

Anhang I

Im Verbundprojekt "Innovativer stärkebasierter Schutz Historischer Metallbauwerke bzw. Metallischer Bauwerkskomponenten" (StarkMetall) wurde ein Pulverlack analoger Beschichtungsprozess mit Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen für den Einsatz im Außen- und mechanisch beanspruchten Innenbereich von den Projektpartnern Innovent e.V. Technologieentwicklung, Lackierzentrum Reichenbach GmbH, FISSEK GmbH und der Burg Mylau entwickelt. Die Basis hierfür bilden Stärke-Fettsäure-Ester, welche in einem ersten Schritt chemisch synthetisiert und in einem zweiten Schritt vermahlen werden. Dabei entstehen Partikel, die sich elektrisch aufladen lassen, ähnlich einem Pulverlack. Durch die Abscheidung auf Metalloberflächen lassen sich so geschlossene Schichten erzeugen, welche die Korrosion des Metalls behindern.

Geschlossene Schichten lassen sich auch durch den Auftrag der Stärke-Fettsäure-Ester als Nasslack erreichen. Im Projekt war es nun das Ziel, die Eignung als Korrosionsschutz im Außenbereich zu überprüfen, was deutlich strengeren Anforderungen unterliegt als der bereits untersuchte Innenbereich.

Untersucht wurden die chemischen Synthesen des Materials sowohl im Reaktor als auch über eine Reaktivextrusion, was eine kontinuierliche Produktion über einen Extruder ermöglichen würde. Allerdings wiesen Teile der Reagenzien eine zu niedrige Viskosität für die Extrusion auf, was zu schlechter Durchmischung und heterogenem Material führte. Erreicht werden konnte mit den Ergebnissen der Reaktivextrusion allerdings eine Mischung von Stärke im Lösungsmittel Imidazol in einem Verhältnis, das im Reaktor bisher nicht zugänglich war.

Die Stärke-Fettsäure-Ester wurden demnach im Reaktor in insgesamt elf Synthesen im Maßstab von 100 Gramm bis einigen Kilogramm hergestellt. Die Produkte wurden dann selbst und auch bei einem Dienstleister vermahlen. Dabei zeigen sich bei den Verfahren deutliche Unterschiede in der Partikelgröße (20 µm Durchschnitt beim Dienstleister gegen 100 µm Durchschnitt bei den selbst vermahlenden Proben) und auch beim Partikelaussehen (kantig beim Dienstleister gegen rund bei den selbst vermahlenden Proben). Diese führten dann zu verändertem Verhalten in der Pulverlackbeschichtungstechnik. Es zeigte sich, dass die kleinen, kantigen Proben deutlich schlechter aus der Pulverlackpistole ausflossen und diese verstopften, was die großen runden Partikel nicht taten. Dieses Problem konnte bis zum Projektende trotz umfangreicher Untersuchungen nicht zufriedenstellend behoben werden.

Mithilfe des Auftrags als Nasslack gelang es dennoch die Stärke-Fettsäure-Ester in größeren Mengen auf Metalloberflächen in Form von Blechen aufzutragen. Diese Bleche wurden dann auf ihren Korrosionsschutz und ihr Verhalten bei mechanischen Beanspruchungen hin untersucht. Gegenüber milden Chemikalien zeigten sie einen gewissen Schutz, versagten aber bei forcierenden Bedingungen wie Säuren oder dem Kochsalzprüfetest. Bei mechanischen Beanspruchungen wie einer Dornbiegeprüfung, einer Tiefungsprüfung, einer Kugelschlagprüfung und einer Überprüfung des Eindruckwiderstands nach Buchholz zeigten sich meist kleinere Haftungsprobleme der Beschichtungen auf den Substraten. Ein signifikanter Einfluss verschiedener Vorbehandlungsmethoden wie sandstrahlen oder schleifen konnte in Bezug auf die Haftfestigkeit nicht festgestellt werden.

Zum Abschluss des Projekts wurde die Nassbeschichtung auf ein Brunnengitter der Burg Mylau angewendet und als Demonstrationsobjekt vor Ort belassen, um die Beständigkeit der Beschichtung im laufenden Betrieb beurteilen zu können. Vorgestellt wurden die Ergebnisse in der Lokalpresse und auf einer Fachtagung.

Anhang II

Zielstellung des Vorhabens

Im Verbundprojekt "Innovativer stärkebasierter Schutz Historischer Metallbauwerke bzw. Metallischer Bauwerkskomponenten" (StarkMetall) wird ein Pulverlack analoger Beschichtungsprozess mit Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen für den Einsatz im Außen- und mechanisch beanspruchten Innenbereich entwickelt.

Die Basis hierfür bilden Stärke-Fettsäure-Ester als Grundmaterial des neuen Beschichtungssystems. Es sind signifikante weitere Entwicklungsarbeiten nötig, um dieses für den vorgesehenen Einsatz im Außenbereich weiterzuentwickeln, inklusive Peripherie wie zum Beispiel Synthesekapazitäten. Am Ende des Projektes soll ein Prototyp-System bestehen, welches beim Partner Burg Mylau an einem demonstrativen Objekt (z.B. Abbildung 1) angewandt wird und im Nachgang weiter vertrieben werden kann. Es wird die Weiterentwicklung des bereits im Innenbereich getesteten Systems angestrebt. Das bestehende System eignet sich für den Schutz von empfindlichen Gütern im wenig belasteten Innenraum und ist erst in kleinem Maßstab getestet worden.



Abbildung 1: Metallische Objekte, fotografiert auf Burg Mylau.

Durch das Zusammenspiel der Partner wird die Synthese und Verarbeitung des Materials, die industrielle Aufbringung und Entfernung, die Haltbarkeit unter Belastung, sowie der Einsatz im Feld genau erforscht. Das System wird auf die entsprechenden Anwendungsfälle optimiert. Durch Vernetzung der Partner können erste kommerzielle Anwendungen erfolgen.

Detaillierte Beschreibung der Arbeitspakete:

AP1 Erstellung eines Lastenheftes und Definition der Anforderungen an das System

Innerhalb des Berichtszeitraums konnte in Koordination mit den Partnern ein Lastenheft erarbeitet werden. Zusätzlich wurde ein Datenblattmuster eines zukünftigen Produkts inklusive nötiger Normtests und Parameter erarbeitet. Ausgewählte Eigenschaften sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Zu erzielende Eigenschaften des Pulver- bzw. Nasslacks.

