

Gestärktes Metall



Quelle: Uladzimir – stock.adobe.com

ERNEUERBARE MATERIALIEN // DURCH GEZIELTE MODIFIKATION VON STÄRKE WURDE DAS URSPRÜNGLICH HYDROPHILE BIOPOLYMER IN EIN POLYMER MIT EXZELLENTEN HAFTUNGSEIGENSCHAFTEN AUF ALUMINIUM UND KONKURRENZFÄHIGEN WASSER-AUFNAHMEREVERSIBILITÄTEN UND BARRIEREEIGENSCHAFTEN GEGENÜBER WASSER UMGEWANDELT. SO WIRD IHM DAS POTENTIAL GEGEBEN, EINE BIOBASIERTE ALTERNATIVE FÜR KONVENTIONELLE FILMBILDNER IN METALL-BESCHICHTUNGEN ZU SEIN.

Christina Gabriel-Liebs, Fraunhofer IAP und
Matthias Wanner, Fraunhofer IPA

Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit von Produkten und deren Herstellungsprozessen sind mittlerweile auch in der Beschichtungsindustrie wichtige Faktoren. Die Umsetzung dieser Begrifflichkeiten finden sich vorrangig in lösemittelfreien Pulverlacken sowie wässrigen, festkörperreichen (High Solids) und strahlenhärtenden Lacken wieder. Der Trend zur Rückkehr zu natürlichen biobasierten Rohstoffen für Beschichtungen, die Jahrtausende bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts genutzt wurden, ist bislang nur sehr gering. Dies spiegelt sich auch in den Marktanteilen von biobasierten Beschichtungen wieder. Beschichtungen mit signifikantem Anteil an biobasierten Komponenten besitzen lediglich einen Marktanteil von 10% [1] und vollständig biobasierte Beschichtungen aktuell gerade einmal einen Anteil von 1–3% [2] am gesamten Marktvolumen. Gründe dafür sind die Annahmen oder Vorurteile, dass biobasierte Produkte prinzipiell teurer sind, weniger Leistung erbringen und die Verfügbarkeiten der Rohstoffe unsicher sind verglichen zu synthetischen Beschichtungspolymeren. Daher ist in diesem Bereich der Bedarf an neuen Entwicklungen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen, groß.

Der Rohstoff Stärke

Native Stärke hingegen erfüllt zwei der oben genannten Annahmen bzw. Vorurteile nicht, denn der nachwachsende Rohstoff ist weltweit verfügbar und dazu noch günstig. Auf der anderen Seite ist Stärke, wie die meisten Biopolymere, hydrophil. Dies würde zur Quellung und Ablösung des Beschichtungsfilms in Anwesenheit von Wasser führen. Außerdem würde dieses hochmolekulare Biopolymer nur zu geringen Feststoffgehalten bei gleichzeitig hohen Viskositäten führen. Weitere Nachteile sind schlechte mechanische Eigenschaften und die Ausbildung von brüchigen Filmen, u. a. auf Grund eines hohen Glasübergangspunktes. Daher scheint der Rohstoff Stärke trotz einiger Vorteile auf Grund seines natürlichen Eigenschaftsprofils zunächst nicht als Filmbildner in Beschichtungen geeignet.

Fettsäuren – Die natürliche Modifikation macht den Unterschied

Eine vielversprechende Lösung, um Stärke doch das gewünschte Eigenschaftsprofil zu verleihen, sind Stärkeester auf Basis von langkettigen Fettsäuren. Letztere sind hydrophob, ebenfalls vollständig biobasiert und sind durch ihre langen Esterketten, an Stärke

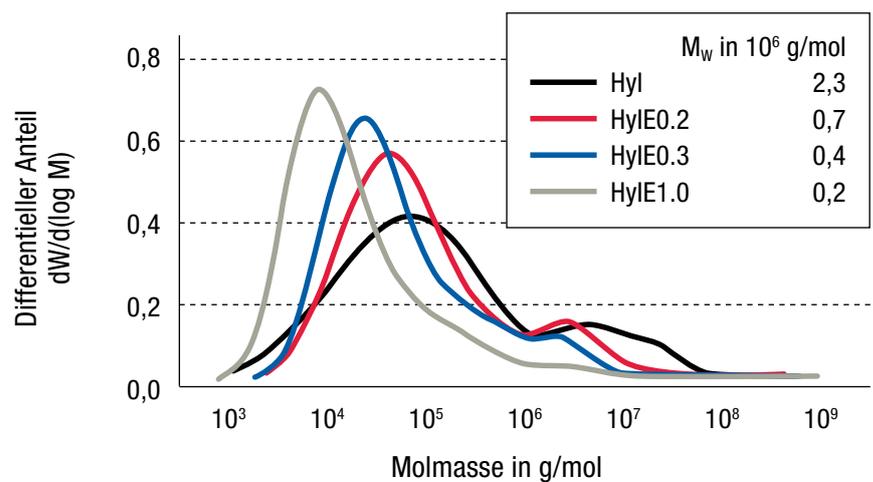


Abb. 1 // Molmassenverteilung der enzymatisch abgebauten hochamylosgen Stärke bei verschiedenen Enzymmengen.

