (Tab. 7.16). Die T_g der Acrylat-Styrol-Komponente zeigt diese Erhöhung nicht, sondern bleibt gleich bzw. verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Dies spricht für eine deutlichere Phasenseparation in den pigmentierten Beschichtungen dieses Systems im Vergleich zu den Klarlacken. In den pigmentierten Beschichtungen im System mit Epoxid-Flüssigharz kann dasselbe Verhalten, wie in den Beschichtungen ohne Härter beobachtet werden (Tab. 7.18). Dies bedeutet, in den Beschichtungen kann auf eine mikro-heterogene Struktur geschlossen werden.

Als Fazit kann eine homogenere Struktur der Klarlackbeschichtungen aus den Polymerblends im System mit Epoxid-Festharz im Vergleich zu den Klarlackbeschichtungen aus den Polymerblends in den Systemen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und Epoxid-Flüssigharz festgehalten werden. Da die beiden letzten Systeme eine bessere Korrosionsschutzwirkung zeigen, kann daraus eine positive Beeinflussung der Korrosionsschutzwirkung durch eine heterogene Struktur, abgeleitet werden. Bei den pigmentierten Beschichtungen besitzen die Beschichtungen mit Härter im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz eine deutliche Phasenseparation. Die pigmentierten Beschichtungen mit Epoxid-Festharz besitzen damit eine heterogenere Struktur im Vergleich zu den Klarlacken dieses Systems. Ebenso zeigen, ähnlich wie zuvor die Klarlack-Beschichtung ohne Härter im System mit

wasserverdünnbarem Epoxidharz, die pigmentierten Beschichtungen mit Epoxid-Flüssigharz eine mikro-heterogene Struktur, da auf die Verwendung von Härter verzichtet wurde.

3.2.3 *Rasterkraftmikroskopische Untersuchung der Phasenstruktur der Polymerblends*

Mit Hilfe des bildgebenden Verfahrens der AFM wurden im Phasenkontrastmodus Aufnahmen der Phasenstruktur (siehe Kapitel 6.9) von ausgewählten Beschichtungen erstellt. Die jeweiligen Aufnahmen zeigen einen Querschnitt der Beschichtungsfilme. Dabei zeigen die hellen Bereiche in den Bildern die Phase des Acrylat-Styrol-Copolymers, während die dunklen Bereiche die Phase des jeweiligen Epoxidharzes darstellen.

Abb. 3.27 zeigt die AFM-Aufnahmen im Phasenkontrastmodus der Klarlacke mit 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung. Alle drei Aufnahmen zeigen zwei klar definierte, abgegrenzte Phasen in den Beschichtungsfilmen.

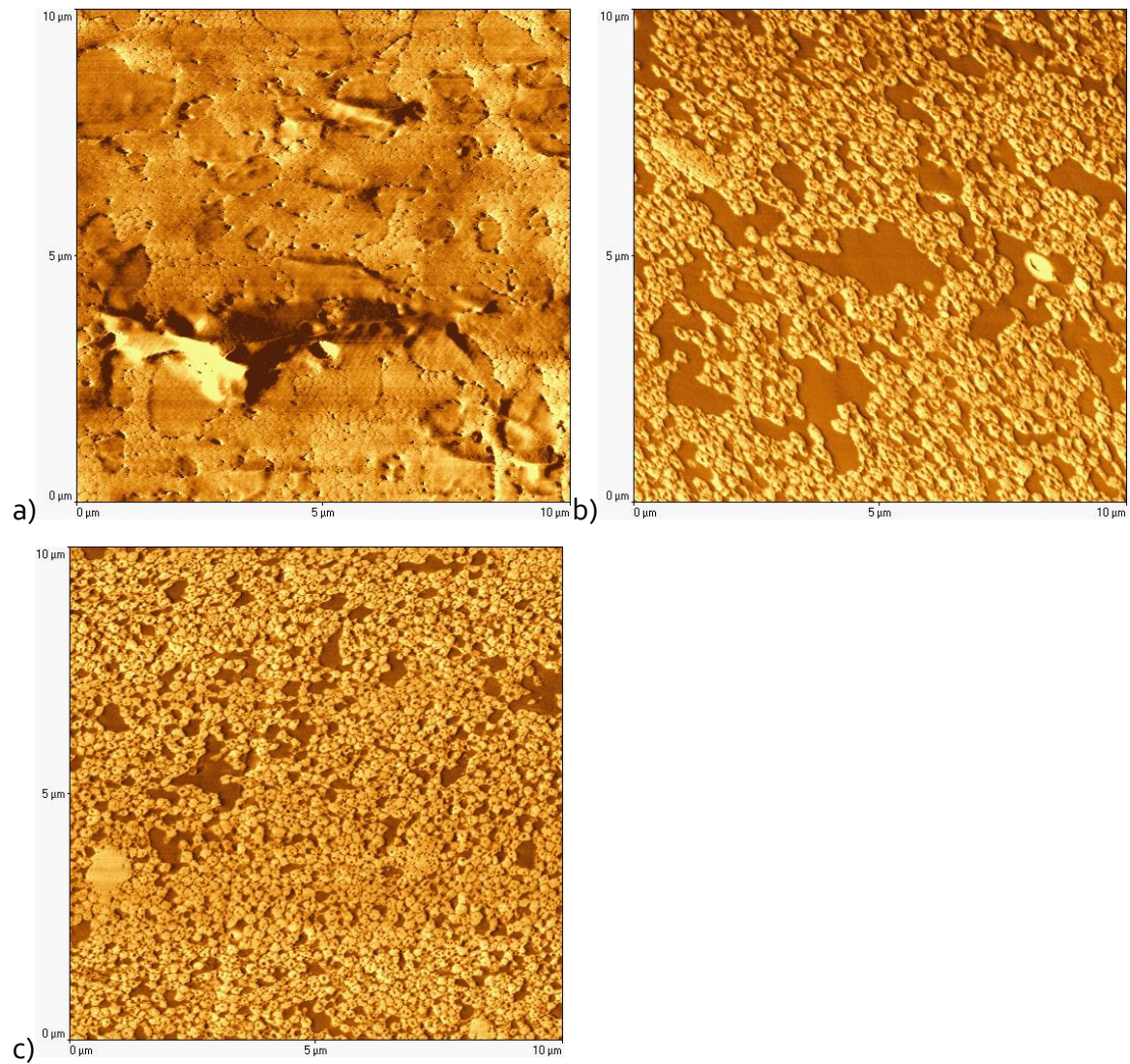


Abb. 3.27: AFM-Aufnahmen im Phasenkontrastmodus von den Klarlacken der drei Beschichtungssysteme mit 50 % Epoxid-Anteil (a) Epoxid-Festharz, b) wasserverdünntes Epoxidharz mit Härter, c) Epoxid-Flüssigharz)

Ein nicht mischbares Polymerblend kann unterschiedliche Morphologien ausbilden. Da in einer 50 % igen Mischung die Anteile der beiden Komponenten des Blends im Film gleich sind, ist von der Bildung einer co-kontinuierlichen Struktur auszugehen (Kapitel 2.2.2, Abb. 2.7 2). Diese ist in keiner der drei Aufnahmen eindeutig vorhanden. Die beiden Klarlacke mit 50 % wasserverdünntem Epoxidharz und 50 % Epoxid-Flüssigharz besitzen Strukturen, welche einer co-kontinuierlichen Struktur ähneln (Abb. 3.27 b) und c)). Bei genauem Betrachten weist die Phase des Epoxidharzes jedoch keine kontinuierliche Struktur auf. Das Epoxidharz wird in beiden Beschichtungen von der Acrylat-Styrol-Phase umgeben. Aus diesem Grund kann eine Übergangsstruktur zwischen einer co-kontinuierlichen und dispersen Form angenommen werden, in welcher das Epoxidharz dispers in der Acrylat-Styrol-Matrix vorliegt. In den Aufnahmen

der beiden Klarlacke ist zusätzlich die weitgehende Erhaltung der Teilchengröße der Acrylat-Styrol-Dispersion von 170 nm erkennbar (Kapitel 6.1.1). Beim Vergleich der beiden Aufnahmen der Klarlacke scheint in dem Beschichtungsausschnitt mit 50 % Epoxid-Flüssigharz mehr Acrylat-Styrol-Copolymer im Film vorhanden zu sein. Aus diesem Grund wirkt der Beschichtungsfilm in diesem aufgenommenen Filmausschnitt dichter.

Der Klarlack mit 50 % Epoxid-Festharz hat im Vergleich zu den anderen beiden Klarlacken eine homogenere Struktur (Abb. 3.27, a)). In der Aufnahme ist schwer zu erkennen, welche die kohärente und welche die disperse Phase darstellt. Die fleckenartigen Bereiche scheinen etwas dunkler im Vergleich zur umgebenden Phase zu sein. Zudem scheinen sie eine glattere Struktur zu besitzen. In den anderen beiden Klarlacken besitzt die dunkle Phase des Epoxidharzes ebenso eine glattere und homogenere Struktur im Vergleich zur Acrylat-Styrol-Phase. Daher kann die Bildung der fleckenartigen und dunkleren Bereiche durch das Epoxidharz angenommen werden. Das Acrylat-Styrol-Copolymer bildet demnach die umgebende Phase (vgl. Kapitel 2.2.2). In den Strukturaufnahmen spiegeln sich die in Kapitel 3.2.1 diskutierten Ergebnisse wieder. Dort kann anhand der T_g und der Kurvenverläufe des Speichermoduls und $\tan \delta$ auf eine homogenere Struktur in der Beschichtung mit 50 % Epoxid-Festharz geschlossen werden. Die beiden anderen Klarlacke zeigen in Kapitel 3.2.1 ein anderes Verhalten, was sich durch die Struktur in Abb. 3.28 bestätigen lässt.

Da das System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz in der Korrosionsschutzwirkung die bessere Beständigkeit zeigt und die Beschichtungen mit und ohne Härter hergestellt werden konnten, wurden wie in Kapitel 3.2.1, die Beschichtungen dieses Systems genauer betrachtet.

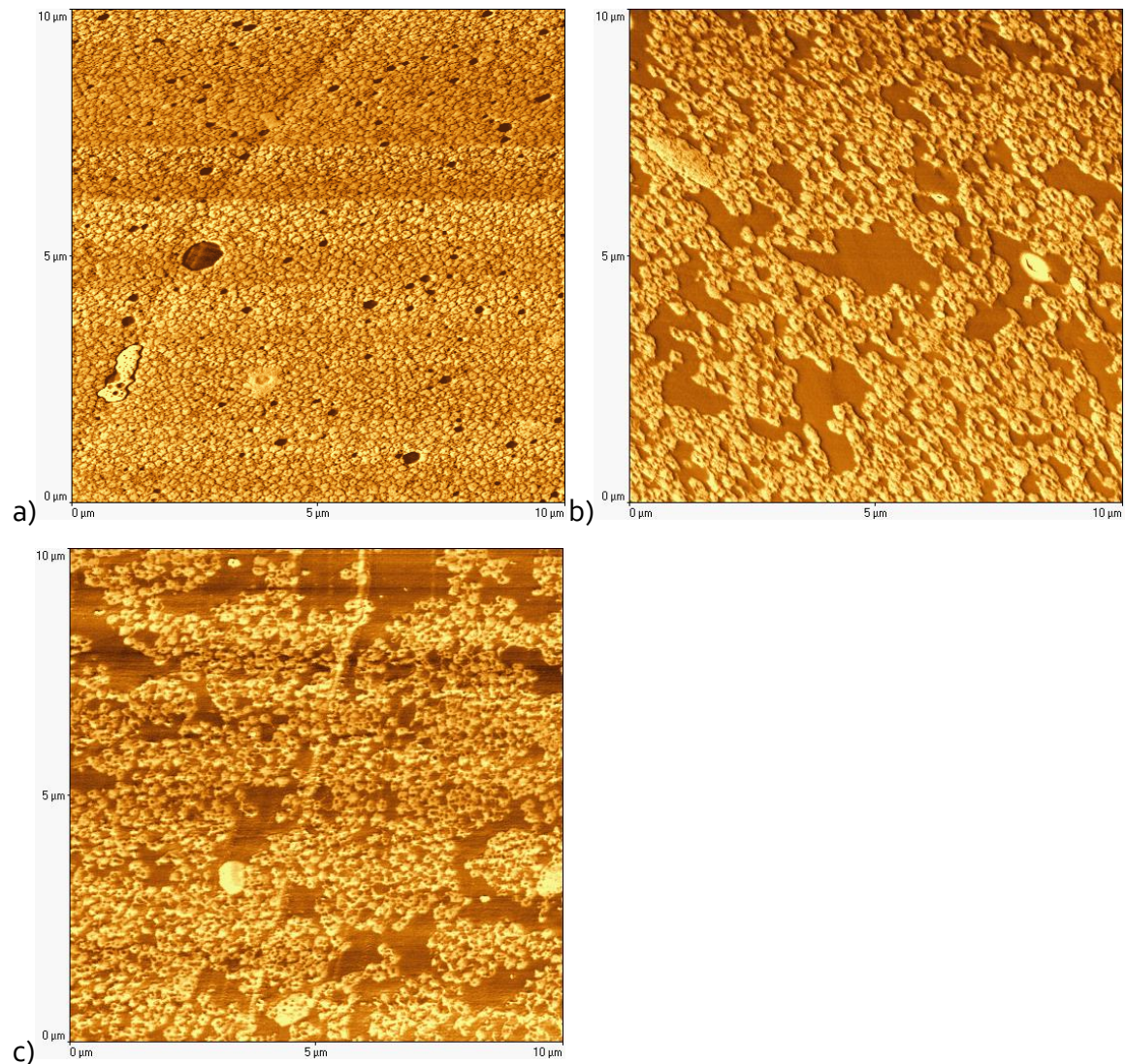


Abb. 3.28: AFM-Aufnahmen im Phasenkontrastmodus der Klarlacke aus den Polymerblends im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter (a) 33 % Epoxid-Anteil, b) 50 % Epoxid-Anteil, c) 66 % Epoxid-Anteil)

Die Aufnahmen in Abb. 3.28 zeigen die Klarlacke mit 33, 50 und 66 % Epoxid-Anteil mit Härter in der Beschichtung. Die Aufnahme der Beschichtung mit 33 % Epoxid-Anteil hat einen deutlich höheren Anteil an Acrylat-Styrol-Copolymer im Film. Die Acrylat-Styrol-Partikel bleiben weitgehend erhalten und sind nur zum Teil zu größeren Partikeln verbunden (Abb. 3.28, a)). Das Epoxidharz liegt als disperse Phase in der Acrylat-Styrol-Phase vor. Mit zunehmender Konzentration an Epoxidharz nimmt die disperse Phase an Volumen zu. Bei dem Film mit 50 % Epoxid-Anteil ist eine deutliche Zunahme des Volumens des Epoxidharzes zu sehen (Abb. 3.28, b)). Es entsteht allerdings noch keine co-kontinuierliche Phasenstruktur. Bei weiterer Zunahme des Epoxidharzes bis zu 66 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung liegt keine erwartete Phaseninversion vor. Die disperse Phase des Epoxidharzes hat weiter an Volumen zugenommen. In der

Aufnahme des Beschichtungsstoffes liegt noch keine deutliche co-kontinuierliche Struktur vor. Die disperse Phase wird weiterhin vom Epoxidharz gebildet (Abb. 3.28, c)). Jedoch kann, wie in Kapitel 3.2.1, eine Zu- bzw. Abnahme der Phasen in den Beschichtungsstoffen entsprechend ihrer Anteile beobachtet werden. Die größte Veränderung der Struktur findet beim Übergang von 33 % zu 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung statt.

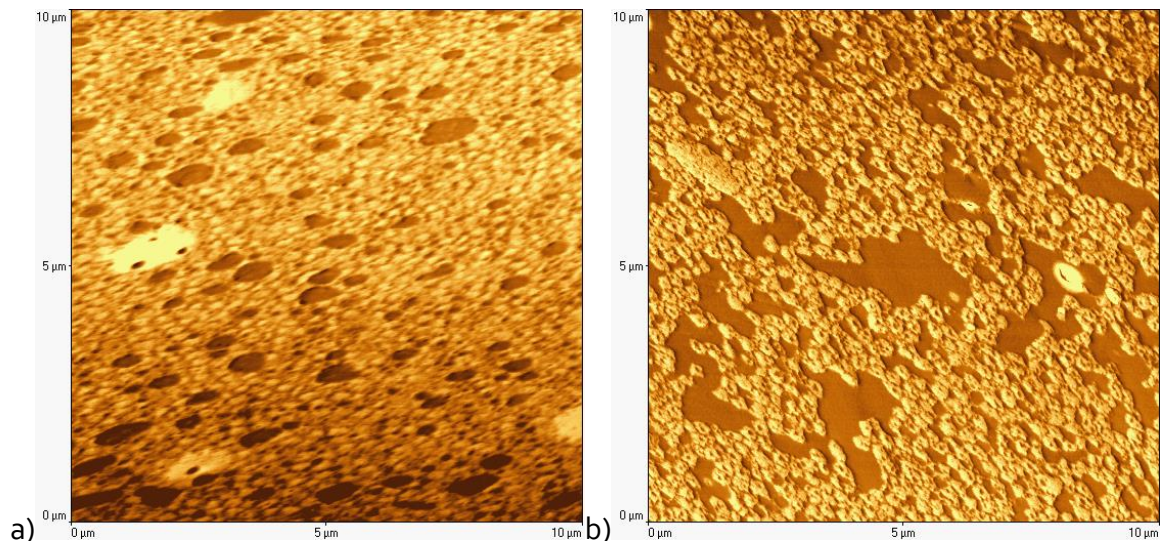


Abb. 3.29: AFM-Aufnahmen im Phasenkontrastmodus der Klarlacke mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz (a) ohne Härter, b) mit Härter)

Wird auf Härter im Klarlack mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz verzichtet, wird ebenfalls eine disperse Struktur im Beschichtungsfilm gebildet (Abb. 3.29, a)). Diese ist allerdings stärker als im Beschichtungsfilm mit Härter ausgeprägt (Abb. 3.29, b)). Das Epoxidharz liegt in Form von runden Bereichen als disperse Phase im Acrylat-Styrol-Copolymer vor. Die Partikel des Acrylat-Styrol-Copolymers sind auch hier weitgehend erhalten geblieben und die Partikelgrenzen sind klar erkennbar. In Kapitel 3.2.1 konnte im Klarlack mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter anhand des Vergleiches der Kurvenverläufe mit der Literatur auf eine mikro-heterogene Struktur geschlossen werden. Die Phasenstruktur in Abb. 3.29 a) ist hier ebenso im Vergleich zur Struktur in Abb. 3.29 b) homogener.

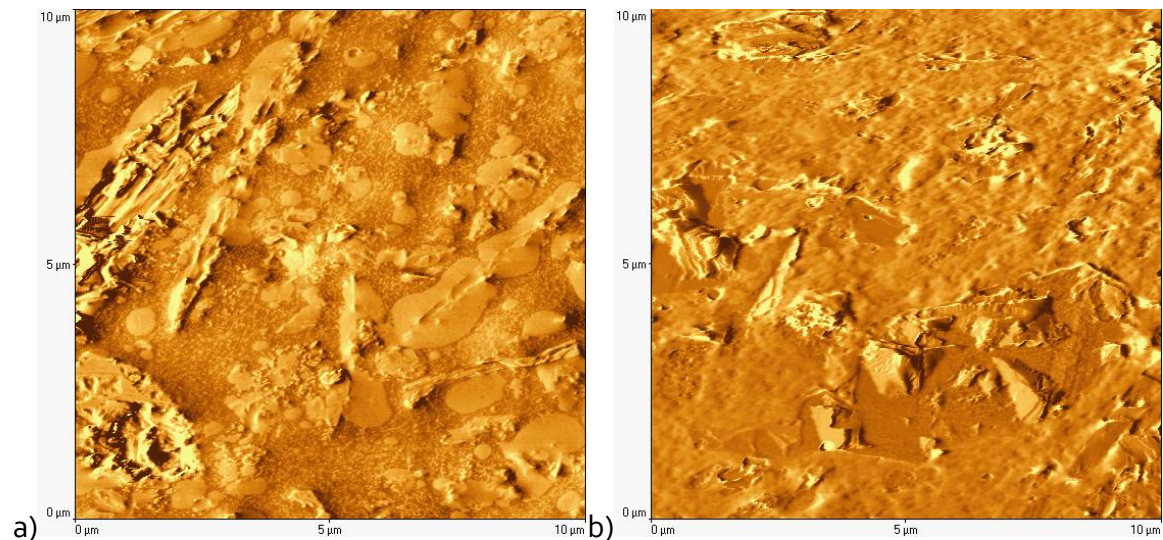


Abb. 3.30: AFM-Aufnahmen im Phasenkontrastmodus der pigmentierten Beschichtungen mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz (a) ohne Härter, b) mit Härter)

Für Aussagen darüber, in welcher Phase sich das Pigment bevorzugt aufhält, wurden Aufnahmen der pigmentierten Beschichtungen mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne und mit Härter gemacht. In beiden Aufnahmen in Abb. 3.30 ist eine unregelmäßige Verteilung und unterschiedliche Größenverteilung der Pigmentpartikel zu sehen. Die linke Aufnahme ist von der pigmentierten Beschichtung ohne Härter. In dieser Aufnahme ist neben den Pigmentpartikeln, das Vorhandensein von zwei Phasen klar zu erkennen (Abb. 3.30, a)). Die hellere Phase entspricht, wie bei den Klarlacken, der Acrylat-Styrol-Phase, während die dunklere Phase vom Epoxidharz gebildet wird. Der Beschichtungsfilm enthält 50 % Epoxid-Anteil, im Gegensatz zum Klarlack mit 50 % Epoxid-Anteil ohne Härter, liegt die Phase des Acrylat-Styrol-Copolymers als disperse Phase vor, welche vom Epoxidharz umgeben ist (vgl. Abb. 3.29, a)). In der Acrylat-Styrol-Copolymer Phase sind nun Bereiche und keine Partikelgrenzen mehr erkennbar. Außerdem umschließt das Acrylat-Styrol-Copolymer zum Teil die Pigmentpartikel. Die pigmentierte Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil und Härter besitzt im Vergleich zum Beschichtungsfilm ohne Härter eine scheinbar homogenere Struktur (Abb. 3.30, b)). Die Pigmentpartikel sind jedoch deutlich zu erkennen. Die beiden Phasen der unterschiedlichen Bindemittel können hingegen kaum voneinander unterschieden werden. Es sind in der Aufnahme lediglich einige fleckenartige, etwas dunklere Bereiche zu erkennen. Im Vergleich dazu zeigt diese pigmentierte Beschichtung in Kapitel 3.2.1 eine deutliche Phasenseparation mit zwei verschiedenen T_g in den DMA-Messungen.

Mit Hilfe der Untersuchungen der Phasenstruktur, mit dem bildgebenden Verfahren der AFM, konnte im System mit Epoxid-Festharz das Vorhandensein einer homogenen Struktur gezeigt werden. Dies ist identisch mit den interpretierten Ergebnissen aus Kapitel 3.2.1. Die beiden anderen Klarlacke besitzen eine heterogene Zweiphasenstruktur. Werden die Ergebnisse der Phasenstruktur mit den Ergebnissen der Korrosionsschutzwirkung verglichen, so wirkt sich, wie im Kapitel davor schon erwähnt, die heterogene Struktur der Klarlacke positiv auf die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung aus (vgl. Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Wird auf die Verwendung von Härter im Klarlack mit wasserverdünnbarem Epoxidharz verzichtet, bleibt eine deutlich separierte Phasenstruktur erhalten. In der Korrosionsschutzwirkung zeigte sich ebenso keine große Veränderung aufgrund der Verwendung von Härter in diesen Klarlackbeschichtungen.

Bei den pigmentierten Beschichtungen wird ein anderes Verhalten beobachtet. Die pigmentierte Beschichtung ohne Härter weist in den Korrosionsschutzprüfungen eine schlechtere Beständigkeit im Vergleich zur pigmentierten Beschichtung mit Härter auf. Durch die Verwendung von Härter wird in den pigmentierten Beschichtungen, im Gegensatz zu den Klarlacken, die Phasenstruktur in den Filmen homogener. Die kontinuierliche Phase ist in diesem Beschichtungsfilm durchgängiger bzw. besser ausgeprägt. Dies wirkt sich positiv auf die Korrosionsschutzwirkung aus. Es kann somit ein gegensätzliches Verhalten der pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken abgeleitet werden.

Die Korrelation der Phasenstruktur mit der beobachteten Korrosionsschutzwirkung ist in Abb. 3.31 zusammenfassend dargestellt.

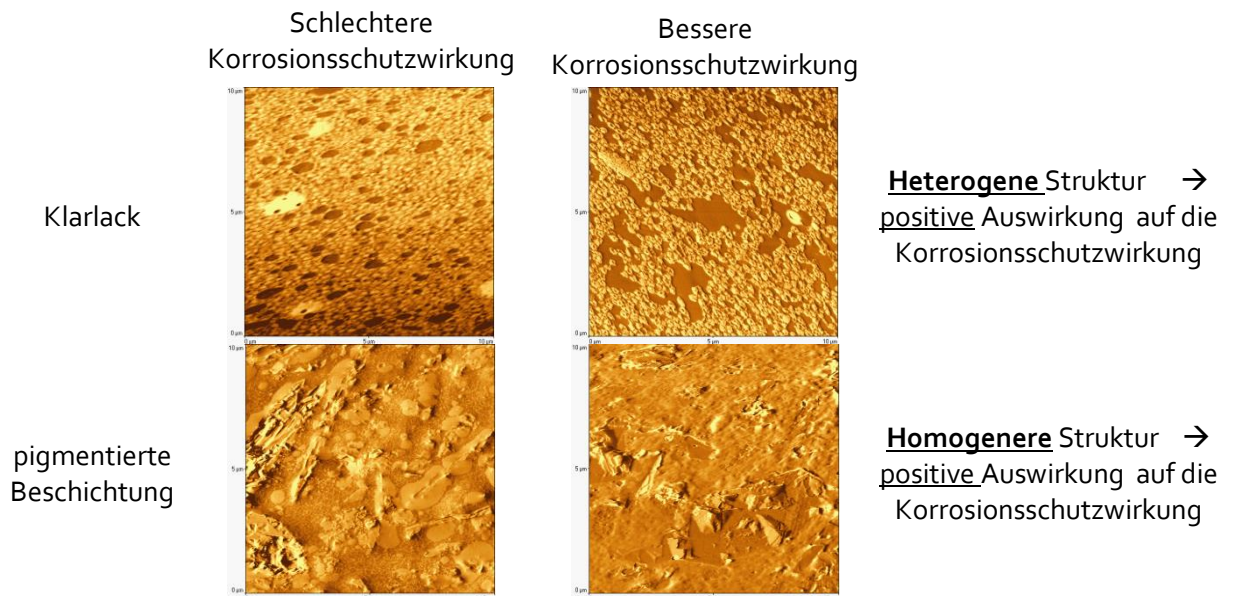


Abb. 3.31: Zusammenfassende Darstellung der Korrelation der Phasenstruktur in den Beschichtungsfilmen mit der Korrosionsschutzwirkung

3.3 Diffusionsverhalten und Permeabilität der Polymerblends

Wasser ist für eine Korrosionsreaktion notwendig und wird daher für beide am häufigsten vorkommenden kathodischen Teilreaktionen der Korrosion benötigt (Kapitel 2.3.3). Die Charakterisierung des Wassertransports durch die Beschichtung liefert aus diesem Grund wichtige Informationen über deren Schutzwirkung [120]. Hierfür wurden die Absorption und Desorption von Feuchte sowie die Wasseraufnahme und Wasserdampfpermeation in den Beschichtungen untersucht.

Die Reduktion von Sauerstoff ist eine der kathodischen Teilreaktionen, die während der Korrosion stattfinden (Kapitel 2.3.3). Da die Sauerstoffdiffusion durch einen organischen Film und die Lösung von Sauerstoff in der Wasserschicht, welche in der Grenzfläche ausgebildet wird, ein geschwindigkeitskontrollierender Faktor für die Unterrostung einer Beschichtung ist, wurde ebenso die Sauerstoff-Diffusion durch die Beschichtungsfilme hindurch untersucht [63,79,125].

3.3.1 Absorptions- und Desorptionsverhalten von Wasserdampf

Das Absorptions- und Desorptionsverhalten von Wasserdampf (Feuchte) wurde mit der simultanen Thermoanalyse (STA) unter Verwendung eines Feuchtegenerators untersucht (Kapitel 6.6). Das Absorptionsverhalten konnte mit Hilfe der Aufnahme der Massenänderung der Beschichtungsfilme über 5 h bei 90 % relative Feuchte (r. H.) bestimmt werden. Anschließend erfolgte die Trocknung der Filme über 5 h bei 0 % r. H. zur Evaluation des Desorptionsverhaltens.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

In der folgenden Abb. 3.32 sind die Absorptions- und Desorptionskurven der Klarlacke der drei untersuchten Beschichtungssysteme zu sehen. Im Bereich der Absorption im Beschichtungssystem mit Epoxid-Festharz besitzt der Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung die höchste Wasserabsorption innerhalb von 5 h bei 90 % r. H. (Abb. 3.32, a)). Die Absorption des Beschichtungsstoffs mit 33 % Epoxid-Anteil liegt knapp unterhalb der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil. Die Beschichtungsstoffe mit 50 – 100 % Epoxid-Anteil nehmen im Vergleich dazu weniger Wasser auf. Werden die Beschichtungen aus den Polymerblends mit 33 – 66 % Epoxid-Anteil miteinander verglichen, nehmen diese mit steigendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung weniger und langsamer Wasser auf. Die Wasseraufnahme der Beschichtungen mit 50 und 66 % Epoxid-Anteil ist fast identisch, bei 4,3 % Massenzunahme (Tab. 7.19). Der Beschichtungsstoff mit 66 % Epoxid-Anteil benötigt zum Erreichen dieses Plateaus 18 min länger im Vergleich zum Beschichtungsstoff mit 50 % Epoxid-Anteil (Tab. 7.19). Der Beschichtungsfilm mit 100 % Epoxid-Anteil nimmt etwas mehr Wasser auf. Werden die Zeiten bis zur maximalen Wasserabsorption innerhalb der 5 h bei 90 % r. H. miteinander verglichen, ist diese beim Beschichtungsfilm mit 100 % Epoxid-Anteil am längsten (Tab. 7.19). Das beobachtete Verhalten zeigt eine insgesamt niedrigere und langsamere Wasseraufnahme der Beschichtungsfilme mit höherem Anteil an Epoxidharz in der Beschichtung bzw. umgekehrt, ein höhere und schnellere Wasseraufnahme des Acrylat-Styrol-Copolymers im Vergleich zum Epoxidharz. Wie in Kapitel 2.5.6 beschrieben, bestimmt besonders die Polarität der im Polymer eingebauten Monomere die Wasseraufnahme einer

Beschichtung. Je hydrophiler ein Polymer ist, desto höher ist seine Wasseraufnahme. Die im Polymer vorhandene Carbonylgruppe ist für das eindringende Wasser zugänglich und kann durch Wasser solvatisiert werden, wodurch die Wasseraufnahme erhöht wird (vgl. Abb. 2.1). Zusätzlich sind im physikalisch getrockneten Beschichtungsfilm mit 0 % Epoxid-Anteil Zwischenräume mit hydrophiler Modifikation vorhanden, welche eine hohe Aufnahme von Wasser begünstigen (vgl. Kapitel 2.1.2). Da mit steigendem Epoxid-Anteil, der Anteil an Acrylat-Styrol-Copolymer im Beschichtungsfilm abnimmt, kann so die abnehmende Wasseraufnahme mit steigendem Epoxid-Anteil erklärt werden. Das Mischen der beiden Polymere hat eine dichtere Struktur durch Verringerung des freien Volumens im Beschichtungsfilm zur Folge. Aus diesem Grund kann eine Abnahme der Wasseraufnahme in den Beschichtungen aus den Polymerblends eintreten. Im Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil werden durch die Verwendung von Härter zusätzlich polare Aminogruppen in den Beschichtungsfilm eingebracht, wodurch die Wasseraufnahme erhöht werden kann. Diese kann jedoch durch chemische Vernetzung und Verringerung des freien Volumens wieder erniedrigt werden.