Eigenschaft	Zu erzielender Wert	Erzielter Wert	Beschrieben in
Mindesthaltbarkeit des Pulvers	12 Monate	0 Monate (Pulver bisher nicht verwendbar)	AP 3
Lagerbedingungen (Temp. rH)	trocken, kühl $\leq 25\text{ °C}$ (typischer PL)	trocken, kühl $\leq 25\text{ °C}$	AP 3

Eigenschaft	Zu erzielender Wert	Erzielter Wert	Beschrieben in
Rückstände in Werkzeugen, Reinigung von Werkzeugen	Reinigung möglich	Reinigung mit Aceton möglich	AP 3
Einbrenn- und Trocknungsoptionen	Strahlungswärme, Umgebungswärme	Umgebungswärme	AP 3
Aufladefähigkeit	Verlust < 15 %	Von Projektpartnern ermittelt	--
Fluidisierungsverhalten; Rieserverhalten	R-Wert > 140 sehr gut 120-140 gut 80-120 mangelhaft < 80 schlecht < 24 s sehr gut bis 30 s gut > 30 s schlecht Stockung sehr schlecht	Von Projektpartnern ermittelt	--
Einbrenntemperatur		160 °C	AP 3
Korrosionsbeständigkeit	C3 niedrig 120 h mittel 240 h hoch 480 h sehr hoch 720 h ->Korrosion am Ritz max. 1,5 mm Ø	Nicht bestanden	AP 5
Haftfestigkeit	GT 0-1; ≥ 5 MPa		AP 4
Glanzgrad	Glänzend, seidenglänzend, Seidenmatt	Matt	AP 3
Oberflächenstruktur	Glatt	Glatt	AP 3
Beständigkeit Chemikalien	keine visuelle Veränderung	Teilweise erreicht	AP 5
Dornbiegeprüfung	≤ 5 bzw. 8 mm Risse zulässig aber keine Ablösung mit Klebeband	Teilweise Ablösungen	AP 7
Tiefungsprüfung	≥ 3 bzw. 5 mm Risse zulässig aber keine Ablösung mit Klebeband	Teilweise Ablösungen	AP 7
Kugelschlagprüfung	20 bzw. 40 inch/pound Risse zulässig aber keine Ablösung mit Klebeband	Teilweise Ablösungen	AP 7
Eindruckwiderstand nach Buchholz	≥ 80 (Eindruckwiderstand)	Teilweise Ablösungen	AP 7

Eigenschaft	Zu erzielender Wert	Erzielter Wert	Beschrieben in
UV-B-Beständigkeit	300 h Restglanz \geq 50 %	Teilweise erreicht	AP 7
Entfernungsmöglichkeiten	Kärcher	Nicht erreicht	AP 6

AP2 Synthese und Analyse der Pulvermaterialien

Es wurden im Projektverlauf insgesamt elf Synthesen gefahren, von denen eine abgebrochen werden musste, da ein Riss im Reaktormantel während der Reaktion entdeckt wurde. Die Resultate der Synthesen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Übersicht über die durchgeführten Synthesen.

ID	Stärke	m (Stärke)	Reag1	V;m	Reag2	V;m	m (Prod)
StM-L01	Mais	100 g	Vinyllaurat	197 mL	Acetanydrid	146 mL	216 g
StM-L02	Weizen	100 g	Vinyllaurat	295 mL	Acetanydrid	119 mL	183 g
StM-L03	Kartoffel	100 g	Vinyllaurat	295 mL	Acetanydrid	119 mL	201 g
StM-L04	Weizen	100 g	Vinyllaurat	295 mL	Acetanydrid	119 mL	237 g
StM-K01	Mais	25g	Vinyllaurat	8.5 mL	-	-	Gering
StM-T01	Mais	800 g	Vinyllaurat	1.8 eq	Acetanydrid	2 eq	2,00 kg
StM T02-1	Weizen	1,00 kg	Vinyllaurat	2,94 L	Acetanydrid	1,18 L	1,78 kg
StM T02-2	Weizen	1,00 kg	Vinyllaurat	2,94 L	Acetanydrid	1,18 L	1,57 kg
StM T03-1	Weizen	1,00 kg	Vinyllaurat	2,94 L	Acetanydrid	1,18 L	2,15 kg
StM T03-2	Weizen	1,00 kg	Vinyllaurat	---	---	---	abgebrochen
StM T04	Weizen	1,00 kg	Vinyllaurat	2,94 L	Acetanydrid	1,18 L	1,79 kg

Die Synthesen beschränkten sich auf Stärke-Laurat-Acetat Mischester als Stoffklasse möglicher Schichtkandidaten aufgrund der Erfahrungen aus dem Vorgängerprojekt und initialen Tests. Es wurden verschiedene vielversprechende Derivate im Labor im Hundertgramm-Maßstab synthetisiert und analysiert. Die Auswahl der Stärke ist für die Reaktionsführung von Bedeutung und beeinflusst das Schmelz- bzw. Löseverhalten während der Reaktion. Weizenstärke zeigte hierbei das beste Verhalten. Ausgehend von den so gewonnenen Erkenntnissen wurden die Synthesen in den einstelligen Kilogramm-Maßstab übertragen. Dabei ergaben sich Skalierungsschwierigkeiten zwischen dem Kleinreaktor im Labormaßstab und dem Reaktor für den Technikumsmaßstab. Insbesondere das veränderte Durchmischungsverhalten zwischen den beiden Reaktoren sorgte für abweichende Ergebnisse. Wegen technischer Limitationen ist für den Großreaktor nicht das optimale Verhältnis von Rührblatt- und Reaktorgeometrie gegeben, weshalb für reproduzierbare Ergebnisse sehr genau auf die Reaktionsführung geachtet werden muss. Da Elternzeit- und krankheitsbedingt eine personelle Vertretung benötigt wurde, war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht von Anfang an gegeben. Die Aufarbeitung der

Reaktion gestaltete sich mit dem für dieses Projekt neu angeschafften Schneid- und Dispergierwerkzeug dabei deutlich einfacher.

Um die Synthese wirtschaftlicher zu gestalten, wurde ein Unterauftrag zur Reaktivextrusion vom IKTS in Stuttgart bearbeitet. Dort gelang es, die Stärke in einem hohen Mischungsverhältnis von 40 zu 60 mit dem Imidazol zu einem homogenen Strang zu verarbeiten. Dieser konnte dann unter Stickstoffkühlung granuliert werden und stellte einen wichtigen Zwischenschritt zur Reaktivextrusion dar. In einem zweiten Schritt wurde dann das Granulat mit den eigentlichen Reaktivkomponenten vermischt und extrudiert. Aufgrund der sehr niedrigen Viskositäten der Reaktivkomponenten gelang dies nicht. Dennoch ist die Generierung einer Imidazol/Stärke-Mischung im Verhältnis von 40/60 deutlich wirtschaftlicher als das im Reaktor eingesetzte Verhältnis von 20/80 (Stärke/Imidazol).

Das in Stuttgart hergestellte Granulat wurde in weiteren Versuchen im Glas bei bis zu 130 °C stehen gelassen, um das Schmelzverhalten zu beobachten (Abbildung 2). Es zeigte sich, dass das reine Granulat zwar an-, aber nicht vollkommen durchschmilzt. Stattdessen färbt es sich bei den im Reaktor üblichen Temperaturen braun, was auf Zersetzung hindeutet. Auch Mischungen mit Imidazol zeigten ein ähnliches Verhalten und ergaben keine homogenen Schmelze. Stattdessen zeigte sich bei der inhomogenen Mischung (jeweils linkes Vial), dass das untenliegende Imidazol schmilzt und sich verfärbt, beim Abkühlen unter die Schmelztemperatur dann aber einen festen Block bildet. Solch ein Block stellt eine Gefahr für die Glaswand des Reaktors dar und unterstreicht erneut, wie wichtig eine gute Durchmischung während der laufenden Synthese ist. Aufgrund dieser Erfahrungen wurde das Granulat nicht in einer Synthese verwendet.