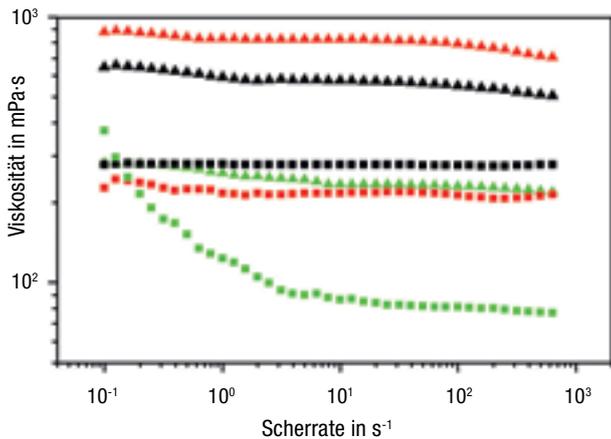
gebunden, für einen internen Weichmachereffekt und damit Thermoplastizität verantwortlich. Außerdem führen diese Substituenten zur Organo-Löslichkeit der modifizierten Stärke und durch Variation der Kettenlängen und Substitutionsgrade zu einer flexiblen Einstellung der Glasübergangstemperatur [3] und damit auch der Härte und der Elastizität des Beschichtungsfilms. Damit kann der stärkebasierte Filmbildner in Abhängigkeit der Anforderungen zielgerichtet eingestellt werden.

Die Zukunft: Modifizierte Stärke als Filmbildner und nicht mehr als Additiv

Bisher dienen Stärken in Beschichtungen nur als Verdicker oder als Reduktionsmittel und damit nur als Additiv und nicht als Hauptkomponente wie beispielsweise als Filmbildner [4]. Daher war es das Ziel unserer Untersuchungen das Potential von Fettsäure-basierten Stärkeestern als Filmbildner für Metall-Beschichtungen zu untersuchen. Dafür wurde eine hochamylosgen Stärke zu verschiedenen

Ergebnisse auf einen Blick

- Durch gezielten Abbau und Veresterung von hochamylosgen Stärke können Filmbildner hergestellt werden, die das Potential für die Anwendung in Metall-Beschichtungen zeigen.
- Die Modifikation macht hohe Feststoffgehalte und anwendungsrelevante Viskositäten möglich.
- Die Stärkeester zeigen exzellente Haftfestigkeiten auf Aluminium.
- Die Härte der Filme kann über den Abbaugrad und die Ester-Kettenlänge eingestellt werden.
- Die Wasseraufnahmereversibilität und die Barriereigenschaften gegenüber Wasser und Elektrolyten sind durch die Modifikation auch nach Thermozyklisierung deutlich optimiert und zeigen Konkurrenzfähigkeit.



Ester	Viskosität in mPa·s bei 100 s ⁻¹
▲ HyII E0.3Hex2	551
▲ HyII E0.3Oct2	792
▲ HyII E0.3Lau2	231
■ HyII E1.0Hex2	276
■ HyII E1.0Oct2	214
■ HyII E1.0Lau2	81

Abb. 2 // Scherratenabhängige Viskositäten von ausgewählten Stärkeestern.

Molmassen abgebaut, die Kettenlängen der Ester-Substituenten variiert und deren Einfluss auf die Materialeigenschaften untersucht. Alle Untersuchungen orientierten sich dabei an anwendungsrelevanten Basis-Anforderungen. D. h., das Ziel war es Feststoffgehalte von mindestens 30 m-% im biobasierten Lösungsmittel Methyl-THF (Me-THF) bei gleichzeitig verarbeitungsrelevanten Viskositäten bei Raumtemperatur (100–1000 mPa·s bei Scherraten von 100 s⁻¹) und Newtonschem oder scherverdünnendem Fließverhalten durch die Modifikation zu erhalten. Die Beschichtungsfilme der verschiedenen Stärkederivate wurden weiter hinsichtlich ihrer Filmbildung und Haftung auf Aluminiumsubstraten und deren Barriereigenschaften gegenüber Wasser und Elektrolyten, als auch in Kombination mit Thermozyklisierung untersucht.

Verwendete Reagenzien

Hylon VII, eine Maisstärke mit einem Amylosegehalt von ca. 70 %, wurde von Ingredion zur Verfügung gestellt. Alle im Folgenden aufgeführten Reagenzien wurden wie erhalten eingesetzt: α -Amylase (BAN240L, >250 Units/g), Vinylaurat (99 %) und Dimethylsulfoxid (DMSO, 99,7 %) wurden von Sigma-Aldrich bezogen, Cs₂CO₃ von Alfa Aesar und Vinylhexanoat und Vinyloctanoat (99 %) waren von TCI Europe.