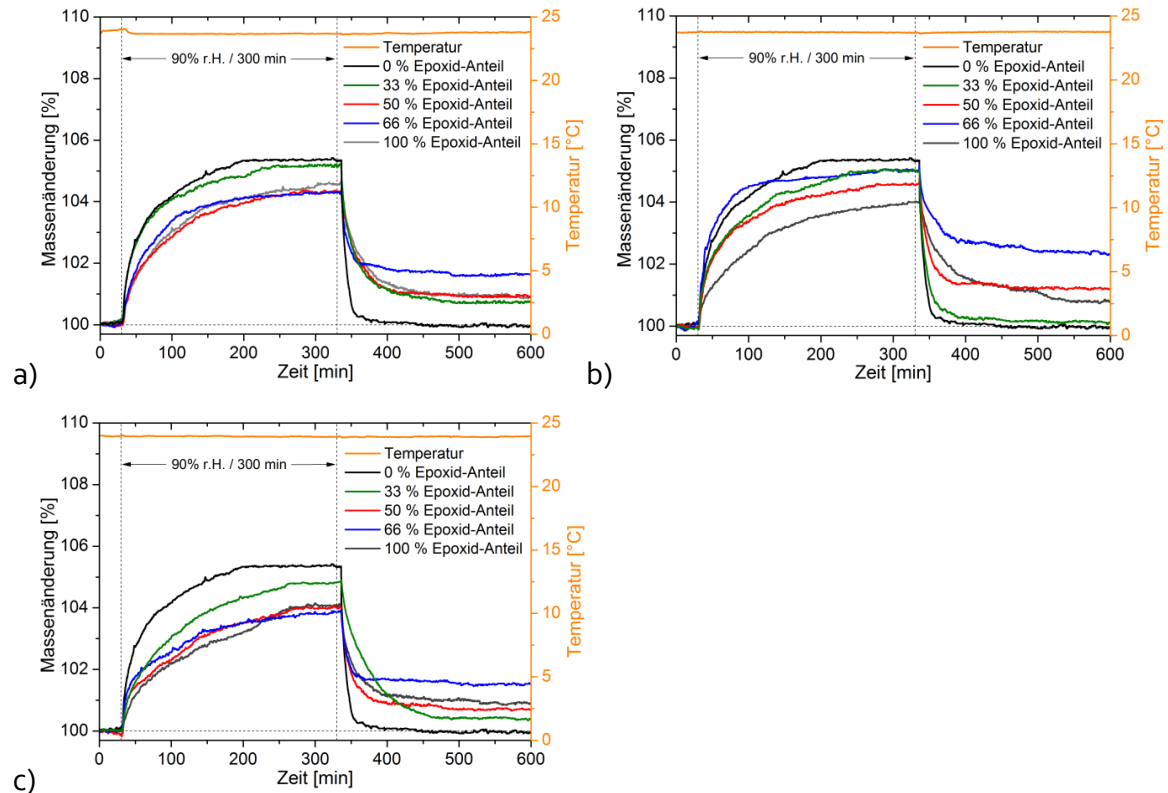


Abb. 3.32: Absorptions- und Desorptionskurven der Klarlacke in den drei Beschichtungssystemen (a) Epoxid-Festharz, b) wasserverdünnbares Epoxidharz mit Härter, c) Epoxid-Flüssigharz)

Die Desorptionskurven im Beschichtungssystem mit Epoxid-Festharz zeigen eine schnelle Abgabe von Wasser bei der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil (Abb. 3.32 a)). Der Beschichtungsstoff mit der größten Massenzunahme während der Absorptionsphase gibt das zuvor aufgenommene Wasser innerhalb von 52 min unter Erreichung seiner ursprünglichen Masse wieder ab (Tab. 7.19). Die Beschichtungsstoffe mit 33 – 100 % Epoxid-Anteil geben weniger und langsamer Wasser ab. Die Desorption von Wasser nimmt mit steigendem Epoxid-Anteil von 33 – 66 % Epoxid-Anteil ab und wird langsamer (Tab. 7.19). Der Beschichtungsstoff mit 66 % Epoxid-Anteil zeigt am Ende der 5 h bei 0 % r. H. die höchste Restmenge an Wasser im Beschichtungsfilm. Folglich befindet sich im Beschichtungsfilm am Ende der Trocknungsphase noch restliches Wasser im Beschichtungsfilm. Der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil gibt im Vergleich zum Beschichtungsstoff mit 66 % Epoxid-Anteil mehr Wasser ab. Zum Erreichen seiner maximalen Wasserabgabe benötigt er allerdings 81 Minuten länger (Tab. 7.19). In der Anfangsphase der Trocknung geben die Beschichtungsstoffe mit 33 – 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung das zuvor aufgenommene Wasser schnell wieder ab. Anschließend wird die Desorption langsamer und erreicht einen scheinbar konstanten Wert (Abb. 3.32 a)) [149–152]. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die Ausbildung von stärkeren Wechselwirkungen des Teils des absorbierten Wassers, welcher im Beschichtungsfilm verbleibt, mit dem Epoxidharz, im Vergleich zum restlichen Wasser. Wasser liegt in der Polymermatrix meist als freies Wasser, im vorhandenen freien Volumen, oder als gebundenes Wasser mit polaren Gruppen der Polymermatrix vor [29,96,151–154]. Das freie Wasser kann aufgrund der mangelnden Wechselwirkung mit dem Polymer aus dem Beschichtungsfilm schnell desorbiert werden. Ebenso kann Wasser mit der Hydroxylgruppe des Epoxidharzes ein oder mehrere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und so Wassermoleküle an die Polymermatrix gebunden werden (Abb. 3.33) [94,96,152,154]. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon in Kapitel 3.1.3 bei den Untersuchungen der Haftfestigkeit nach Regeneration beobachtet.

Durch die Polarität des Wassers werden die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten im Beschichtungsfilm geschwächt oder gestört. Dies hat eine Erhöhung der Beweglichkeit der Polymersegmente zur Folge und es kann Plastifizierung auftreten. Dieses Verhalten tritt besonders bei schwach bzw. einfach

gebundenem Wasser in der Polymermatrix auf. In Abb. 3.33 sind, ähnlich wie schon in Kapitel 3.1.3, die Möglichkeiten der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in einer Epoxidharzbeschichtung aufgrund einer übersichtlichen und anschaulichen Darstellung auf molekularer Ebene dargestellt. Es darf jedoch, die Bildung von Wasserclustern in einer hydrophoben Epoxidharzbeschichtung, nicht außer Acht gelassen werden (vgl. Kapitel 2.5.6 und Kapitel 3.1.3). Bilden die absorbierten Wassermoleküle in der Polymermatrix mehrere Wasserstoffbrückenbindungen aus, wird ein gegenteiliger Effekt bewirkt. Die Wasserstoffbrückenbindungen können Brücken zwischen den Polymerkettensegmenten bilden, wodurch sie eine leicht vernetzende Wirkung besitzen (Abb. 3.33). Auf diese Weise gebundenes Wasser besitzt im Vergleich zu einfach gebundenem Wasser in der Polymermatrix eine höhere Aktivierungsenergie. Dadurch ist es schwerer über die Desorption mehrfach gebundenes Wasser aus dem Polymerfilm zu entfernen und das Wasser bleibt im Polymerfilm zurück.

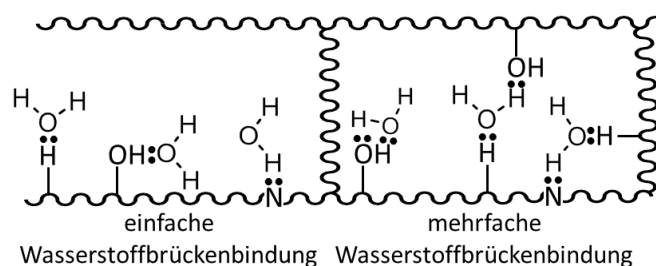


Abb. 3.33: mögliche Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in einer Epoxidharzbeschichtung; in Anlehnung an [152]

Im Gegensatz dazu kann das Vorliegen, des aufgenommenen Wassers im Beschichtungsfilm mit 0 % Epoxid-Anteil, als freies Wasser und schwach gebundenes Wasser, welches schnell aufgenommen und vollständig wieder abgegeben wird, angenommen werden. Im Epoxidharz liegen Hydroxylgruppen vor, welche als Protonenakzeptor und –donator dienen können (vgl. Abb. 3.14 und Abb. 3.17). Die Wasseraufnahme dauert infolge der Ausbildung von stärkeren Wasserbrückenbindungen im Epoxidharz länger und aufgenommenes Wasser wird weniger schnell und zum Teil unvollständig wieder abgegeben. Dieses Verhalten kann besonders beim Beschichtungsfilm mit 66 % Epoxid-Anteil beobachtet werden.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz besitzt, wie zuvor, der Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil die höchste Wasserabsorption innerhalb der 5 h bei 90 % r. H. (Abb. 3.32, b)). Die Wasserabsorption des Beschichtungsfilms mit 33 % Epoxid-Anteil liegt ebenfalls knapp unterhalb der maximalen Wasserabsorption der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil. Die hohe Wasseraufnahme in den Beschichtungsfilmen mit 0 und 33 % Epoxid-Anteil bedeutet, wie im System mit Epoxid-Festharz, eine hohe Hydrophilie dieser Beschichtungen im Vergleich zu den Beschichtungen mit 50 – 100 % wasserverdünnbarem Epoxidharz (vgl. Kapitel 2.5.6). Es findet keine stetige Abnahme der Wasserabsorption mit steigendem Epoxid-Gehalt in der Beschichtung statt, da die Beschichtung mit 33 % die höchste und der Beschichtungsfilm mit 50 % die geringste Wasseraufnahme hat. Allerdings nimmt die Zeitdauer bis zum Erreichen der maximalen Wasseraufnahme mit steigendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung zu (vgl. Tab. 7.20). Dieses Verhalten kann über die längere Zeitdauer zur Ausbildung mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxylgruppen im Epoxidharz erklärt werden (vgl. Abb. 3.17 und Abb. 3.33). Der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil nimmt am wenigsten Wasser innerhalb der Expositionsdauer bei 90 % r. H. auf und benötigt für die Sättigung die längste Zeit (vgl. Tab. 7.20). Bei den Beschichtungen mit 33 – 66 % Epoxid-Anteil (Polymerblends mit Acrylat-Styrol-Copolymer mit seiner hohen und schnellen Wasseraufnahme und dem Epoxidharz mit seiner langsameren und niedrigeren Wasseraufnahme) (vgl. Abb. 3.32, Tab. 7.20) wird die Wasseraufnahme entsprechend den Epoxid-Anteilen verlangsamt und der Sättigungswert verringert. Ein Vergleich der Werte der Wasserabsorption der Klarlacke mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz mit und ohne Härter in Tab. 7.20, zeigt eine höhere und etwas langsamere Absorption von Wasser mit Härter. Die Beschichtungsstoffe bestehen zu 50 % aus Acrylat-Styrol-Copolymer, das Wasser schneller aufnimmt und zu 50 % aus Epoxidharz, welches Wasser langsamer aufnimmt. Mit einem Aminhärter werden Aminogruppen in die Beschichtung eingebracht und das Epoxidharz vernetzt. Durch die Vernetzung wird das freie Volumen im Beschichtungsstoff reduziert und gleichzeitig die Anzahl an funktionellen Gruppen erhöht [95,155]. Aus diesem Grund kann bei den Beschichtungen mit Härtern eine langsamere und zu höheren Sättigungswerten führende Wasseraufnahme beobachtet

werden. Die Desorptionskurven zeigen auch in diesem System die schnellste Abgabe des aufgenommenen Wassers beim Beschichtungsfilm mit 0 % Epoxid-Anteil, welcher während der Absorption die höchste Wasseraufnahme besitzt (Abb. 3.32 b), Tab. 7.20). Aufgrund einer zum Teil unzureichenden Interdiffusion der Polymerketten während der Filmbildung findet im Vergleich zu einem chemisch gehärteten Netzwerk der Aufbau eines flexibleren und weniger dichtem Netzwerk statt (Kapitel 2.1.2). Daher kann der Beschichtungsstoff das aufgenommene Wasser sehr schnell wieder abgeben. Die vollständige Abgabe von Wasser deutet auf eine schwächere Wechselwirkung der Carbonylgruppe mit dem aufgenommenen Wasser hin. Ebenso kann eine geringere Bildung von Wasserclustern aufgrund des hydrophilen Acrylat-Styrol-Copolymers eine Erklärung für die vollständige Desorption des Wassers aus der Beschichtung sein (vgl. Kapitel 2.5.6 und Kapitel 3.1.3). Die Beschichtungsfilme mit 33 – 66 % Epoxid-Anteil geben mit steigendem Epoxid-Gehalt weniger schnell Wasser ab und enthalten nach 5 h Trocknung bei 0 % r. H. mit steigendem Epoxid-Gehalt mehr restliches Wasser in der Beschichtung. Mit steigendem Epoxidgehalt kann das eindringende Wasser einen höheren Anteil an fest gebundenen Wassermolekülen in der Bindemittelmatrix ausbilden (Abb. 3.33). Da diese, wie beim System zuvor beschrieben, eine höhere Aktivierungsenergie zur Desorption benötigen, bleibt unter den Messbedingungen ein höherer Anteil an Wasser im Beschichtungsstoff absorbiert [149–153]. Wird dies mit der Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil ohne Härter verglichen, gibt der Beschichtungsstoff weniger und schneller Wasser im Vergleich zum Beschichtungsfilm mit Härter ab (Tab. 7.20). Durch Reaktionen des aufgenommenen Wassers mit noch vorhandenen Epoxidgruppen im Beschichtungsfilm entstehen Diole [154,156]. Diese können wiederum mit Wasser starke und mehrfache Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, wodurch der Anteil an restlichem Wasser in der Beschichtung nach Trocknung erhöht sein kann bzw. eine insgesamt geringere Abgabe von Wasser im Vergleich zur Verwendung von Härter eintreten kann. Die fehlende chemische Vernetzung kann Grund für die sehr schnelle Wasserabgabe sein. Der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil, welcher die geringste Wasserabsorption gezeigt hat, besitzt eine leicht höhere und langsamere Desorption von Wasser im Vergleich zum Beschichtungsfilm mit 66 % Epoxid-Anteil. Demzufolge verhalten sich

die Beschichtungsstoffe mit 100 % wasserverdünnbarem Epoxid-Anteil und 100 % Epoxid-Festharz ähnlich.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

Der Beschichtungsfilm mit 0 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung, besitzt im System mit Epoxid-Flüssigharz, wie in den Systemen davor, die höchste Wasserabsorption innerhalb der 5 h Belastung mit Feuchte (Abb. 3.32 c), Tab. 7.21).

Die Wasserabsorption des Beschichtungsfilms mit 33 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung liegt unterhalb der Wasserabsorption des Beschichtungsfilms mit 0 % Epoxid-Anteil. In den Beschichtungen mit 0 und 33 % Epoxid-Anteil dominiert das Acrylat-Styrol-Copolymer mit seiner im Vergleich zum Epoxidharz höheren Hydrophilie die Wasseraufnahme in diesen Beschichtungsfilmen. Ähnlich wie in den zuvor beschriebenen Systemen nehmen die Beschichtungen mit 33 – 66 % Epoxid-Anteil mit steigendem Epoxid-Anteil insgesamt weniger und langsamer Wasser auf. Dies kann, wie schon in den Systemen davor, durch den zunehmenden Anteil an Epoxidharz und Aminhärter, sowie der damit zusammenhängenden Ausbildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen und chemischen Vernetzung in den Beschichtungen erklärt werden. Der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil besitzt innerhalb der 5 h Belastung mit Feuchte eine etwas höhere und langsamere Wasseraufnahme im Vergleich zur Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil. Aufgrund der chemischen Vernetzung wird eine Zunahme der Anzahl an polaren Gruppen im Film bewirkt, womit sich die Wasseraufnahme erhöhen kann. Die Abnahme der Geschwindigkeit der Wasserabsorption kann durch Zunahme der Tortuosität der Diffusionswege und damit einer zusätzlich stattfindenden Abnahme des Diffusionskoeffizienten erklärt werden [154,155]. Zudem wird die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme durch die Ausbildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt.

Die Desorptionskurven im System mit Epoxid-Flüssigharz zeigen einen zu den vorher genannten Systemen ähnlichen Verlauf (Abb. 3.32 c), Tab. 7.21). Die Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil erreicht innerhalb von 52 Minuten ihre ursprüngliche Masse (Tab. 7.21). Die beobachtete reversible Wasseraufnahme kann mit einem flexibleren, weniger dichten Polymernetzwerk und einer weniger vernetzend wirkenden Wasserstoffbrückenbindung bzw. einer geringeren Bildung von Wasserclustern des

eindringenden Wassers erklärt werden (vgl. Kapitel 2.5.6). Ähnliches Verhalten konnte auch während der Untersuchungen der Haftfestigkeit nach Regeneration beobachtet werden. Die Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil erlangte hier fast wieder ihre ursprüngliche Haftfestigkeit im unbelasteten Zustand (vgl. Kapitel 3.1.3). Die Beschichtungen mit 33 – 66 % Epoxid-Anteil besitzen eine abnehmende und langsamere Desorption von Wasser mit zunehmendem Epoxid-Gehalt. Aufgrund der Bildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen kann im Epoxidharz eine leicht vernetzende Wirkung eintreten, wodurch das Wasser langsamer aus dem Beschichtungsfilm desorbiert wird und ein Teil im Beschichtungsfilm zurück bleibt (Abb. 3.17, Abb. 3.33). Der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil weist eine etwas geringere und langsamere Wasserdesorption im Vergleich zum Beschichtungsstoff mit 50 % Epoxid-Anteil auf (Tab. 7.21). Da der Beschichtungsstoff zu 100 % aus Epoxidharz besteht, ist die Bildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen und somit die Bildung von Wasserclustern in diesem Beschichtungsfilm wahrscheinlich, weshalb das absorbierte Wasser langsamer abgegeben wird und ein Teil des mehrfach gebundenen Wassers im Film enthalten bleibt (vgl. Kapitel 2.5.6 und 3.1.3).

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und Pigmentierung

Da das System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz im Korrosionsschutzmonitoring insgesamt die bessere Korrosionsschutzwirkung zeigt (Kapitel 3.1.1 und Kapitel 3.1.2), wird dieses System genauer betrachtet. Abb. 3.34 zeigt die Adsorptions- und Desorptionskurven von pigmentierten Beschichtungen mit 0, 50 und 100 % Epoxid-Anteil ohne Härter links in der Abbildung (a)) und mit Härter in der rechten Abbildung (b)).

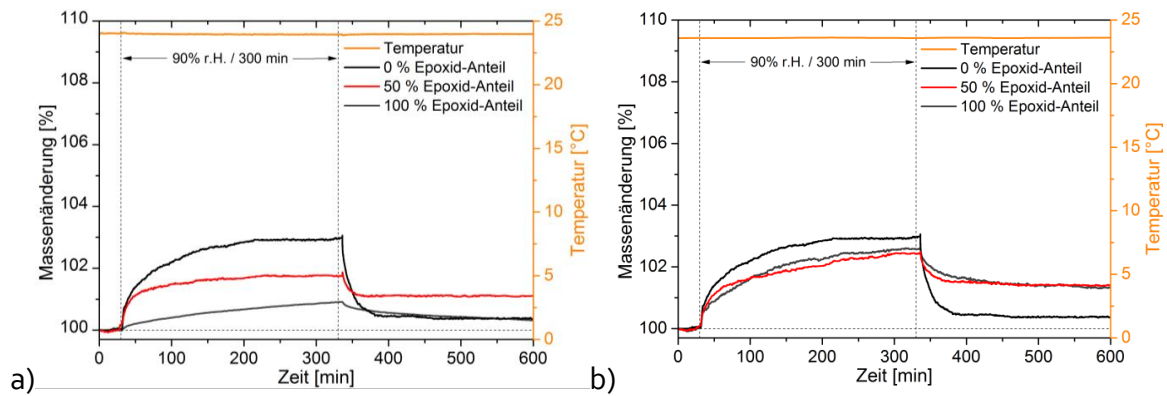


Abb. 3.34: Absorptions- und Desorptionskurven von pigmentierten Beschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz (a) ohne Härter, b) mit Härter)

Wie bei den Klarlacken zuvor, besitzt der Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil die höchste und schnellste Wasserabsorption innerhalb der Belastungszeit von 5 h (vgl. Tab. 7.22). Im Vergleich zu einer Klarlackbeschichtung zeigt ein pigmentierter Beschichtungsstoff aufgrund der Barrierewirkung der Pigmente eine langsamere Wasseraufnahme, wobei der Sättigungswert gegenüber dem Klarlack erhöht oder erniedrigt sein kann (Tab. 7.20, Tab. 7.22). Die langsamere und geringere Wasseraufnahme im Vergleich zum Klarlack mit 0 % Epoxid-Anteil spricht für eine Verlängerung der Diffusionswege des Wassers aufgrund der Umwanderung der eingebrachten Pigmentpartikel (Kapitel 2.5.6). In den pigmentierten Beschichtungen ohne Härter, findet eine deutliche Abnahme der Höhe und Geschwindigkeit der Wasserabsorption der Beschichtungen von 0 – 100 % Epoxid-Anteil statt (Abb. 3.34, Tab. 7.22). Dieses Verhalten ist identisch zu den davor diskutierten Ergebnissen der Klarlacke. Die Verwendung der Härterkomponente zeigt eine Zunahme der Wasserabsorption. Aufgrund der Verwendung des Aminhärter werden zusätzliche polare Gruppen in den Beschichtungsstoff eingebracht, welche die Wasserabsorption des Beschichtungsfilms erhöhen können. Beim Beschichtungsstoff mit 50 % Epoxid-Anteil findet eine leicht geringere und langsamere Wasserabsorption, als beim Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid statt (Abb. 3.34, Tab. 7.22). Dies kann mit einer homogenen Verteilung der Pigmentpartikel in diesem Beschichtungsfilm erklärt werden. Hierdurch wird eine Verlängerung der Diffusionswege von Wasser durch den Beschichtungsfilm hindurch bewirkt, was eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten und der maximalen Wasseraufnahme zur Folge hat. Die Betrachtung der Desorptionskurven zeigt, bei keiner der untersuchten pigmentierten Beschichtungen,

eine vollständige Desorption des zuvor aufgenommen Wassers (Abb. 3.34, Tab. 7.22). Die Fähigkeit zur Ausbildung von starken und mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen des absorbierten Wassers mit dem Pigment, kann dieses Phänomen erklären. Die höchste Geschwindigkeit und Ausmaß der Desorption kann dennoch im Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil beobachtet werden. Ohne die Verwendung von Härter nimmt der Gehalt an gebundenem Wasser in der Beschichtung nach 5 h Trocknungsdauer mit steigendem Epoxidgehalt in der Beschichtung zu. Die Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil besitzt hierbei die höchste Desorptionsgeschwindigkeit (Tab. 7.22). Der entsprechende Klarlack zeigte zuvor ein identisches Verhalten.

Die Untersuchungen des Absorptions- und Desorptionsverhaltens zeigen die höchste Wasserabsorption beim Klarlack und der pigmentierten Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil. Die Höhe der Wasserabsorption der Klarlacke nimmt in den Systemen von 33 – 66 % Epoxidharz meist ab, mit Ausnahme des Systems mit wasserverdünnbarem Epoxidharz. Hier besitzt die Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil die geringste Wasserabsorption, während die geringste Wasseraufnahme der Klarlackfilme in den anderen Systemen zwischen den Beschichtungen mit 33 und 50 % Epoxid-Anteil liegt. In den Untersuchungen konnte zudem eine Abnahme der Geschwindigkeit der Wasserabsorption mit zunehmendem Epoxidgehalt in der Beschichtung in allen drei Systemen festgestellt werden. Aus der Höhe und der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme kann keine direkte Korrelation zur Korrosionsschutzwirkung abgeleitet werden. Es kann lediglich eine schlechtere Beständigkeit der Beschichtungen mit 0 und 33 % Epoxid-Gehalt im Kondenswassertest festgehalten werden. Zusätzlich nimmt der Sättigungswert der Wasserabsorption in den Beschichtungen mit 33 % Epoxid-Anteil mit der Abnahme der Wiederholeinheit des Epoxidharzes ab. Von 50 – 100 % Epoxid-Gehalt kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Da innerhalb der 5 h Belastungszeit die Wasseraufnahme bei einigen Beschichtungen ihren maximalen Endwert wahrscheinlich noch nicht erreicht hat, sollte hier die Wasseraufnahme noch einmal getrennt davon untersucht werden um eventuell eine bessere Korrelation zur Korrosionsschutzwirkung zu erhalten. Die untersuchten pigmentierten Beschichtungen zeigen eine Verringerung und Verlangsamung der Wasserabsorption. Dies erfolgt wahrscheinlich aufgrund einer Verlängerung der Diffusionswege durch die

Pigmentierung. Die pigmentierten Beschichtungen besitzen im Kondenswassertest eine bessere Beständigkeit, weshalb hier eine Korrelation zwischen der Wasserabsorption und dem Kondenswassertest abgeleitet werden kann. Werden diese Ergebnisse mit den aufgenommenen Phasenstrukturen in Kapitel 3.2.3 in Zusammenhang gebracht, kann eine Verlängerung der Diffusionswege infolge des Einbringens der Pigmentpartikel bestätigt werden.

Nur im Falle von den Klarlackfilmen mit 0 % Epoxidanteil erfolgt eine vollständige Desorption von Wasser, während die weiteren untersuchten Beschichtungen eine langsamere und verringerte Wasserdesorption aufweisen. Dies konnte durch einen höheren Anteil an freiem und schwach gebundenem Wasser im Beschichtungsfilm mit 0 % Epoxid-Anteil erklärt werden. In den pigmentierten Beschichtungen und in den Klarlacken mit 33 – 100 % Epoxid-Anteil bleibt restliches Wasser im Beschichtungsfilm zurück. Die Desorption von Wasser verringert sich in den Klarlacken von 33 – 66 % Epoxid-Anteil mit steigendem Epoxid-Anteil. Grund hierfür kann die Ausbildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen mit dem zuvor aufgenommenen Wasser, die Bildung von Wasserclustern und die Abnahme der Hydrophilie der Beschichtung sein. Die Klarlacke mit 100 % Epoxid-Anteil besitzen meist eine Wasserabgabe zwischen den Beschichtungen mit 50 und 100 % Epoxid-Anteil, mit Ausnahme des Systems mit Epoxid-Festharz. Hier besitzt der Beschichtungsfilm mit 100 % Epoxid-Anteil eine Höhe der Wasserdesorption, die zwischen den Beschichtungen mit 33 und 50 % Epoxid-Anteil liegt. Die Wasserdesorption von den pigmentierten Beschichtungen fällt im Vergleich zu den Klarlacken geringer aus. Dies spricht für das Eingehen stärkerer Wechselwirkungen des hydrophilen Pigments mit dem aufgenommenen Wasser im Beschichtungsfilm. Die Klarlacke mit 33 – 66 % wasserverdünnbarem Epoxidharz zeigen im Korrosionsschutzmonitoring sowohl im Salzsprühtest als auch im Kondenswassertest beim Vergleich der drei Systeme die bessere Korrosionsschutzwirkung. Bei Korrelation der Wasserdesorption mit der Korrosionsschutzbeständigkeit fällt eine leicht höhere Wasserdesorption dieser Beschichtungen verglichen mit den anderen beiden Systemen auf. Mit anderen Worten zeigen diese Systeme eine höhere Reversibilität der Wasserabsorption, was sich positiv auf die Korrosionsschutzwirkung dieser Beschichtungen auswirkt.

3.3.2 Wasseraufnahme

Wasser steht in den kathodischen Teilreaktionen der Korrosion auf der Eduktseite. Dies spiegelt den wichtigen Einfluss von Wasser auf die Korrosion wieder (vgl. Kapitel 2.3.3 und 2.3.4). Demnach sollte die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung mit zunehmender Wasseraufnahme abnehmen. Während der Wasseraufnahme einer Beschichtung werden ihre dielektrischen Eigenschaften verändert. Die Zunahme der Kapazität infolge der Wasseraufnahme kann über die elektrochemische Impedanzspektroskopie zeitlich erfasst werden (Kapitel 2.6.4 und 6.4). Über die Brasher-Kingsbury-Gleichung kann anschließend die Wasseraufnahme und über Gleichung (2.53) der Diffusionskoeffizient für Wasser in der Beschichtung bestimmt werden. Die Werte der Wasseraufnahme via EIS sind jedoch aufgrund der unterschiedlichen Messbedingungen nicht mit den Werten aus der gravimetrischen Messung der Wasseraufnahme unter z.B. 90 % r.H. vergleichbar.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

Abb. 3.35 zeigt eine Gegenüberstellung der mittels EIS gemessenen Wasseraufnahme (Vol-%) der einzelnen Beschichtungen in den Systemen. In Tab. 7.23 sind die Diffusionskoeffizienten der Wasseraufnahme aufgeführt. Wird die Höhe der Balken der Wasseraufnahme miteinander verglichen, besitzt der Klarlack mit 33 % Epoxid-Festharz die höchste Wasseraufnahme, gefolgt vom Klarlack mit 0 % Epoxid-Anteil. Grund für die höhere Wasseraufnahme dieser Beschichtung im Vergleich zur Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil können ein höheres freies Volumen und vorhandene Fehlstellen sein (Kapitel 2.5.6).