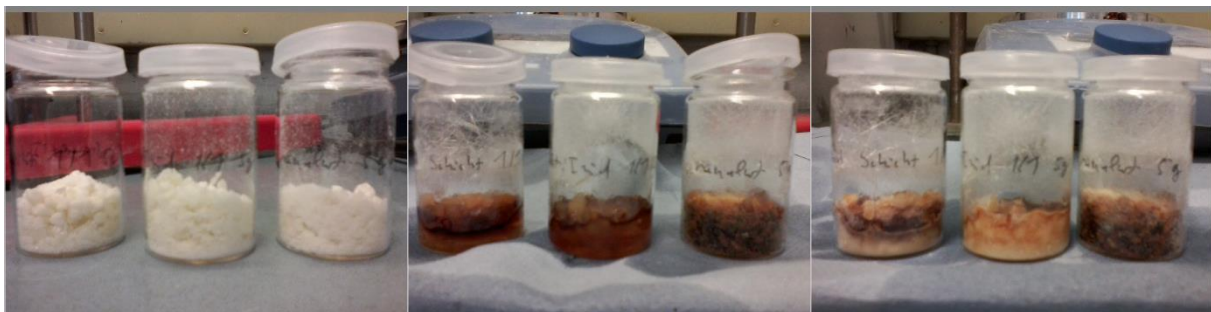


Abbildung 2: Einfluss von Hitze auf Stärke/Imidazol-Granulat. linkes Vial geschichtete Mischung aus Granulat und Imidazol, mittleres Vial durchmischte Mischung aus Granulat und Imidazol, rechtes Vial nur Granulat; linkes Bild vor dem Erhitzen, mittleres Bild nach 1h bei 130 °C, rechtes Bild nach dem Abkühlen.

AP3 Verarbeitung der Pulver, Schichtabscheidung und Untersuchung

Die in AP2 dargestellten Stärkeester wurden im Anschluss im Haus oder in Unteraufträgen vermahlen. Die Mahlergebnisse unterschieden sich deutlich durch die unterschiedlichen Verfahren. Bei INNOVENT wurde eine Kugelmühle verwendet, die vor der Mahlung gekühlt werden kann, aber nicht während des Mahlvorgangs. Auch ist der Durchsatz in dieser Mühle auf maximal 50 g pro Durchlauf beschränkt. Von der Firma Noll als ersten Unterauftragnehmer wird eine Zyklonmühle verwendet, die ein kontinuierliches Mahlen und Kühlen mit einem Durchsatz von bis zu 100 kg/h erlaubt. Als drittes Mahlverfahren wurde gegen Ende des Projekts am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden eine Probe mit einer Rotormühle vermahlen. Diese erlaubt auch nur eine initiale Kühlung, hat aber einen Durchsatz von mehreren hundert Gramm pro Stunde.

Ein Vergleich der Pulver findet sich in den Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen in Abbildung 3. Die bei INNOVENT vermahlenen Pulver waren sehr groß und besaßen sehr runde Konturen, wohingegen die von der Firma Noll vermahlenen Pulver kleiner und deutlich kantiger sind (siehe Abbildung 3). Die unterschiedliche Größe lässt sich durch unterschiedliche Parameter während des Mahlens erklären, während die veränderte Partikelform vermutlich auf eine Erwärmung der Pulver am Ende des Mahlvorgangs bei INNOVENT zurückzuführen ist. Die in Dresden bemusterten Pulver wiederum zeigen ein ähnliches abgerundetes Aussehen wie die bei INNOVENT hergestellten Proben, sind

von der Partikelgröße aber dazwischen. Für Pulverlacke sind Partikelgrößen mit einem Median von etwa 80 μm typisch, einem Wert, den die in Dresden vermahlene Proben am Nächsten kommen.

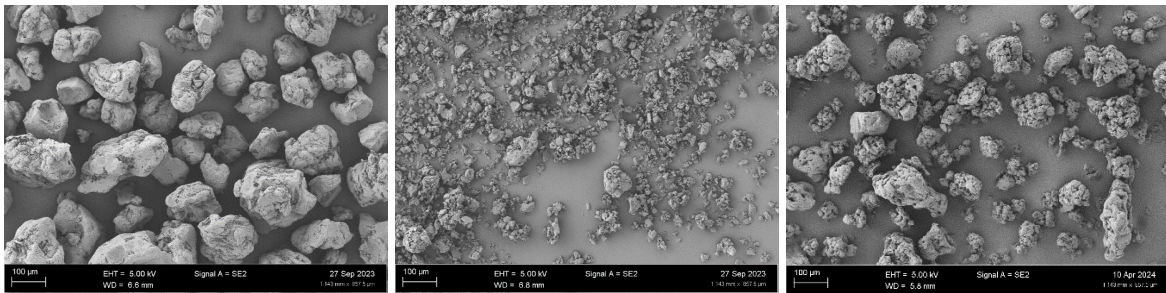


Abbildung 3: REM-Aufnahmen der Pulver; links: bei INNOVENT vermahlene Probe, Mitte: extern bei Noll vermahlene Probe; rechts: in Dresden bemusterte Probe.

Die von der Mahlung erhaltenen Pulver wurden bei INNOVENT auf ihr Fließverhalten in einer Pulvermesszelle (Fluidisierung) untersucht. Die besten Ergebnisse wurden mit der bei INNOVENT vermahlene Probe StM L02 nach Mischung mit Cellulose acetat butyrat (CAB) im Verhältnis 4/1 erzielt. Die bei der Firma Noll vermahlene Pulver zeigten auch nach Mischung mit CAB als Rieselhilfe eine schlechte Fluidisierung. Weitere Untersuchungen ergaben, dass bei der Mahlung bei der Firma Noll Wasser an der Pulveroberfläche ankondensiert, was zu einem Verklumpen des Pulvers führt. Eine Entfernung des Wassers im Vakuumtrockenschrank erhöhte die Fluidisierbarkeit des Pulvers deutlich. Sie reichte dennoch nicht an L02 heran (siehe Abbildung 4, je niedriger das Moment desto besser fließt die Probe).