Synthese – Abgebaute Stärkeester

Der Stärkeabbau wurde mittels α -Amylase (250 U/g) in einem Druckreaktor durchgeführt. Dafür wurde eine 10%ige Stärkesuspension in Wasser angesetzt, der pH auf 6 eingestellt und die Stärke bei 120 °C für 1 h und bei anschließenden 150 °C für 20 min gelöst. Danach wurde die Lösung auf 80 °C abgekühlt und das Enzym (0,2–1 U/g Stärke) hinzugegeben. Nach 30-minütiger Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf 100 °C erhitzt, um das Enzym zu deaktivieren. Das Produkt wurde final durch Ethanol-fällung gewonnen.

Die anschließende Veresterung der abgebauten Stärkeprodukte wurde mit kleinen Anpassungen nach der Methode von Winkler *et al.* [5] durchgeführt. Zusammengefasst wurde eine 30%ige Suspension von der getrockneten Stärke in DMSO angesetzt und unter 95 °C gelöst. Es wurden 2 mol/mol AGU des jeweiligen Carbonsäure-Vinylesters und 0,03 mol/mol AGU an Cs₂CO₃ eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 2,5 h bei 110 °C. Das Produkt wurde final mittels Wasser und Wasser-Ethanol-Gemischen gefällt und gereinigt.

Charakterisierungsmethoden

Molmassenverteilungen

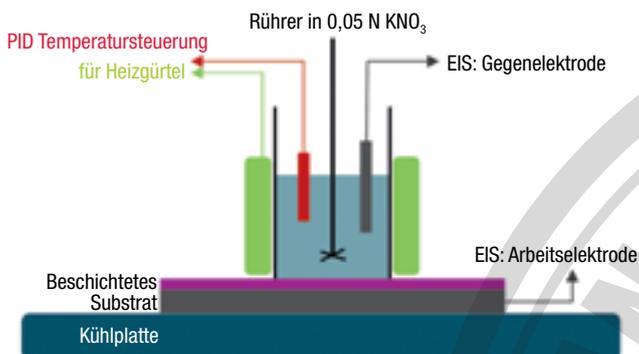
Die gewichtsgemittelte Molmasse (M_w) der nativen und der abgebauten Stärke(n) wurde mittels GPC-Mehrwinkel-Lichtstreuung (MALS, engl. multi-angle light scattering) bestimmt. Zur Probenfraktionierung wurden 3 PSS Suprema Säulen mit Porengrößen von 30000 Å eingesetzt. Das Lösungsmittel war DMSO, versetzt mit 0,09 mol/L NaNO₃. Für die Messungen wurden 0,2 % der Proben in DMSO gelöst und danach mit einem 1 µm Nylonfilter gefiltert. Die Messungen fanden bei 70 °C und einer Flussrate von 0,5 mL/min statt.

Substitutionsgrade

Der Substitutionsgrad (DS, engl. degree of substitution) wurde mittels Elementaranalyse (EA) auf Basis der Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile bestimmt (für mehr Details, siehe [5]).

Dispersionsherstellung

Um die maximal geeigneten Feststoffgehalte der Stärkeester im biobasierten Lösungsmittel 2-Methyl-Tetrahydrofuran (Me-THF) zu be-



$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_p \cdot A/d \rightarrow C \sim \epsilon_p$$

C: Beschichtungskapazität
 ϵ_0 : Vakuum-Permittivität (8,854·10⁻¹² F/m)
 A: detektierte Probenfläche
 d: Schichtdicke der Beschichtung
 ϵ_p : Dielektrizitätszahl mit:
 $\epsilon_p(\text{H}_2\text{O}) \approx 80$
 $\epsilon_p(\text{Polymer}) < 8$

Wasseraufnahme → Anstieg von C

Abb. 3 // Aufbau und relevante Formeln zur Induktion von beschleunigtem WAR-Verlust in beschichteten Substraten.