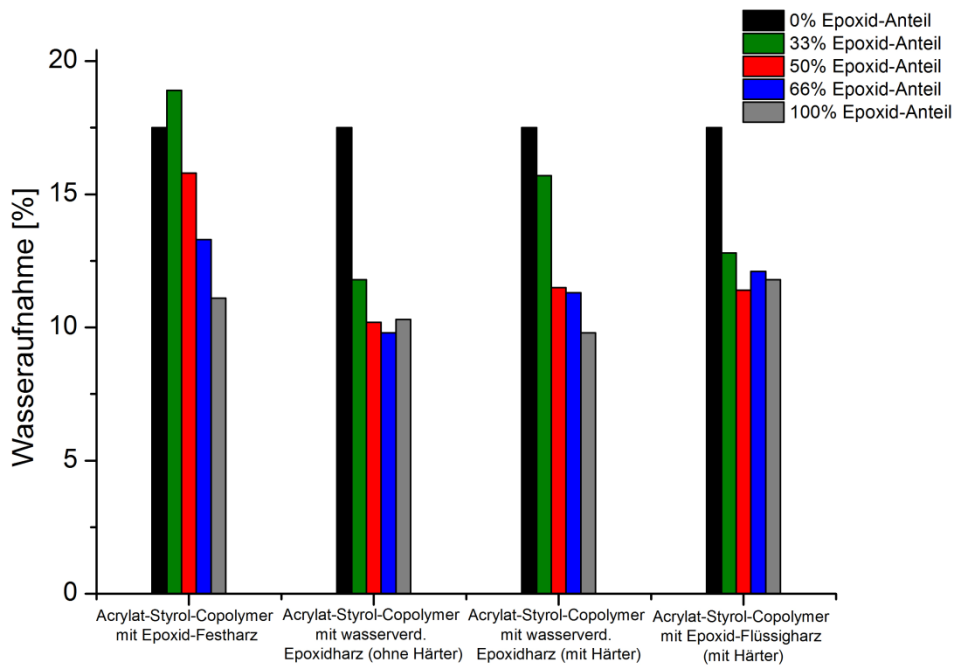


Abb. 3.35: Vergleichende Darstellung der Wasseraufnahme in den hergestellten Klarlacken

Im System mit Epoxid-Festharz nimmt zudem, wie im Kapitel 3.3.1, die Wasseraufnahme mit steigendem Epoxid-Gehalt deutlich ab. Gleichzeitig wird der berechnete Diffusionskoeffizient und damit die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme durch die Beschichtung hindurch mit steigendem Epoxid-Gehalt in diesem System geringer (Tab. 7.23). Dieses Verhalten kann mit einer Abnahme der Wechselwirkungen des hier verwendeten Elektrolyten (5% NaCl-Lösung, vgl. Kapitel 6.4), d.h. aber im Wesentlichen des Wassers, mit den Beschichtungen mit steigendem Epoxid-Gehalt begründet werden. In Kapitel 2.5.6 wird unter anderem, der Zusammenhang der Wasseraufnahme mit der Polarität einer Beschichtung beschrieben. Je höher die Polarität des Polymers ist, desto höher fällt seine Wasseraufnahme aus. Schon im Kapitel 3.3.1 wurde eine höhere und schnellere Wasseraufnahme des Acrylat-Styrol-Copolymers, aufgrund seiner höheren Hydrophilie und der Ausbildung von einfachen Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. 3.17, Abb. 3.33) im Vergleich zu den Epoxidharzen beschrieben. Dafür spricht hier der abnehmende Diffusionskoeffizient mit steigendem Epoxid-Anteil (Tab. 7.23). Das Vorhandensein von hydrophilen Zwischenräumen in der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Festharz kann ebenso die Wasseraufnahme der Beschichtung erhöhen. Die Verwendung von Polymerblends in den Beschichtungen kann außerdem zu einer Verringerung des freien Volumens im Beschichtungsfilm beitragen und aus diesem Grund die Wasseraufnahme senken. Da aber der

Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxidharz im System der Beschichtungen mit Epoxid-Festharz die niedrigste Wasseraufnahme hat und die Diffusionskoeffizienten mit steigendem Epoxid-Anteil abnehmen, deutet dies auf einen dominierenden Einfluss der Polarität der Beschichtung und damit der Wechselwirkungen mit Wasser in diesem System hin.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz kann wie bereits beschrieben, der Einfluss des Aminhärters untersucht werden. Die Beschichtungen ohne Härter in diesem System zeigen eine abnehmende Wasseraufnahme von 0 – 66 % Epoxid-Anteil. Der Beschichtungsstoff mit 100 % Epoxid-Anteil besitzt eine ähnliche Wasseraufnahme wie die Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil. Die Verwendung der Polymerblends in den Beschichtungen bewirkt eine Verringerung der Wasseraufnahme. Neben der Hydrophilie der verwendeten Bindemittel ist die Struktur ein wichtiger Einflussfaktor. Eine dichtere Struktur und die damit zusammenhängende Verlängerung der Diffusionswege des Wassers in den Beschichtungsfilmern mit den Polymerblends verringert die Wasseraufnahme der Beschichtungen (Kapitel 2.5.5 und 3.2.3). Die Diffusionskoeffizienten für Wasser werden in diesen Beschichtungen mit steigendem Epoxid-Anteil von 0 – 50 % Epoxid-Anteil geringer. Ab 50 % Epoxid-Anteil steigt der Diffusionskoeffizient. Demnach kann ab 50 % Epoxid-Anteil Wasser wieder schneller durch den Beschichtungsstoff hindurch diffundieren. Für den Korrosionsschutz liegen demzufolge optimale Bedingungen mit einer niedrigen Wasseraufnahme und niedrigem Diffusionskoeffizienten bei der Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil vor. Wird dieses Ergebnis mit den Ergebnissen aus den beiden Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 verglichen, kann ein Zusammenhang des Ausmaßes der Wasseraufnahme und deren Geschwindigkeit mit der Korrosionsschutzwirkung abgeleitet werden. Der Beschichtungsstoff mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter weist im Korrosionsschutzmonitoring eine der besseren Schutzwirkungen gegenüber Korrosion auf. Innerhalb der Klarlacke mit Härter nimmt die Wasseraufnahme mit steigendem Epoxid-Anteil von 0 – 100 % Epoxid-Anteil ab, zwischen den Beschichtung mit 33 und 50 % Epoxid-Anteil findet, wie in Tab. 7.23 gezeigt, eine starke Abnahme der Diffusionskoeffizienten dieser Beschichtungen statt. Eine mögliche Erklärung für dieses

Verhalten ist eine deutliche Zunahme der Heterogenität der Phasenstruktur der Beschichtungen zwischen 33 und 50 % Epoxid-Anteil (Abb. 3.28), was mit einer deutlichen Verlängerung der Diffusionswege des Wassers und mit einer Absenkung des freien Volumens erklärt werden kann. Die Beschichtung mit 33 % Epoxid-Anteil besitzt beim Vergleich der Diffusionskoeffizienten den höchsten und die Beschichtung mit 66 % Epoxid-Anteil den geringsten Diffusionskoeffizienten. Die Diffusion wird nicht nur durch die Polarität des Polymers beeinflusst, sondern auch durch die vorliegende chemische Vernetzung, die sekundären Wechselwirkungen der beiden Phasen in den Beschichtungsfilmen und durch vorhandenes freies Volumen oder eine Zunahme der Tortuosität (Kapitel 2.5.4 und 2.5.5). Da eine Verringerung des freien Volumens und eine chemische Vernetzung des Epoxidharzes in den Beschichtungen vorliegen, wird die Wasseraufnahme mit steigendem Epoxidgehalt von 33 - 66 % in den Beschichtungen verringert. Zudem werden in diesen Klarlacken aufgrund der Verwendung von Aminhärter zusätzliche polare Gruppen, welche eine Wasseraufnahme begünstigen, eingebracht. Dieser Einfluss kann durch die etwas höhere Wasseraufnahme im Vergleich zu den Beschichtungen ohne Verwendung des Härter beobachtet werden (Kapitel 2.5.6).

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

Die Wasseraufnahme der Klarlacke im System mit Epoxid-Flüssigharz nimmt, wie zum Teil in den Systemen davor mit steigendem Epoxid-Anteil ab. Der Beschichtungsstoff mit 50 % Epoxid-Anteil besitzt allerdings in diesem System ein Minimum in der Wasseraufnahme. Die abnehmende Wasseraufnahme mit steigendem Epoxid-Anteil kann auf die abnehmende Hydrophilie der Beschichtungen zurückgeführt werden. Wie in Kapitel 2.5.6 beschrieben und in der Literatur bekannt, befindet sich das Wasser in den hydrophileren Teilen der Polymermatrix [29]. Die deutliche Verringerung der Wasseraufnahme ab 33 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung kann auf das Einbringen des Epoxidharzes in die Beschichtung zurückgeführt werden. Die geringe Wasseraufnahme beim Beschichtungsstoff mit 50 % Epoxid-Anteil und die leichte Zunahme der Wasseraufnahme deuten, in diesem Beschichtungsstoff, neben der Hydrophilie der Polymere und der Ausbildung von sekundären Wechselwirkungen auf einen starken Einfluss der Phasenstruktur und des freien Volumens auf die

Wasseraufnahme hin. Die Phasenstruktur bewirkt eine Zunahme der Heterogenität der Beschichtungen von 33 – 66 % Epoxidgehalt (Kapitel 3.2.3). Daraus können eine Verringerung des freien Volumens und eine Zunahme der Tortuosität resultieren, wodurch die Wasseraufnahme verringert wird (Kapitel 2.5.4 - 2.5.6). Die Diffusionskoeffizienten von Wasser in den Klarlacken dieses Systems werden mit steigendem Epoxid-Anteil geringer. Dies spricht für eine Zunahme der Tortuosität der Diffusionswege, eine Zunahme der Wechselwirkungen zwischen Wasser und der Beschichtung, eine höhere Barriere aufgrund einer vorhandenen chemischen Vernetzung und eine Abnahme des vorhandenen freien Volumens (Kapitel 2.5.4 und 2.5.5). Dieses Verhalten kann mit der vorhandenen Phasenstruktur und der Verwendung des Aminhärters mit der damit einhergehenden Zunahme an polaren Gruppen im Beschichtungsfilm begründet werden.

Untereinander verglichen besitzen die Klarlacke im System mit Epoxid-Festharz die höhere Wasseraufnahme und die Beschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz die geringste. Die Diffusionskoeffizienten zeigen im System mit Epoxid-Festharz und Epoxid-Flüssigharz die höheren Werte, wenn vom Klarlack mit 33 % wasserverdünnbarem Epoxidharz und Härter abgesehen wird. Die niedrigeren Diffusionskoeffizienten sind ebenso im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz zu finden. Das System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz hat demnach die besten Voraussetzungen für einen guten Korrosionsschutz. Ein Vergleich der Ergebnisse mit der beobachteten Korrosionsschutzwirkung weist einen Zusammenhang der Wasseraufnahme mit der Korrosionsschutzwirkung auf. Die Klarlackbeschichtungen im System mit Epoxid-Festharz besitzen im Vergleich die schlechteste Korrosionsschutzwirkung und die Klarlacke im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz die beste (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2).

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz und Pigmentierung

In Abb. 3.36 ist die Wasseraufnahme der pigmentierten Beschichtungen graphisch dargestellt. Im Vergleich zu den untersuchten Klarlacken fällt besonders die geringe Tendenz zur Wasseraufnahme in den pigmentierten Beschichtungen mit Epoxid-Flüssigharz und wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter auf. Liegen die

Pigmentpartikel in der Beschichtung gleichmäßig verteilt vor, wird die Wasseraufnahme verringert. Sind die eingebrachten Pigmentpartikel in der Beschichtung ungleichmäßig, d.h. irregulär bzw. nicht statistisch verteilt und findet eventuell eine Pigmentflockung statt, kann die Wasseraufnahme erhöht werden (Kapitel 2.5.6). Demnach kann dies auf eine gleichmäßigere Verteilung der Pigmentpartikel in der Beschichtung im System mit Epoxid-Flüssigharz und mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und Härter hindeuten. Eine gleichmäßige Verteilung kann zur Verringerung des vorhandenen freien Volumens im Beschichtungsfilm führen. Zusätzlich können vorhandene Wechselwirkungen der Pigmentpartikel mit der Bindemittelmatrix die Wasseraufnahme weiter verringern. Wird die Phasenstruktur der pigmentierten Beschichtung mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und der Verwendung von Härter in Abb. 3.30 b) betrachtet, so bestätigt sich die homogenere Struktur dieser Beschichtungen.

Wie in Kapitel 3.3.1 und den Klarlacken zuvor besitzt die Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil die höchste Wasseraufnahme über alle Systeme hinweg, gefolgt von der Beschichtung mit 33 % Epoxid-Anteil. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist der höhere Anteil an Acrylat-Styrol-Copolymer in diesen Beschichtungen. Aufgrund der höheren Hydrophilie des Acrylat-Styrol-Copolymers und der stattfindenden Plastifizierung durch Wasser nehmen die Beschichtungen mit einem höheren Anteil an Acrylat-Styrol-Copolymer im Vergleich zu den verwendeten Epoxidharzen mehr Wasser auf (Kapitel 2.5.6, Kapitel 3.3.1). Ab 50 % Epoxid-Anteil wird in den Beschichtungen eine deutliche Verringerung der Wasseraufnahme beobachtet. Die Diffusionskoeffizienten nehmen ebenso mit steigendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung ab, wobei der Diffusionskoeffizient der Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil wieder zunimmt (Tab. 7.24). Ab 50 % Epoxid-Anteil werden die Eigenschaften der Beschichtung etwas stärker von den Eigenschaften des Epoxidharzes beeinflusst; daher kann die Verringerung der Wasseraufnahme, wie zuvor beschrieben, mit der Abnahme der Hydrophilie in der Beschichtung begründet werden. Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten kann unter anderem mit der Zunahme der Tortuosität der Diffusionswege, durch Umrandung der Pigmentpartikel, begründet werden. Da dieses Verhalten allerdings in den Klarlacken ähnlich zu beobachten ist, wird die Wasseraufnahme und die Diffusion durch die Beschichtung hindurch, in diesem System, durch die höhere und schnellere

Wasseraufnahme des Acrylat-Styrol-Copolymers im Vergleich zu den Epoxidharzen bestimmt (Kapitel 2.5.4, 2.5.6 und 3.3.1). Das Acrylat-Styrol-Copolymer bildet im Vergleich zum Epoxidharz mit seinen Hydroxylgruppen schwächere Wechselwirkungen mit Wasser aus, wodurch die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme, wie auch bei Plastifizierung, erhöht werden kann (Kapitel 3.3.1, Abb. 3.33). Die Zunahme des Diffusionskoeffizienten der Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil kann mit einer schlechteren Wechselwirkung der hydrophoben Bindemittelmatrix mit dem hydrophilen Pigment und damit einem höheren Anteil an vorhandenem freien Volumen erklärt werden (Kapitel 2.5.4).

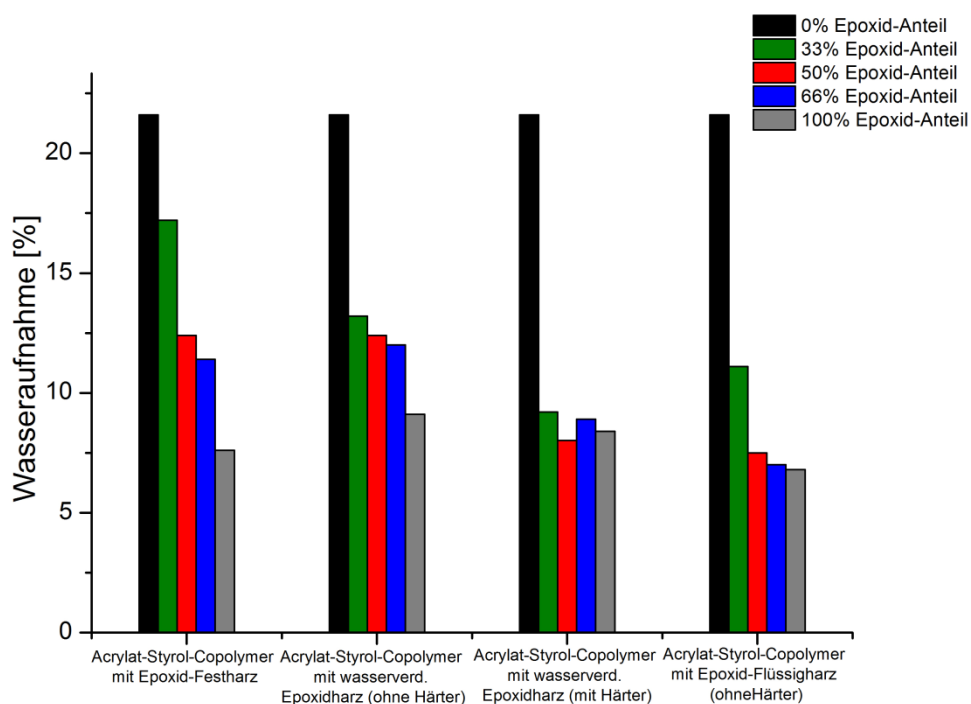


Abb. 3.36: Vergleichende Darstellung der Wasseraufnahme in den hergestellten pigmentierten Beschichtungen

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und Pigmentierung

Im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter nimmt die Wasseraufnahme der Beschichtungen mit steigendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung ab (Abb. 3.36). Dieses Verhalten kann mit der unterschiedlichen Polarität der Beschichtungen aufgrund der unterschiedlichen Mengenverhältnisse der beiden verwendeten Bindemittel in den Polymerblends erklärt werden. Die Polarität der Beschichtungen nimmt mit steigendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung ab (Kapitel

2.5.6). Die Wasseraufnahme der pigmentierten Beschichtungen liegt etwas höher als diejenige der Klarlacke. Die berechneten Diffusionskoeffizienten der Beschichtungen nehmen mit steigendem Epoxid-Anteil bis 50 % Epoxid-Anteil ab und danach wieder zu (Tab. 7.24). Dieses Verhalten konnte genauso bei den Klarlacken beobachtet werden, wobei die Diffusionskoeffizienten der pigmentierten Beschichtungen über denen der Klarlacke liegen. Die schnellere Diffusion und höhere Wasseraufnahme der pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken kann mit einer leichten Unverträglichkeit des Epoxidharzes mit dem Pigment und einer damit einhergehenden nicht idealen Pigmentierung erklärt werden. Dafür spricht auch die Aufnahme der Phasenstruktur der Beschichtung mit 50 % Epoxid-Anteil ohne Härter in Abb. 3.30 a), welche eine heterogenere Struktur im Vergleich zur Beschichtung mit Härter (Abb. 3.30 b)) aufweist. Werden die pigmentierten Beschichtungen dieses Systems mit Härter vernetzt, nimmt die Wasseraufnahme mit steigendem Epoxid-Anteil bis 50 % ab. Die Beschichtung mit 66 % Epoxid-Anteil weist eine Wasseraufnahme, welche leicht höher und ähnlich zur Beschichtung mit 33 % Epoxid-Anteil ist, auf. Bei der Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil findet dagegen wieder eine etwas verringerte Wasseraufnahme statt (Abb. 3.36). Insgesamt liegt die Wasseraufnahme der pigmentierten Beschichtungen mit Härter unter der Wasseraufnahme der entsprechenden Klarlacke. Die Diffusionskoeffizienten nehmen mit steigendem Epoxid-Anteil bis 66 % ab und mit 100 % Epoxid-Anteil wieder etwas zu. Demnach weisen die Diffusionskoeffizienten ein ähnliches Verhalten wie bei den Klarlacken auf. Die geringere Wasseraufnahme der pigmentierten Beschichtungen mit Härter im Vergleich zu den Klarlacken kann mit einer gleichmäßigeren Verteilung der Pigmentpartikel in der Beschichtung begründet werden (vgl. Abb. 3.30). Liegt eine ideale Pigmentierung bzw. eine homogenere Struktur vor, wird die Tortuosität in der Beschichtung erhöht (Kapitel 2.5.5 und 2.5.6). Hierfür sprechen zudem die im Vergleich zu den Klarlacken geringeren Diffusionskoeffizienten. Ebenso spricht die AFM-Aufnahme der Phasenstruktur in Abb. 3.30 b) für eine bessere Verträglichkeit der Bindemittel mit der Pigmentierung und somit einer höheren Filmhomogenität. Aufgrund von Härter in der Beschichtung wird deren Hydrophilie durch die eingebrachten Aminogruppen erhöht. Das Pigment kann sich besser an die Bindemittelmatrix binden (Kapitel 2.5.6). Die dabei auftretenden Wechselwirkungen können das freie Volumen in der Beschichtung verringern und auf

diese Weise Einfluss auf die Wasseraufnahme und die Diffusionskoeffizienten nehmen. Zusätzlich finden aufgrund der höheren Hydrophilie stärkere Wechselwirkungen mit dem Wasser statt, wodurch ebenso die Wasseraufnahme langsamer stattfinden kann. Aus diesen Gründen besitzen die Beschichtungen ohne Härter eine höhere Wasseraufnahme im Vergleich zu den Beschichtungen mit Härter.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz und Pigmentierung

Im System mit Epoxid-Flüssigharz nimmt die Wasseraufnahme, wie zum Teil in den Systemen davor, mit steigendem Epoxid-Anteil ab (Abb. 3.36). Die Wasseraufnahme wird dabei aufgrund der Pigmentierung im Vergleich zu den Klarlacken verringert. Zudem kann eine Erniedrigung der Diffusionskoeffizienten von Wasser durch die Beschichtung aufgrund der Pigmentierung beobachtet werden. Die Höhe der Diffusionskoeffizienten nimmt mit steigendem Epoxid-Anteil ab, wobei in den Beschichtungen von 50 – 100 % Epoxid-Anteil nur eine leichte Abnahme zu beobachten ist (Tab. 7.24). Die Verringerung der Wasseraufnahme der pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken spricht für eine ideale und gleichmäßige Verteilung der Pigmentpartikel in der Beschichtung und eine gute, wasserresistente Anbindung der Pigmente an die Bindemittelmatrix (Kapitel 2.5.6). Die Diffusionswege des verwendeten Elektrolyten werden verlängert, wodurch die Diffusionskoeffizienten in den Beschichtungen abnehmen. Aufgrund der Verringerung des freien Volumens verringert sich die Wasseraufnahme und der Diffusionskoeffizient (Kapitel 2.5.4 - 2.5.6).

Wird die Wasseraufnahme der pigmentierten Beschichtungen der einzelnen Systeme miteinander verglichen, so zeigen diejenigen mit Epoxid-Festharz die höhere Wasseraufnahme, gefolgt von den Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter. Dagegen nimmt die Wasseraufnahme in der Reihenfolge der Beschichtungen mit Epoxid-Flüssigharz > wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter ab. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen und deren Wasseraufnahme. Mit zunehmender Wasseraufnahme und mit zunehmendem Diffusionskoeffizienten nimmt die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungssysteme ab (vgl. Kapitel 3.1.1).

Zusammenfassend liegt die Wasseraufnahme in den Klarlacken zum Teil über der Wasseraufnahme in den pigmentierten Beschichtungen. Im System mit wasserverdünnbarem Epoxid ohne Härter liegt eine leichte Erhöhung der Wasseraufnahme mit Pigmentierung vor, was auf eine nicht ideale Pigmentierung und eine Unverträglichkeit des Bindemittels mit dem Pigment hindeutet. Die untersuchten Beschichtungen zeigen meist eine Wasseraufnahme, die mit steigendem Epoxid-Anteil abnimmt. Aus diesem Grund kann die Wasseraufnahme in den Beschichtungen, wie in Abb. 3.37, modellhaft mit den unterschiedlichen strukturellen Domänen veranschaulicht werden und in den untersuchten Klarlacken und pigmentierten Beschichtungen gleichermaßen beobachtet werden.

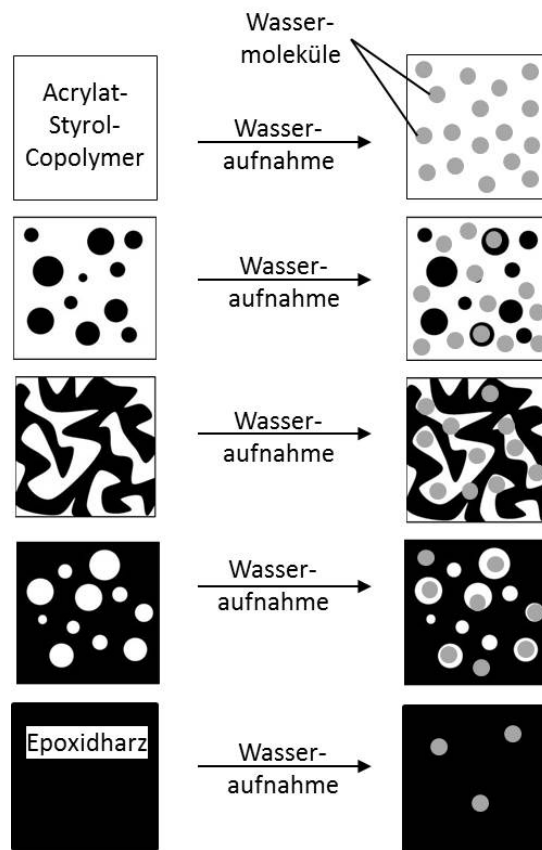


Abb. 3.37: Graphische Darstellung der Wasseraufnahme in den Beschichtungen: Von oben nach unten: Stufenweise Übergang von 100 % Acrylat-Styrol zu 100 % Epoxidharz-Bindemittel

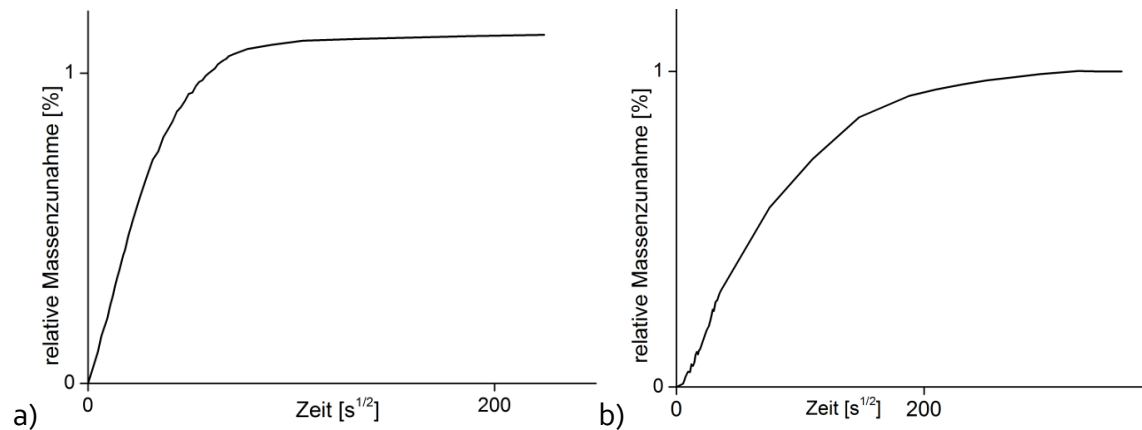


Abb. 3.38: Ficksche Wasserabsorptionskurve eines Klarlacks (a) sigmoidale H₂O-Absorptionskurve eines pigmentierten Polymerblends (b) (System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und Härter mit 66% Epoxid-Anteil)

In Abb. 3.38 a) ist die Wasserabsorptionskurve der Klarlackbeschichtung mit 66 % wasserverdünnbarem Epoxidharz und Härter und in b) die Absorptionskurve des pigmentierten Beschichtungsstoffs mit 66 % wasserverdünnbarem Epoxidharz und Härter zu sehen. Die Absorptionskurve des Klarlackfilmes stellt eine typische Ficksche Absorptionskurve dar, die in fast allen Klarlacken beobachtet werden konnte [83,92]. Die Absorptionskurve des pigmentierten Beschichtungsstoffs zeigt einen typischen Verlauf, wie sie zumeist in den pigmentierten Beschichtungen zu beobachten ist und weicht vom idealen Fick'schen durch einen leicht sigmoidalen Verlauf ab [87,92,157]. Daraus lässt sich eine langsamere Einstellung des Sorptionsgleichgewichts auf der Filmoberfläche ableiten, wobei im Filminnern dennoch eine Ficksche Diffusion vorliegt. In den Klarlacken und den pigmentierten Beschichtungen konnte zudem ein Zusammenhang der Wasseraufnahme mit der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen in den Systemen abgeleitet werden [29]. Dies bestätigt den wichtigen Einfluss von Wasser auf die Korrosion. Besonders wurde der positive Einfluss der Phasenstruktur auf die Diffusion und damit auf die Wasseraufnahme und Korrosion deutlich. Es konnte eine Verringerung der Wasseraufnahme und des Diffusionskoeffizienten aufgrund der Verwendung von Polymerblends in den Beschichtungen festgestellt werden, wodurch die Korrosionswirkung der Beschichtungen verbessert wird.

3.3.3 Wasserdampfpermeation

Um den Wasserhaushalt der Beschichtungen im Zusammenhang mit der Korrosionsschutzwirkung noch genauer zu untersuchen ist es neben der Wasseraufnahme wichtig, die Wasserdampfpermeationsrate der Beschichtungen zu bestimmen. Bei der Permeation von Wasser durch einen Beschichtungsfilm ist, wie in der Literatur diskutiert, der Aggregatzustand des Wassers ein wichtiger Aspekt [79,158]. Jedoch sollte die Permeabilität unabhängig vom Aggregatzustand des Wassers sein [79,97]. Eine Erklärung hierfür kann auf Basis des Permeationsmechanismus gemacht werden. Dieser erfordert einzelne Wassermoleküle, welche sich als Individuen im Polymer während der Permeation bewegen. Damit ein Wassermolekül dies tut, muss es genügend Energie besitzen, den flüssigen Zustand von Wasser zu verlassen. Befindet sich die Flüssigkeits-Dampf-Grenzfläche im Gleichgewicht, ist die Anzahl und Energieverteilung der Wassermoleküle, welche ausreichend Energie für die Verdampfung innehaben, exakt gleich pro Flächeneinheit der Grenzfläche in beiden Phasen. Somit sind flüssiges Wasser und gesättigter Wasserdampf bei gleicher Temperatur koexistent, wenn nur Wassermoleküle berücksichtigt werden, die durch ein Polymer diffundieren können. Da aber Wassermoleküle in der Dampfphase eine höhere Beweglichkeit und eine höhere Geschwindigkeit (kinetische Energie) im Vergleich zu den Wassermolekülen in flüssiger Phase besitzen, kann durch die Existenz von nicht assoziierten Zuständen im Wasserdampf der Transport durch das Polymer erleichtert werden [79,97,158].

Die Permeationsrate von Wasserdampf durch einen Beschichtungsfilm hindurch wird auf beiden Seiten des Films durch Temperatur- und Konzentrationsunterschiede beeinflusst. Aus diesem Grund wird die Temperatur während der Messungen bei 38 °C konstant gehalten und eine Luftfeuchte-Differenz von z.B. 90 % verwendet (Kapitel 6.5.1) [79]. Treibende Kraft für den Transport des Wasserdampfes ist demzufolge der Gradient des chemischen Potentials bzw. der Konzentration. Je niedriger dieser ist, desto geringer ist die Permeationsrate, das heißt die transportierte Stoffmenge. Wasserdampf enthält einzelne Wassermoleküle, kondensiert leicht und kann Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [79,97]. Aufgrund des stark polaren Charakters zeigt Wasserdampf meist zwei Phänomene in Abhängigkeit von der Natur

des Polymers. Zum einen steigt der Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in hydrophilen Polymeren mit der Erhöhung der Konzentration von Wasserdampf. Zum anderen steigt die Löslichkeit schneller als proportional mit dem Dampfdruck und damit steigt die Permeationsrate nicht linear mit der Dampfdruckdifferenz. In hydrophoben Polymeren kann aufgrund der Clusterbildung von Wassermolekülen der Diffusionskoeffizient umgekehrt mit der Konzentration von Wasserdampf variieren. Henrys Gesetz wird über den gesamten Bereich des relativen Drucks eingehalten und nur eine kleine Menge an Wasser absorbiert. Dadurch ist die Wasserdampfpermeation durch Beschichtungsfilme komplex. Sie wird durch die Dampfdruckdifferenz über den Film, die Löslichkeit von Wasser im Film, die Filmdicke, Größe und physikalische Eigenschaften des Films beeinträchtigt (Kapitel 2.5.4) [79]. Für vergleichbare Ergebnisse wurde die Filmdicke der Beschichtungen für die Untersuchungen der Wasserdampf-Permeation auf 100 µm normiert (Gl.-(2.27), Kapitel 2.5.2).