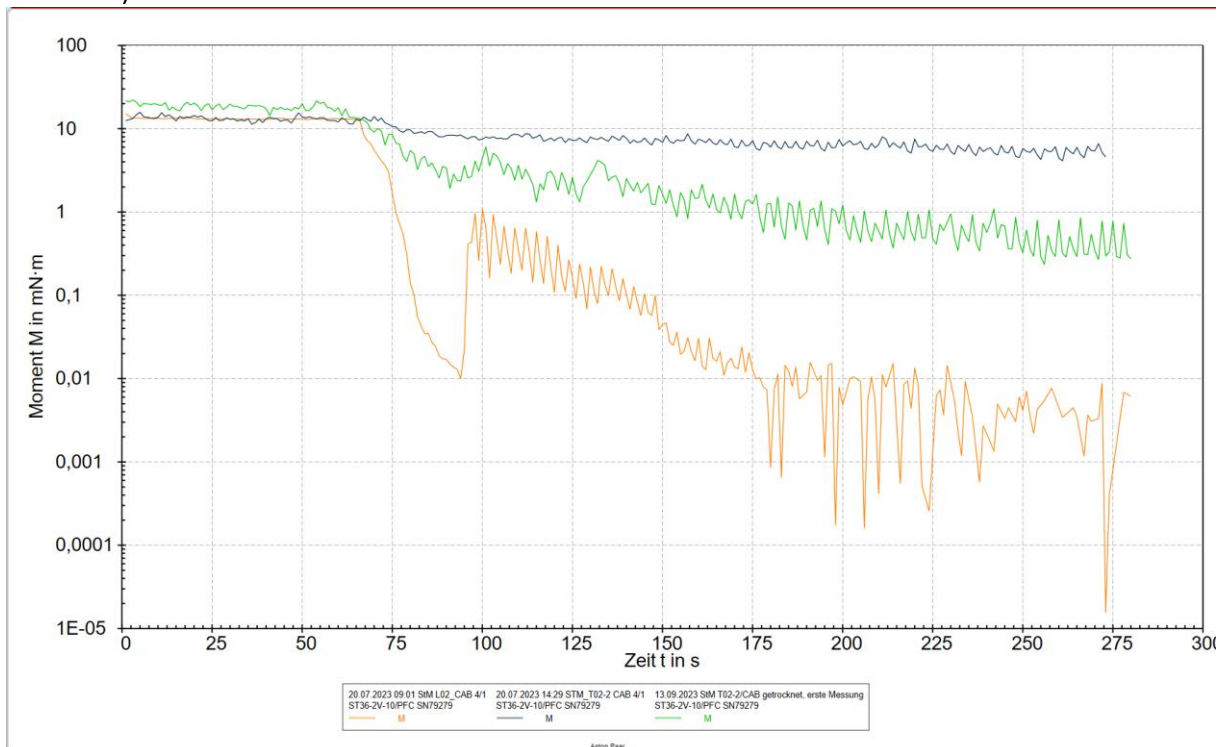


Abbildung 4: Fluidisierungsmessungen verschiedener Pulver; StM L02 als bisher bestes Material (orange), StM T02-2 direkt nach der Mahlung (schwarz) und StM T02-2 nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank (grün); alle Proben sind 4/1 mit CAB vermischt.

Um die Fluidisierung weiter zu verbessern, wurden Pulverproben mit nanopartikulärem pyrogenem Siliciumoxid (Aerosil 200) als Rieselhilfe versetzt. Unter Zugabe von 5 Gew.-% Aerosil 200 konnte ein verbessertes Fluidisierungsverhalten und ein steter Fluss des Pulvers aus der Pulverlackpistole bei INNOVENT beobachtet werden. Untersuchungen beim LZR und der Dr. Herrmann GmbH zeigten später dann jedoch, dass die Aufladbarkeit des Pulvers darunter leidet, weshalb die verwendeten Pulver nicht für einen Trockenauftrag geeignet waren.

Als Alternative zum Pulverlackauftrag wurde der Nassauftrag ins Auge gefasst. Dazu wurden Untersuchungen mit der Löslichkeit der Stärkeester in verschiedenen Lack-typischen Lösungsmitteln wie *n*-Butylacetat (BuOAc), Methylethylketon (MEK), Propylenglycolmonomethyletheracetat (PGMMA) oder 1-Methoxypropanol durchgeführt. Dazu wurde die Pulverprobe „StM-T03/CAB + 5% Aerosil 200“ („T03“) in den entsprechenden Lösungsmitteln gelöst. Dies gelang bei einem Feststoffgehalt von 20% bei allen Lösungsmitteln außer Methoxypropanol. Höhere Feststoffanteile sind bei allen Lösungsmitteln problematisch und zeigen Suspensionen mit starkem Bodensatz, der sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht homogenisieren lässt.

Tabelle 3: Eignung verschiedener Lösungsmittel/Stärkeester-Kombinationen für den Sprühauftrag.

Lösungsmittel	20/80 Stärkeester/LM	30/70 Stärkeester/LM	40/60 Stärkeester/LM
BuOAc	Geeignet	Ungeeignet	zwei Phasen, ungeeignet
MEK	Geeignet	Bedingt geeignet	Bedingt geeignet
PGMMA	Geeignet	Ungeeignet	Ungeeignet
Methoxypropanol	Zwei Phasen, ungeeignet	Ungeeignet	Ungeeignet

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde auch StM-T02-2/CAB 4/1 + 5% Aerosil 200 mit 20 Massen% in MEK („T02“) gelöst. Die beiden Stärkeesterlösungen in MEK wurden auf von der Firma Fissek bereitgestellten Stahlblechen aufgetragen (Abbildung 5). Da Probleme beim Auftragen durch zu schnelles Verdampfen des Lösungsmittels MEK auftraten, wurde das höhersiedende Lösungsmittel BuOAc in 20% Volumenanteil zugefügt.

Um die Eignung der Beschichtungen besser beurteilen zu können, wurde Paraloid B72 als Referenz besorgt und auf die Bleche in der gleichen Art und Weise aufgetragen, wie die Stärkeesterbeschichtungen. Ein einfacher Ritztest zeigt, dass T03 die stärksten Abplatzungen von allen drei Beschichtungen aufweist. Die Haptik der Stärkeesterbeschichtungen ist weniger rutschig und die Optik deutlich matter als die von Paraloid B72.



Abbildung 5: Mit Nasslack beschichtete Bleche; eingeritzt zur weiteren Analytik; li. Paraloid B72 als Referenz; mi. StM T02/CAB 4/1 + 5% Aerosil 200; re. StM T03/CAB 4/1 + 5% Aerosil 200.

Die Nasslacke wurden dem LZR und der Dr. Herrmann GmbH zur weiteren Begutachtung zur Verfügung gestellt.