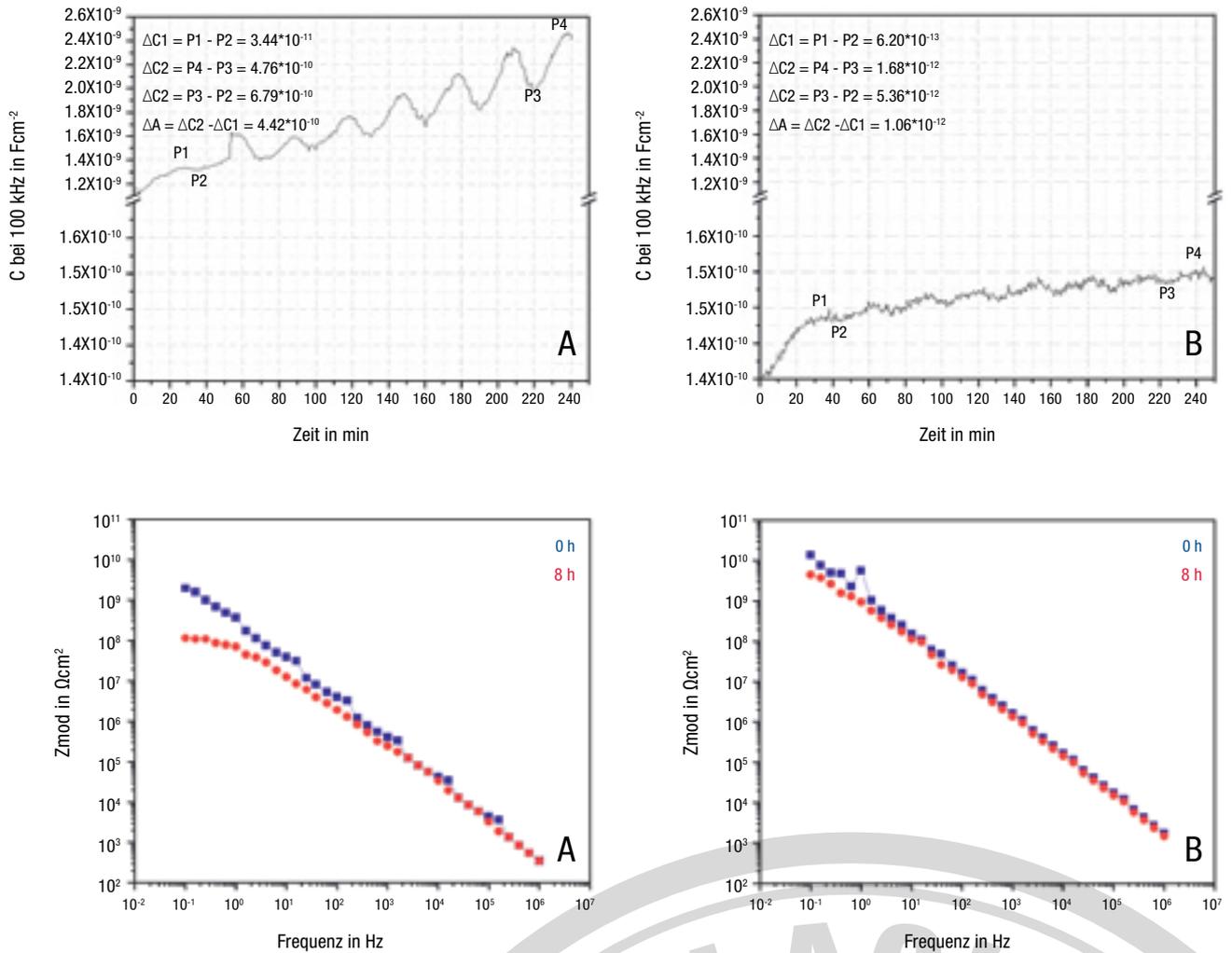


Abb. 4 // Elektrochemische Charakterisierung von HylE1.00ct2 (A) und HylE0.3Lau2 (B); Oben: Detektion der Hochfrequenzkapazitäten während einer vierstündigen hydrothermalen Zyklisierung zwischen 15 °C und 45 °C (Periodendauer: 30 min); Unten: Impedanzmodul-Datensätze erhalten von EIS-Messungen vor und nach einer achtstündigen thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung (TEB).

stimmen, wurde die Konzentration (10–45 %) Schritt für Schritt unter mechanischer Rührung (175 rpm) erhöht. Die Dispersionen bzw. deren Feststoffgehalte wurden für Beschichtungen als anwendbar eingeordnet, wenn die resultierenden Viskositäten im Bereich von 100–1000 mPa·s (bei 100 s⁻¹) lagen und die Dispersionen optisch klar aussahen.

Rheologische Eigenschaften

Für die Charakterisierung der Viskosität, des Fließverhaltens (Newtonsches oder nicht-Newtonsches) und der viskoelastischen Eigenschaften (Frequenz Sweep) der hergestellten Dispersionen wurde ein Rotationsrheometer („Kinexus pro“, Malvern) eingesetzt. Die „rSpace“-Software hat die Messungen kontrolliert und aufgenommen. Die Proben wurden mit einer Kegel-Platten-Geometrie und einer Lösungsmittelfalle bei 25 °C vermessen. Die Viskosität wurde bei Scherraten

von 0,1–100 s⁻¹ gemessen, und die Frequenz im Frequenz Sweep hat zwischen 0,1 und 10 Hz variiert. In den dazugehörigen Diagrammen erfolgte die Auftragung doppelt-logarithmisch.

Charakterisierung der Beschichtungsfilme

Für die Herstellung der Beschichtungsfilme wurden die Stärkeester mit Me-THF gemischt und für 20 h zur Quellung stehen gelassen. Danach wurde das trübe Gemisch für 5 min in einen „Hauschild Speed-Mixer DAC 150.1 FVZ-K“ gegeben und klare, nahezu farblose Dispersionen mit Konzentrationen von 11 m-% (zum Vergleich aller Proben bei gleicher Konzentration) erhalten.

Das Auftragen der Stärkeester-Dispersionen auf Aluminiumsubstraten (Q-Lab A-612, 3003 H14) wurde mit einem Handrakel (400 µm) durchgeführt. Der Gitterschnitttest wurde entsprechend der DIN EN ISO 2409 umgesetzt. Die Martens-Härte wurde mit einem Fischerscope

Tab. 1 // Hergestellte Stärkeester mit ihren Substitutionsgraden (DS), den M_w der entsprechenden abgebauten Stärken und die dazugehörigen maximal geeigneten Feststoffgehalte in Me-THF.