Ergebnisse der Wasserdampfpermeation der Klarlacke

In Abb. 3.39 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Wasserdampfpermeationsrate der einzelnen Klarlackfilme in den Systemen dargestellt. In den beiden Kapiteln 3.3.1 und 3.3.2 ist eine höhere Wasserdampfabsorption und eine höhere Wasseraufnahme der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung zu sehen. Dies wurde in beiden Kapiteln unter anderem, mit einer höheren Polarität dieser Beschichtung und der Ausbildung von schwächeren sekundären Wechselwirkungen im Vergleich zum Epoxidharz erklärt. Die polaren Gruppen der Bindemittel machen die Beschichtungsstoffe hydrophil und damit gut permeabel für Wassermoleküle [33,79,87,97]. Je hydrophober ein Beschichtungsstoff ist, desto weniger gut durchlässig ist er für Wassermoleküle. Dies zeigt sich z.B. an der abnehmenden Wasserdampfpermeationsrate mit steigendem Epoxid-Anteil im System mit Epoxid-Festharz.

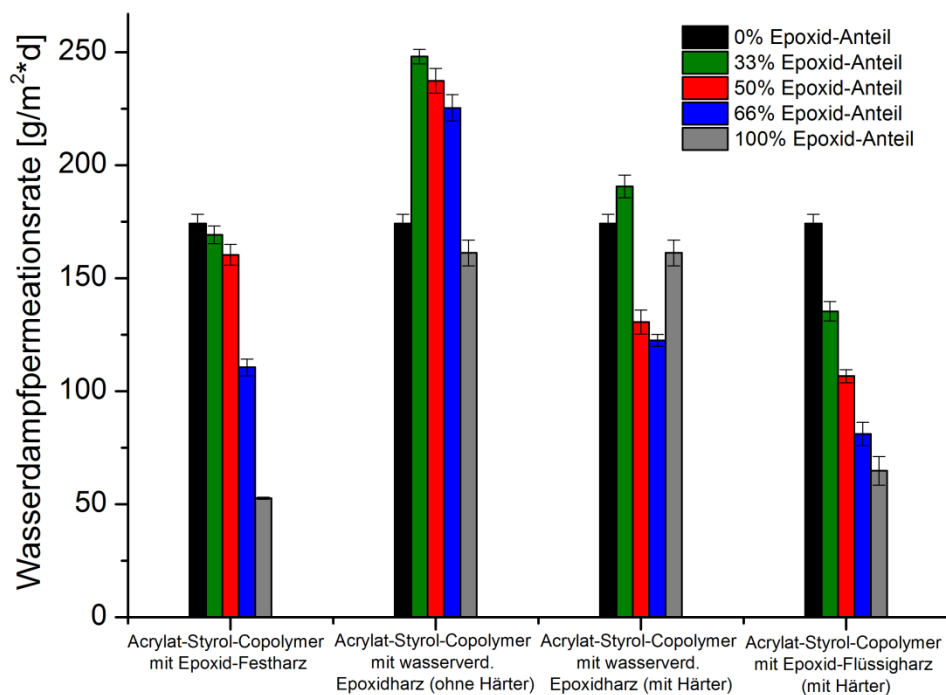


Abb. 3.39: Wasserdampfpermeationsrate der hergestellten Klarlackfilme in den unterschiedlichen Systemen

Die Klarlackfilme mit 33 – 66 % wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter zeigen im Vergleich zu den anderen untersuchten Klarlackfilmen eine deutlich höhere Permeationsrate, welche von 33 – 66 % Epoxid-Anteil abnimmt. Die Abnahme der Permeationsrate mit steigendem Epoxid-Anteil kann mit der Abnahme der Hydrophilie der Beschichtung mit der Abnahme des Anteils an Acrylat-Styrol-Copolymer in der Beschichtung erklärt werden. Aufgrund der hohen Affinität gegenüber Wassermolekülen erhöhen hydrophile Gruppen im Polymer die Wasserdampfpermeation. Nach anfänglicher Permeation kann Wasser außerdem als Weichmacher im Polymer fungieren, was ebenso zu höheren Permeationsraten führt [79]. Beim Vergleich der Wasserdampfpermeation und der Wasseraufnahme der Klarlacke ohne Härter und mit Härter (Kapitel 3.3.1 und 3.3.2) besitzen die Klarlackfilme ohne Härter eine niedrigere Wasseraufnahme als die mit Härter. Die Wassermoleküle, welche schnell durch die flexible Bindemittelmatrix der Klarlacke ohne Härter hindurch permeieren (Tab. 7.14, Kapitel 3.2.1), werden nicht in dem Maße vom Beschichtungsstoff aufgenommen, wie dies bei Verwendung von Härter beobachtet werden kann. Dies bestätigt den hydrophoberen Charakter der Beschichtung ohne Härter. Aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen der Bindemittelmatrix mit dem Wasserdampf und der flexibleren Struktur kann Wasserdampf schneller durch die

Beschichtungen ohne Härter permeieren. Bei Verwendung des Aminhärter wird die Permeationsrate im Vergleich zu den Klarlacken ohne Härter, trotz des Einbringens von weiteren polaren Gruppen, herabgesetzt. Aufgrund dieses Verhaltens, kann eine Verringerung der Wasserpermeabilität durch Vernetzung bestätigt werden (Kapitel 2.5.4) [79,87,159]. Eine Erhöhung der Permeabilität durch das Einbringen von polaren Gruppen bei der Vernetzung konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden. Neben diesen Einflussfaktoren können Fehlstellen und Poren die Permeabilität von Wasser durch die Beschichtung hindurch erhöhen. Die Permeabilität von Wasser ist in Luft ca. 10^5 höher als von Wasser in organischen Beschichtungen; daher nehmen Fehlstellen im Beschichtungsfilm einen erheblichen Einfluss auf die Werte der Löslichkeit, der Diffusionskoeffizienten und damit auch auf die Permeabilität [148].

Bei den Klarlacken mit Aminhärter zeigt sich die höchste Permeationsrate bei der Variante mit 33 % Epoxid-Anteil, was durch mögliche Fehlstellen in der Beschichtung verursacht sein kann. Die Wasserdampfpermeationsrate besitzt bei 50 % Epoxid-Anteil ein Minimum und steigt bei 100 % Epoxid-Anteil wieder an. Die geringe und ähnliche Permeationsrate der Beschichtungen mit 50 und 66 % Epoxid-Anteil sowie die Zunahme der Permeationsrate beim Klarlack mit 100 % Epoxid-Anteil deutet nicht nur auf eine Beeinflussung der Permeationsrate durch die Polarität der Beschichtung hin. In Abb. 3.28 a) - c) ist eine deutliche Zunahme der Heterogenität der Phasenstruktur der Klarlacke von 33 auf 50 und 66 % Epoxid-Anteil zu sehen, wodurch die Permeation durch die Beschichtung in gleicher Weise erschwert wird (Kapitel 2.5.4 und 2.5.5). Die Zunahme der Permeationsrate des Beschichtungsstoffs mit 100 % Epoxid-Anteil kann auf eine Abnahme der Heterogenität der Beschichtung zurückgeführt werden.

Im System mit Epoxid-Flüssigharz nimmt die Permeationsrate von Wasserdampf durch die Beschichtung mit steigendem Epoxid-Anteil ab. Dieses Verhalten lässt sich anhand geringerer Wechselwirkungen zwischen Polymer und Wasserdampf im Vergleich zu den Kohäsionskräften zwischen den Wassermolekülen erklären. Wie bereits ausführlich dargestellt, sind hydrophobe Polymere weniger permeabel für Wassermoleküle [79,97]. Das Wasser neigt in solchen Polymeren zu Aggregation und Bildung von Wasserclustern. In hydrophilen Polymeren sind dagegen die kohäsiven Kräfte zwischen Polymer und eindringendem Wasserdampf größer als die Wasser-Wasser-

Wechselwirkungskräfte. Dies erhöht die Löslichkeit von Wasser im Film, wodurch die Permeation erhöht wird.

Der Vergleich der Klarlackfilme der Systeme untereinander zeigt die höchste Permeationsrate von Wasserdampf bei den Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter. Die geringsten Permeationsraten sind im System mit Epoxid-Flüssigharz zu beobachten. Die Permeationsraten der Klarlacke mit Epoxid-Festharz und wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter liegen dazwischen. Die bessere Korrosionsschutzwirkung konnte im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und die schlechtere im System mit Epoxid-Festharz beobachtet werden (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Aus dem Wert der Wasserdampfpermeationsrate der Systeme kann kein direkter Zusammenhang mit der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen abgeleitet werden. Aus einer hohen Permeationsrate von Wasserdampf durch die Beschichtung kann auf eine schwache Wechselwirkung der Beschichtung mit dem permeierenden Wasserdampf geschlossen werden. Dies führt zu einer relativ niedrigen Wasseraufnahme, was die Korrosionsschutzwirkung positiv beeinflussen sollte. Dieser Befund liegt vor bei den Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter. Wie allerdings im System mit Epoxid-Flüssigharz zu sehen ist, spricht eine niedrige Permeationsrate nicht gleichzeitig für eine hohe Wasseraufnahme. Die generell abnehmende Permeationsrate mit höherem Epoxid-Anteil in den Beschichtungen mit Polymerblends kann auf eine positive Auswirkung einer höheren Tortuosität auf die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen hindeuten.

Ergebnisse der Wasserdampfpermeation der pigmentierten Beschichtungen

Das Ergebnis der Permeationsrate von Wasserdampf durch die untersuchten pigmentierten Beschichtungen ist in Abb. 3.40 dargestellt. Wird die Höhe der Skala der Permeationsrate der pigmentierten Beschichtungen mit derjenigen bei den Klarlacken verglichen, fällt eine insgesamt niedrigere Wasserdampfpermeationsrate der pigmentierten Beschichtungen auf. Pigmente nehmen kein Wasser auf bzw. sind impermeabel [87,121,148,160]. Aus diesem Grund können die Wassermoleküle die Pigmentpartikel nur umwandern, wobei die Tortuosität der Diffusionswege zunimmt und die Permeationsrate verringert wird (Kapitel 2.5.4). Ähnlich wie bei den Klarlacken, besitzen die Beschichtungen mit 0 und 33 % Epoxid-Anteil in den Beschichtungen die

höheren Permeationsraten. Dies kann, wie schon zuvor, mit der höheren Polarität der Beschichtungen aufgrund des höheren Anteils an Acrylat-Styrol-Copolymer erklärt werden. Durch die höhere Hydrophilie wird die Beschichtung für die polaren Wassermoleküle besser permeabel [33,79,87,97,121,160]. Nach dieser Überlegung wird mit steigendem Epoxid-Anteil und damit abnehmender Hydrophilie bzw. der zunehmenden Fähigkeit zur Ausbildung von mehrfachen Wasserstoffbrückenbindungen der Beschichtung die Permeationsrate von Wasserdampf in der Beschichtung abnehmen. Dies kann gut anhand der Abnahme der Permeationsrate im System mit Epoxid-Festharz beobachtet werden (Abb. 3.40).

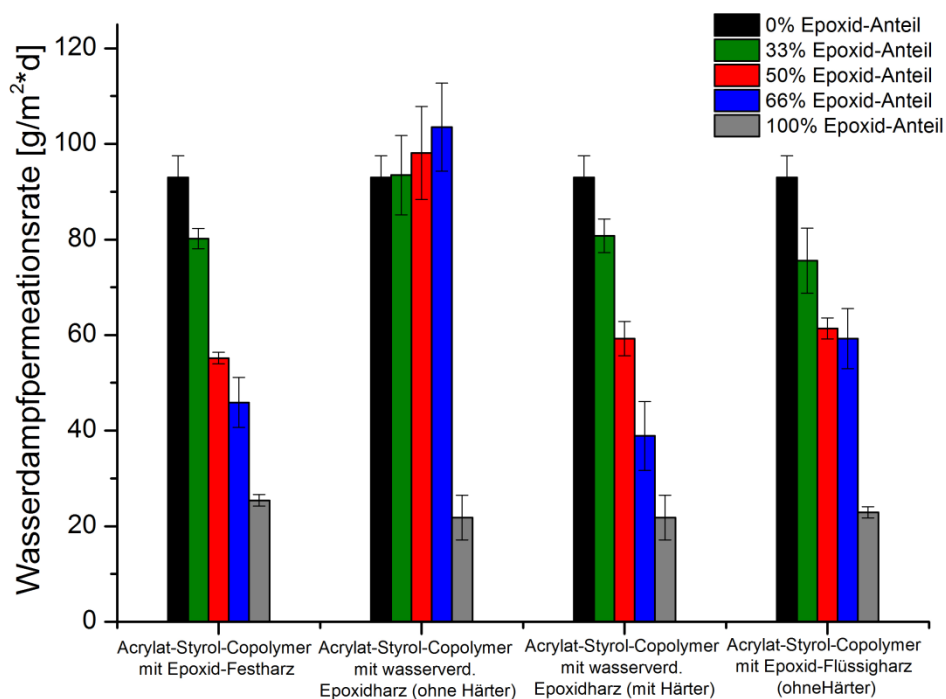


Abb. 3.40: Wasserdampfpermeationsrate der hergestellten pigmentierten Beschichtungen in den unterschiedlichen Systemen

Im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ist, wie bei den Klarlacken, die Permeationsrate in den Beschichtungen ohne Härter höher im Vergleich zu den Beschichtungen mit Härter. Bei Betrachtung der Höhe der Balken nehmen die Permeationsraten ohne Härter, anders als in den Klarlacken und den weiteren untersuchten Beschichtungen, mit steigendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung zu (Abb. 3.40). Allerdings liegen die Unterschiede in der Höhe der Permeationsraten im Rahmen der Messgenauigkeit. Dennoch kann dieses unerwartete Verhalten, analog zur abnehmenden Wasserdampfpermeation mit steigendem Epoxid-Anteil, über die abnehmende Polarität der Beschichtungen erklärt werden. In Abb. 3.30 sind die

Phasenstrukturen der pigmentierten Beschichtungen dieses Systems mit und ohne Härter zu sehen. Beim Vergleich der beiden Aufnahmen fällt die heterogenere Struktur in der Phasenstruktur der Beschichtung ohne Härter im Vergleich zur Beschichtung mit Härter auf. Zudem ist eine ungleichmäßige Verteilung der Pigmentpartikel ohne Härter zu sehen. Da dieses Pigment hydrophil ist, kann es mit der hydrophoben Bindemittelmatrix weniger wechselwirken. Mit abnehmender Hydrophilie können damit eine höhere Anzahl an wassersensitiven Grenzflächen und Fehlstellen gebildet werden. Die Permeabilität von Wasser ist in Luft ca. 10^5 höher, als von Wasser in organischen Beschichtungen. Aus diesem Grund können Fehlstellen eine erhebliche Wirkung auf die Werte der Löslichkeit und der Diffusionskoeffizienten ausüben [148]. Die Zunahme der Permeationsrate wird durch eine Zunahme der Tortuosität ausgeglichen (Kapitel 2.5.4-0) [99,121,160]. Die flexiblere und weichere Struktur, welche an der niedrigeren Glasübergangstemperatur der Beschichtungen zu erkennen ist (Tab. 7.17, Kapitel 3.2.1), begünstigt dieses Verhalten zusätzlich. Die Begründung der schnelleren Wasserdampfpermeation durch die pigmentierten Beschichtungen ohne Härter in diesem System kann mit den berechneten höheren Diffusionskoeffizienten der Wasseraufnahme in Kapitel 3.3.2 weiter untermauert werden. Auch Dan Y. Perera konnte bei Epoxid-Beschichtung mit Titandioxid eine Verringerung der Löslichkeit und eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten feststellen. Er erklärte dies ebenso durch die Anwesenheit von Luft enthaltenden Fehlstellen und das mangelnde Anbinden des Pigments an die Bindemittelmatrix [121,148]. Die Verwendung des Aminhärters bringt zusätzliche polare Gruppen in den Beschichtungsstoff ein. Die Pigmentpartikel können sich aufgrund der höheren Polarität besser an die Bindemittelmatrix anbinden. Gleichzeitig wird das freie Volumen im Film verringert. Die Permeation der Wassermoleküle durch die Beschichtung hindurch wird erschwert und die Permeationsrate nimmt mit steigendem Epoxid-Anteil ab. Dieser Effekt wird infolge der vorhandenen chemischen Vernetzung und der dadurch dichteren Bindemittelmatrix weiter verstärkt. Zudem spricht die homogenere Phasenstruktur der pigmentierten Beschichtung mit Härter in Abb. 3.30 b) für eine gleichmäßigere Verteilung der Pigmentpartikel und eine dichtere Bindemittelmatrix, wodurch das beobachtete Verhalten gleichermaßen erklärt werden kann.

Mit Verwendung von Epoxid-Flüssigharz in den pigmentierten Beschichtungen nimmt wie schon zuvor die Permeationsrate von Wasserdampf mit steigendem Epoxid-Anteil ab. Damit verhalten sich die Beschichtungen bezüglich der Permeation in diesem System ähnlich, zu den Beschichtungen mit Epoxid-Festharz und wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter. Aus diesem Grund kann, wie in den anderen Systemen mit gleichem Verhalten, die abnehmende Permeationsrate von Wasserdampf mit einer Abnahme der Hydrophilie erklärt werden.

Bei den pigmentierten Beschichtungen zeigen die wasserverdünnbaren Epoxidharzfilme ohne Härter eine sehr hohe Permeationsrate, während bei den Beschichtungen mit Epoxid-Festharz und wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter jeweils geringere Permeationsraten gemessen wurden. Wird die Reihenfolge der Höhe der Permeationsrate mit den Korrosionsschutzeigenschaften der Beschichtungen verglichen, kann wie bei den Klarlacken davor kein direkter Zusammenhang abgeleitet werden (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Es konnte aber in den pigmentierten Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter eine hohe Wasseraufnahme und eine hohe Permeationsrate beobachtet werden (Kapitel 3.3.1 und 3.3.2). Aus diesem Verhalten kann ein direkter Zusammenhang der Wasseraufnahme mit der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung abgeleitet werden. Folglich finden sich in diesem System in den pigmentierten Beschichtungen ohne Härter ungünstige Bedingungen für einen guten Korrosionsschutz, was durch die schlechtere Korrosionsschutzwirkung bestätigt wird (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Aufgrund des direkten Zusammenhangs der Wasserdampfpermeationsrate und der Wasseraufnahme, kann sich eine Abnahme der Permeationsraten mit steigendem Epoxid-Anteil positiv auf die Korrosionsschutzeigenschaften auswirken. Wie in den pigmentierten Beschichtungen mit Epoxid-Flüssigharz zu beobachten, bedeutet dies umgekehrt jedoch nicht, eine schlechtere Korrosionsschutzbeständigkeit bei den Beschichtungen mit einer hohen Wasserdampfpermeation (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2).

Zusammenfassend lässt sich, aufgrund der Pigmentierung, eine Verringerung der Wasserdampfpermeation durch die Beschichtungen, mit Ausnahme der Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter, festhalten. Die Permeationsrate von Wasserdampf durch eine Beschichtung steht in keinem direkten Zusammenhang mit der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen. Die

Korrosionsschutzwirkung kann aber indirekt durch die Wasserdampfpermeation beeinflusst werden, da diese die Wasseraufnahme einer Beschichtung beeinflusst. Die Zunahme der Tortuosität in den Beschichtungen durch die Verwendung von Polymerblends trägt zu einer Verringerung der Wasserdampfpermeation und damit zu einer Verringerung der Wasseraufnahme und folglich zu einer Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen bei. Funke und Haagen haben ein Modell entwickelt, nach welchem die Wasserdampfpermeabilität für die Korrosion nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein soll, allerdings für Haftungsversagen entscheidend ist [18,79]. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Haftfestigkeit in nassem Zustand (Nasshaftung) mit denen der Wasserpermeation, lässt sich der Zusammenhang einer schlechten Nasshaftfestigkeit durch eine hohe Wasserdampfpermeation ableiten (Kapitel 3.1.3). Zusätzlich muss hier aber auch die unterschiedliche Fähigkeit, des Acrylat-Styrol-Copolymers und der Epoxidharze, zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt werden. Tritt Haftungsverlust der Beschichtung auf dem Substrat ein, kann Sauerstoff das Korrosionssystem vervollständigen [18,79]. Daher ist für Aussagen über die Korrosionsschutzwirkung neben der Kenntnis des Wasserhaushalts, die Sauerstoffdurchlässigkeit der Beschichtungen wichtig.

3.3.4 Sauerstoff-Diffusion

Organische Beschichtungen besitzen aufgrund ihrer mangelnden chemischen Wechselwirkung mit Gasen im Allgemeinen eine gute Sauerstoffdurchlässigkeit. Aus diesem Grund ist bei Beschichtungen auf Metallen mit sauerstoffstimulierter Korrosion zu rechnen, wenn dort in der Grenzphase Beschichtung/Metall durch Zutritt von Wasser und in Anwesenheit löslicher Salze eine Elektrolytphase gebildet werden kann [33,121]. Die Sauerstoffdurchlässigkeit eines organischen Films und die Lösung von Sauerstoff in der Wasserschicht der Grenzfläche kann der geschwindigkeitskontrollierende Faktor der kathodischen Delamination einer Beschichtung sein (Kapitel 2.3.3 und 2.3.4). Die Sauerstoff-Diffusion ist besonders bei höheren Salzkonzentrationen der kontrollierende Faktor der Korrosion, haben Morcillo et al. in ihren Untersuchungen festgestellt [125].

Sauerstoff ist ein permanentes und inertes Gas, welches wenig mit den Polymermolekülen einer organischen Beschichtung wechselwirkt. Die absorbierte Menge an Sauerstoff ist sehr klein, weshalb der Beschichtungsfilm nicht quillt oder sich umlagert [79,87,121]. Dies kann an einem sehr niedrigen Permeationskoeffizienten und einem hohen Diffusionskoeffizienten gesehen werden (Kapitel 2.5). In den Untersuchungen dieser Arbeit wurde ein Permeationskoeffizient im Bereich von 10^{-8} - 10^{-9} Barrer ($1 \text{ Barrer} = 7,5006 \times 10^{-18} \frac{\text{m}^3 \times \text{s}}{\text{kg}}$) gemessen. Die Diffusionskoeffizienten liegen bei 10^4 - $10^5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. Im Folgenden werden die O_2 -Diffusionskoeffizienten der untersuchten Beschichtungen genauer betrachtet.

Die Sauerstoff-Permeation wird aufgrund der schwachen Wechselwirkungen von Sauerstoff mit der Bindemittelmatrix durch die strukturellen Eigenschaften des Polymers bestimmt. Aus diesem Grund üben die Polarität, die (Un-) Sättigung, Symmetrie, Seitenketten, sterische Hinderung, Vernetzung, Wasserstoffbrückenbindungen und andere intermolekulare Kräfte, Co-Monomere, Kristallinität, Glasübergangstemperatur, Ausrichtung, usw. Einfluss auf die Permeabilität aus (Kapitel 2.5.4 - 2.5.5) [79,87,121]. In Abb. 3.41 sind die Werte der Diffusionskoeffizienten der untersuchten Klarlackfilme in den einzelnen Systemen dargestellt wobei rechts die Werte der Klarlackfilme mit 0 – 100 % wasserverdünnbarem Epoxidharz und Härter dargestellt sind. Die Werte der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff durch die Beschichtungen liegen in der gleichen Größenordnung, wenngleich minimale Unterschiede bzw. Tendenzen in der Sauerstoffdurchlässigkeit in den Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz und Epoxid-Flüssigharz beobachtet werden können.

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Die Beschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz zeigen in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 die bessere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu den Beschichtungen in den anderen Systemen. Aus diesem Grund wurden die Beschichtungen dieses Systems genauer untersucht. Die Klarlacke ohne Härter zeigen im Vergleich zu den Beschichtungen mit Härter eine etwas höhere Sauerstoff-Diffusion. Grund dafür können die fehlende Vernetzung und die damit flexibleren Polymerketten

in der Beschichtung sein [79,87]. Wird Härter in den Klarlacken verwendet, wird die Sauerstoff-Diffusion durch die Beschichtung verringert und nimmt mit steigendem Epoxid-Anteil ab. Die Beschichtungen mit 33 und 50 % Epoxid-Anteil zeigen einen ähnlichen O_2 -Diffusionskoeffizienten von $4,31E+04 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (Abb. 3.41, rechts). Die Klarlackfilme mit 66 und 100 % wasserverdünnbarem Epoxidharz haben ebenso einen ähnlichen und gleichzeitig die niedrigsten beobachteten O_2 -Diffusionskoeffizienten innerhalb der Klarlacke (66%: $1,36E+04 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 100%: $1,43E+04 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) (Abb. 3.41). Dies bedeutet, eine Zunahme der Sauerstoff-Diffusion durch die Beschichtung mit zunehmendem Epoxid-Anteil. Da Sauerstoff weniger mit unpolaren Polymeren wechselwirkt und dadurch in unpolaren Polymeren eine höhere Diffusion stattfindet, steht dies in Widerspruch zu den beobachteten Diffusionskoeffizienten [79]. Aus diesem Grund müssen weitere Einflussfaktoren bei der Diffusion von Sauerstoff durch eine Beschichtung betrachtet werden. Die Sauerstoff-Diffusion wurde bei 23 °C und 50 % r. H. bestimmt. Die Temperatur während der Bestimmung der Sauerstoff-Diffusion liegt hiermit in der Nähe der T_g der Beschichtungen mit 0 und 50 % Epoxid-Anteil (vgl. Tab. 7.14). In der Nähe der T_g werden die Polymerketten einer Beschichtung flexibler. Dies kann zu einer Vergrößerung des freien Volumens im Beschichtungsfilm führen und eine höhere Sauerstoff-Diffusion bewirken [79,87]. Zudem kann die relative Feuchtigkeit von 50 % eine gewisse Plastifizierung in der Beschichtung, besonders im Beschichtungsstoff mit 0 % Epoxid-Anteil, welcher zuvor eine sehr schnelle und hohe Wasseraufnahme und Wasserdampfpermeation gezeigt hat, bewirken (Kapitel 3.3.1 - 3.3.3). Aufgrund der Anwesenheit von Wasser in der Beschichtung können außerdem vorhandene Wechselwirkungen geschwächt werden, wodurch eine schnellere Sauerstoff-Diffusion durch die Beschichtung ermöglicht wird [79]. Eine weitere Erklärung für die abnehmende Sauerstoff-Diffusion mit steigendem Epoxid-Anteil kann die zunehmende Anzahl an Hydroxylgruppen und somit die zunehmende Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten sein. Die damit einhergehende dichtere Packung und Verringerung des vorhandenen freien Volumens kann sich zusätzlich mindernd auf die Sauerstoff-Diffusion auswirken [79,121]. Die aufgezählten Faktoren verbessern die Barriereigenschaften der Klarlackfilme, wobei diese besonders mit steigendem Epoxid-Anteil und der Verwendung von Härter zunehmen [79,87,121].

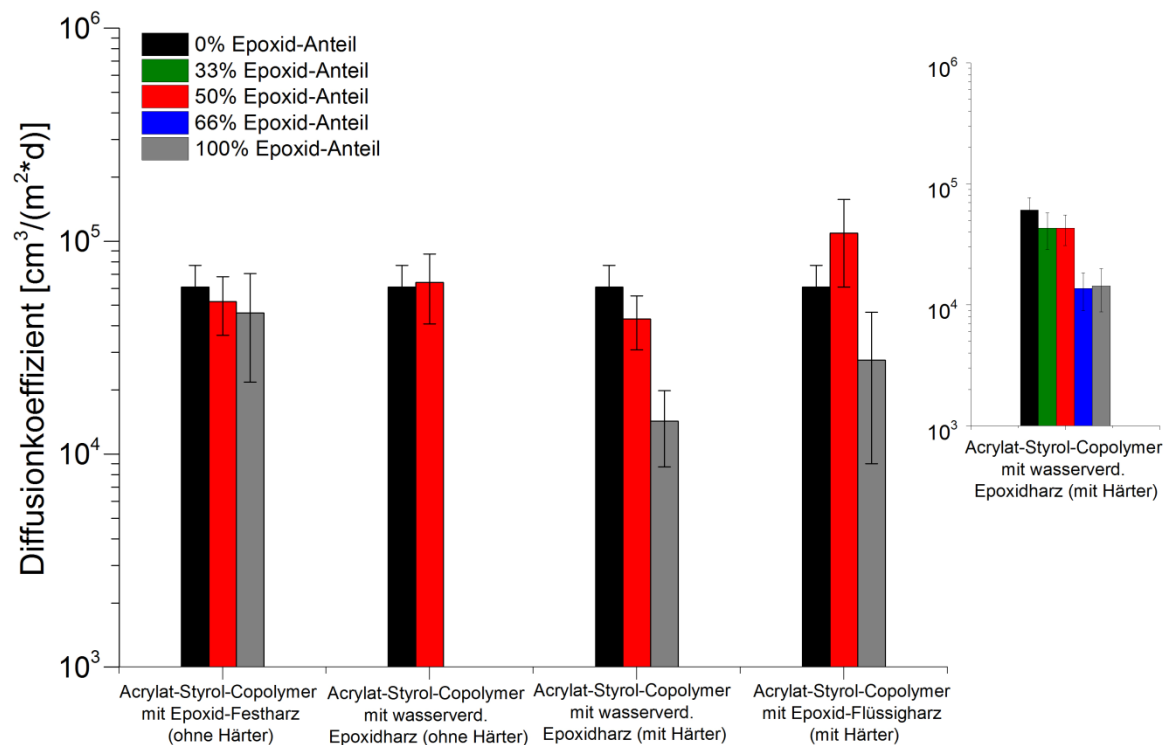


Abb. 3.41: Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff durch die Klarlackfilme in den einzelnen Systemen; rechts: Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in den Klarlackfilmen mit 0 – 100 % wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

Innerhalb der Klarlacke mit Epoxid-Flüssigharz zeigt besonders der Klarlack mit 50 % Epoxid-Anteil eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit ($1,09 \times 10^5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$), auch im Vergleich zu den anderen untersuchten Klarlacken mit 50 % Epoxid-Anteil. Damit besitzt diese Beschichtung die höchste Sauerstoff-Diffusion in diesen Untersuchungen. Im System nimmt die Sauerstoff-Diffusion der Klarlacke von 0 % auf 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung erst zu und danach wieder ab. Die Sauerstoffdurchlässigkeit ist nicht nur von der Polarität einer Beschichtung, sondern ebenfalls sehr stark von deren strukturellen Eigenschaften und der Dichte des Beschichtungsfilms geprägt, weshalb diese ebenso aufgrund vorhandener Fehlstellen und Poren beeinflusst wird. Das Vorhandensein von Poren und Fehlstellen im Beschichtungsfilm könnte die höhere Sauerstoff-Durchlässigkeit im Film erklären (Kapitel 2.5.4) [79].