AP4 Vorbehandlungen für industrielle Anwendungen

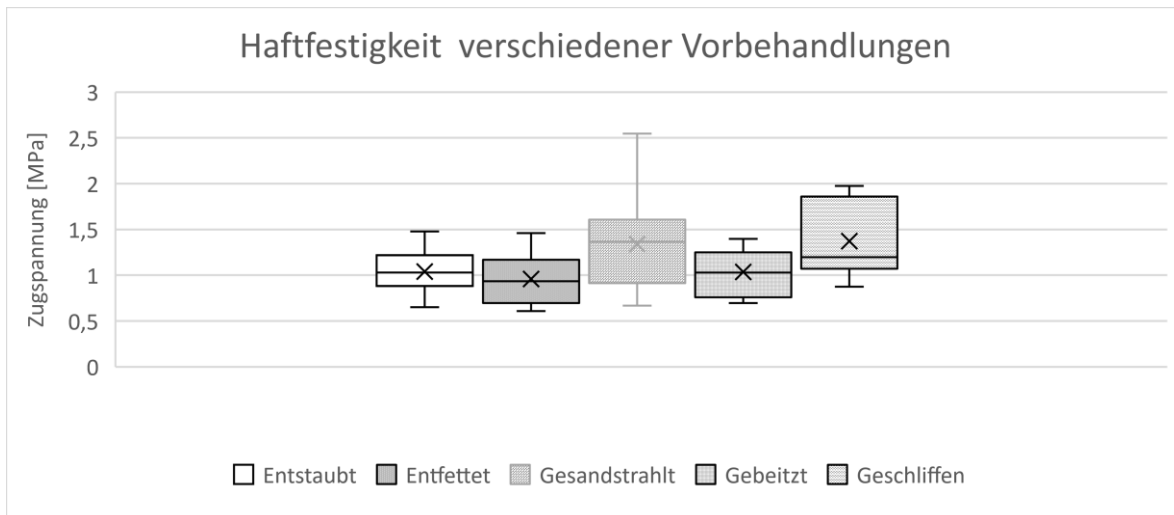


Abbildung 6: Haftfestigkeit verschieden vorbehandelter Stärkeesterproben.

Zur Untersuchung der optimalen Haftung wurden Stahlbleche der Fa Fissek GmbH unterschiedlich vorbehandelt und anschließend pulverlackiert. Von diesen Blechen wurde mittels Stempelabriss die Zugspannung ermittelt, um den Einfluss der Vorbehandlung einschätzen zu können. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 zusammengefasst und zeigen nur einen geringen Einfluss der Vorbehandlung auf die Festigkeit. Sandstrahlen und Schleifen erhöhen die Rauigkeit und sorgen für etwas, aber nicht signifikant bessere Haftung. Für weitere Pulverlack-Versuche wurde vor der Beschichtung standardmäßig mit Aceton entfettet. Für den Nasslackauftrag wurde mit den Blechen ebenso verfahren.

AP5 Beschichtung praxisrelevanter Substratwerkstoffe und Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit

Für die Korrosionstests wurden von der Firma Fissek GmbH bereitgestellte Bleche mit den Proben „StM-T02-2/CAB + 5% Aerosil 200“ („T02“) und „StM-T03/CAB + 5% Aerosil 200“ (T03) beschichtet. Dazu wurden je 150 g des Pulvers in 500 mL Methylethylketon (MEK) und 100 mL *n*-Butylacetat (BuOAc) gelöst und mit Lackierpistole (2,5 mm Düsenkopf), Pinselauftrag oder Lackhantel (200 µm) aufgetragen, was zu Schichtdicken zwischen 30 und 40 µm führte. Als Referenz dienten hier Bleche ohne Beschichtung.

Die Chemikalienbeständigkeit wurde überprüft, indem die entsprechende Chemikalie mit einem Watetupfer aufgenommen und dieser auf dem Blech gelagert wurde. Visuelle Änderungen der Bleche wurden notiert und dokumentiert.

Tabelle 4: Chemikalienbeständigkeit.

Chemikalie	T02 Veränderung nach	T03 Veränderung nach	Ohne Beschichtung Veränderung nach
AcOH (25%)	1h	1 h	1 h
EtOH	Keine Veränderung nach 2 Wochen	Keine Veränderung nach 2 Wochen	2 h
HCl (1 M)	2 h	4 h	1 h
NaOH (1 M)	2 h	2 h	2 h
H ₂ O	Keine Veränderung nach 2 Wochen	Keine Veränderung nach 2 Wochen	Keine Veränderung nach 2 Wochen
Spülmittel	1 Woche	1 Woche	2 h

Es zeigt sich, dass die hochkorrosiven Säuren Essigsäure und Salzsäure sehr rasch zu Rostbildung sowohl bei den beschichteten Blechen als auch bei der unbeschichteten Referenz führen. Ein gewisser Schutz wird durch die Stärkeesterbeschichtung gewährleistet. Gegenüber 1 M Natronlauge zeigt sich

kein Unterschied, anders bei der Spülmittellösung. Die unbeschichtete Probe verändert sich nach zwei Stunden, die beschichteten Bleche zeigen erst nach einer Woche Veränderungen. Für destilliertes Wasser wurde bei allen Proben kein Unterschied festgestellt.

Um das Korrosionsverhalten genauer zu untersuchen, wurden Kondenswassertests an beschichteten Blechen durchgeführt, hier diente Paraloid B 72 als Referenz. Nach 69 h zeigt sich an den Ritzen erste Korrosion in unterschiedlichem Ausmaß, aber kaum Unterwanderung der Schicht (Abbildung 7). Das Ausmaß des Rosts variiert dabei zwischen T02 und T03. Während bei den T02-Beschichtungen sehr deutliche Rostspuren zu erkennen sind, sind diese bei T03 schwächer ausgeprägt, trotz der sichtbar schlechteren Haftung der Beschichtung. Insgesamt ist die Schutzleistung beider Stärkeesterbeschichtungen aber ähnlich zur Referenz Paraloid B72.

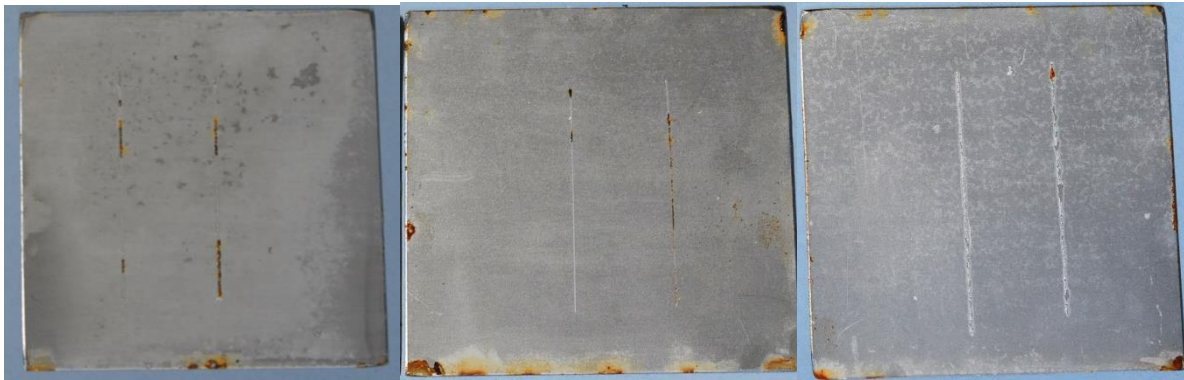


Abbildung 7: Kondenswassertest an beschichteten Blechen nach 69 h; li. Paraloid B72; mi. StM T02/CAB 4/1 + 5% Aerosil 200; re. StM T03/CAB 4/1 + 5% Aerosil 200.

