

# Polymere Korrosionsinhibitoren

## Organische Moleküle wirken in überraschend dünnen Schichten

Welchy Leite Cavalcanti, Sascha Buchbach, Marko Soltau

**Neu entwickelte polymere Inhibitoren können nach ihrer Einarbeitung in verschiedene Lacksysteme Metallsubstrate effektiv vor Korrosion schützen, und das in submikroskopisch dünnen Schichten. Der Clou ist, dass die Inhibitoren die Wirkung von Korrosionsschutzpigmenten teilweise übernehmen. Die inhibierende Wirkung kann auch in fluiden oder gehärteten Systemen erhalten bleiben.**

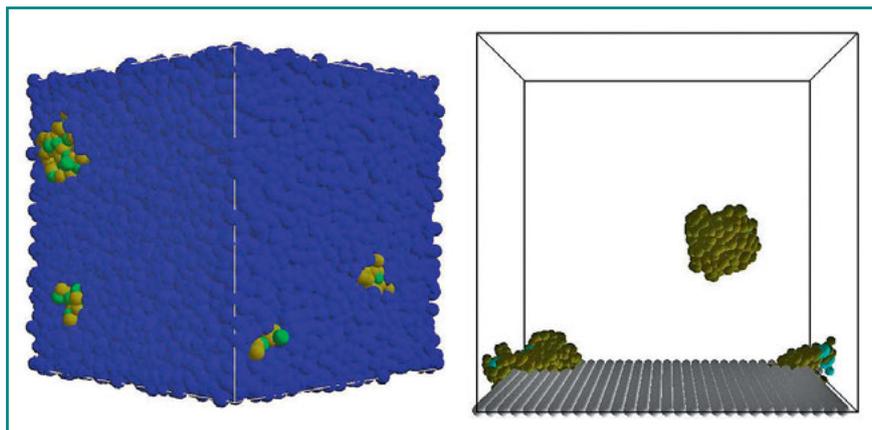


Abb. 1: Simulation der Assoziation und Adsorption von Polymermolekülen

Die Funktionalitäten eines Lacksystems [1] sind in seinem Aufbau, seiner inneren Struktur und somit letztlich in seiner chemischen Zusammensetzung verankert. Diese Eigenschaften ändern sich während der Härtung und können sich in der Nähe von Grenzflächen, also nahe dem Substrat oder nahe der Oberfläche, von den Eigenschaften im Schichtinneren unterscheiden. Lackschichten sollen schon zum Zeitpunkt der Applikation und auch noch nach jahrzehntelanger Anwendung zuverlässig schützen. Diese Schutzwirkung verstärken Wirkstoffe, besonders wenn sie nahe am Substrat platziert werden können. Und wenn sich Substrate wie Leichtmetalllegierungen und Substratoberflächen weiterentwickeln, so müssen auch die passenden Wirkstoffe im aktuellen Materialbestand gefunden oder neu entwickelt werden.

Wirkstoffentwickler sehen sich gegenwärtig nicht nur von chemischen und materialbezogenen Erfordernissen unter wirtschaftlichen Aspekten herausgefordert, sondern auch von gesetzgeberischen Rahmenbedingungen wie der aktuellen REACH-Verordnung geleitet. Es steht zu erwarten, dass von diesen Regulierungen erfasste Stoffe in

absehbarer Zeit seltener auf dem Markt erscheinen werden. Für Neuentwicklungen von mehrkomponentigen Materialien wie Lacken werden somit im Wesentlichen zwei Gestaltungsmöglichkeiten interessant bleiben: intelligente Zubereitungen, die ohne Neustoffsynthese möglich sind, oder der Weg über Polymere, die als üblicherweise nicht sehr gefährlich angesehen werden. Gut applizierbare Polymere für den Korrosionsschutz, dieser Herausforderung stellten sich die Autoren in einem Kooperationsprojekt.

Welche Anforderungen an den Korrosionsschutz werden zu erfüllen sein? Braig [2] stellte ein recht anspruchsvolles Eigenschaftsprofil zusammen, das vier Hauptaspekte umfasst:

- Materialeigenschaften wie hohe Reinheit, geringe Toxizität, keine oder geringe Farbigekeit und ausreichend hohe thermische Stabilität;
- Lösungseigenschaften wie geringe Wasserlöslichkeit und Nicht-Azidität;
- Mischungs- und Rheologieeigenschaften wie Kompatibilität mit allen Bindemitteltechnologien sowie einfache Einarbeitbarkeit;
- Wirkungseigenschaften wie eine hohe Langzeit-Effizienz bei geringen Additivkonzentrationen, eine hohe Effizienz bei pH-Werten zwischen 5 und 9 (idealerweise zwischen 2 und 14) sowie Verwendbarkeit als alleiniger Inhibitor

und – optional – die Kombination mit Flugrostinhibierungs-Eigenschaften.

## Entwicklungsmöglichkeiten durch Polymere

Eine ausgeprägte Schutzfunktion nehmen Zellwände wahr, die das Zellinnere vor Umwelteinflüssen schützen. Moleküle, die am Aufbau von Zellwänden beteiligt sind, sind chemisch nicht reaktiv, und trotzdem sind sie stark auf Grenzflächen fixiert. Sie

### ► Ergebnisse auf einen Blick

- Polymere sind in Abstimmung mit rechnergestützten Simulationsverfahren hinsichtlich ihres Assoziations- und Adsorptionsverhaltens optimierbar.
- Die Entwicklung und Hochskalierung der Synthese von polymeren Korrosionsinhibitoren wurde erfolgreich umgesetzt.
- Physikalisch adsorbierte polymere Inhibitoren wirken schon in submikroskopisch dünnen Schichten auf unterschiedlichen Metallsubstraten und Metallpigmenten.
- Die entwickelten polymeren Inhibitoren erhöhen nach ihrer Einarbeitung in unterschiedliche Lacksysteme die Korrosionsbeständigkeit von lackierten Metallsubstraten.