Stärkeester	DS	M_w der abgebauten Stärken in 10^6 g/mol	Maximal geeignete Feststoffgehalte in Me-THF in m-%
HylE0.2Hex2	1,67	0,7	30
HylE0.3Hex2	1,8	0,4	35
HylE1.0Hex2	1,8	0,2	40
HylOoct2	1,9	2,3	11
HylE0.30oct2	1,53	0,4	35
HylE1.00oct2	1,47	0,2	40
HylLau2	1,63	2,3	11
HylE0.3Lau2	1,76	0,4	37
HylE1.0Lau2	1,76	0,2	40

Tab. 2 // Ergebnisse der Martens-Härtebestimmung (HM).

Stärkeester	HM (h) 4000 μ m in N/mm ²	Rangfolge HM (h) 4000 μ m in N/mm ²	Plastischer Anteil in %	Rangfolge Plastischer Anteil in %	Elastischer Anteil (η /T) in %	HM in N/mm ²
HylOoct2	23	3	58,2	4	41,8	25,5
HylE0.30oct2	30,1	2	64,6	3	35,4	34,4
HylE1.00oct2	37,6	1	87,3	1	12,7	52,3
HylLau2	11,1	5	47,8	5	52,2	11,4
HylE0.3Lau2	7,1	6	44,3	6	55,7	7,1
HylE1.0Lau2	12,8	4	76,9	2	23,1	17,6

^a Nummerierung für den Vergleich in späteren Tabellen; 1 = härteste Beschichtung

HN2000-Gerät nach DIN EN ISO 14577 bestimmt.

Für die Untersuchung der Barriereigenschaften und der Wasseraufnahmereversibilitäten (WAR) wurden elektrochemische Messungen mit dem „Gamry Reference 600 System“ durchgeführt. Mehr Details zum Aufbau für die thermozyklische und elektrolitische Beanspruchung (TEB) sowie die Bestimmung der WAR sind in [6, 7, 8] beschrieben.

Die Modifikation macht hohe Feststoffgehalte möglich

Um die gewünschten Feststoffgehalte von mindestens 30 % und die anwendungsrelevanten Viskositäten bei den Beschichtungsdispersionen zu erhalten, wurde die hochamylose Stärke zunächst wie weiter oben beschrieben mit α -Amylase abgebaut. Die erhaltenen Molmassenverteilungen und die gewichtsgemittelten Molmassen M_w sind in Abb. 1 dargestellt. Dabei finden sich die eingesetzten Enzymmengen in der Legende im Namen der jeweiligen Probe wieder (HylE... U/g Stärke). Die M_w wurde ausgehend von der nativen Stärke mit $2,3 \cdot 10^6$ g/mol auf $0,2 \cdot 10^6$ g/mol bei einem Einsatz von 1 U/g Stärke an Enzym systematisch reduziert. D. h. über die Enzymmenge kann die M_w und die damit verbundenen Eigenschaften, wie

zum Beispiel der Feststoffgehalt, definiert eingestellt werden.

Die abgebauten Stärken wurden weiter dazu verwendet, um die Fettsäure-basierten Stärkeester (Hexanoat (Hex2), Octanoat (Oct2), Laurat (Lau2)) herzustellen. Die erhaltenen Substitutionsgrade (DS), wie auch die maximal geeigneten Feststoffgehalte (20–40 m-%) in Me-THF, für eine Beschichtung mittels Handrakel-Auftragung, sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Rheologische Eigenschaften der hergestellten Stärkeester

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften wurden sowohl die viskoelastischen Eigenschaften (Frequenz Sweep) als auch die scherratenabhängigen Viskositäten aufgenommen. Die meisten Proben zeigten im Frequenz Sweep größere Werte für den Verlust- (G'') als den Speichermodul (G') $\rightarrow G'' > G'$ und damit das Verhalten einer Flüssigkeit und nicht eines Gels, was für unmodifizierte verkleisterte Stärke charakteristisch wäre. Nicht nur das viskoelastische Verhalten wurde durch die Modifikation verändert, sondern auch die Viskositätsentwicklung. Trotz der hohen Konzentrationen von 30–40 m-% (Tab. 1) konnten die angestrebten Viskositäten von 10^2 – 10^3 mPa·s erreicht werden. Exemplarisch und für den direkten Vergleich der

verschiedenen Stärkeester, sind ausgewählte Proben, die sich im Substituenten und der M_w unterscheiden, mit einem Feststoffgehalt von 35 m-% in Abb. 2 dargestellt. Alle Proben, bis auf eine Ausnahme, weisen ein Newtonsches Fließverhalten auf. Die am weitesten abgebaute Probe mit dem längsten Substituenten (Laurat, HylE1.0Lau2) zeigt das von klassischen Polymerlösungen bekannte scherverdünnende Fließverhalten. Allgemein steigen die Viskositäten mit zunehmender M_w an und die Laurate führen zu niedrigeren Viskositäten als die kürzeren Ester-Ketten.