Tab. 3.10: Diffusionskoeffizienten der Sauerstoff-Diffusion der Klarlacke mit 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung

Diffusionskoeffizienten der Sauerstoff-Diffusion		
System	D [cm ³ /(m ² *d)]	SD [cm ³ /(m ² *d)]
Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz	5,21E+04	1,60E+04
Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz (ohne Härter)	6,39E+04	2,30E+04
Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz (mit Härter)	4,31E+04	1,22E+04
Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz	1,09E+05	4,81E+04

Wird die Höhe der Sauerstoffdurchlässigkeit der Klarlacke mit 50 % Epoxid-Anteil verglichen (Abb. 3.41, Tab. 3.10), so ergibt sich folgende Rangfolge: Epoxid-Flüssigharz > wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter > Epoxid-Festharz > mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter. Da während der kathodischen Teilreaktion der Korrosion Sauerstoff benötigt wird, korreliert eine niedrige Sauerstoffdurchlässigkeit mit einer guten Korrosionsschutzwirkung (Kapitel 2.3.3). Beim Vergleich des Rankings der Sauerstoffdurchlässigkeit der Klarlacke mit 50 % Epoxid-Anteil mit der beobachteten Korrosionsschutzwirkung kann nur in wenigen Beschichtungen ein Zusammenhang abgeleitet werden. Der Klarlack mit 50 % Epoxid-Anteil und der geringsten Sauerstoffdurchlässigkeit (Tab. 3.10) besitzt die beste beobachtete Korrosionsschutzwirkung. Die Sauerstoffdurchlässigkeit der Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil nimmt mit zunehmender Korrosionsschutzwirkung ab (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2).

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Pigmentierung

Das System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz zeigt eine bessere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Aus diesem Grund wurde in diesem System auch die Sauerstoffdurchlässigkeit unter Einfluss der Pigmentierung der Beschichtungen untersucht. In Abb. 3.42 ist die Höhe der Sauerstoffdurchlässigkeit der Klarlacke und der pigmentierten Beschichtungen in diesem System mit Härter vergleichend dargestellt. Die Sauerstoffdurchlässigkeit der Klarlackfilme und der pigmentierten Beschichtungen

ist sehr ähnlich. Thomas fand dieses Verhalten ebenso in seinen Untersuchungen [87]. Er stellte die Sauerstoffdurchlässigkeit und Wasserpermeabilität eines Epoxid-Polyamid-Systems mit und ohne Pigmentierung gegenüber. Hierbei zeigten die Beschichtungen in der Wasserpermeabilität deutliche Unterschiede, während in der Sauerstoffdurchlässigkeit kaum ein Unterschied zu beobachten war [87]. Werden die minimalen Unterschiede in der Sauerstoffdurchlässigkeit dennoch betrachtet, besitzen die pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken etwas höhere Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff. Es findet mit Pigmentierung eine bessere Diffusion von Sauerstoff durch die Beschichtungsfilme hindurch statt. Sauerstoff wechselwirkt im Vergleich zu Wasser wenig mit der vorhandenen Bindemittelmatrix. Sauerstoff kann fast ungehindert durch die Beschichtungsfilme hindurch diffundieren und einen Indiz liefern, wie hoch die Netzwerkdicke in den Beschichtungsfilmen ist. Werden nun Pigmente in die Bindemittelmatrix eingebracht, sollten diese vollständig mit der Bindemittelmatrix benetzt sein, um eine dichtere Packung des Films zu erzeugen. Ist dies nicht der Fall, kann Sauerstoff aufgrund des etwas höheren freien Volumens schneller durch den Beschichtungsfilm diffundieren. Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff nimmt zu (Kapitel 2.5.4 und o) [83,87].

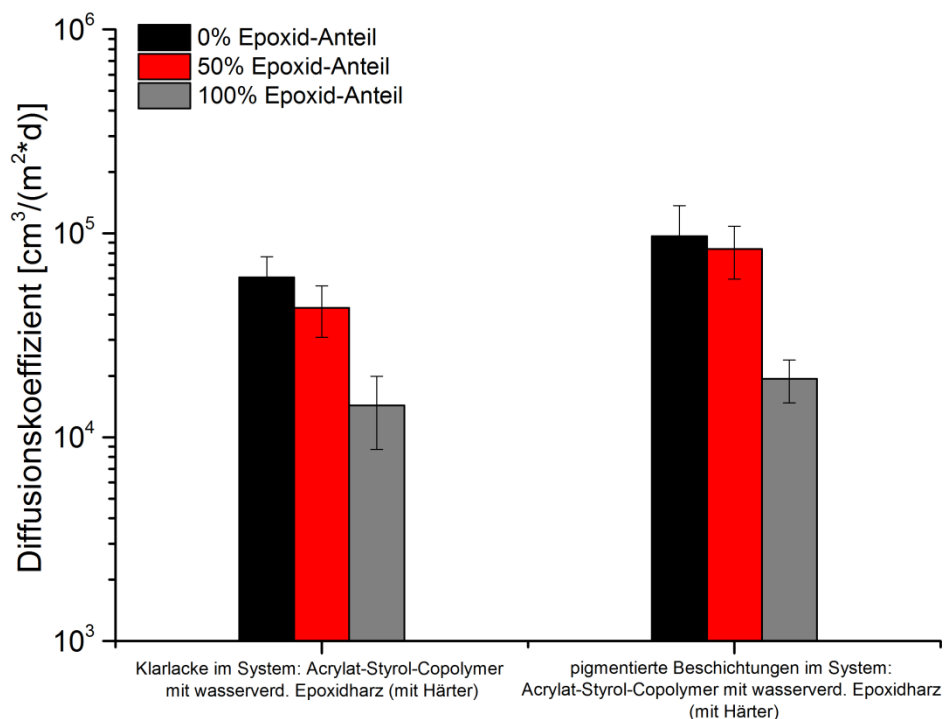


Abb. 3.42: Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in den Klarlack- und pigmentierten Beschichtungen im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz im Vergleich

Die Sauerstoff-Diffusion nimmt, wie in den Klarlacken, mit steigendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung ab (Abb. 3.42). Grund für dieses Verhalten kann die Zunahme an Aminogruppen und Hydroxylgruppen sein. Diese können Wasserstoffbrücken ausbilden, wodurch eine dichtere Packung des Polymers im Beschichtungsfilm entsteht und die Sauerstoffdurchlässigkeit mit steigendem Epoxid-Anteil verringert wird [79,87,121]. Ebenso verringert die chemische Vernetzung die Sauerstoffdurchlässigkeit, mit zunehmendem Epoxid-Anteil [79,87]. Die Beschichtung mit 100 % Epoxid-Anteil besitzt eine höhere T_g im Vergleich zur Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil. Hierdurch ist die Kettensegmentbeweglichkeit mit steigendem Epoxid-Anteil herabgesetzt und das freie Volumen und die Sauerstoffdurchlässigkeit werden verringert. Die Permeabilität wird besonders bei hydrophilen Polymeren auch von der herrschenden Luftfeuchtigkeit beeinflusst [79]. Kommt es unter den Messbedingungen bei 50 % r. H. zur Erweichung des Polymers, stört dies die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen und führt zu höheren Werten der Sauerstoff-Diffusion [79,87].

Zusammenfassend lässt sich eine sehr ähnliche Sauerstoffdurchlässigkeit der einzelnen Beschichtungen feststellen. Es kann eine Abnahme der Sauerstoffdurchlässigkeit mit Zunahme des Epoxid-Anteils in den Beschichtungen beobachtet werden. Eine geringe Sauerstoffdurchlässigkeit kann sich positiv auf das Korrosionsschutzverhalten einer Beschichtung auswirken. Daraus kann eine positive Auswirkung auf die Korrosionsschutzwirkung, durch das Einbringen von Epoxidharz in die Acryl-Styrol-Copolymer-Beschichtungen, gefolgert werden. Dies konnte in den vorliegenden Untersuchungen zum Korrosionsschutzverhalten bestätigt werden (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Die Beschichtungen mit Pigmentierung zeigen in den Untersuchungen des Korrosionsschutzverhaltens eine bessere Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu den untersuchten Klarlackbeschichtungen. Dies wiederum bedeutet, die möglicherweise etwas schlechtere Benetzung des Pigments durch das Bindemittel wirkt sich nicht auf die Korrosionsschutzwirkung aus. Insgesamt kann hier das Korrosionsschutzverhalten der Beschichtungen nicht aus dem Diffusionsverhalten für Sauerstoff abgeleitet und begründet werden. Vielmehr muss der Korrosionsschutz mit Beschichtungen als komplex hinsichtlich der möglichen verschiedenen Einflussgrößen angesehen werden,

wie auch in der Literatur diskutiert wird: Zur Auswirkung der Sauerstoffdurchlässigkeit und der Wasserdampfpermeation auf die Korrosionsschutzwirkung von Beschichtungen konnte, in einigen Untersuchungen eine höhere Permeation für Wasser und Sauerstoff, als diese für die Korrosionsreaktion notwendig ist, festgestellt werden [79,83,87,161,162]. Demnach spielt die Permeation von Wasser und Sauerstoff eine eher untergeordnete Rolle und stellt nicht den geschwindigkeitskontrollierenden Faktor der Korrosionsreaktion dar [79,87,139,162]. Es wird aber die Korrelation einer niedrigen Sauerstoffdurchlässigkeit mit einer guten Korrosionsschutzwirkung beobachtet. Sobald aber diese höher liegt als die Menge an Sauerstoff, die während der Korrosionsreaktion verbraucht wird, müssen weitere Faktoren in Betracht gezogen werden [87,161]. Obwohl die Wasserdampfpermeation keinen geschwindigkeitskontrollierenden Faktor der Korrosionsreaktion darstellt, wird der Korrosionsvorgang dennoch durch Anwesenheit von Wasser maßgeblich beeinflusst. Die elektrolytische Leitfähigkeit und der elektrische Widerstand einer Beschichtung sind vom Wassergehalt der Beschichtung abhängig. Daher beeinflusst der Wasserhaushalt einer Beschichtung die Löslichkeit und den Transport von löslichen Salzen (Elektrolyten) durch die Beschichtung, welche wiederum die Korrosionsreaktion beeinflussen [87,162]. Die Absorption von Wasser in einer Beschichtung kann Blasenbildung hervorrufen und die Haftfestigkeit, welche Voraussetzung für einen guten Korrosionsschutz ist, herabsetzen [87,161,162].

Die beschriebenen Ergebnisse und diskutierten Aspekte zur Sauerstoffdurchlässigkeit machen deutlich, dass die Sauerstoffdurchlässigkeit und der Wasserhaushalt einer Beschichtung nicht die geschwindigkeitskontrollierenden Faktoren der Korrosion sind. Das Korrosionsverhalten einer Beschichtung wird aber durch diese beeinflusst. Somit können die Sauerstoffdurchlässigkeit und besonders das Verhalten einer Beschichtung gegenüber Wasser einen bedeutenden Beitrag zur Erklärung des Korrosionsmechanismus einer Beschichtung leisten [87,162].

4 GESAMTBETRACHTUNG DES KORROSIONSSCHUTZ- VERHALTENS VON ACRYLAT-EPOXID-BLENDS

Mit den Untersuchungen in dieser Arbeit konnte eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen mit dem Einbringen von Epoxidharzanteilen zum Acrylat-Styrol-Copolymer gezeigt werden (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Eine Verbesserung tritt dabei besonders ab 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung auf. Im Salzsprühtest (Kapitel 3.1.1) zeigen die Beschichtungen aus Polymerblends eine überraschend hohe Korrosionsbeständigkeit, die über dem Niveau der Beständigkeit der Beschichtungen aus 100 % Epoxidharz liegt (Abb. 3.2, Abb. 3.3, Abb. 3.4, Abb. 3.8). Dieser gefundene Sachverhalt soll im Folgenden anhand der untersuchten Faktoren, wie Phasenstruktur der Beschichtung, dynamisch-mechanische und Sorptions-/Diffusionseigenschaften der Beschichtungen, sowie der Trocken- und Nasshaftungseigenschaften des Verbunds zwischen Beschichtung und Substrat erklärt werden.

Dynamisch-mechanische Messungen/ T_g und Phasenkontrastmessungen mit AFM offenbaren als wichtige Ursache für diese Wirkung die besondere Phasenstruktur der Domänen in den Polymerblends mit deren spezifischen Modul- und T_g -Werten und ihrer polymerphysikalischen Auswirkungen auf Sorptions- und Diffusionseigenschaften (siehe AFM-Phasenkontrastaufnahmen (Kapitel 3.2) und DMA-Ergebnisse (Kapitel 2.6.1 und 3.2.1)). Die T_g der Beschichtungen liegen im Falle des Acrylat-Styrol-Copolymeren bei 27 °C und im Falle der Blends der Acrylat-Styrol-Copolymeren mit Epoxidharzen bei 54 – 57 °C (Tab. 3.9). Unter den Bedingungen der Korrosionsschutzprüfungen liegt die Temperatur bei 35 °C im Salzsprühtest bzw. bei 38 °C im Kondenswassertest (Kapitel 6.3). Somit liegt die T_g des Acrylat-Styrol-Copolymers unter der Prüftemperatur und die T_g der Epoxidharze oberhalb der Prüftemperaturen der Korrosionstests. Wie in den Kapiteln 2.6.1 und 3.2.1 beschrieben beginnen sich ab der T_g die Kettensegmente eines Polymers frei zu bewegen, wobei das Polymer weich und elastisch wird. Daraus folgt, eine schnellere und höhere Wasseraufnahme des Acrylat-Styrol-Copolymers als beim

Epoxidharz [27], wie mittels EIS-Bestimmung der Wasseraufnahme gefunden wurde (Kapitel 3.3.2). In Abb. 3.37 ist dieses Verhalten anschaulich dargestellt. Die Wasserdampfpermeation nimmt im Gegensatz dazu mit steigendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung ab (Kapitel 3.3.3). Die höhere Wasseraufnahme und höhere Wasserdampfpermeationsrate beim Acrylat-Styrol-Copolymeren spricht für eine höhere Hydrophilie im Acrylat-Styrol-Copolymer im Vergleich zu den Epoxidharzen, weshalb dieses mit den eindringenden Wassermolekülen stärkere Wechselwirkungen ausbilden kann. Die Carbonylgruppe im Acrylat-Styrol-Copolymer wechselwirkt mit Wasser jedoch schwächer im Vergleich zu den Hydroxylgruppen im Epoxidharz. Zudem kann das Acrylat-Styrol-Copolymer durch Wasser plastifiziert werden (Kapitel 3.3.1, Abb. 3.17, Abb. 3.33). Dies hat die weitere Senkung der T_g des Acrylat-Styrol-Copolymers zur Folge, was sich bei der Bestimmung der T_g nach 24 h Wassereinwirkung als T_g -Erniedrigung um 7-15 ° C zeigt (Kapitel 3.2.1). Wasser kann dadurch schneller durch die Beschichtung hindurch diffundieren, das größere freie Volumen einnehmen und demzufolge in größerer Menge und schneller zur Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat diffundieren [79,149]. Wird analog zum Permeationsmechanismus, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, die Adsorption von Wassermolekülen an der Oberfläche der Beschichtung, die Möglichkeit der Wanderung der Wassermoleküle auf der Oberfläche und die Absorption bzw. Diffusion durch die Beschichtung hindurch betrachtet, entsteht folgende Abbildung (Abb. 4.1):

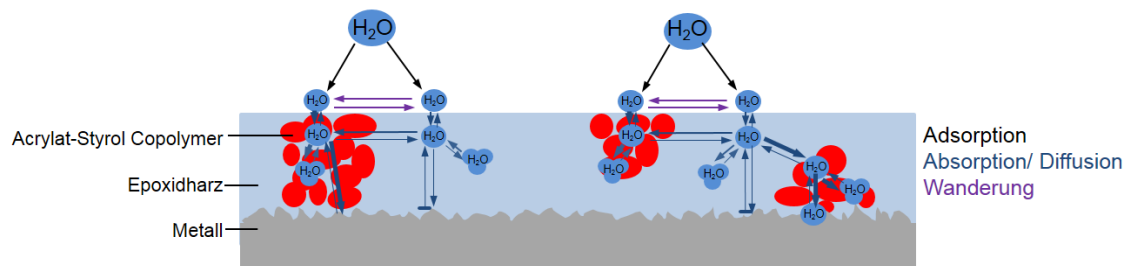


Abb. 4.1: Darstellung der Adsorption, Wanderung und Absorption/Diffusion von Wassermolekülen in der Beschichtung

In den Bereichen des Acrylat-Styrol-Copolymers findet eine höhere und schnellere Absorption/ Diffusion, entsprechend den Ergebnissen der Wasseraufnahme (vgl. Kapitel 3.3.2) und der Wasserdampfpermeation (vgl. Kapitel 3.3.3) statt. Wasser kann als Lösemittel bzw. Träger für korrosionsstimulierende Substanzen, wie lösliche Salze,

diese ggf. auch schneller zur Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat transportieren (Voraussetzung Mikroporen) und dort die Korrosion des Substrats herbeiführen bzw. beschleunigen [87,143,144,152].

Die höhere und schnellere Wasseraufnahme der Beschichtungen mit Acrylat-Styrol-Copolymer kann anhand der höheren Wasserdampfpermeation in der Beschichtung mit 0 % Epoxid-Anteil bestätigt werden (Kapitel 3.3.3). Die eingesetzten Epoxidharze liegen unter den Bedingungen der Korrosionsprüfungen im Glaszustand vor und die Polymerketten und Netzwerke sind weitgehend fixiert. Damit weisen die Epoxidharze für die Wasseraufnahme und -dampfpermeation ein geringeres freies Volumen auf. Dadurch und durch die geringere Hydrophilie im Vergleich zum Acrylat-Styrol-Copolymer werden die Epoxidharze weniger durch Wasser plastifiziert und nehmen langsamer und weniger Wasser während den Korrosionsprüfungen auf, was sich in der besseren Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen mit Epoxidharz wider spiegelt (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2, Abb. 4.1).

Der Einfluss der Phasenstruktur der Beschichtungen aus den Polymerblends auf die Korrosionsschutzwirkung ergibt sich bei der Betrachtung der Phasenkontraste und der DMA-Resultate (Kapitel 3.2). Aus den $\tan \delta$ -Verläufen ergibt sich bei der *Klarlackbeschichtung* mit 50 % Epoxid-Festharz ein partiell mischbares Polymerblend. Die Kurvenverläufe des $\tan \delta$ der Klarlacke mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter und 50 % Epoxid-Flüssigharz sind sehr ähnlich (Abb. 3.23). Die beiden T_g sind klar voneinander getrennt, was auf ein nicht mischbares Polymerblend und eine höhere Heterogenität der Beschichtungen im Vergleich zum Klarlack mit 50 % Epoxid-Festharz hindeutet (Kapitel 3.2.1). Die Ergebnisse der Phasenstrukturanalyse der Klarlack-Beschichtungen mit 50 % Epoxid-Anteil in Abb. 3.27 werden durch die Ergebnisse der DMA bestätigt: Im Klarlackfilm mit 50 % Epoxid-Festharz liegt eine homogenere Struktur verglichen mit den beiden anderen untersuchten Klarlackbeschichtungen vor. Wird die Korrosionsschutzwirkung mit der Phasenstruktur in den Beschichtungen korreliert, ergibt sich durch die *heterogene Struktur* in den Beschichtungen eine positive Beeinflussung der Korrosionsschutzwirkung. Wie die Aufnahmen der Klarlacke mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz mit Härter und 50 % Epoxid-Flüssigharz zeigen, bleibt

die Teilchengröße der Acrylat-Styrol-Dispersion von ursprünglich 170 nm weitgehend erhalten (vgl. Abb. 3.27). In Abb. 4.1 wurde dies schematisch mit Hilfe von Partikeln im Acrylat-Styrol-Copolymer dargestellt. Werden diese Partikel während der Diffusion von Wasser durch die Beschichtung hindurch umrandet, bewirkt dies eine Verlängerung der Diffusionswege, wodurch die Diffusion verlangsamt wird. Zudem können Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen als Barriere wirken und die Diffusion von Wasser zusätzlich mindern. Im Falle der Klarlackfilme mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter kann eine Verschiebung der T_g zu niedrigeren Temperaturen und eine starke Verbreiterung der T_g in der Kurve des $\tan \delta$ beobachtet werden (Abb. 3.25 a)). Dies spricht für das Vorliegen einer *mikro-heterogenen Struktur* in der Beschichtung (Kapitel 3.2.1), was die AFM-Aufnahme (Abb. 3.29 a)) bestätigt. Das Epoxidharz liegt als *disperse Phase* im Acrylat-Styrol-Copolymer vor. Im Kondenswassertest zeigt der Klarlack mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter eine etwas bessere Beständigkeit im Vergleich zum Klarlack mit Härter. Durch die feinere Struktur in der Beschichtung wird deren Tortuosität erhöht, wodurch eine bessere Korrosionsschutzwirkung resultiert (Kapitel 2.5.4 und 2.5.5). Die *pigmentierten* Beschichtungen zeigen in den DMA-Messungen im System mit Epoxid-Festharz eine heterogenere Struktur im Vergleich zu den entsprechenden Klarlacken. In den pigmentierten Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ist in den DMA-Messungen eine deutliche Phasenseparation zu beobachten. Im System mit Epoxid-Flüssigharz deutet der Kurvenverlauf des $\tan \delta$ und die T_g auf eine *mikro-heterogene Struktur* in den pigmentierten Beschichtungen hin. Da die Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz die bessere Korrosionsschutzwirkung besitzen, wurde nur in diesem System die Phasenstruktur der pigmentierten Beschichtungen analysiert. In beiden Beschichtungen (Abb. 3.30) zeigt sich eine *Phasenseparation*. Allerdings können ohne Härter die einzelnen Phasen in der pigmentierten Beschichtung genauer voneinander unterschieden werden. Die schlechtere Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtung mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter könnte auf eine leichte Unverträglichkeit und mangelnde Wechselwirkungen des hydrophoben Epoxidharzes mit dem hydrophilen Pigment zurückgeführt werden, was

durch die ungleichmäßige Verteilung des Pigments in der Bindemittelmatrix, sowie durch die bevorzugte Benetzung der hydrophilen Pigmentpartikel durch das hydrophilere Acrylat-Styrol-Copolymer bestätigt werden kann (Abb. 3.30). Dies führt zu einer Zunahme des freien Volumens in den Beschichtungen mit der Folge der geringeren Barrierewirkung der Beschichtungen gegen das Eindringen und Diffundieren des Wassers. Bei der gehärteten Beschichtung weist die Phasenstruktur einen *homogeneren* Beschichtungsfilm auf (Abb. 3.30 b)). Dies kann durch eine bessere Anbindung des Pigments an die Bindemittelmatrix, aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen des Pigments mit der durch die chemische Vernetzung hydrophileren Bindemittelmatrix, begründet sein. Dadurch resultiert mit dem dichteren Beschichtungsfilm eine bessere Barriere gegenüber Wasser und Sauerstoff, wodurch die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen ebenfalls erhöht wird. Anders als zuvor bei den Klarlacken diskutiert, führt eine homogenere Struktur bei den pigmentierten Beschichtungen zu einer Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung.

Haftfestigkeit, kohäsive und adhäsive Bindungen und mechanische Spannungen in der Beschichtung und zur Grenzfläche zum Substrat: Die Haftfestigkeit einer Beschichtung auf ihrem Substrat ist die wichtigste Voraussetzung für deren Korrosionsschutzwirkung (siehe Kapitel 2.4). Dabei ist neben der Haftfestigkeit im unbelasteten (trockenem) Zustand vor allem die Haftfestigkeit nach Belastung mit Wasser (z.B. im Kondenswassertest) von Bedeutung, da letztere einen besonderen Einfluss auf die Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung ausübt [163–165]. Im unbelasteten Zustand weisen die untersuchten Klarlackfilme Haftfestigkeitswerte von 8 - 25 MPa (Tab. 7.1-Tab. 7.3) und die pigmentierten Beschichtungen mit 6 – 18 MPa (Tab. 7.4) etwas geringere Werte auf. Die niedrigsten Haftfestigkeitswerte besitzen die Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil und diejenigen aus wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter. Mit zunehmendem Epoxid-Anteil nimmt die Haftfestigkeit der Beschichtungen zu, wobei die Werte der Klarlackfilme mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz und 50 % Epoxid-Flüssigharz das Maximum aufweisen und damit sogar über der Haftfestigkeit der Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil liegen (Abb. 3.15). Im

unbelasteten Zustand korrelieren die Haftfestigkeitswerte nicht direkt mit der Korrosionsschutzwirkung.

Die Haftfestigkeit wird durch die Kohäsionskräfte in der Beschichtung und Adhäsionskräfte der Beschichtung auf dem Substrat infolge der Wirkung von hydrophilen Gruppen als Protonendonatoren und -akzeptoren in Wasserstoffbrückenbindungen mit der Substratoberfläche bestimmt (Kapitel 2.4 und 3.1.3, Abb. 3.14). Die Carbonylgruppe des Acrylat-Styrol-Copolymers ist ein guter Protonenakzeptor (Abb. 2.1, Abb. 3.14) während die Hydroxylgruppe in den Epoxidharzen sowohl als Protonendonator und -akzeptor agieren kann, wodurch die Haftfestigkeit von Epoxid-Beschichtungen höher liegen kann (Abb. 2.3, Abb. 3.14). Durch den Epoxid-Härter werden polare Aminogruppen in die Beschichtung eingeführt, was zur Verbesserung der Haftfestigkeit aufgrund der Ausbildung weiterer Wasserstoffbrückenbindungen führt (Abb. 2.4), wie beim direkten Vergleich der Beschichtungen mit und ohne Härter im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz bestätigt wurde (Kapitel 3.1.3). In diesem Zusammenhang sollte ebenso der Einfluss der T_g der Beschichtung und deren Relation zur betrachteten Gebrauchstemperatur berücksichtigt werden: Epoxid-Beschichtungen haben, wie schon berichtet, eine höhere T_g als die Acrylat-Styrol-Copolymer-Beschichtung. Die hartelastische bzw. starre Epoxid-Bindemittelmatrix zwingt die Wasserstoffbrücken zur Kooperation in der Grenzfläche zum Substrat, was sich günstig auf die Haftfestigkeit auswirkt.

Infolge chemischer Vernetzung, Schrumpfung und Quellung können innere Spannungen die Haftfestigkeit einer Beschichtung beeinflussen, d.h. meist reduzieren [110,132,135]. So kann z.B. die höhere Haftfestigkeit der Beschichtungen mit 50 % Epoxid-Anteil im Vergleich zu denjenigen mit 100 % Epoxid-Anteil durch den Abbau von inneren Spannungen durch das Einbringen des Acrylat-Styrol-Copolymers in die Beschichtungen erklärt werden. Die Einwirkung von Wasser auf Beschichtungen, wie beim Kondenswassertest der Beschichtungen untersucht, führt aufgrund einer Schwächung der adhäsiven Bindungen zum Substrat zu einer deutlichen Abnahme der Haftfestigkeit (Kapitel 3.1.3). Blending durch Einbringen von Epoxidharz in die Acrylat-Styrol-Copolymer-Beschichtungen verbessert deren (schlechte) Nasshaftfestigkeit.

Gute Nasshaftfestigkeit wirkt sich positiv auf die Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung aus, was bei den Beschichtungen ab 50 % Epoxid-Anteil in den Untersuchungen in 3.1.1 und 3.1.2 bestätigt wird. Ein von Funke und Haagen entwickeltes Modell, nach dem die Wasserdampfpermeation nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Korrosion sein soll, aber für Haftungsversagen verantwortlich ist [18,79], wurde ebenso in dieser Arbeit bestätigt. Die Beschichtungen mit hoher Wasserdampfpermeation (Kapitel 3.3.3), besitzen eine niedrige Haftfestigkeit im belasteten Zustand (Kapitel 3.1.3).

Für die praktische Anwendung von großer Bedeutung ist die Frage, ob und wie sich die Haftfestigkeit der Beschichtungen vom trockenen über den mit Wasser belasteten Zustand und nachfolgender Trockenlagerung, d.h. einer möglichen Regenerationsphase, entwickeln. In den Untersuchungen nach Kondenswasserbelastung und anschließender Lagerung bei Normalklima wurde eine irreversible Schwächung der Haftfestigkeit besonders in den Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil beobachtet (Kapitel 3.1.3). Die ursprünglich sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen werden durch Wasser deaktiviert und weisen durch das relativ starre Polymernetzwerk nicht mehr genügend an Dynamik auf, um die funktionellen Gruppen, welche an den sekundären Wechselwirkungen beteiligt sind, wieder auszurichten und die Wechselwirkungen bei Trocknung bzw. Wasserdesorption wieder herzustellen. In Abb. 3.20 ist dies für eine anschauliche Erklärung auf molekularer Ebene dargestellt. Die Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil zeigen im Gegensatz dazu eine Reversibilität des Haftungsverlustes, was eine Wiederherstellung der sekundären Wechselwirkungen in der Grenzfläche bedeutet (vgl. Kapitel 3.1.3, Abb. 3.20). Die Haftfestigkeit der Beschichtungen ist demnach eindeutig abhängig von der spezifischen Wechselwirkung der Bindemittelblends mit Wasser. Wasser ist wie Sauerstoff direkt an der kathodischen Teilreaktion des Korrosionsvorgangs beteiligt (Kapitel 2.3.3 und Abb. 2.10). Die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff durch die Beschichtungen sind sehr ähnlich und liegen in der Größenordnung von 10^{-4} - 10^{-5} $\text{cm}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (Abb. 3.41 und Abb. 3.42). Die Sauerstoffdurchlässigkeit nimmt dabei mit steigendem Epoxidanteil in der Beschichtung ab, was sich positiv auf die

Korrosionsschutzwirkung auswirkt und in den Untersuchungen bestätigt wurde (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Die benötigte Sauerstoffmenge für eine Korrosionsrate von 0,07 g Fe/cm²/Jahr wird auf 575 cm³/m²/Tag geschätzt [18]. Da die gemessene Sauerstoffdurchlässigkeit in den Beschichtungen höher liegt, kann die Sauerstoffdurchlässigkeit in den untersuchten Beschichtungen nicht der geschwindigkeitsbestimmende Faktor sein. In der Literatur konnte ebenso, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, eine höhere Diffusion von Sauerstoff durch die Beschichtung, als in der Korrosionsreaktion benötigt, bereits in einigen Untersuchungen festgestellt werden [79,83,87,161,162].

Die Bedeutung der Wassereinwirkung: Wasser ist direkt über die kathodischen Teilreaktionen am Korrosionsvorgang beteiligt (Kapitel 2.3.3) und beeinflusst die Löslichkeit und den Transport von Elektrolyten zur Grenzfläche zum Substrat.

Die höchste Wasserabsorption und -permeation haben die Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil (Kapitel 3.3.1, Kapitel 3.3.2 und 3.3.3); die Wasserabsorption nimmt in den untersuchten Beschichtungen mit steigendem Epoxid-Anteil ab (Kapitel 3.3.2). Die Geschwindigkeit der Aufnahme von Wasser wird mit zunehmendem Epoxid-Anteil in der Beschichtung geringer, was mit der zunehmenden Zeitdauer bis zum Erreichen eines Plateauwertes in Kapitel 3.3.1 (Tabellen in 7.3) und der relativ niedrigen Wasseraufnahme der Beschichtungen mit 100 % Epoxidharz in Kapitel 3.3.2 bestätigt wird. Ursache für dieses Verhalten ist die unterschiedliche Ausbildung von sekundären Wechselwirkungen im Acrylat-Styrol-Copolymer und Epoxidharz. Wasser wechselwirkt mit den Hydroxylgruppen des Epoxidharzes stärker, wodurch die Absorption von Wasser kinetisch gehemmt und dadurch langsamer ist (Kapitel 2.5.6 und 3.3.1). Abb. 3.37 zeigt, wie die Wasserabsorption der Beschichtungen mit zunehmendem Epoxid-Anteil unter Einfluss der Phasenstruktur in der Beschichtung abnimmt. Die Domänen mit Acrylat-Styrol-Copolymer nehmen mehr Wasser auf, was durch die Domänen mit Epoxidharz, welche weniger Wasser aufnehmen, entsprechend ausgeglichen wird. In Abb. 4.1 sind die Adsorption, Wanderung, Absorption und Diffusion von Wasser in der Beschichtung der Anschaulichkeit und Übersichtlichkeit wegen schematisch dargestellt (vgl. Kapitel 2.5 und 3.3). Wird zusätzlich die Desorption von Wasser in den

Beschichtungen der Polymerblends berücksichtigt, ergibt sich daraus eine Gesamtbetrachtung des Wasserhaushalts der Beschichtungen mit einzelnen Wassermolekülen und Wasserclustern, wie in Abb. 4.2 dargestellt.