Um den Korrosionsschutz noch einmal unter forcierten Bedingungen zu überprüfen, wurde ein neutraler Salzsprühtest durchgeführt. Hier ist bereits nach 24 h deutliche vollflächige Korrosion bei den Stärkeesterproben zu beobachten (Abbildung 8). Die Morphologie der Korrosion unterscheidet sich dabei, für T02-Proben ist der Rost deutlich dunkler und kleinflächiger, für die T03-Proben heller und gleichmäßig verteilt. Für die T03-Proben ergibt sich noch ein interessantes Detail, die Beschichtung platzt großflächig ab und kann wie eine Folie vom Substrat entfernt werden. Teile des Rosts bleiben dabei an der Beschichtung hängen (Abbildung 9).

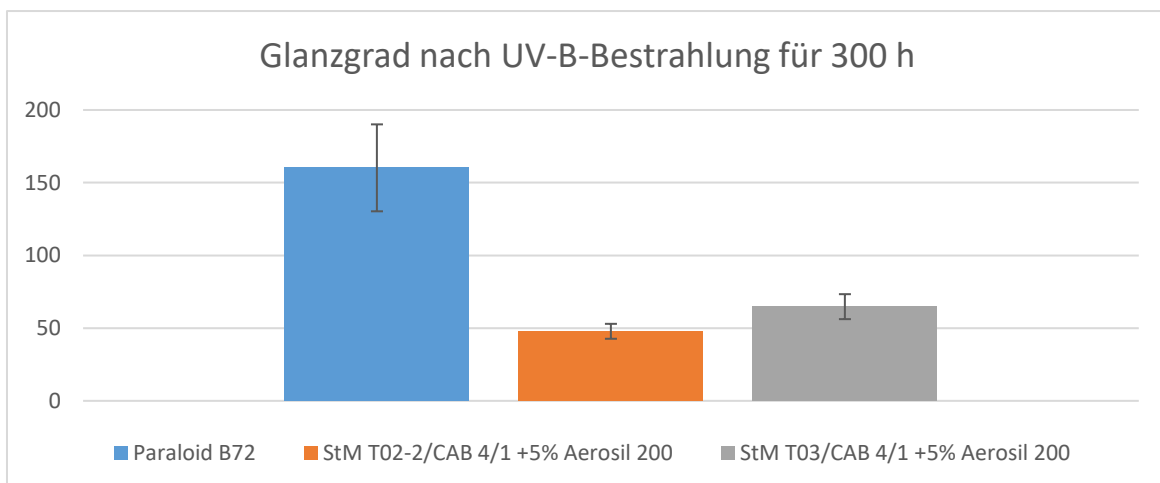


Abbildung 8: Neutraler Salzsprühtest an beschichteten Blechen nach 24 h; li. Paraloid B72; mi. StM T02/CAB 4/1 + 5% Aerosil 200; re. StM T03/CAB 4/1 + 5% Aerosil 200.



Abbildung 9: Entfernen der Beschichtung von korrodiertes T03-Probekörper.

In einem UV-B-Alterungstest für 300 h wurde dann noch die Stabilität gegenüber Sonnenlicht getestet. Das Ziel war eine Abnahme des Glanzgrades von weniger als 50 % gegenüber dem Ausgangswert. Die Referenz Paraloid B72 zeigt nach dem Test eine gesteigerten Glanzgrad, vermutlich durch UV-induziertes Quervernetzen der Moleküle. Die Stärkeesterproben zeigen eine Abnahme des Glanzes, T02 auf 48% des Ausgangswertes und damit knapp unter der Anforderung von 50%, T03 zeigt mit 65 % zwar auch eine deutliche Abnahme, liegt aber in der Anforderung prinzipiell drin. Damit ist eine gewisse UV-Beständigkeit des Systems gegeben.



AP6 Studien zur großflächigen Entfernung der Beschichtung

Basierend auf den Erfahrungen aus Tabelle 4 wurden Konzepte überlegt, die Beschichtungen auch großflächig zu entfernen. Als einfachstes Verfahren wäre da das Bestrahlen mit Wasser unter Druck („Abkärchern“) zu nennen. Die Beschichtung könnte mit dem ablaufenden Wasser aufgefangen und durch Filtration oder Extraktion mit organischen Lösungsmitteln theoretisch wiederverwendet werden. Eine Analyse der Oberflächen lässt sich prinzipiell über Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) tätigen, mittels einer Reflexionsmessung kann die Oberflächenbeschaffenheit ermittelt werden. Durch einen Abgleich mit den Spektren der Ausgangsstoffe lassen sich Reste gut identifizieren. Nachteil an dieser Bestimmung ist teure Messtechnik eines IR-Spektrometers, die recht lange Messdauer von etwa einer Minute pro Messung und vor allem der kleine räumliche Messbereich auf den Proben. Mit dieser Methode könnte immer nur stichprobenhaft überprüft werden, ob noch eine Restbeschichtung vorliegt.

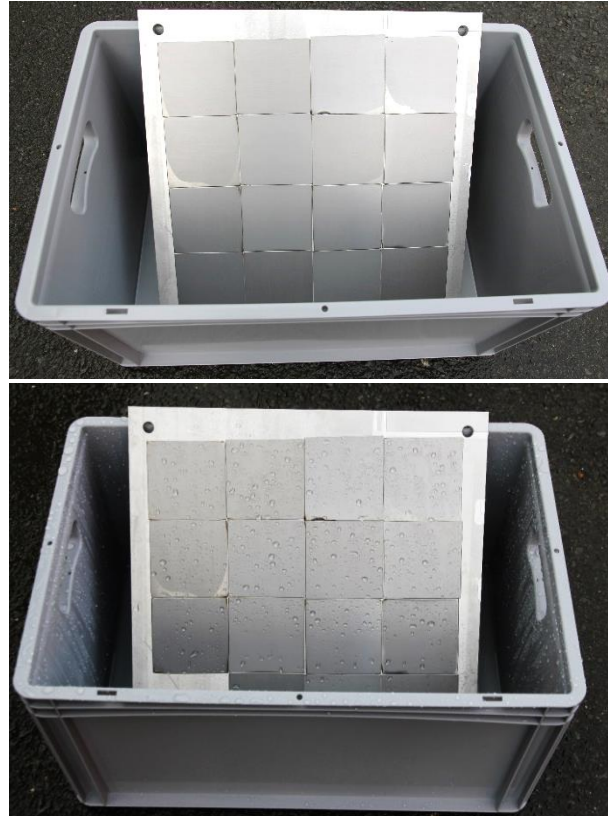


Abbildung 10: links: Versuch zum Entfernen der Beschichtung mit Wasserstrahl; rechts Probenbleche vor (oben) bzw. nach (unten) dem Kärchern.

Allerdings zeigten Versuche, Oberflächen von Blechen mit Hochdruckwasserstrahlen zu reinigen, keinen Abtrag der Beschichtungen (Abbildung 10). Die Bleche zeigten das gleiche Glanzverhalten wie vor dem Versuch. Auch an den Beschichtungsrandern sind keine Ausfransungen oder ähnliches zu sehen. Andere Strahlmittel mit stärkerem Abrieb, zum Beispiel Trockeneis, könnten die Beschichtung abtragen. Diese stehen INNOVENT jedoch nicht zur Verfügung.