Die nicht abgebauten Stärkeester-Proben konnten nur mit geringen Konzentrationen (Tab. 1) dispergiert werden, so dass die folgenden Beschichtungsanwendungen einheitlich bei 11 m-% durchgeführt wurden.

Charakterisierung der Beschichtungsfilme

Nachdem die Stärkeester-Dispersionen auf ein Aluminium-Substrat aufgegossen und mit einem Handrakel (Rakelspalt: 400 μ m) aufgetragen wurden, wurden die beschichteten Substrate für eine Woche unter standardisierten Klimabedingungen gelagert. Die physikalisch getrockneten Filme wurden anschließend hinsichtlich der Trockenschichtdicke und Haftung mittels Gitterschnitttest (GS) getestet. Alle Stärkeester-Beschichtungen wiesen exzellente Haftfestigkeiten (GS-Klasse 0) bei Trockenschichtdicken von ungefähr 30 μ m auf. Die einzige Ausnahme war der Stärkeester HylE1.0Lau2 mit einer GS-Klasse von 1. Der Härtegrad der Filme wurde durch die Martens-Härtebestimmung analysiert. Die Ergebnisse der Octanoat- und Laurat-Proben sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Laurate generell weicher und elastischer sind als die vergleichbaren Octanoate, wofür vermutlich die niedrigere Glasübergangstemperatur der Laurate [3] verantwortlich ist. Beim Vergleich der verschiedenen Molmassen zeigt sich, dass die niedrigsten Molmassen (HylE1.0Oct2, HylE1.0Lau2) zu den härtesten und am wenigsten elastischen Beschichtungsfilmen führen. Dies lässt vermuten, dass die weiter abgebauten Proben mit ihren kürzeren Stärkeketten miteinander wechselwirken und somit eine höhere Härte verursachen. Die geringe Härte und hohe Elastizität der Probe HylE0.3Lau2 hingegen ist vor allem in ihrem Ausmaß überraschend, aber wurde durch wiederholte Messungen bestätigt.

Ermittlung der Wasseraufnahme-Reversibilität (WAR)

Quellung durch Wassereinwirkung beeinträchtigt die Schutzigenschaften von Bindemittelmatrices aus Stärkederivaten oft dauerhaft [9, 10]. Somit sind im Hinblick auf den möglichen Einsatz von Stärkederivaten als Beschichtungsmatrizen mindestens die folgenden drei Fragen entscheidend:

- Kann ein Quellen der Matrices vermieden / minimiert werden?
- Inwieweit ist die Schwellung reversibel?
- Verläuft die (Ent-)Quellung schadlos, d.h. ohne Rissbildung oder dauerhafte Wassereinlagerung?

Die Detektion der Wasseraufnahmereversibilität (WAR) eines Beschichtungsfilms, die während einer kontinuierlichen hydrothermalen Zyklisierung [6] durchgeführt wird, kann diese Fragen prinzipiell beantworten [7, 8]. Da $\epsilon_{\text{(Wasser)}} \approx 80$ ist, während organische Polymermatrices $\epsilon < 8$ aufweisen, führt eine Wasseraufnahme einer organischen Beschichtung typischerweise zu einer signifikanten Erhöhung der Kapazität C (vgl. Abb. 3), die im WAR-Experiment aus kontinuierlicher Detektion der Hochfrequenzimpedanzen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) zugänglich wird [11]. Somit kann ein Anstieg von C als empfindlicher Hinweis auf eine Wasseraufnahme gewertet werden. Falls dies mit einer Quellung der Schicht einhergeht (d.h. einem Anstieg von d), würde dies den C-Anstieg zwar entsprechend verringern, wenn jedoch eine Erhöhung von C auftritt, deutet dies qualitativ eindeutig auf eine Wasseraufnahme hin.

Eine schnelle Thermozyklisierung fördert die Bildung von Wasserclustern [9, 10], die zu einer merklichen und dauerhaften Verminderung der WAR führen können. Wassercluster werden beispielsweise durch Wetterereignisse wie Blizzards gebildet. Die Auswirkungen solcher Ereignisse können künstlich durch einen experimentellen Aufbau provoziert werden, der schnelle hydrothermale Zyklen durch eine kleine effektive Gesamtwärmekapazität der gesamten Testvorrichtung ermöglicht. Vorteilhafterweise kann dies durch einen Aufbau wie in Abb. 3 beschrieben umgesetzt werden (für weitere Details siehe [8]).

Durch diesen Aufbau wurde es möglich, die Stärkeester-Proben einer sinusförmigen Temperaturmodulation zwischen 15°C und 45°C auszusetzen (Dauer: 30 min). Bei einer Versuchsdauer von insgesamt 4h ergaben sich Diagramme, wie sie beispielhaft in Abb. 4 (oben) dargestellt sind. Dabei stellt der Basislinienversatz $\Delta C3$ ein Maß für die bei niedriger Temperatur nachgewiesene durch Thermozyklisierung induzierte Wasseraufnahme dar. Dagegen gibt die Amplitudendifferenz ΔA Auskunft über die temperaturbedingte

Tab. 3 // WAR-Ergebnisse und Rangfolge der Martens-Härtebestimmungen (vgl. Tab. 2).