Die Desorptionskurven der Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil (Kapitel 3.3.1) zeigen eine schnelle und vollständige Desorption von Wasser innerhalb der Messungen von 5 h bei 0 % r. F. Dies ist durch die beim Acrylat-Styrol-Copolymer vorliegende höhere Hydrophilie im Vergleich zum eingebrachten Epoxidharz (Abb. 2.1 und Abb. 2.3) bedingt, wobei die Carbonylgruppe des Acrylat-Styrol-Copolymers für das eindringende Wasser zugänglich ist und solvatisiert werden kann. Dies hat eine schnelle Aufnahme und vollständige Abgabe von Wasser in den Domänen des Acrylat-Styrol-Copolymers zur Folge (vgl. Abb. 4.2).

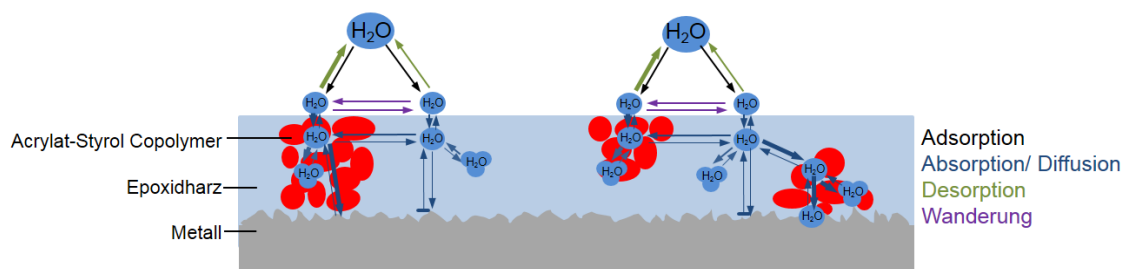


Abb. 4.2: Wasserhaushalt der Beschichtung: Darstellung mit einzelnen Wassermolekülen und Wasserclustern

Der Grad der Wasserdesorption durch die Beschichtung kann in Zusammenhang mit der Reversibilität des Haftungsverlustes der Beschichtungen gebracht werden: Bei 0 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung erfolgt eine vollständige und schnelle Abgabe von Wasser von der Grenzfläche bis zur Oberfläche der Beschichtung und es wird eine Neuorientierung und Wiederherstellung der adhäsiven Wechselwirkungen in der Grenzfläche zum Substrat ermöglicht. Mit zunehmendem Epoxid-Anteil nimmt der Anteil an nicht desorbierbarem Wasser in den Beschichtungen zu. Ein Maximum an restlichem Wasser in der Beschichtung ist mit 66 % Epoxid-Anteil zu beobachten, welches mit 100 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung wieder etwas abnimmt. Das Epoxidharz kann mit seinen Hydroxylgruppen in der Beschichtung einfache und mehrere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (Abb. 3.17). Da mehrfach gebundenes Wasser im Vergleich zu einfach gebundenem Wasser eine höhere Aktivierungsenergie besitzt, ist es schwerer, über die Desorption mehrfach gebundenes

Wasser aus dem Beschichtungsfilm zu entfernen (Abb. 3.33) [149–153]. Die langsame und unvollständige Abgabe von Wasser aus den Beschichtungsfilmen mit Epoxid-Anteil (vgl. Abb. 4.2) führt zu einer irreversiblen Schwächung der Wechselwirkungen in der Grenzfläche zum Substrat. In hydrophoben Beschichtungen werden aufgrund der schlechteren Wechselwirkungen von Wasser mit der Polymermatrix Wassercluster gebildet (Kapitel 2.5.6, Abb. 4.2). Wassercluster und mehrfache Wasserstoffbrückenbindungen verlangsamen die Diffusion von Wasser durch die Beschichtung. Gelangt das Wasser zur Grenzfläche zum Metall, können sich die Wassermoleküle zwischen die Wasserstoffbrückenbindungen des Beschichtungsfilms mit der Metalloberfläche drängen (Abb. 3.17 und Abb. 4.2). Es kommt zur Störung der Wasserstoffbrückenbindungen. Durch weiteres absorbiertes Wasser kann sich auf der Metalloberfläche schließlich ein Wasserfilm bilden, wodurch die Haftung aufgehoben werden kann (Abb. 3.17) [140,141]. Eine unzureichende Haftung (Nasshaftung) fördert das Versagen einer Beschichtung, da zur Metalloberfläche korrosionsstimulierende Substanzen vordringen können, wodurch Korrosion verursacht wird [27,33,64,121,143,166]. Bei den Beschichtungen aus den Polymerblends wird ein irreversibler Haftungsverlust durch das vorhandene Acrylat-Styrol-Copolymer unterbunden. Dies verdeutlicht eine Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften nicht nur durch das Epoxidharz mit seiner guten Barrierewirkung in den Beschichtungen aus Polymerblends, sondern auch die Fähigkeit des Acrylat-Styrol-Copolymers die schlechteren Desorptionseigenschaften des Epoxidharzes auszugleichen (vgl. Abb. 4.2). Da in einem Polymerblend beide Bindemittel vorhanden sind, können so die Bindemittel die Eigenschaften des jeweils anderen, welche sich negativ auf die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung auswirken, ausgleichen. D.h. die beiden Bindemittel im Polymerblend wirken hinsichtlich der für den Korrosionsschutz notwendigen Eigenschaften synergetisch (vgl. Abb. 4.2). Diese Wirkung ist jedoch erst ab einem Epoxid-Anteil von 50 % für den Korrosionsschutz optimal.

Wie in der vorhergehenden Diskussion aufgeführt, spielt das Verhalten gegenüber Wasser in den untersuchten Beschichtungen eine entscheidende Rolle im Hinblick auf deren Korrosionsschutzwirkung. In Abb. 4.2 ist der Wasserhaushalt, d.h. die Vorgänge

des Permeationsmechanismus (Kapitel 2.5) in den Domänen der Beschichtungen aus den Polymerblends, graphisch dargestellt. In den bindemittelspezifischen Domänen der Beschichtungen herrschen jeweils die Eigenschaften des entsprechenden Bindemittels vor. In den hergestellten Beschichtungen aus Polymerblends führt somit, eine hohe Wasseraufnahme in den Domänen mit Acrylat-Styrol-Copolymer und eine niedrigere Wasseraufnahme in den Domänen mit Epoxidharz, zu einer insgesamt niedrigeren Wasseraufnahme im Vergleich zu einer Beschichtung aus 100 % Acrylat-Styrol-Copolymer. Ebenso werden hohe Werte der Wasserdampfpermeationsrate des Acrylat-Styrol-Copolymers durch die niedrigeren Werte im Epoxidharz im Beschichtungsfilm ausgeglichen (vgl. Abb. 4.2).

Eine niedrigere Wasserdampfpermeationsrate trägt zu einer besseren Nasshaftfestigkeit und in der Folge zu einer besseren Korrosionsschutzwirkung bei. Das Acrylat-Styrol-Copolymer kann im Gegensatz zum Epoxidharz das Wasser vollständig desorbieren, was hier eine Reversibilität des Haftungsverlustes ermöglicht (vgl. Abb. 4.2). Aus diesem Grund kann hier aufgrund des Einbringens der Acrylat-Styrol-Dispersion in das Epoxidharz die Reversibilität des Haftungsverlustes verbessert werden und die Domänen mit Acrylat-Styrol-Copolymer zu einer besseren Korrosionsschutzwirkung beitragen. Das Epoxidharz kann aufgrund seiner Hydroxylgruppen und der kinetisch gehemmten Absorption von Wasser, sowie seines im Vergleich zum Acrylat-Styrol-Copolymer hydrophoberen Charakters, als Barriere gegen korrosionsstimulierende Substanzen in den Beschichtungen wirken. Die bessere Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen ab 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung lässt eine größere Rolle der Barrierefunktion gegenüber Wasser im Vergleich zur Reversibilität des Haftungsverlustes vermuten. Die Reversibilität des Haftungsverlustes kann jedoch, zu der zum Teil besseren Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen ab 50 % Epoxid-Anteil in der Beschichtung im Vergleich zu den Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil beitragen. Auch die spinodale Entmischung in den Polymerblends trägt zu einer Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung bei. Durch das Einbringen weiterer Grenzflächen, z.B. durch Blending, verändern sich die Diffusionswege im Beschichtungsfilm (vgl. Abb. 4.2). Bei Polymerblends nimmt die

Tortuosität und damit auch der Diffusionsweg für korrosionsstimulierende Substanzen zu. Dieses Verhalten konnte besonders beim Vergleich der Phasenstruktur der Klarlackfilme mit der Korrosionsschutzwirkung beobachtet werden. In den pigmentierten Beschichtungen kann es aufgrund der schwächeren Wechselwirkung der Pigmentierung mit dem hydrophoben Epoxidharz zu einer Erhöhung des freien Volumens kommen, was sich besonders in der schlechteren Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen mit wasserverdünnbarem Epoxidharz ohne Härter (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2) zeigt. Werden die pigmentierten Beschichtungen gehärtet, werden aufgrund der zusätzlich eingebrachten Aminogruppen die Wechselwirkungen zwischen Pigmentierung und Epoxidharz verbessert. Dadurch entsteht eine homogenere Phasenstruktur (Abb. 3.30). Die niedrigere Wasseraufnahme und die langsamere Wasserdampfpermeation der pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken sprechen für eine bessere Barrierewirkung der pigmentierten Beschichtungen (Kapitel 3.3.2 und 3.3.3). Dies wird mit der besseren Korrosionsschutzwirkung der pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken bestätigt (Kapitel 3.1.1 und 3.1.2).

5 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

In dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich die Korrosionsschutzwirkung einer Acrylat-Styrol-Copolymer-Beschichtung durch Zumischen oder Blending mit drei verschiedenen Epoxid-Bindemitteln in unterschiedlichen Anteilen verbessern lässt und worauf diese Wirkung begründet ist. Hierfür wurden Klarlacke und mit Strontium-Aluminium-Zinkphosphat pigmentierte Beschichtungen hergestellt.

Durch das Einbringen der Epoxidharze in die Acrylat-Styrol-Copolymer Beschichtung kann eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden. Die Frage, warum ab 50 % Epoxid-Anteil die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen zunimmt, wurde unter anderem durch die Analyse der Phasenstruktur mit Hilfe der AFM und DMA untersucht. Die Klarlackfilme im System mit Epoxid-Festharz, welche im Korrosionsschutz die schlechtere Wirkung zeigen, weisen eine homogenere Phasenstruktur im Vergleich zu den anderen beiden Systemen auf. Innerhalb der Klarlacke kann eine positive Beeinflussung der Korrosionsschutzwirkung aufgrund einer zunehmenden Heterogenität und der daraus ableitbaren Zunahme der Tortuosität der Diffusionswege für Wasser in den Beschichtungen gefolgert werden. Die Phasenstruktur des besser vor Korrosion schützenden Systems zeigt im Klarlack mit 33 % Epoxid-Anteil ein im Acrylat-Styrol-Copolymer dispers vorliegendes Epoxidharz. Mit einem Epoxid-Anteil ab 50 % kann eine co-kontinuierliche Struktur der beiden in den Polymerblends eingesetzten unterschiedlichen Bindemitteltypen beobachtet werden.

Die pigmentierten Beschichtungen zeigen dagegen ein anderes Verhalten. Eine Zunahme der Heterogenität der Beschichtungen wird hierbei besonders im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz mit einer leichten Unverträglichkeit der hydrophilen Pigmentierung mit dem hydrophoben Epoxidharz in Zusammenhang gebracht. Die Unverträglichkeit führt zu einem schnelleren Transport von Wasser und ggf. Elektrolyten durch den Beschichtungsfilm hindurch zur Grenzfläche unter möglicher Korrosionsstimulierung. Aus diesem Grund wirkt sich mit Verwendung der Pigmentierung eine homogenere Beschichtung positiv auf deren Korrosionsschutzwirkung aus.

Als weitere Einflussgröße auf den Korrosionsschutz wird die Haftfestigkeit der Beschichtungen im unbelasteten Zustand, die Nasshaftfestigkeit sowie die Fähigkeit zur Wiederherstellung der Haftfestigkeit nach Belastung untersucht (Kapitel 3.1.3). Eine bessere Haftfestigkeit, wie auch besseren Korrosionsschutz weisen die Klarlacke mit 50 % wasserverdünnbarem Epoxidharz und 50 % Epoxid-Flüssigharz im unbelasteten Zustand auf. Zudem liegt die Haftfestigkeit dieser Polymerblend-Beschichtungen über der Haftfestigkeit der Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil. Die pigmentierten Beschichtungen haben im unbelasteten Zustand eine geringere Haftfestigkeit im Vergleich zu den Klarlacken. Jedoch besitzen die pigmentierten Beschichtungen im Vergleich zu den Klarlacken eine bessere Korrosionsschutzwirkung. Aus diesem Grund kann aus diesem Verhalten und der weiteren Ergebnisse kein direkter Zusammenhang der Korrosionsschutzwirkung mit der Haftfestigkeit der Beschichtungen im unbelasteten Zustand gefolgert werden. Die Nasshaftfestigkeit der Beschichtungen wird durch die Zumischung der Epoxidharze zum Acrylat-Styrol-Copolymer und die dadurch entstehenden Polymerblends in den Beschichtungen verbessert. Die Haftfestigkeit nach Belastung und Lagerung im Normklima (Regeneration) zeigt ebenfalls keine direkte Korrelation mit der Korrosionsschutzwirkung. Es kann aber ein Verhalten beobachtet werden, welches zur Aufklärung des Korrosionsschutzverhaltens der untersuchten Systeme beiträgt: Die Beschichtungen ohne Epoxid-Anteil zeigen eine bessere Haftfestigkeit nach Regeneration. Zur Haftungsregeneration muss das aufgenommene Wasser im Beschichtungsfilm wieder schnell von der Grenzfläche zur Oberfläche hin diffundieren können und es müssen die adhäsiven Wechselwirkungen in der Grenzfläche weitgehend wieder hergestellt werden können. Dieses ist in den Beschichtungen mit 100 % Epoxid-Anteil nicht der Fall. Die Haftfestigkeit der Beschichtungen aus den Polymerblends liegt zwischen diesen beiden Extremen.

Diese Beobachtung führt direkt zur eingehenderen Untersuchung der Einflüsse von Wasser und Sauerstoff auf das Korrosionsverhalten der beschichteten Substrate, der Untersuchung und der Wirkung des Wasserhaushalts (vgl. Abb. 4.2) und der Diffusion von Sauerstoff durch die Beschichtungen. Es zeigt sich jedoch kein signifikanter Unterschied in den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff durch die Beschichtungen (Kapitel 3.3.4). Da der Sauerstofftransport durch die Beschichtungen zum Metall größer als der Sauerstoffverbrauch bei einer Korrosionsrate von $0,07 \text{ g Fe / cm}^2 \text{ /Jahr}$ ist, kann

die Sauerstoff-Diffusion nicht der geschwindigkeitskontrollierende Faktor in der Korrosionsreaktion sein.

Die Ergebnisse in der Wasserabsorption (Kapitel 3.3.2) spiegeln sich in den Messungen der Absorptions- und Desorptionskurven (Kapitel 3.3.1). In den Beschichtungen mit 0 % Epoxid-Anteil und der schlechteren beobachteten Korrosionsschutzwirkung kann eine höhere und schnellere Wasserabsorption beobachtet werden. Zudem findet eine Abnahme der Wasserabsorption mit steigendem Epoxid-Anteil statt. Bei einem Vergleich der Wasserabsorption in den drei Systemen kann ebenso eine abnehmende Wasserabsorption mit zunehmender Korrosionsschutzwirkung festgestellt werden. Die pigmentierten Beschichtungen zeigen ebenfalls einen direkten Zusammenhang der Wasserabsorption mit der Korrosionsschutzwirkung. Aufgrund der guten Korrelation der Wasserabsorption mit der Korrosionsschutzwirkung wurde die Bedeutung des Wasserhaushalts der Polymerblends in den Beschichtungen und dessen Aufklärung deutlich. In Abb. 4.2 ist zusammenfassend der Wasserhaushalt der Beschichtungen anhand des Permeationsmechanismus in den Domänen der Bindemittel in den Polymerblends dargestellt. Eine vollständige Desorption von Wasser kann nur in den Klarlacken ohne Epoxid-Anteil, d.h. in den Beschichtungen aus Acrylat-Styrol-Copolymer, gefunden werden. In den weiteren untersuchten Klarlack- und pigmentierten Beschichtungen ist eine langsamere und unvollständige Desorption von Wasser innerhalb der Messzeit zu beobachten (Kapitel 3.3.1). Dies spricht zwar für eine geringere und langsamere Wasseraufnahme in den Beschichtungen, allerdings bildet das aufgenommene Wasser mit der Bindemittelmatrix stärkere Wasserstoffbrückenbindungen bzw. Wassercluster aus, wodurch eine vollständige Desorption (bei Regelebedingungen) erschwert wird. Beim Vergleich dieses Ergebnisses mit den Ergebnissen der Haftfestigkeit kann die irreversible Schwächung der Haftfestigkeit der Beschichtungen mit Epoxid-Anteil auf eine unvollständige Desorption von Wasser zurückgeführt werden, wodurch die Wichtigkeit der Aufklärung des Wasserhaushalts der Beschichtungen untermauert wird (Kapitel 4, Abb. 4.2). Anhand des Desorptionsverhaltens und der Phasenstruktur der Domänen in den Polymerblends lässt sich eine Synergiewirkung ableiten: die Domänen mit Acrylat-Styrol-Copolymer gleichen die irreversible Schwächung der Haftfestigkeit der Domänen mit Epoxidharz aus. Die Ergebnisse der Wasserdampfpermeation korrelieren nicht mit

der Korrosionsschutzwirkung der Beschichtungen (Kapitel 3.3.3). Eine hohe Wasserdampfpermeation in der Beschichtung hat eine schlechte Nasshaftfestigkeit zur Folge.

Durch die aus einer ganzheitlichen Betrachtung der Strukturanalyse der Blends, der Haftfestigkeit, des Wasserhaushalts der Beschichtungen erzielten Ergebnisse lässt sich die Korrosionsschutzwirkung insbesondere der Polymerblends aufklären. Ab 50 % Epoxid-Anteil in den Polymerblends überwiegt das Epoxidharz mit seinen guten Barriereigenschaften gegen Wasser und Elektrolyte. Ein weiterer hochwirksamer Faktor der Polymerblends auf die Korrosionsschutzwirkung ist die reversible Schwächung der Haftfestigkeit in den Domänen mit Acrylat-Styrol-Copolymer. Aus der Phasenstruktur der Beschichtungen mit der Erhöhung der Tortuosität und einer Verringerung des freien Volumens kann der bessere Korrosionsschutz der Polymerblends im Vergleich zu den Klarlackfilmen ohne Epoxid-Anteil erklärt werden. In den pigmentierten Beschichtungen muss die schlechtere Verträglichkeit des hydrophilen Pigments mit dem hydrophoben Epoxidharz berücksichtigt werden, da sich dadurch das freie Volumen in der Beschichtung erhöhen kann. Bei guter Verträglichkeit Pigment/Bindemittel und damit stärkerer Wechselwirkungen in der Beschichtung wird die Korrosionsschutzwirkung entsprechend erhöht.

Anhand der Ergebnisse und der Diskussion in Kapitel 4 wurde die Wichtigkeit der Aufklärung des Wasserhaushalts (vgl. Abb. 4.2) in den Beschichtungen aus den Polymerblends deutlich. Die Acrylat-Styrol-Copolymer-Epoxid-Polymerblends vereinen die guten Korrosionsschutzeigenschaften beider Einzelsysteme. Bei entsprechenden Mischungsverhältnissen kann dadurch eine bessere Korrosionsschutzwirkung erzielt werden, als mit den jeweils singulären Bindemitteln (synergetische Wirkung).

6 METHODEN UND EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Polymerdispersionen

6.1.1 Rohstoffe und Materialien

Zur Formulierung der Beschichtungsstoffe werden folgende wasserbasierten Bindemittel und ein geeigneter Härter verwendet:

- Acronal Pro 80; Acryl-Styrol-Copolymer (Feststoffgehalt 50 %, Teilchengröße 170 nm; BASF)
- Araldite PZ3961-1; Epoxid-Festharz Dispersion; auf Bisphenol-A Basis (Feststoffgehalt 53 %; Huntsman)
- Araldite PZ 33757/67 BD; wasserverdünnbares Epoxidharz; auf Bisphenol-A Basis (Feststoffgehalt 67 %; Huntsman)
- Araldite GY 776 CH; Epoxid-Flüssigharz; auf Bisphenol-A Basis (Huntsman)
- Aradur 3986; Polyaminaddukt in Wasser; Härterkomponente (Feststoffgehalt 40 %; Huntsman)

Tab. 6.1: Verhältnisse der eingesetzten Bindemittel zum verwendeten Härter (Lieferform)

	Verhältnis	
	Bindemittel	Härter
Araldite PZ3961-1	100	42
Araldite PZ 33757/67 BD	100	157
Araldite GY 776 CH	100	220

Das Molekulargewicht bzw. die Wiederholungseinheit n (Abb. 2.3) der verwendeten Epoxidharze nimmt vom Festharz ($n = 3,5$), über das wasserverdünnbare Epoxidharz ($n = 2$) bis zum Flüssigharz ($n = 1,5$) ab. Alle drei Epoxidharze basieren auf Gycidylethern von Bisphenol A (Abb. 2.3). Die verwendete Festharz-Dispersion hat eine Teilchengröße von 500 nm und das wasserverdünnbare Epoxidharz eine Teilchengröße von ca. 5,02 μm .

Für die Formulierung der pigmentierten Beschichtungsstoffe werden folgende Pigmente verwendet:

- Mikrotalkum (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3) 10M2 (Luzenac)
- Calcit (CaCO_3): Millicarb BG (OMYA) bzw. Durcal 2,
- Heucophos ZCPPLUS (Heubach)

In den Rezepturen werden außerdem folgende Additive verwendet:

- Additol XW 395 (Verdicker, Verlaufsmittel, Benetzungsmittel; Allnex)
- Coadis 123 K (Dispergieradditiv; Coatex)
- Butylglykol- und diglykol (Koaleszenzhilfsmittel)
- EFKA 2550 (Entschäumer, modifizierte Polydimethylsiloxane; BASF)
- Cab-O-Sil H5 (unbehandelte pyrogene Kieselsäure, fördert thixotropes Verhalten; Cabot Corporation)
- Optifilm™ Enhancer 300 (erniedrigt Filmbildetemperatur; Eastman)
- Rohagid SD 15 (Verdicker; Synthomer plc)
- CHE-COAT-CI L8AF und CHE-COAT-CI L8NF (Korrosionsinhibitor; C.H. Erbslöh)
- TEGO® Foamex 805 (Entschäumer; EVONIK)
- Halox 570 (Korrosionsinhibitor; ICL\ Advanced Additives)

Der pH-Wert der hergestellten Beschichtungsstoffe wird mit 25%iger Ammoniak-Lösung auf einen pH-Wert von 8,5 - 9 eingestellt.

6.1.2 Klarlackformulierung

Tab. 6.2: Klarlackformulierung mit Härterkomponente

Position	Rohstoff	Gew.-Teile
1	Wasser, dem.	4,22
2	Butylglykol	4,22
3	Butyldiglykol	0,42
4	Bindemittel	60,41
5	Optifilm™ Enhancer 300	1,36
6	CHE-COAT-CI L8NF	0,99
7	CHE-COAT-CI L8AF	0,99
8	TEGO® Foamex 805-Lösung*	1,52
9	Ammoniaklösung 25%ig	0,49
10	Härterkomponente	25,38

* Lösung von TEGO® Foamex in dem. Wasser (1:1)

DURCHFÜHRUNG

Zunächst werden in einem Dissolver- oder Metallgefäß Wasser, Butylglykol und Butyldiglykol vorgelegt und langsam bei 8 m/s mit einer Dissolverscheibe gerührt. Danach wird langsam entweder das Bindemittel oder die Bindemittelmischung hinzugegeben. Anschließend werden nacheinander die restlichen zuvor abgewogenen Additive zugegeben und langsam weiter gerührt (s. Tab. 6.2). Nach der Zugabe aller Additive wird der pH-Wert gemessen und auf 8,5 – 9,0 mit 25%iger Ammoniaklösung eingestellt.

Wird in der Beschichtung die Verwendung einer Härterkomponente vorgesehen (vgl. Kapitel 6.1.5), so wird diese anschließend im zuvor berechneten Verhältnis zum Bindemittel (s. Tab. 6.1) vorsichtig eingerührt, bis eine homogene Mischung entsteht.

6.1.3 Formulierung der pigmentierten Beschichtungsstoffe

Für die Formulierung der pigmentierten Beschichtungsstoffe wird eine Pigment-Volumen-Konzentration von 35 % festgelegt und folgende Basisrezeptur verwendet [37,39]:

Tab. 6.3: Basisrezeptur der pigmentierten Beschichtungsstoffe

Rezeptur	Vol.-%
Bindemittel	65
Calcit	19
Mikrotalkum	6
Heucophos ZCP ^{PLUS}	10
Summe	100,0

Tab. 6.4: Formulierung eines pigmentierten Beschichtungsstoffs

Position	Rohstoff	Gew.-Teile
1	Wasser, dem.	9,64
2	Additol XW 395/50*	1,7
3	Coadis 123 K, 24%ig	0,85
4	Butylglykol	2,55
5	Butyldiglykol	0,25
6	EFKA 2550	0,11
7	Cab-O.Sil H5	0,34
8	Heucophos ZCP PLUS	11,4
9	Calcit	16,67
10	Mikrotalkum	5,39
11	Bindemittel	17,93
12	Optifilm™ Enhancer 300	0,68
14	Rohagid SD 15 (20%ig in Wasser)	0,28
15	CHE-COAT-CI L8AF	0,57
16	CHE-COAT-CI L8NF	0,57
17	TEGO® Foamex 805-Lösung*	0,85
18	Halox 570 50% in Ammw. (25 %)	1,79
13	Ammoniakwasser 25%ig	0,28
19	Härterkomponente	28,15

* Lösung von Additol XW 395/50 in dem. Wasser (1:1)

Lösung von TEGO Foamex in dem. Wasser (1:1)

DURCHFÜHRUNG

Zur Herstellung der pigmentierten Beschichtungsstoffe wird zunächst ein Pigment-Slurry hergestellt. Hierfür werden Wasser und die Additive: Additol XW 395, Coadis 123 K, EFKA 2550, Carb-O-Sil H5 sowie Butylglykol- und diglykol in einem Dissolvergefäß langsam bei 8 m/s mit einer Dissolverscheibe eingerührt. Anschließend werden die zuvor abgewogenen Pigmente dazu gegeben und weiter gerührt. Nach Zugabe aller Pigmente wird für 10 min bei 18-21 m/s dispergiert. Der Pigment-Slurry wird mit einem Glasaufzug und mit einem Grindometer auf seine Feinheit überprüft.

Für die Herstellung des Beschichtungsstoffs wird nun die Hälfte der laut Rezeptur einzuwiegenden Bindemittel-Dispersion mit dem Pigment-Slurry für 6 min bei 17 - 18 m/s dispergiert. Anschließend wird bei niedrigerer Scherung weiter gerührt und die zweite Hälfte des Bindemittels langsam dazu gegeben. Danach folgt die Zugabe der restlichen Additive. Nach der Zugabe aller Additive wird der pH-Wert gemessen und auf 8,5 – 9,0 mit 25%iger Ammoniaklösung eingestellt.

Bei Verwendung einer Härterkomponente wird diese anschließend im zuvor berechneten Verhältnis in den hergestellten Beschichtungsstoff (s. Tab. 6.1) vorsichtig eingerührt, bis eine homogene Mischung entsteht.

Im System mit wasserverdünnbarem Epoxidharz treten bei der Herstellung der Beschichtungsstoffe beobachtbare Unverträglichkeiten auf. Um diese zu umgehen, wird der zuvor hergestellte Pigment-Slurry in der Härterkomponente für 6 min bei 17 - 18 m/s dispergiert. Anschließend folgt die Zugabe der restlichen Additive unter Rühren bis eine homogene Mischung entsteht. Die Zugabe der Bindemittelmischung erfolgt, ebenso unter vorsichtigem Einrühren bis eine homogene Mischung entsteht, kurz vor der Applikation.

6.1.4 Herstellung der Polymerblends

Die Polymerblends werden durch Mischung von Latices (vgl. Kapitel 2.2.3) in bestimmten Mischungsverhältnissen hergestellt. In Tab. 6.5 sind die verwendeten Mischungsverhältnisse und die entsprechenden Gewichtsprozent an Epoxidharz in der Bindemittelmischung angegeben. 0 % und 100 % Epoxid-Gehalt in der

Bindemittelmischung stellen jeweils die reinen Beschichtungsstoffe des Acrylat-Styrol-Copolymer und des entsprechenden Epoxidharzes dar.

Tab. 6.5: Mischungsverhältnisse und Gewichtsanteil in % Epoxid-Gehalt der hergestellten Beschichtungen

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

6.1.5 Verwendung von Härter

Für die Beurteilung des Einflusses von Härter auf die Eigenschaften des Beschichtungsfilms wird dessen Zusatzmenge in den untersuchten Beschichtungsstoffen variiert. Der Beschichtungsfilm weist eine zusätzliche chemische Vernetzung auf, die in rein physikalisch getrockneten Beschichtungen nicht gegeben ist (vgl. Kapitel 2.1.2). Da nicht alle verwendeten Beschichtungsstoffe ohne Härter einen „trockenen“ Beschichtungsfilm ergeben, muss die Verwendung individuell für jedes Beschichtungssystem angepasst werden.

Klarlacke

Tab. 6.6 gibt eine Übersicht über die Verwendung einer Härterkomponente in den Klarlack-Beschichtungen. Im Beschichtungssystem mit wasserverdünnbarem Epoxidharz wird von den Polymermischungen eine Variante ohne Härterkomponente und eine mit hergestellt (Angabe: „nein und ja“ in Tab. 6.6).

Tab. 6.6: Übersicht über die Verwendung von Härter in Klarlack-Beschichtungen

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz	
% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter
0	nein
33	nein
50	nein
66	nein
100	ja

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz	
% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter
0	nein
33	ja
50	ja
66	ja
100	ja

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz	
% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter
0	nein
33	nein und ja
50	nein und ja
66	nein und ja
100	ja

Pigmentierte Beschichtungsstoffe

Tab. 6.7 zeigt die Übersicht über die Verwendung einer Härterkomponente in den pigmentierten Beschichtungen. Auch hier wird im Beschichtungssystem mit wasserverdünnbarem Epoxidharz von den Polymerblends eine Variante ohne und eine mit Härterkomponente hergestellt.