AP7 Analytik

Die Analytik ist aufgeteilt in Analytik der Pulver und Analytik der Beschichtungen. Die Analytik der Pulver erfolgte parallel zu den Synthesen und wurde teilweise bereits in AP3 mitdiskutiert.

Die Analytik der Pulver beginnt dabei mit der chemischen Identifikation der Pulverbestandteile, da chemische Unterschiede sich in unterschiedlichen Materialeigenschaften äußern werden. Dafür eignet sich insbesondere die IR-Spektroskopie. Ein Vergleich der Chargen StM T02-1, StM T02-2 und StM L02 in Form von Rohmaterial zeigt allerdings Abweichungen zueinander (siehe Abbildung 11). Die drei dargestellten Proben weisen weitestgehend die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung auf (siehe Tabelle 2), L02 wurde allerdings im kleinen Reaktor gefahren und T02-1 und T02-2 im großen Reaktor. Die dabei auftretenden Unterschiede in der Temperaturführung und der Durchmischung der Reagenzien führen zu Unterschieden in der Substitution. Indikativ dafür sind die Banden bei 1740, 1235 und 1165 cm^{-1} , deren unterschiedliches Verhältnis zueinander chemische Unterschiede anzeigen. Dabei sind vor allem unterschiedliche Substitutionsgrade der Glucoseinheit der Stärke von Bedeutung.

Abbildung 11: IR-Spektren von Stärkeestern, hergestellt mit gleicher Zusammensetzung und gleichen Parametern in verschiedenen Chargen; lila im kleineren Reaktor, rot und blau im großen Reaktor.

Ein Vergleich der IR-Spektren von Rohmaterial von StM T03 mit StM T02-2 zeigt recht große Übereinstimmung (Abbildung 12), allerdings ist die Bande bei 1165 cm^{-1} etwas stärker ausgeprägt bei StM T03. Im Vergleich mit der Charge StM-L02 aus dem kleinen Reaktor zeigt sich aber ebenfalls die Abweichung bei den Banden 1740 , 1235 und 1165 cm^{-1} . Das lässt auf unterschiedliche Materialeigenschaften für StM T02-2 und StM T03 untereinander, als auch im Vergleich mit StM L02 schließen.

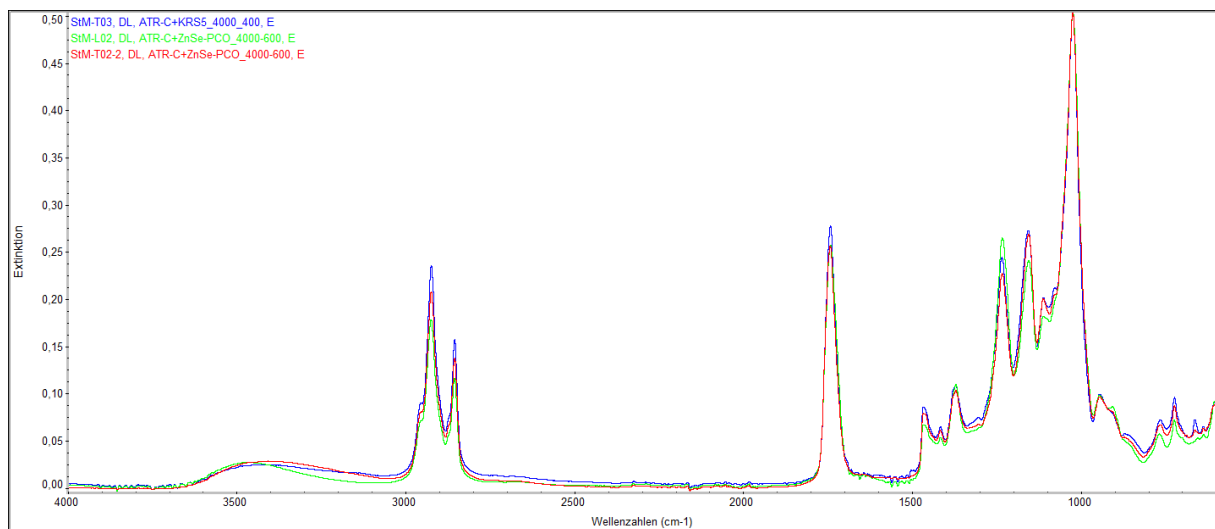


Abbildung 12: IR-Spektren von StM T03 (blau) im Vergleich mit StM L02 (grün) und StM T02 (rot).

Um das Ausmaß der Unterschiede in den Materialeigenschaften genauer zu untersuchen, wurden Bleche der Firma Fissek mit den Nasslacken „StM-T02-2/CAB + 5% Aerosil 200“ („T02“) und „StM-T03/CAB + 5% Aerosil 200“ („T03“) analog zum Arbeitspaket 5 beschichtet. Diese Bleche wurden dann einer Dornbiegeprüfung, einer Tiefungsprüfung, einer Kugelschlagprüfung mit 1000 g Kugelgewicht und einer Überprüfung des Eindruckwiderstands nach Buchholz unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Der Eindruckwiderstand ist ein Maß für die Härte des Lacks und ist für die Stärkeesterproben geringer als beim Vergleich Paraloid B72. Das Ziel von größer 80 erreichen beide Stärkeesterproben nicht, T02 ist dabei näher an der Vorgabe. Für zukünftige Versuche wird also ein festerer, härterer Lack benötigt.

Die Tiefungs-, Kugelschlag- und Dornbiegeprüfung spiegeln jeweils die Haftung der Beschichtung auf unterschiedlich verformten Blechen wieder. Daher ist das Ziel bei allen Tests, keine Ablösung der Beschichtung zu beobachten. Lediglich bei der Dornbiegeprüfung von T02 wurde keine Enthftung sichtbar. Anscheinend müssen weitere Maßnahmen ergriffen werden, um die Haftung zu verbessern, ob-

wohl die Haftungswerte mittels Zugfestigkeit sich bei den unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden nicht signifikant unterscheiden (vergleiche auch Abbildung 6).

Tabelle 5: Materialprüfungen von Stärkeesterlacken im Vergleich zu Paraloid B72.