Stärkeester	$\Delta C3$ in F/cm^2	ΔA in F/cm^2	Rangfolge ^a $\Delta C3$	Rangfolge ^a ΔA	Klassifizierung ^b
					HM(h) 4000 μm in N/mm^2
Hyl0ct2	$1,14 \cdot 10^{-10}$	$5,44 \cdot 10^{-11}$	2	2	3
HylE0.30ct2	$6,64 \cdot 10^{-12}$	$5,76 \cdot 10^{-12}$	5	4	2
HylE1.00ct2	$6,79 \cdot 10^{-10}$	$4,42 \cdot 10^{-10}$	1	1	1
HylLau2	$1,18 \cdot 10^{-11}$	$2,68 \cdot 10^{-12}$	4	5	5
HylE0.3Lau2	$5,36 \cdot 10^{-12}$	$1,06 \cdot 10^{-12}$	6	6	6
HylE1.0Lau2	$5,86 \cdot 10^{-11}$	$1,31 \cdot 10^{-11}$	3	3	4

^a 1 = größter WAR-Verlust
^b 1 = härteste Beschichtung

Verstärkung des Barriereverlustes gegenüber dem Anfangs- ($\Delta C1$) und dem Endzyklus ($\Delta C2$).

Große Werte für $\Delta C3$ und ΔA weisen auf große WAR-Verluste hin, die hauptsächlich auf schwache Schutzigenschaften eines solchen Films unter natürlichen Bedingungen, die Thermozyklen und Wassereinwirkung beinhalten, hindeuten. Tab. 3 zeigt die erhaltenen WAR-Ergebnisse im Vergleich zur Rangfolge der Martens-Härtebestimmungen (siehe Tab. 2).

Die Ergebnisse zeigen:

- HylE0.3Lau2 ist die am wenigsten harte, am stärksten elastische Matrix und zeigt den geringsten thermozyklisch induzierten WAR-Verlust.
 - HylE1.00ct2 ist die härteste, am wenigsten elastische Matrix und zeigt den stärksten thermozyklisch induzierten WAR-Verlust.
 - Mit Ausnahme von HylE0.30ct2 findet sich bei allen anderen Systemen eine Korrelation zwischen (Anfangs-)Härte und WAR-Verlust.
- Offenbar können weiche, elastische Systeme dem thermozyklisch bedingten Aufbau von

Farm to Lab Bio Sourced Additives. Same Performance More Sustainable.



Your Technology - Our Chemistry

Visit us at ECS Hall 3-417



European Contacts:
North: dave.wilson@siltech.com
Central: markus.tuerk@siltech.com
South: frederic.lamande@siltech.com

Siltech Corporation
Toronto, ON, Canada
+1 416-424-4567
www.siltech.com

Tab. 4 // Niederfrequente Zmod-Daten und Rangfolgen der WAR- und Martenshärte-Ergebnisse (vgl. Tab. 2, 3).

Stärkeester	Zmod (0,1Hz) in Ohmcm ² vor TEB	Zmod(0,1Hz) in Ohmcm ² nach 8h TEB	Rangfolge ^a	Rangfolge ^b	Klassifizierung ^c
			Zmod (0,1Hz) vor/nach 8 h TEB		
Hyl0ct2	1,052·10 ¹⁰	6,122·10 ⁸	5 / 4	2 / 2	3
HylE0.30ct2	1,357·10 ⁹	3,590·10 ⁸	1 / 3	5 / 4	2
HylE1.00ct2	2,007·10 ⁹	1,167·10 ⁸	3 / 1	1 / 1	1
HylLau2	3,394·10 ⁹	6,305·10 ⁸	4 / 5	4 / 5	5
HylE0.3Lau2	1,381·10 ¹⁰	4,516·10 ⁹	6 / 6	6 / 6	6
HylE1.0Lau2	1,371·10 ⁹	2,045·10 ⁸	2 / 2	3 / 3	4

^a 1 = schlechteste Barriereigenschaften^b 1 = stärkster WAR-Verlust^c 1 = härteste Beschichtung

inneren Spannungen entkommen, so dass es durch die schnellen Thermozyklen nicht zu nennenswerten irreversiblen Wassereinspeicherungen (Clustern) und (Mikro-)Defekten kommt, die einen weiteren Wassereintritt ermöglichen.

Ermittlung der Barriereigenschaften

Obwohl angenommen werden könnte, dass der Verlust von Barriereigenschaften direkt mit dem Verlust von WAR verbunden ist, findet sich dieser Zusammenhang nicht überall. Da die Wasseraufnahme (nicht primär durch die Hohlräume, sondern durch die Matrix selbst) eine Quellung verursacht, kann diese Quellung von einer Abnahme der Porendurchmesser begleitet sein, was zu einer größeren Barriere gegen das Vordringen von Wasser/Elektrolyt/Sauerstoff auf das Substrat führt. Daher ist eine gesonderte Betrachtung der Barriere, die aus dem Impedanzmodul („Zmod“) der niederfrequenten EIS-Daten abgeschätzt werden kann, gerechtfertigt. Abb. 4 (unten) zeigt exemplarisch die Zmod-Daten von zwei Stärkeesterproben, die vor und nach einer 8h andauernden thermozyklischen elektrolytischen Belastung (3% NaCl-Einwirkung; sinusförmige 15°C...40°C-Zyklisierung; Dauer: 1h) erhalten wurden. In Tab. 4 sind die Niederfrequenzdaten den WAR- und Martens-Härteergebnissen gegenübergestellt.