Tab. 6.7: Übersicht über die Verwendung von Härter in den pigmentierten Beschichtungen

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz	
% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter
0	nein
33	nein
50	nein
66	nein
100	ja

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz	
% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter
0	nein
33	nein
50	nein
66	nein
100	nein

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz	
% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter
0	nein
33	nein und ja
50	nein und ja
66	nein und ja
100	nein und ja

6.1.6 Applikation der Beschichtungsstoffe – Herstellung der Beschichtungen

Zur Applikation der Beschichtungsstoffe auf die entsprechenden Substrate wird für die PVK von 35 % ein Spiralraket mit 200 µm und für die Klarlacke ein Spiralraket mit 100 µm verwendet.

Für Schichtdickenvariationen wird zusätzlich zu den beiden verwendeten Spiralraketen ein Spiralraket mit 150 µm eingesetzt, so dass insgesamt drei verschiedene Schichtdicken möglich sind.

6.1.7 Trocknung

Die Trocknung der Beschichtungsstoffe erfolgt über eine forcierte Trocknung nach Abb. 6.1. Nach der Applikation der Beschichtungsstoffe werden die Prüftafeln für drei Tage im Normklima bei 23 °C/ 50% r.F. gelagert. Anschließend wird die Beschichtung bei 40 °C für 16 h weiter getrocknet (s. Abb. 6.1) und in die jeweilige Prüfung gegeben.

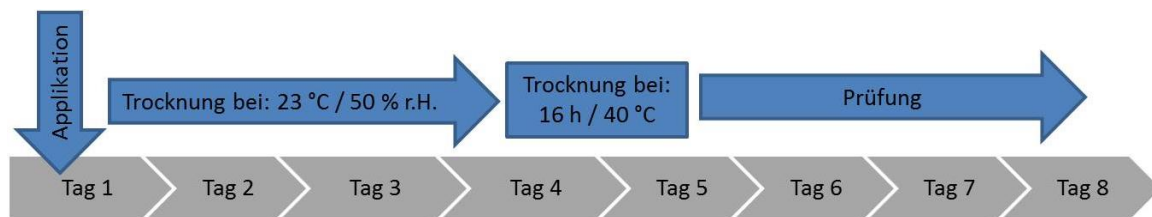


Abb. 6.1: Schema der forcierten Trocknung

6.1.8 Schichtdicken der Beschichtungen auf Prüftafeln

Die Schichtdickenmessung der Beschichtung erfolgt im trockenen Zustand der Beschichtung. Daher ist bei Angaben der Schichtdicke einer Beschichtung grundsätzlich die Trockenschichtdicke gemeint.

Die Schichtdicken der Beschichtungen auf ihrem Substrat werden mit dem Schichtdickenmessgerät Dualscope® MPoR der Firma Fischer bestimmt. Da es sich bei dem verwendeten Substrat um gestrahlten Stahl handelt, wird die Schichtdicke mittels magnetinduktiver Messmethode bestimmt. Bei dieser Messmethode werden zwei Magnetspulen (eine Erreger- und eine Messspule) verwendet. Über die Erregerspule wird ein Magnetfeld erzeugt. Durch Änderung der Induktionsspannung in der Messspule kann auf die Dicke der Beschichtung geschlossen werden [167].

Die Schichtdicke der freien Filme wird mit Hilfe einer mechanischen Bügelmessuhr bestimmt. Zur Messung der Schichtdicke werden die beiden Messflächen über einen mechanischen Hebel auseinandergezogen und der Beschichtungsfilm wird dazwischen gelegt. Nach dem Loslassen des Hebels liegen beide Flächen auf dem Beschichtungsfilm auf und der Zeiger zeigt die Dicke des Materials an.

Klarlackfilme

Die Schichtdicke der Klarlackbeschichtungen auf dem Stahlsubstrat liegt bei $50 \pm 15 \mu\text{m}$.

Pigmentierte Beschichtungen

Die Schichtdicke der Beschichtung auf dem Stahlsubstrat liegt bei $80 \pm 20 \mu\text{m}$.

6.2 Substrat

Bei den verwendeten Stahlblechen handelt es sich um unlegierten Baustahl, welcher nach DIN EN 10027-1 mit S235JR bezeichnet [168] und nach DIN EN 10025-2 genormt ist [169]. Die Substratbleche haben Maße von $150 \times 95 \times 2 \text{ mm}$.

Eine Metalloberfläche ist in mehreren Schichten aufgebaut, welche einen unterschiedlichen Einfluss auf das Verbundsystem Polymerfilm/ Metall ausüben. Ziel einer Oberflächenvorbehandlung ist es, die Oberfläche von Stoffen, welche sich nachteilig auf die Haftung des Beschichtungssystems auswirken, zu reinigen. Das Strahlen von Stahl wird hierbei in der Substratvorbehandlung als Stand der Technik angesehen [20]. Außer der reinigenden Wirkung wird beim Strahlen von Stahl durch Aufrauen die Oberflächengeometrie verändert, wodurch die mechanische Haftung des Beschichtungsstoffs verbessert wird. Die verwendeten Stahlsubstrate entsprechen einer primären ganzflächigen Oberflächenvorbereitung im Vorbereitungsgrad Sa 2 1/ 2. Während des Strahlens werden Walzhaut/ Zunder, Rost, Beschichtungen und artfremde Verunreinigungen entfernt. Mögliche verbleibende Spuren sind, wenn vorhanden, als leichte, fleckige oder streifige Schattierungen zu erkennen DIN EN ISO 12944-4 [170]. Zum Strahlen der Stahlbleche wurde hier metallisches oder mineralisches Strahlmittel mit einer kantigen Kornform verwendet. Der Rauheitsgrad ist mittel mit $R_z 25 - 45 \mu\text{m}$ [171].

Exemplarisch wurden auf den eingesetzten Stahlblechen Rauheitskennwerte nach DIN EN ISO 4287 mit einem mechanischen Tastschnittgerät (Mahr Perthometer M2) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.8 zusammengefasst [172].

Tab. 6.8: Rauheitskennwerte der verwendeten gestrahlten Stahlsubstrate.

Blech Strahlung	Ra [μm]		Rz [μm]		Rmax [μm]	
	Mittel	Stabw	Mittel	Stabw	Mittel	Stabw
mittel	3,5	0,3	27	2	32	3

Im Weiteren wird die Einheitlichkeit der Rauheit der Bleche visuell und haptisch bewertet.

Weitere Substrate

Zur Herstellung von freien Beschichtungsfilmen, unter anderem für die dynamisch-mechanische Analyse (DMA), werden unbehandelte Polypropylenplatten (schwarz) eingesetzt (Lackierplatten Stamylan P108MF97, Sabic Polypropylenes B. V., Sittard, Nederland). Diese werden vor ihrer Verwendung mit Aceton und Ethanol gereinigt.

6.3 Untersuchung der Korrosionsschutzwirkung

6.3.1 Salzsprühnebelprüfung

Zur Bewertung der Korrosionsschutzwirkung erfolgt eine Belastung in der neutralen Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227 [123]. Die Beschichtung wird mit einem Ritzstichel van Laar geritzt (Ritzlänge = 5 cm) und einem Salznebel aus einer Salzlösung von 50 g/l Natriumchlorid mit einem pH-Wert von 6,8 ausgesetzt. Die Prüftemperatur beträgt 35 °C. Eine Beurteilung der Korrosionsschutzwirkung erfolgt nach 72 h, 144 h und nach 240 h in 120 h Schritten, bis eine Gesamtdauer des Tests von 720 h erreicht ist. Zwischen den jeweiligen Zeitintervallen werden die Proben visuell auf ihre Veränderung geprüft [124]. Ebenso visuell wird der Grad der Enthftung bzw. der Grad der Korrosion und der Rostgrad nach DIN EN ISO 4628-8 und DIN EN ISO 4628-3 bestimmt [129,173]. Eine Blasenbildung wird nach DIN EN ISO 4628-2 bewertet [128]. Aus den so erhaltenen Ergebnissen ergibt sich ein Ranking der Proben nach der Intensität der Veränderung [124]. Der Grad der Veränderung wird in den Ergebnissen als Kennwert in Anlehnung an DIN EN ISO 4628-1 verwendet [124]. Je niedriger der Kennwert ist, desto besser ist die

Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung. In Abbildung Abb. 6.2 sind die Kennwerte eins, drei und fünf zur Veranschaulichung dargestellt.

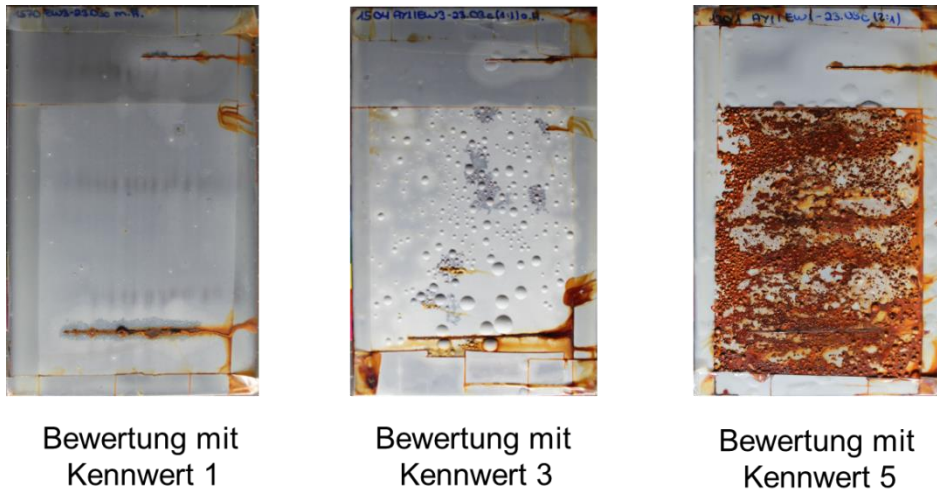


Abb. 6.2: Beispiele der Bewertung der Korrosionsschutzwirkung anhand eines eingeführten Kennwertes in Anlehnung an DIN EN ISO 4628-1 [124]

6.3.2 Kondenswassertest

Der Kondenswassertest wird nach DIN EN ISO 6270-1 (Abb. 6.3) durchgeführt, wobei die Proben bis zu einer Gesamtdauer von 720 h belastet werden [127]. Die Proben werden bei 38 °C und 100 % rel. Feuchte auf eine $(60 \pm 5)^\circ$ zur Horizontalen geneigten Oberfläche „Dach“ gelegt, um ihre Beständigkeit bei erhöhter Temperatur und Dauerfeuchte zu testen. Die Bewertung erfolgt nach 72 h, 144 h und nach 240 h in 120 h Schritten, bis die Gesamtdauer des Testes erreicht ist. Nach jeder Entnahme aus dem Test werden die Proben visuell auf Veränderungen geprüft [124,173]. Zusätzlich wird die Blasenbildung visuell nach DIN EN ISO 4628-2 beurteilt [128]. Es ergibt sich ein Ranking der Proben nach dem Grad der Schädigung. Je geringer der Grad der Schädigung der Beschichtung, desto besser ist ihre Korrosionsschutzwirkung.



Abb. 6.3: Prüfkammer für den Kondenswassertest. Die Proben sind mit der Beschichtung nach innen auf dem „Dach“ aufgelegt.

6.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Aufnahmen der elektrischen Impedanzspektren für die Bestimmung der Wasseraufnahme und der Barrierewirkung werden mittels „Electrochemical Workstation“ IM6 der Fa. Zahner vorgenommen. Auf die Prüfbleche werden Plexiglaszylinder mit Silikonkleber (Scriintec RTV 1K Siliconkautschuk) mit 25 mm Innendurchmesser aufgeklebt (Fläche: 5,1 cm²). Die Bleche werden auf der Rückseite blankgeschliffen und mit einem Kupferklebeband kontaktiert. In die Zylinder wird eine 5%ige NaCl-Lösung (wie im Salzsprühtest) eingefüllt und über einen Platindraht kontaktiert (s. Abb. 6.4). Die Aufnahme der Spektren erfolgt mit einer vorgegebenen Amplitude von 20 mV. Für die Bestimmung der Wasseraufnahme werden die Spektren im Bereich von 1 mHz bis 1 MHz aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren für die Bestimmung der Barrierewirkung erfolgt im Frequenzbereich von 10 mHz bis 1 MHz.



Abb. 6.4: Prüfanordnung zur EIS-Messung

6.5 Permeationsmessungen

6.5.1 Wasserdampfpermeation

Die Messung der Wasserdampfpermeabilität erfolgt über die Bestimmung der Durchdringungsrate durch einen Polymerfilm. Der Film stellt dabei eine Trennwand zwischen zwei Kammern dar. Eine „obere“ Kammer besitzt dabei eine vorgegebene Feuchtigkeit, die über einen entsprechenden Durchlass an getrockneter Luft erreicht wird. In einer zweiten „unteren“ Kammer, befindet sich destilliertes Wasser, wodurch eine Feuchtigkeit von 100 % gebildet wird. Während einer Messung wird die Zeit bestimmt, wie lange es dauert, bis sich eine bestimmte Feuchtigkeit in der oberen Kammer einstellt.

Zur Bestimmung der Wasserdampfpermeation wird das Gerät Lyssy L80-5000 der Firma PBI Dansensor verwendet. Die Wasserdampfpermeation wird bei 38 °C und einer Luftfeuchte-Differenz von 90 % gemessen. Es werden aus freien Beschichtungsfilmen Proben mit einem Durchmesser von ca. 35 mm ausgestanzt und mit einer vom Gerätehersteller gelieferten Aluminium-Selbstklebefolie auf ein Trägerblech geklebt. Der für die Permeation relevante Durchmesser beträgt 22 mm (Abb. 6.5).

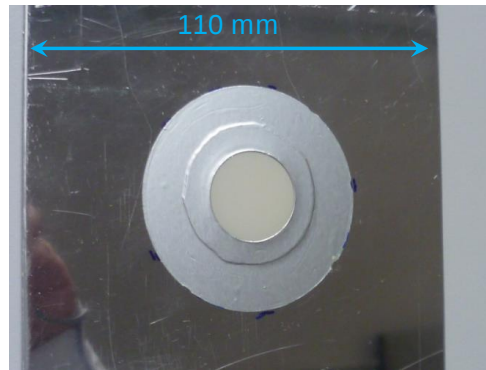


Abb. 6.5: Probenhalter mit Probe für die Wasserdampfpermeationsmessung

Für die Bestimmung eines Messfehlers bei den Wasserdampfpermeationsmessungen wird eine Dreifach-Bestimmung durchgeführt.

6.5.2 Sauerstoff-Permeation

Bei der Messung der Sauerstoff-Permeation ist in eine von zwei vorhandenen Kammern mit Sauerstoff und die zweite Kammer mit Stickstoff gefüllt. Aufgrund des Konzentrationsunterschieds diffundiert Sauerstoff in die mit Stickstoff gefüllte Kammer, dabei wird die Transmissionsrate bestimmt.

Die Sauerstoff-Permeation wird mit einem Oxygen Transmission Rate Test System PERME[®] OX₂/230 der Firma Labthink durchgeführt. Die Sauerstoff-Permeation wird bei 23 °C und einer Luftfeuchte von 50 % gemessen. Es werden aus freien Beschichtungsfilmern Proben mit einem Durchmesser von 35 mm ausgestanzt und diese analog zur Wasserdampfpermeation auf einen Träger mit einer für die Messung relevanten Größe von 1,131 cm² mit Aluminium-Selbstklebefolie geklebt. Für die Bestimmung eines Messfehlers der Sauerstoff-Permeation wird der Stanzling drei Mal vermessen.

6.6 Simultane Thermoanalyse (STA)

Die Wasserabsorption und -desorption wird thermogravimetrisch durch Massenänderung des freien Lackfilms isotherm bei 23 °C bestimmt. Die Wasserabsorption wird in feuchter Atmosphäre über 5 h bei 90 % r.F. und die

Desorption in trockener Atmosphäre bei 0 % r.F. über 5 h gemessen. Für die Untersuchungen werden aus dem jeweiligen freien Beschichtungsfilm Proben mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt und diese mit einer Analysenwaage Sartorius CPA225D ($0,00001 \text{ g} \pm 0,01 \text{ mg}$) gewogen. Zur Bestimmung wird ein simultanthermisches Analysegerät; Typ Netzsch STA 449 F3 Jupiter mit folgender Spezifikation verwendet:

- Wasserdampf-Ofen
- Auflösung des Wägesystems $1 \mu\text{g}$
- Spülgase: N_2 (10 ml/min) und N_2 mit 90 % r. F. (H_2O) über einen modularen Feuchtegenerator MHG-32 von ProUmid

6.7 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanischen Untersuchungen an freien Lackfilmen (Abb. 6.6) werden mit der DMA 7e der Firma Perkin Elmer im Zugmodus durchgeführt. Hierbei wird die ca. 1,5 cm lange und 5 mm breite Probe längs in die Messzelle eingespannt und mit einer Vorkraft (statische Kraft; $F_N = 10 \text{ mN}$) in der Probenlängsachse belastet, was zu einem gleichmäßigen Spannungszustand in der Probe führt (Abb. 6.6). Die Messungen werden bei einer Frequenz von 1 Hz im Temperaturbereich von $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $130 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 2 K/min durchgeführt. Für die Vermessung der trockenen Beschichtungsfilme wird mit der statischen und dynamischen Kraft eine Amplitude von $0,5 \mu\text{m}$ eingestellt. Der Kraftfaktor beträgt 1,5.

Zur Bestimmung der Wassereinwirkung werden die jeweiligen Lackfilme für 24 h in destilliertes Wasser eingelegt. Es wird das gleiche Temperaturprogramm, wie bei der Untersuchung der trockenen Beschichtungsfilme verwendet. Mit der statischen und dynamischen Kraft wird eine Zielamplitude von $0,2 \mu\text{m}$ eingestellt. Der Kräftefaktor ist ebenfalls 1,5.

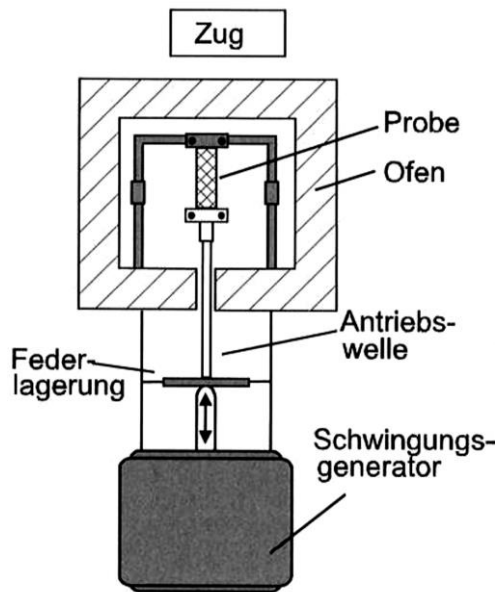


Abb. 6.6: Aufbau des Zugmodus einer DMA; eingespannter freier Beschichtungsfilm.

6.8 Rheologie

Die Glasübergangstemperatur der Beschichtungen, aus denen kein stabiler Film für die DMA-Messungen erhalten werden konnte, wurde mit einem Rotationsviskosimeter im Oszillationsmodus von AntonPaar der Reihe Physica MCR 301 mit dem Platte/Platte-Messsystems (25 mm) durchgeführt.

Das Messprogramm wird in verschiedene Abschnitte unterteilt. Im ersten Segment wird die Probe mit Anwendung einer linearen Normalkrafttrampe $F_N = 100 - 500 \text{ mN}$ von 30 auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Im zweiten Abschnitt wird analog zu den DMA-Messungen bis $120 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und in einem dritten Segment mit einer Normalkraft von $F_N = 500 \text{ mN}$ auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. In allen drei Abschnitten wird ebenso analog zu den DMA-Messungen eine Heizrate von 2 K/min , eine Amplitude von $\gamma = 2 \%$ und die Frequenz $f = 1 \text{ Hz}$ verwendet. Der Plattenabstand beträgt 1 mm .

6.9 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen der Polymerblends werden am Institut für Kunststofftechnik durchgeführt. Für Aussagen über das Phasenverhalten im Beschichtungsfilm werden Querschnitte durch Überschneiden der Proben mit einem Ultracut E mit FC₄ Gefriereinrichtung (Leica) bei -150 °C hergestellt. Die überschnittenen Proben werden anschließend mit dem AFM-Gerät Explorer von Topometrix im non contact mode (nc) vermessen. Das Meßprinzip beruht darauf, dass an den Cantilever mittels eines Piezokristalls eine externe Schwingung angelegt wird. Bevor die Spitze die Probe berührt, bewirken Wechselwirkungen zwischen Probe und Cantilever eine Änderung seiner Resonanzfrequenz und Schwingungsamplitude. Es werden Kraftänderungen auf den Cantilever durch Änderung der Amplitude oder durch Änderung des Phasensignals erfasst. Mit dieser Methode werden Topographie- und Phasenkontrastbilder aufgenommen [48,174,175].

6.10 Abreißprüfung durch Zugversuch

Der Abreißversuch zur Beurteilung der Haftfestigkeit wird mit einer Prüfanordnung nach DIN EN ISO 4624 für Beschichtungen durchgeführt [78]. Bei den Untersuchungen der unbelasteten Proben treten mit Verwendung eines langsam härtenden 2 K-Epoxidharzklebers Adhäsionsbrüche zwischen der Beschichtung und des Klebers auf, wodurch keine Aussagen über die Haftfestigkeit der Beschichtung auf ihrem Substrat getroffen werden können (vgl. Kapitel 2.6.3). Aus diesem Grund wurde die Prüfung mit Verwendung eines schnellhärtenden „Sekundenklebers“ auf Basis von Cyanacrylaten wiederholt. Die anschließenden weiteren Vergleichsprüfungen der Nasshaftfestigkeit und der Untersuchung der Haftfestigkeit nach Belastung und Trocknung wurden daher mit beiden Klebern durchgeführt. Die Prüfstempel haben einen Durchmesser von 7 mm. Nach Ablauf der Härtungsdauer des Klebstoffes (2 h bzw. 24 h) werden die Prüfstempel mit einer Universal-Zugprüfmaschine Zwick-Zo50 abgezogen und die maximale Zugspannung beim Abreißen der Stempel gemessen. Die Haftfestigkeit wird in MPa angegeben und zusätzlich die Art des Bruches:

- A Kohäsionsbruch im Substrat;
- A/B Adhäsionsbruch zwischen Substrat und Beschichtung;
- B Kohäsionsbruch in der Beschichtung;
- B/Y Adhäsionsbruch zwischen Beschichtung und Klebstoff
- Y Kohäsionsbruch im Klebstoff;
- Y/Z Adhäsionsbruch zwischen Klebstoff und Prüfstempel.

Für Aussagen über die Haftfestigkeit der Beschichtung (Trockenhaftung, Nasshaftung, Haftung nach Wassereinwirkung) werden die Proben in trockenen Zustand, nach 240 h Kondenswassertest und nach 12 Wochen Lagerung im Normklima (nach Wassereinwirkung) untersucht. Da nach der Entnahme der Proben aus dem Kondenswassertest die Trocknung und Regeneration der Beschichtung sehr schnell einsetzt, musste darauf geachtet werden, dass die Proben nass bleiben. Für die Bestimmung der Nasshaftfestigkeit wurden deshalb die Proben nach 24 h aus dem Kondenswassertest genommen, die Stempel darauf verklebt, 2-3 h gewartet und die Proben dann wieder über Nacht in den Test gegeben. So konnte sichergestellt werden, dass die Beschichtung nicht regenerieren konnte und im nassen Zustand vermessen wird.

7 TABELLEN

In diesem Kapitel sind Tabellen mit Ergebnissen aufgeführt, welche zum Teil den Abbildungen und Ausführungen in Kapitel 3 zugrunde liegen.

7.1 Ergebnisse der Haftfestigkeit

Tab. 7.1: Haftfestigkeit der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz, in unbelasteten (trockenen) Zustand

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz
Klarlacke

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	nein	7,79	1,00	100 % B	15,49	2,74	90 % -/Y, 10 % B
50	nein	13,35	2,31	70 % B, 30 % -/Y	19,63	2,14	90 % B, 10 % -/Y
100	ja	24,93	1,28	100 % B	25,97	0,01	50 % B, 30 % Y/Z, 20 % A/B

Tab. 7.2: Haftfestigkeit der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz, in unbelasteten (trockenen) Zustand

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz
Klarlacke

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	nein	7,79	1,00	100 % B	15,49	2,74	90 % -/Y, 10 % B
30	ja	18,84	0,92	100 % B	11,79	4,13	40 % B, 60 % A/B
50	nein	4,85	0,39	100 % -/Y	4,89	0,66	90 % -/Y, 10 % Y/Z
50	ja	23,88	1,15	90 % B, 10 % A/B	24,52	1,78	100 % A/B
66	ja	24,88	0,88	100 % B	24,12	1,12	80 % B, 20 % -/Y
100	ja	22,16	1,37	100 % B	19,25	6,76	30 % B, 70 % -/Y

Tab. 7.3: Haftfestigkeit der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz, in unbelasteten (trockenen) Zustand

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz
Klarlacke

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	ja	7,79	1,00	100 % B	15,49	2,74	90 % -/Y, 10 % B
50	ja	22,94	2,63	100 % B	25,11	1,76	80 % B, 20 % -/Y
100	ja	22,42	1,77	70 % B, 30 % A/B	13,15	1,71	40 % B, 60 % -/Y

Tab. 7.4: Haftfestigkeit der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz, in unbelasteten (trockenen) Zustand

**Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz
pigmentierte Beschichtungen**

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	nein	7,28	0,98	100% -/Y	11,94	0,68	100 % B
50	nein	5,53	0,43	100% -/Y	5,84	1,01	100 % -/Y
50	ja	13,04	1,05	100% -/Y	14,70	1,31	100 % B
100	ja	17,80	3,49	100% B	17,55	4,58	90 % B, 10 % Y/Z

Tab. 7.5: Haftfestigkeit der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz, nach 240 h im Kondenswassertest („nasser“ Zustand)

**Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz
Klarlacke**

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	nein	1,22	0,1	100 % B	1,15	0,47	100 % B
50	nein	4,29	0,69	80 % Y/Z 20 % Y	2,48	0,54	80 % Y/Z
100	ja	1,79	0,51	100 % A/B	1,14	0,73	70 % A/B 30 % Y/Z

Tab. 7.6: Haftfestigkeit der Klarlackfilme im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz, nach 240 h im Kondenswassertest („nasser“ Zustand)

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz
Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	nein	1,22	0,1	100 % B	1,15	0,47	100 % B
30	ja	2,04	0,54	100 % A/B	0,95	0,54	100 % A/B
50	nein	0,18	0,03	60 % A/B, 40 % -/Y	0,21	0,04	100 % A/B
50	ja	3,65	0,63	100 % A/B	1,51	0,58	100 % A/B
66	ja	2,96	0,86	100 % A/B	1,33	1,15	100 % A/B
100	ja	5,62	0,94	100 % A/B	3,78	1,43	100 % A/B

Tab. 7.7: Haftfestigkeit der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz, nach 240 h im Kondenswassertest („nasser“ Zustand)

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz
Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	ja	1,22	0,1	100 % B	1,15	0,47	100 % B
50	ja	3,75	0,94	100 % A/B	1,18	0,73	60 % Y/Z, 40 % A/B
100	ja	3,69	0,93	100 % A/B	3,01	1,53	90 % Y/Z, 10 % A/B

Tab. 7.8: Haftfestigkeit der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz, nach 240 h im Kondenswassertest („nasser“ Zustand)

**Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz
pigmentierte Beschichtungen**

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	nein	2,12	0,10	90 % A/B, 10 % B	1,26	0,67	90 % Y/Z, 10 % A/B
50	nein	1,72	0,24	100 % A/B	1,52	0,21	60 % Y/Z, 40 % A/B
50	ja	3,09	0,56	100 % A/B	1,31	0,32	50 % A/B, 50 % Y/Z
100	ja	4,30	0,16	100 % A/B	2,74	0,79	80 % A/B, 20 % Y/Z

Tab. 7.9: Haftfestigkeit der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz, nach Wasserbelastung und drei Monate Lagerung im Normklima („regenerierter“ Zustand)

**Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz
Klarlackfilme**

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	nein	11,77	2,93	70 % B, 30 % A/B	15,76	3,89	60 % B, 40 % A/B
50	nein	13,08	2,03	90 % B, 10 % -/Y	16,31	3,95	90 % B, 10 % -/Y
100	ja	3,16	0,53	100 % A/B	1,83	0,86	100 % A/B

Tab. 7.10: Haftfestigkeit der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz, nach Wasserbelastung und drei Monate Lagerung im Normklima („regenerierter“ Zustand)

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz
Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	nein	11,77	2,93	70 % B, 30 % A/B	15,76	3,89	60 % B, 40 % A/B
30	ja	8,22	1,81	70 % A/B, 30 % B	11,73	3,44	70 % A/B, 30 % B
50	nein	6,96	0,51	80 % B, 20 % -/Y	3,91	1,97	80 % B, 20 % -/Y
50	ja	9,10	1,75	80 % A/B, 20 % -/Y	12,51	3,05	90 % A/B, 10 % B
66	ja	8,23	1,67	100 % A/B	10,24	2,11	100 % A/B
100	ja	7,68	1,63	100 % A/B	3,16	0,94	90 % A/B, 10 % -/Y

Tab. 7.11: Haftfestigkeit der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz, nach Wasserbelastung und drei Monate Lagerung im Normklima („regenerierter“ Zustand)

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz
Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	ja	11,77	2,93	70 % B, 30 % A/B	15,76	3,89	60 % B, 40 % A/B
50	ja	4,54	1,34	100 % A/B	5,76	3,32	100 % A/B
100	ja	6,02	2,04	100 % A/B	4,24	1,90	100 % A/B

Tab. 7.12: Haftfestigkeit der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz, nach Wasserbelastung und drei Monate Lagerung im Normklima („regenerierter“ Zustand)

**Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz
pigmentierte Beschichtungen**

% Epoxid- Gehalt	Verwendung von Härter	2K-Epoxidkleber			Cyanacrylatkleber		
		F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild	F _{max} (M) [MPa]	(SD) [MPa]	Bruchbild
0	nein	4,47	1,44	80 % B, 20 % Y/Z	13,44	1,30	100 % B
50	nein	4,85	1,93	60 % B, 10 % A/B, 30 % Y/Z	4,48	0,91	80 % B, 10 % A/B, 10 % Y/Z
50	ja	6,29	1,04	90 % A/B, 10 % B	9,55	3,49	50 % A/B, 50 % -/Y
100	ja	6,36	1,90	100 % A/B	7,63	2,61	100 % A/B

7.2 Glasübergangstemperaturen der untersuchten Beschichtungen

Tab. 7.13: Glasübergangstemperaturen der Klarlackfilme im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz
Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	T _g 1		T _g 2	
		M [°C]	SD [°C]	M [°C]	SD [°C]
0	nein	27,1	3,2		
33	nein	30,3	0,5	42,7	1,8
50	nein	25,1	3,7	35,5	3,3
66	nein	16,7	0,6	33,9	3,7
100	ja	55,8	4,0		

Tab. 7.14: Glasübergangstemperaturen der Klarlackfilme im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz
Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	T _g 1		T _g 2	
		M [°C]	SD [°C]	M [°C]	SD [°C]
0	nein	27,1	3,2		
33	nein	12,7	0,4	41,1	0,3
33	ja	21,4	1,3	62,9	0,9
50	nein	7,1	1,8		
50	ja	19,1	2,3	68,7	1,0
66	nein	3,9	1,1		
66	ja	10,1	3,7	65,8	1,0
100	nein	49,9	3,2		
100	ja	54,4	1,7		