	Eindruckwiderstand nach Buchholz	Tiefungsprüfung	Kugelschlagprüfung	Dornbiegeprüfung
Ziel	>80	>3 mm, keine Ablösung, nur Risse	Keine Ablösung, nur Risse	<5 mm, keine Ablösung, nur Risse
Paraloid B72 (Referenz)	82,5±13,7	Ab 5,0±0,8 mm Enthftung, ab 9,3±0,4 mm Rissbildung	Ab 5 cm Fallhöhe Delle, Enthftung sichtbar, Risse ab 15 cm Fallhöhe	keine sichtbare Rissbildung aber sichtbare Enthftung über die gesamte Länge
StM-T02-2/CAB + 5% Aerosil 200	70,7±14,3	Ab 8,9±0,4 mm Enthftung, ab 9,8±0,6 mm Rissbildung	Ab 5 cm Fallhöhe Delle, Enthftung sichtbar, Risse ab 10-25 cm Fallhöhe	keine sichtbare Rissbildung und keine sichtbare Enthftung
StM-T03/CAB + 5% Aerosil 200	52,5±5,6	Ab 4,7±0,9 mm Enthftung, aber 5,4±0,5 mm Rissbildung	Ab 5 cm Fallhöhe Delle, Enthftung und Risse sichtbar	keine sichtbare Rissbildung aber deutlich sichtbare Enthftung ab unterschiedlichen Durchmesser von 3,7-15,7 mm

AP8 Demonstrator, Ergebnisevaluierung sowie Presse- und Öffentlichkeitsarbeit

Als mögliche Demonstratoren wurden von der Burg Mylau schützenswerte Objekte ausgewählt, bewegliche und auch fest installierte. Da die Korrosionsschutzeigenschaften des Stärkeesters gering sind, wurde in Absprache mit den Projektpartnern das Brunnengitter als Demonstratorobjekt ausgewählt (Abbildung 13 links). Von Innovent wurden Nasslackproben zur Beschichtung bereitgestellt und diese durch das LZR appliziert.

Weiterhin wurden die Ergebnisse und das weitere Vorgehen in regelmäßigen Onlinetreffen während des gesamten Projektverlaufs besprochen. Die Öffentlichkeitsarbeit erfolgte größtenteils über die Burg Mylau. So wurde das Projekt zweimal in der Lokalpresse am 27.01.2022ⁱ und am 31.01.2022ⁱⁱ vorgestellt. Einem Fachpublikum an u.a. Restauratoren wurde die Thematik im Rahmen eines Vortrages auf der Tagung INNO-Kultur am 15.03.2024 nähergebracht.



Abbildung 13: li: Demonstrator Brunnengitter; re: Vorstellung des Projekts auf der INNOKultur-Tagung.

Verwertung

Wissenschaftliche Verwertung

Die Vorstellung des Projekts im Rahmen eines Vortrags anlässlich der INNOKultur-Tagung zeigte das rege Interesse vom Fachpublikum an der Thematik des (reversiblen) Korrosionsschutzes. Aufgrund der fehlenden Schutzeigenschaften für den Außenbereich konnten hier aber keine direkten Anknüpfungspunkte gefunden werden.

Wirtschaftliche Verwertung

Die Materialebene betrachtend konnten während des Projektverlaufs die Kosten für das Beschichtungsmaterial sowie auch der zeitliche personelle Aufwand pro kg Beschichtungsmaterial gesenkt werden (siehe Tabelle 6). Vor allem durch die Skalierung der Synthese ergaben sich finanzielle Ersparnisse, durch die Verwendung des für dieses Projekt angeschafften Schneidkopfes kann Zeit gespart werden pro Synthese. Für das konfektionierte Material fallen allerdings Kosten an, die im kleineren Maßstab durch Eigenleistung erbracht wurden. Die Auslagerung des Mahlvorgangs fällt dabei deutlich ins Gewicht, was auch an der Dimensionierung der Mahlanlage beim Dienstleister liegt. Bei größeren Auftragsmengen oder einem anderen Dienstleister würde der Preis pro kg deutlich sinken. Es ist davon auszugehen, dass ein Up-scaling vom Technikums- in den Produktionsmaßstab die Kosten weiter senken wird.

Ein Ansatz dazu war der Unterauftrag zur Reaktivextrusion, der nur teilweise das gewünschte Ergebnis lieferte. Die geplante Reaktion zum Endprodukt fand nicht statt, dafür war es aber möglich, Imidazol und Stärke in einem ökonomisch günstigeren Verhältnis homogen zu mischen als es bei INNOVENT bisher möglich war.

Tabelle 6: Kostenvergleich zu Beginn und zu Ende des Projekts.

	Stand der Technik zu Projektbeginn (StM L01)	Stand der Technik zu Projektende (StM T03)
Materialkosten	836€	628 €
Ertrag	2,16 kg	2,69 kg
Kosten pro kg	387 €	233 €
Mahlen (entfällt beim Nasslack)	Personalaufwand	557€/kg Pulverlack
Lösungsmittel (entfallen beim Pulverlack)	Nicht durchgeführt	35 €/5 L Nasslack (entspricht 1 kg Pulverlack)

Ein Vergleich mit kommerziell erhältlichem Paraloid B72-Lack zeigt dennoch recht hohe Kosten pro Kg Beschichtungsmaterial. So kosten 5 L Paraloid B72 etwa 150 € auf dem Markt.ⁱⁱⁱ Damit liegt der Preis dieses auf fossilen Rohstoffen basierenden Schutzlacks etwa bei 55% der Materialkosten für die gleiche Menge an stärkebasiertem Nasslack. Bei nur einer ähnlichen bis sogar schlechteren Korrosionsschutzwirkung zwischen beiden Produkten stellt dieses Verhältnis noch einen zu großen Sprung für eine wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit des Produkts dar.

Auf der Verfahrensebene sind gewonnene Erkenntnisse bezüglich der Herstellung von Pulverlacken zu nennen, die bei INNOVENT in Zukunft in andere Projekte einfließen können. Auch durch die Vernetzung der Firmen als Projektpartner sind Möglichkeiten für weitere Kooperationen entstanden.

Die Verwertung nach außen hin ist durch die Veröffentlichungen in der Lokalpresse gestartet und wird durch eine Pressemitteilung im Q4 2024 oder Q1 2025 und eine idw-Mitteilung in Q1 2025 ergänzt.

Weiterhin ist durch die Präsentation im Rahmen der Tagung INNOKultur 2024 das Thema einem Fachpublikum an u.a. Restauratoren vorgestellt worden. Dabei stieß das Konzept einer wieder entfernbaren Beschichtung basierend auf nachwachsenden Rohstoffen auf rege Nachfrage und ermöglicht auch hier Anknüpfungspunkte. Zusätzlich werden die Ergebnisse des Projekts in die Weiterbildungsreihe bei INNOVENT aufgenommen. All diese Faktoren tragen zu nicht näher bestimmbareren Umsatzsteigerungen durch eventuelle Folgeprojekte und neuen Kooperationen bei.

ⁱ <https://www.freiepresse.de/vogtland/reichenbach/wie-vogtlandpioniere-kuenftig-mit-mais-oder-kartoffelstaerke-metall-schuetzen-wollen-artikel11960914>, Bezahlschranke, zuletzt abgerufen am 24.10.2024

ⁱⁱ <https://www.otz.de/lokales/landkreis-greiz/article402137907/mylau-historische-metallobjekte-nachhaltig-schuetzen.html>, Bezahlschranke, zuletzt abgerufen am 24.10.2024

ⁱⁱⁱ <https://www.kremer-pigmente.com/de/shop/mal-binde-klebmittel/67404-paraloid-b-72-in-ethylacetat-25.html>, zuletzt abgerufen am 20.11.2024