Wird die Barriere nach TEB-Exposition be-

trachtet, schneidet hier – wie schon bei den WAR-Ergebnissen gefunden – HylE1.00ct2 am schlechtesten ab. Dagegen zeigt das weiche HylE0.3Lau2 nicht nur die beste WAR, sondern auch die beständigsten Barriereigenschaften.

Prinzipiell findet sich für alle Lau2-Systeme eine gute oder zumindest akzeptable Korrelation zwischen Barriere, WAR und Härte. Allerdings weisen die Oct2-Systeme einige auffallende Abweichungen in Bezug auf die Rangfolge auf:

- Obwohl HylE0.30ct2 ziemlich hart ist und eher niedrige Barriereigenschaften zeigt, ist seine WAR ziemlich hoch. Dies deutet auf eine starre Matrix mit festen Poren hin, die das Eindringen von Wasser sowie das Entfernen von Wasser ohne signifikante Ansammlung/Bildung von Wasserclustern ermöglichen. Da HylE0.30ct2 zwar relativ hart ist, aber auch merkliche elastische Anteile hat, bewirkt die Temperaturwechselbelastung während der ersten 4h noch keine große Reduktion der WAR.
- Im Gegensatz dazu weist Hyl0ct2 eine niedrige WAR, aber hohe Barriereigenschaften auf; hier kann eine irreversible Wasseraufnahme Poren in diesem möglicherweise stärker quellfähigen Polymer schließen.

Literatur

- [1] Gagro, D. Small market, full of potential, Bio-based coatings, European Coatings Journal 2019, 4, 12
- [2] Gagro, D., Biobasierte Lacksysteme/Marktübersicht, Farbe und Lack 2018, 10, 12
- [3] Winkler, H., Vorwerg, W., Rihm, R., Thermal and mechanical properties of fatty acid starch esters, Carbohydrate Polymers 2014, 102, 941-949
- [4] US20160168711(A1), U.B., US6361622(B1).
- [5] Winkler, H., Vorwerg, W., Wetzl, H., Synthesis and properties of fatty acid starch esters, Carbohydrate Polymers 2013, 98(1), 208-216
- [6] Christ, U., Nothhelfer-Richter, R., Wanner, M., Schauer, T., In-depth analyses, European Coatings Journal 2010, 5, 17-21
- [7] Wanner, M., Schauer, T., A new accelerated test for the

evaluation of the protective properties of coatings, Ochrona Przed Korozja 2010, 9, 427-429

[8] Wanner, M., Schauer, T., New testing techniques for the characterisation of the protective resistance of polymer coatings, Gummi Fasern Kunststoffe 2012, 4, 225-230

[9] Perera, D. Y., Heertjes, P. M., Water transport through paint films. II. Water transport and cluster formation in non-pigmented films, Journal of the Oil & Colour Chemists' Association 1971, 54 (4), 395-492

[10] Funke, W., Zorll, U., Murthy, B. G. K., Interfacial effects in solid paint films related to some film properties, Journal of Paint Technology 1969, 41 (530), 210-221

[11] Bierwagen, G., Tallman, D., Li, J., He, L., Jeffcoate, C., EIS studies of coated metals in accelerated exposure, Progress in Organic Coatings 2003, 46 (2), 148-157

Kontakt //

christina.gabriel-liebs@iap.fraunhofer.de

DR. MATTHIAS WANNER

Jahrgang 1971, studierte Chemie an der Universität Stuttgart. Nach der Promotion und einem Postdoc-Aufenthalt am

Centre of Functional Nanostructures (CFN) der Universität Karlsruhe war er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V. tätig, das seit 2009 in das Fraunhofer-Institut IPA integriert ist. Aktuell befasst er sich in mehreren Projekten mit der Präparation und Charakterisierung von biobasierten Alternativkomponenten in organischen Beschichtungsformulierungen.



DR. CHRISTINA GABRIEL-LIEBS

Jahrgang 1988, studierte Chemie an der Universität Ulm. Ihre Masterarbeit und ihre Promotion (2019, Universität Potsdam) im Bereich Polymerchemie absolvierte sie am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP in Potsdam, wo sie anschließend als Wissenschaftlerin blieb. Sie beschäftigt sich als Projektleiterin und -managerin in öffentlich geförderten und industriellen Projekten mit der Entwicklung und Charakterisierung von modifizierten Stärken für verschiedene technische Anwendungen. Ihr Schwerpunkt liegt dabei auf Beschichtungs- und Klebstoffanwendungen, aber auch auf neuen grünen Syntheserouten.



Mehr zum Thema!



31 Ergebnisse für biobasiert!

Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360