Tab. 7.15: Glasübergangstemperaturen der Klarlackfilme im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz
Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	T _g 1		T _g 2	
		M [°C]	SD [°C]	M [°C]	SD [°C]
0	nein	27,1	3,2		
33	ja	26,1	1,7	70,9	3,1
50	ja	19,6	1,9	67,6	1,6
66	ja	28,2	1,3	67,9	0,6
100	ja	55,3	1,9		

Tab. 7.16: Glasübergangstemperaturen der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz
pigmentierte Beschichtungen

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	T _g 1		T _g 2	
		M [°C]	SD [°C]	M [°C]	SD [°C]
0	nein	27,6	0,6		
33	nein	21,7	1,8	49,1	3,6
50	nein	19	0,4	49,8	0,2
66	nein	20,4	1,3	47,7	0,7
100	ja	37,2	2,3		

Tab. 7.17: Glasübergangstemperaturen der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem:
Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

**Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem
Epoxidharz
pigmentierte Beschichtungen**

% Epoxid- Gehalt	Verwendung von Härter	T _g 1		T _g 2	
		M [°C]	SD [°C]	M [°C]	SD [°C]
0	nein	27,6	0,6		
33	nein	19,3	2,7		
33	ja	21,9	2,2	65,5	1,1
50	nein	13,3	0,9	40,1	1,6
50	ja	22,4	2,1	67,2	1,5
66	nein	13,8	4,9		
66	ja	10,4	1,4	64,5	2,7
100	nein	15,4	5,1		
100	ja	58,6	1,3		

Tab. 7.18: Glasübergangstemperaturen der pigmentierten Beschichtungen im Beschichtungssystem:
Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

**Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz
pigmentierte Beschichtungen**

% Epoxid- Gehalt	Verwendung von Härter	T _g 1		T _g 2	
		M [°C]	SD [°C]	M [°C]	SD [°C]
0	nein	27,6	0,6		
33	ja	16,5	2,6		
50	ja	11,3	2,8	26,7	3,6
66	ja	21,5	5,8		
100	ja	54,8	0,9		

7.3 Ergebnisse der Wasserabsorption- und desorptionsmessungen

Tab. 7.19: Wasserabsorption- und desorption innerhalb von 5h bei 90 % r.H. bzw. 0 % r.H. der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz

Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Wasserabsorption			Wasserdesorption		
		Menge [mg]	%	t zum Erreichen des Plateau [min]	Menge [mg]	%	t zum Erreichen des Plateau [min]
0	nein	0,37	5,37	197	0,37	5,37	52
33	nein	0,4	5,16	238	0,34	4,42	133
50	nein	0,37	4,32	264	0,29	3,38	147
66	nein	0,35	4,3	282	0,22	2,67	151
100	ja	0,29	4,65	302	0,24	3,76	232

Tab. 7.20: Wasserabsorption- und desorption innerhalb von 5h bei 90 % r.H. bzw. 0 % r.H. der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Wasserabsorption			Wasserdesorption		
		Menge [mg]	%	t zum Erreichen des Plateau [min]	Menge [mg]	%	t zum Erreichen des Plateau [min]
0	nein	0,37	5,37	197	0,37	5,37	52
33	ja	0,39	5,01	238	0,38	4,87	115
50	nein	0,26	4,22	266	0,19	3	14
50	ja	0,33	4,66	276	0,25	3,45	122
66	ja	0,32	5,06	279	0,17	2,7	155
100	ja	0,28	4,02	292	0,23	3,2	181

Tab. 7.21: Wasserabsorption- und desorption innerhalb von 5h bei 90 % r.H. bzw. 0 % r.H. der Klarlacke im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz
Klarlackfilme

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Wasserabsorption			Wasserdesorption		
		Menge [mg]	%	t zum Erreichen des Plateau [min]	Menge [mg]	%	t zum Erreichen des Plateau [min]
0	nein	0,37	5,37	197	0,37	5,37	52
33	ja	0,5	4,82	261	0,46	4,42	124
50	ja	0,3	4,02	267	0,24	3,31	141
66	ja	0,26	3,85	278	0,16	2,33	151
100	ja	0,27	4,1	286	0,21	3,21	193

Tab. 7.22: Wasserabsorption- und desorption innerhalb von 5h bei 90 % r.H. bzw. 0 % r.H. der pigmentierte Beschichtungen im Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz

Beschichtungssystem: Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz
pigmentierte Beschichtungen

% Epoxid-Gehalt	Verwendung von Härter	Wasserabsorption			Wasserdesorption		
		Menge [mg]	%	t zum Erreichen des Plateau [min]	Menge [mg]	%	t zum Erreichen des Plateau [min]
0	nein	0,33	2,97	213	0,29	2,59	116
50	nein	0,22	1,81	216	0,09	0,7	24
50	ja	0,29	2,46	296	0,12	1,05	128
100	nein	0,48	0,92	336	0,31	0,6	259
100	ja	0,29	2,61	309	0,14	1,29	222

7.4 Berechnete Diffusionskoeffizienten aus den EIS-Messungen

Tab. 7.23: Nach Gl.-(2.53) berechnete Diffusionskoeffizienten aus den EIS-Messungen der Klarlackbeschichtungen in den einzelnen Systemen

System	Verwendung von Härter	% Epoxid- Gehalt				
		0	33	50	66	100
Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz	nein	9,90E-08	6,16E-08	5,40E-08	2,18E-08	2,37E-08
Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz	nein	9,90E-08	2,31E-08	2,10E-08	3,13E-08	9,53E-08 ¹
Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz	ja	9,90E-08 ²	6,49E-07	6,61E-08	9,40E-09	9,53E-08 ¹
Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz	ja	9,90E-08 ²	6,95E-08	3,44E-08	2,25E-08	6,85E-09

¹ mit Verwendung von Härter

² ohne Verwendung von Härter

Tab. 7.24: Nach Gl.-(2.53) berechnete Diffusionskoeffizienten aus den EIS-Messungen der pigmentierten Beschichtungen in den einzelnen Systemen

System	Verwendung von Härter	% Epoxid- Gehalt				
		0	33	50	66	100
Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Festharz	nein	1,09E-07	3,76E-08	3,11E-08	1,78E-08	9,55E-08
Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz	nein	1,09E-07	7,78E-08	4,95E-08	5,98E-08	3,28E-06
Acrylat-Styrol-Copolymer mit wasserverdünnbarem Epoxidharz	ja	1,09E-07 ¹	4,91E-08	1,66E-08	8,27E-09	1,14E-08
Acrylat-Styrol-Copolymer mit Epoxid-Flüssigharz	nein	1,09E-07 ¹	4,57E-08	1,11E-08	1,09E-08	1,21E-08

¹ ohne Verwendung von Härter

8 LITERATUR

- [1] Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V. (VdL), *Marktinformationen*.
- [2] E. Almeida, D. Santos, J. Uruchurtu, *Progress in Organic Coatings*, January 01, 131 **1999**.
- [3] O.u. Rahman, M. Kashif, S. Ahmad, *Progress in Organic Coatings* **2015** (80), 77.
- [4] M.R. Heydarpour, A. Zarrabi, M.M. Attaa, B. Ramezanzadeh, *Progress in Organic Coatings* **2014** (77), 160.
- [5] M.A. Alam, E.-S.M. Sherif, S.M. Al-Zahrani, *International Journal of elektrochemical science* **2013** (8), 8388.
- [6] *Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme: Leistungsbereich DIN EN ISO 12944* (Eds: F. Bayer, A.W. Capell, G. Gormanns, O. Nicolai, J. Pflugfelder), Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V. und Bundesverband Korrosionsschutz e.V., Frankfurt/Main und Köln **2010**.
- [7] B. Ilschner, R.F. Singer, *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg **2010**.
- [8] M.F. Montemor, *Surface & Coatings Technology*, January 01, 17 **2014**.
- [9] M. Dornbusch, U. Christ, R. Rasing, *Epoxidharze: Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover **2015**.
- [10] Y. Nakayama, *Progress in Organic Coatings*, January 01, 108 **1998**.
- [11] A. Overbeek, *Journal of Coatings Technology and Research*, January 01, 1 **2010**.
- [12] J. Prieto, *European Coatings Journal* **2010**, 20.
- [13] P. Geurink, T. Scherer, R. Buter, A. Steenbergen, H. Henderiks, *Progress in Organic Coatings* **2006** (55), 119.
- [14] B. Liu, Y. Wang, *Progress in Organic Coatings* **2014** (77), 219.
- [15] A. Marrion, *The Chemistry and Physics of Coatings*, 2. Ausgabe, The Royal Society of Chemistry, Cambridge CB4 0WF **2004**.
- [16] S. Zafar, U. Riaz, S. Ahmad, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107 **2008**, 215.
- [17] N.A. Salahuddin, *Polymers for advanced technologies* **2004** (15), 251.
- [18] A. Forsgren, *Corrosion Control Through Organic Coatings*, Taylor & Francis Group, Boca Raton **2006**.
- [19] E. Almeida, D. Santos, J. Uruchurtu, *Progress in Organic Coatings*, January 01, 131 **1999**.
- [20] J.P. Schik, H.-J. Böhnstedt, K. Fiedler, C. Godau, S. Krieg, U. Kubillus, E. Machunsky, G. Merten, W. Scholz, M. Suppa, *Korrosionsschutz mit wässrigen Lacksystemen: Aufbau – Eigenschaften – Abgrenzung – Verarbeitung – Praxiserfahrungen – Problemlösungen*, Kontakt & Studium Band 530, expert verlag, Renningen-Malmsheim **1997**.

- [21] A. Peacock, A. Calhoun, *Polymer Chemistry*, Carl Hanser Verlag, München **2006**.
- [22] D. Kukanja, J. Golob, A. Zupancic-Valant, M. Krajnc, *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 78, January 01, 67 **2000**.
- [23] G. Clamena, T. Ferrari, Z. Fu, A. Hejl, G. Larson, L. Procopio, W. Rosano, A. Sheppard, A. Swartz, *Progress in Organic Coatings*, January 01, 144 **2011**.
- [24] P.J. Peruzzo, P.S. Anbinder, O.R. Pardini, J. Vega, C.A. Costa, F. Galembeck, J.I. Amalvy, *Progress in Organic Coatings* 72, January 01, 429 **2011**.
- [25] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Vincentz Verlag, Hannover **2000**.
- [26] G. Beuschel, J. Bieleman, P. Denking, W. Freitag, H. Gempeler, G. Horn, A. Kruse, F. Lohse, C. Machate, M. Müller, B. Neffgen, J. Ott, W. Scherzer, W. Schneider, A. Sickert, D. Stoye, W. Wiczorrek, *Lackharze - Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Carl Hanser Verlag, München Wien **1996**.
- [27] J. Sander, L. Kirmaier, M. Manea, D. Shchukin, E. Skorp, *Korrosionsschutz durch Beschichtungen*, Vincentz Network GmbH, Hannover **2011**.
- [28] C.R. Hegedus, F.R. Pepe, J.B. Dickenson, F.H. Walker, *Journal of Coatings Technology*, Volume 74, January 01, 31 **2002**.
- [29] M. Liu, X. Mao, H. Zhu, A. Lin, D. Wang, *Corrosion Science* 75, January 01, 106 **2013**.
- [30] R. Naderi, M.M. Attar, *Electrochimica Acta*, July 20, 5692 **2008**.
- [31] R. Naderi, M.M. Attar, *Dyes and Pigments*, 349.
- [32] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, *BASF-Handbuch Lackiertechnik*, Vincentz Verlag, Hannover **2002**.
- [33] K.-H. Tostman, *Korrosion*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2001**.
- [34] R. Naderi, M.M. Attar, *Progress in Organic Coatings*, 2009, 314 **2009**.
- [35] G. Grundmaier, B. Rossenbeck, K.J. Roschmann, P. Ebbinghaus, M. Stratmann, *Corrosion Science*, 2006, 3716 **2006**.
- [36] A. Kalendová, *Pigment & Resin Technology*, 2002, 381 **2002**.
- [37] B. Müller, U. Poth, *Lackformulierung und Lackrezeptur*, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover **2005**.
- [38] U. Poth, R. Schwalm, M. Schwartz, *Acrylatharze*, Vincentz Network GmbH, Hannover **2011**.
- [39] D. Distler, *Wäßrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **1999**.
- [40] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Chemische Struktur und Synthesen*, 6th ed., Vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **1999**.

- [41] M.A. Winnik, *Colloid Interface Science* 2, January 01, 192 **1997**.
- [42] J.L. Keddie, *Materials Science and Engineering*, 21, January 01, 101 **1997**.
- [43] J.L. Keddie, A.F. Routh, *Fundamentals of Latex Film Formation*, Springer, Dordrecht **2010**.
- [44] R. Baumstark, M. Schwartz, *Dispersionen für Bautenfarben: Acrylsysteme in Theorie und Praxis*, Vincentz Verlag, Hannover **2001**.
- [45] H. Kittel, *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, 2: Bindemittel für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Systeme, 2.Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1998**.
- [46] S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar, *Characterization of polymer blends: Miscibility, morphology and interfaces*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2015**.
- [47] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [48] L.M. Robeson, *Polymer blends: A comprehensive review*, Hanser, Munich, Cincinnati **2007**.
- [49] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6th ed., Vol.2, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- [50] D.R. Paul, J.W. Barlow, *Journal of Macromolecular Science, Part C* **2007** 18 (1), 109. DOI: 10.1080/00222358008080917.
- [51] *Aufbereiten von Polymerblends: Wechselwirkungen in Polymerblends* (Ed: Verein Dt. Ingenieure, VDI-Ges. Kunststofftechnik), Kunststofftechnik, VDI-Verl., Düsseldorf **1989**.
- [52] Joachim-H. Wendorff, in *Aufbereiten von Polymerblends: Wechselwirkungen in Polymerblends* (Ed: Verein Dt. Ingenieure, VDI-Ges. Kunststofftechnik), Kunststofftechnik, VDI-Verl., Düsseldorf **1989**.
- [53] B.S. Kim, T. Chiba, T. Inoue, *Polymer* **1995** 36 (1), 43. DOI: 10.1016/0032-3861(95)90673-P.
- [54] C.W. Macosko, *Macromol. Symp.* **2000** 149 (1), 171. DOI: 10.1002/1521-3900(200001)149:1<171:AID-MASY171>3.0.CO;2-8.
- [55] J. Sax, J.M. Ottino, *Polym. Eng. Sci.* **1983** 23 (3), 165. DOI: 10.1002/pen.760230310.
- [56] K.K. Mohanty, J.M. Ottino, H.T. Davis, *Chemical Engineering Science* **1982** 37 (6), 905. DOI: 10.1016/0009-2509(82)80179-6.
- [57] D.J. Walsh, J.S. Higgins, A. Maconnachie, *Polymer Blends and Mixtures*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, 0168-132X, Vol.89, Springer Netherlands, Dordrecht **1985**.
- [58] DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), *Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe*, 77.060; 01.040.77 (DIN EN ISO 8044 (ISO 8044:2015)), Beuth Verlag GmbH, Berlin **2015**.
- [59] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und Aktuelle Probleme*, Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg [u.a.] **1990**.

- [60] *Einführung und wissenschaftliche Grundlagen* (Ed: E. Kunze), Korrosion und Korrosionsschutz, Vol. 1, Wiley-VCH, Berlin [u.a.] **2001**.
- [61] G. Wranglen, *Korrosion und Korrosionsschutz: Grundlagen, Vorgänge, Schutzmaßnahmen, Prüfung*, WFT Werkstoff-Forschung und -Technik, Vol.3, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **1985**.
- [62] P.W. Atkins, J. de Paula, C.A. Trapp, M.P. Cady, C. Giunta, *Physikalische Chemie*, 3rd ed., Physikalische Chemie, VCH, Weinheim **2001**.
- [63] M. Morcillo, *Progress in Organic Coatings* **1999** 36 (3), 137. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00036-3.
- [64] P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, *J Coat Technol Res* **2009** 6 (2), 135. DOI: 10.1007/s11998-008-9144-2.
- [65] W. Kittelberger, A.C. Elm, *Ind. Eng. Chem.* **1952** 44 (2), 326. DOI: 10.1021/ie50506a031.
- [66] R.C. Bacon, J.J. Smith, F.M. Rugg, *Ind. Eng. Chem.* **1948** 40 (1), 161. DOI: 10.1021/ie50457a041.
- [67] A. Philip, P.E. Schweitzer, *Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance*, Taylor & Francis Group, Boca Raton **2006**.
- [68] H. Leidheiser, W. Wang, L. Igetoft, *Progress in Organic Coatings*, January 1983, 19 **1983**.
- [69] P.A. Sorensen, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, S. Kiil, *Progress in Organic Coatings*, May 2010, 70 **2010**.
- [70] R. Naderi, M.M. Attar, *Progress in Organic Coatings* **2009** (66), 314.
- [71] C. Bischof, A. Bauer, W. Possart, R. Kapelle, R.D. Schulze, *Acta Polym.* **1989** 40 (3), 214. DOI: 10.1002/actp.1989.010400309.
- [72] E. Legghe, E. Aragon, L. Belec, A. Maragaillan, D. Melot, *Progress in Organic Coatings*, 2009, 276 **2009**.
- [73] C. Bischof, *Mat. -wiss. u. Werkstofftech.* **1993** 24 (2), 33. DOI: 10.1002/mawe.19930240208.
- [74] N. A. de Bruyne, *Flight*, December 28, 534 a-c **1939**.
- [75] B.V. Derjaguin, I.N. Aleinikova, Y. Toporov, *Progress in Surface Science* **1994** 45 (1-4), 119. DOI: 10.1016/0079-6816(94)90042-6.
- [76] S.S. Voiutskii, *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, Wiley-VCH Verlag GmbH, New York **1963**.
- [77] R.J. Good, E. Elbing, *Ind. Eng. Chem.* **1970** 62 (3), 54. DOI: 10.1021/ie50723a009.
- [78] DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, *Beschichtungsstoffe – Abreißversuch zur Beurteilung der Haftfestigkeit (DIN EN ISO 4624)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2014**.

- [79] N.S. Sangaj, V.C. Malshe, *Progress in Organic Coatings* **2004** 50 (1), 28. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2003.09.015.
- [80] S.A. Stern, H.L. Frisch, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1981** 11 (1), 523. DOI: 10.1146/annurev.ms.11.080181.002515.
- [81] W.J. Koros, *Barrier polymers and structures: Developed from a symposium sponsored by the Division of Polymer Chemistry, Inc. at the 197th National Meeting of the American Chemical Society, Dallas, Texas, April 9-14, 1989*, ACS symposium series, Vol.423, American Chemical Society, Washington, DC **1990**.
- [82] G.C. Soney, T. Sabu, *Progress in Polymer Science*, January 01, 985 **2001**.
- [83] *Diffusion in polymers* (Eds: J. Crank, G.S. Park), Academic Press, London, New York **1968**.
- [84] J. Comyn, *Polymer Permeability*, Springer Netherlands, Dordrecht **1985**.
- [85] D.W. van Krevelen, K.t. Nijenhuis, *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 4th ed., Elsevier, Amsterdam, Boston **2009**.
- [86] B. Duncan, J. Urquhart, S. Roberts, *Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers*, NPL Report DEPC MPR 012, Hampton Road, Teddington, Middlesex, TW11 0LW **2005**.
- [87] N.L. Thomas, *Progress in Organic Coatings* **1991** 19 (2), 101. DOI: 10.1016/0033-0655(91)80001-Y.
- [88] K. Toi, T. Ito, I. Ikemoto, T. Kasai, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1992** 30 (5), 497. DOI: 10.1002/polb.1992.090300509.
- [89] R.M. Felder, C.J. Patton, W.J. Koros, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981** 19 (12), 1895. DOI: 10.1002/pol.1981.180191208.
- [90] S. Niemelä, J. Leppänen, F. Sundholm, *Polymer* **1996** 37 (18), 4155. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00241-8.
- [91] J.H. Petropoulos, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1970** 8 (10), 1797. DOI: 10.1002/pol.1970.160081014.
- [92] G.K. van der Wel, O. Adan, *Progress in Organic Coatings* **1999** 37 (1-2), 1. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00058-2.
- [93] G. Bouvet, N. Dang, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Mallarino, S. Touzain, *Progress in Organic Coatings*, 2016, 32 **2016**.
- [94] C. Maggana, P. Pissis, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1999, 1165 **1999**.
- [95] C. Grave, I. McEwan, R.A. Pethrick, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 2369 **1998**.

- [96] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Thermochimica Acta*, 1998, 3 **1998**.
- [97] J.A. Barrie, in *Diffusion in polymers* (Eds: J. Crank, G.S. Park), Academic Press, London, New York **1968**.
- [98] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen, S.M. Chen, J.Q. Zhou, Y.D. Ding, *Polymer*, 2001, 8461 **2001**.
- [99] Ö. Topcuoglu, S.A. Altinkaya, D. Balköse, *Progress in Organic Coatings*, 2006, 269 **2006**.
- [100] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2nd ed., Hanser, München **2003**.
- [101] G. Menges, W. Michaeli, E. Haberstroh, E. Schmachtenberg, *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 6th ed., Hanser, München **2011**.
- [102] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und oszillations-rheometern - 2nd edition*, Vincentz Network GmbH & Company KG **2007**.
- [103] E.A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, London **1981**.
- [104] V.L. Bohn, *Angew. Makromol. Chemie* **1973** 29 (1), 25. DOI: 10.1002/apmc.1973.050290102.
- [105] N. Hernandez-Montero, E. Meaurio, K. Elmiloudi, J.-R. Sarasua, *European Polymer Journal* **2012** 48 (8), 1455. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.05.009.
- [106] V. Mishra, F.E. Du Perez, E.J. Goethals, L.H. Sperling, *Journal of Applied Polymer Science Vol. 58* **1995**, 347.
- [107] T.K. Kwei, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* **1984** 22 (6), 307. DOI: 10.1002/pol.1984.130220603.
- [108] Y.-F. Shih, R.-J. Jeng, *Polym. Int.* **2004** 53 (11), 1892. DOI: 10.1002/pi.1615.
- [109] D. Satas, Arthur A. Tracton, *Coatings technology handbook: Adhesion Testing*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York **2001**.
- [110] G. Meichsner, T.G. Mezger, J. Schröder, *Lackeigenschaften messen und steuern*, 2nd ed., Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover **2016**.
- [111] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *JCT coatingstech* **2004** 1 (8), 46.
- [112] U. Rammelt, G. Reinhard, *Progress in Organic Coatings* **1994** 24 (1-4), 309. DOI: 10.1016/0033-0655(94)85022-4.
- [113] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, Springer, New York **2014**.
- [114] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, The Electrochemical Society series, Wiley, Hoboken, N.J. **2008**.
- [115] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *JCT coatingstech* **2004** 1 (10), 88.
- [116] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *JCT coatingstech* **2005** 2 (13), 22.

- [117] C. Moreno, S. Hernandez, J. Santana, J. Gonzalez-Guzman, R. Souto, S. Gonzalez, *International Journal of elektrochemical science*, 7390.
- [118] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, *J. Appl. Chem.* **1954** 4 (2), 62. DOI: 10.1002/jctb.5010040202.
- [119] L. Philippe, S.B. Lyon, C. Sammon, J. Yarwood, *Corrosion Science* **2008** 50 (3), 887. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.09.008.
- [120] C. Perez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X.R. Novoa, *Progress in Organic Coatings* **1999** 36 (1-2), 102. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00030-2.
- [121] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S. Pappas, D.A. Wicks, *Organic Coatings: Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J. **2007**.
- [122] E. Fekete, B. Lengyel, *Progress in Organic Coatings*, 2005, 211 **2005**.
- [123] DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, *Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen (E DIN EN ISO 9227:2015-09)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2015**.
- [124] DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, *Beschichtungsstoffe - Beurteilung von Beschichtungsschäden - Bewertung der Menge und der Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen - Teil 1: Allgemeine Einführung und Bewertungssystem (DIN EN ISO 4628-1)*, ISO/DIS 4628-1:2014, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2014**.
- [125] M. Morcillo, *Revista de Metalurgia*, 2003, 219 **2003**.
- [126] K.D. Weiss, *Progress in Polymer Science* **1997** 22 (2), 203.
- [127] DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, *Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen Feuchtigkeit - Teil 1: Kontinuierliche Kondensation*, Vol.87.040 (DIN EN ISO 6270-1), Beuth Verlag GmbH, Berlin **2002**.
- [128] DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, *Beschichtungsstoffe - Beurteilung von Beschichtungsschäden- Bewertung der Menge und der Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen - Teil 2: Bewertung des Blasengrades*, ISO 4628-2:2003 (DIN EN ISO 4628-2) **2003**.
- [129] DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, *Beschichtungsstoffe – Beurteilung von Beschichtungsschäden – Bewertung der Menge und der Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen – Teil 3: Bewertung des Rostgrades*, ISO/DIS 4628-3:2014 (DIN EN ISO 4628-3), Beuth Verlag GmbH, Berlin **2014**.
- [130] W.P. Öchsner, R. Nothhelfer-Richter, G. Kunz, R. Schmidt, *Farbe und Lack*, 27.

- [131] U. Christ, R. Nothhelfer-Richter, C. Englert, F. Balluff, *AiF Schlussbericht IGF-Nr. 17239N: Neue hochwertige Korrosionsschutzbeschichtungen für Stahl aus wasserverdünnbaren Polymer-Dispersionen*, Stuttgart **2014**.
- [132] W. Funke, O. Negele, *Progress in Organic Coatings*, 1996, 285 **1996**.
- [133] J.C. Bolger, in *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings* (Ed: K.L. Mittal), 1st ed., Springer US, New York, London **1983**.
- [134] *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings* (Ed: K.L. Mittal), 1st ed., Springer US, New York, London **1983**.
- [135] C.H. Hare, *Aircraft Paint Stripping News*, 1997, 3 **1997**.
- [136] S.G. Croll, in *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings* (Ed: K.L. Mittal), 1st ed., Springer US, New York, London **1983**.
- [137] M.T. Rodriguez, J.J. Gracenea, A.H. Kudama, J.J. Suay, *Progress in Organic Coatings*, 2004, 62 **2004**.
- [138] R.A. Dickie, in *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings* (Ed: K.L. Mittal), 1st ed., Springer US, New York, London **1983**.
- [139] A. Rouw, *Progress in Organic Coatings*, 1998, 181 **1998**.
- [140] W. Funke, in *Surface Coatings - 2* (Eds: A.D. Wilson, J.W. Nicholson, H.J. Prosser), Elsevier Applied Science, London und New York **1988**.
- [141] R.G. Schmidt, J.P. Bell, in *Epoxy Resins and Composites II* (Ed: K. Dusek), Vol. 75, Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg **1986**.
- [142] F. Fragata, E. Almeida, D. Santos, D. de La Fuente, M. Morcillo, *Journal of Protective Coatings & Linings*, November, 40 **November**.
- [143] D.J. Mills, S.S. Jamali, *Progress in Organic Coatings*.
- [144] B. Wunderle, E. Dermitzaki, O. Hölck, J. Bauer, Q. Shaik, K. Rätzke, F. Faupel, B. Michel, H. Reichl, *Microelectronics Reliability*, 2010, 900 **2010**.
- [145] J. Zhou, J.P. Lucas, *Polymer*, 1999, 5513 **1999**.
- [146] V. Huelck, D.A. Thomas, L.H. Sperling, *Macromolecules*, 1972, 348 **1972**.
- [147] S. Liu, Q. Pan, J. Xie, M. Jiang, *Polymer*, 2000, 6919 **2000**.
- [148] D.Y. Perera, *Progress in Organic Coatings*, 2004, 247 **2004**.
- [149] S. Laoubi, J.M. Vergnaud, *European Polymer Journal*, 1990, 1359 **1990**.
- [150] N. Coniglio, K. Nguyen, R. Kurji, E. Gamboa, *Progress in Organic Coatings*, 2013, 1168 **2013**.
- [151] M.R. Vanlandingham, R.F. Eduljee, J.W. Gillespie, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 787 **1999**.
- [152] J. Zhou, J.P. Lucas, *Polymer*, 1999, 5505 **1999**.

- [153] P. Moy, F.E. Karasz, *Polym. Eng. Sci.*, 1980, 315 **1980**.
- [154] P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, L. Mascia, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2002, 922 **2002**.
- [155] R.A. Pethrick, E.A. Hollins, I. McEwan, E.A. Pollock, D. Hayward, P. Johncock, *Polym. Int.*, 1996, 275 **1996**.
- [156] T.C. Wong, L.J. Broutman, *Polym. Eng. Sci.*, 1985, 521 **1985**.
- [157] M.A. Samus, G. Rossi, *Macromolecules*, 1996, 2275 **1996**.
- [158] J. Sivadjian, D. Ribeiro, *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, 1403 **1964**.
- [159] J. Richard, *Polymers for advanced technologies*, 1994, 270 **1994**.
- [160] P. Donkers, H.P. Huinink, S. Erich, N. Reuvers, O. Adan, *Progress in Organic Coatings*, 2013, 60 **2013**.
- [161] W. Funke, H. Haagen, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1978, 50 **1978**.
- [162] *Polymeric Materials for Corrosion Control* (Eds: R.A. Dickie, Floyd F. Louis), ACS symposium series, Vol.322, American Chemical Society, Washington, DC **1986**.
- [163] W. Funke, *Journal of the Oil and Colour Chemists Association*, 1985, 229 **1985**.
- [164] M. Kendig, D.J. Mills, *Progress in Organic Coatings*, 2016 **2016**.
- [165] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, *Progress in Organic Coatings*, 2016 **2016**.
- [166] G.P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings*, 1996, 43 **1996**.
- [167] H. Hofmann, J. Spindler, *Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik: Mit 69 Tabellen*, 3rd ed., Fachbuchverl. Leipzig im Carl Hanser Verl., München **2015**.
- [168] DIN-Normenausschuss Eisen und Stahl, *Bezeichnungssysteme für Stähle – Teil 1: Kurznamen*, E DIN EN 10027-1:2016-02 (*DIN EN 10027-1*), Beuth Verlag GmbH, Berlin **2016**.
- [169] DIN-Normenausschuss Eisen und Stahl, *Warmgewalzte Erzeugnisse aus Baustählen - Teil 2: Technische Lieferbedingungen für unlegierte Baustähle (DIN EN 10025-2)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2011**.
- [170] DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, *Beschichtungsstoffe - Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme - Teil 4: Arten von Oberflächen und Oberflächenvorbereitung (DIN EN ISO 12944-4)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **1998**.
- [171] DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, *Vorbereitung von Stahloberflächen vor dem Auftragen von Beschichtungsstoffen - Rauheitskenngrößen von gestrahlten Stahloberflächen - Teil 1: Anforderungen und Begriffe für ISO-*

- Rauheitsvergleichsmuster zur Beurteilung gestrahlter Oberflä (DIN EN ISO 8503-1)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2013**.
- [172] DIN-Normenausschuss Technische Grundlagen, *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit (DIN EN ISO 4287)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2010**.
- [173] DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen, *Beschichtungsstoffe – Beurteilung von Beschichtungsschäden – Beurteilung der Menge und der Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen –*, EN ISO 4628 (DIN EN ISO 4628-8), Beuth Verlag GmbH, Berlin **2012**.
- [174] G.H. Michler, *Electron microscopy of polymers*, Springer laboratory manuals in polymer science, Springer, Berlin **2008**.
- [175] A. Gilicinski, C. Hegedus, *Progress in Organic Coatings* **1997** 32 (1-4), 81. DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00037-4.