Kontakt:  
Dr. Marko Soltau  
Straetmans High TAC GmbH  
Tel: +49 / (0)40 / 696 487-10  
ms@hightac.de

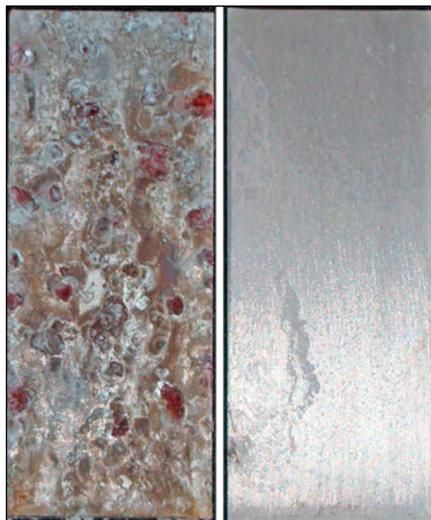
nutzen das natürliche Konzept der Selbstorganisation von Molekülen in Flüssigkeiten und an Grenzflächen zur Ausbildung dichter Schichten. Dabei hilft ihnen ihre Amphiphilstruktur: ein sinnreicher Aufbau aus polaren und unpolaren Molekülbereichen. Können aus Polymeren entsprechend aufgebaute, zum Beispiel doppelschichtige Filme in der Beschichtungstechnologie Substrate vor Umwelteinflüssen schützen?

Rechnergestützte Simulationen können eingesetzt werden, um für unterschiedlich aufgebaute Polymere die Organisationsprinzipien in flüssigen Medien oder an Substratoberflächen herauszuarbeiten. Die Polymere sollen dabei in der Dispersion hochmobile submikroskopische Mizellen bilden, die im Kontakt mit Substratoberflächen rasch eine Umstrukturierung und eine ortsfeste Anbindung erfahren. *Abb. 1* zeigt für unterschiedliche Polymermoleküle Zwischenschritte bei der Ermittlung des Assoziationsverhaltens in einem polaren Lösemittel und des Adsorptionsverhaltens auf einer hydrophilen Substratoberfläche. Im linken Teilbild sind Lösemittelmoleküle blau, im rechten Teilbild aus Gründen der Übersichtlichkeit farblos wiedergegeben. Die sich bildenden Strukturen aus Polymermolekülen sind in Grüntönen dargestellt. Schließlich sollen sich Schutzschichten bilden, die in sich geschlossen sind und das gesamte Substrat bedecken.

Ist das angestrebte Ordnungsprinzip umsetzbar, so liefern die Rechnungen wertvolle und zeitsparende Hinweise. Kennt der Inhibitorentwickler Erfolg und Wirkung versprechende Polymerstrukturen, besteht seine Aufgabe darin, diese in Molekülform aufzubauen und als Material verfügbar zu machen, zunächst für weiter führende Tests und schließlich für den Markt. Als Ausgangspunkt für die nachfolgend beschriebene, praktisch umsetzende Materialentwicklung wurde eine Synthesechemie mit reaktiven und strukturellen Grundelementen ausgewählt, die in den herzustellenden Polymermolekülen Kopf-, Schwanz- oder Abstandshaltereinheiten bilden. Deren relative Anordnung in den Molekülen ist aufgrund der Simulationsergebnisse gezielt wählbar. Die chemische Reaktivität der so zusammengestellten Moleküle lässt sich durch Einbringen unreaktiver molekularer Endgruppen einstellen. Auf diese Weise kann darauf hingearbeitet werden, dass chemische Reaktionen mit den Inhibitormolekülen weder die gewünschten Beschichtungsformulierungen noch die zu beschichtenden Substratoberflächen verändern.

### Inhibitorpolymerschichten auf Metallsubstraten

Bilden die entwickelten Polymermoleküle im Sinne der in *Abb. 1* wiedergegebenen Or-



**Abb. 2: Korrosionsschutzeffekt einer polymeren Inhibitorschicht auf Aluminium**



**Abb. 3: Korrosionsschutzeffekt einer polymeren Inhibitorschicht auf Zink**

ganisationsprinzipien dünne und geschlossene Schichten auf Metallsubstraten, so sollte sich dies bemerkbar machen, wenn Substrate durch Eintauchen in Inhibitorlösungen oder dispersionen direkt belegt werden. Ein solches Vorgehen entspricht einer Anwendung zum temporären Korrosionsschutz.

In einem ersten Anwendungstest wurden nun angeschliffene und gereinigte Blechoberflächen aus der Aluminiumlegierung AA 2024 mit einem neu entwickelten polymeren Inhibitor belegt und einem Salzsprühstest unterworfen. Oberflächenanalytische Untersuchungen der Bleche mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigten, dass eine etwa 0,01 Mikrometer dünne Schutzschicht vorlag und dass im Zuge des Salzsprühstests nur ein geringfügiger Anstieg der Dicke der Aluminiumoxidschicht auf dem Substratwerkstoff erfolgte. 250 Stunden lang im Salzsprühstest getestete Aluminiumbleche wiesen visuell keine Korrosionserscheinungen auf (*Abb. 2*, rechts), im Unterschied zu nur 24 Stunden lang getesteten nicht mit Inhibitorpolymeren geschützten Blechen (*Abb. 2*, links). Wie in *Abb. 3* dargestellt, wurde mit demselben Korrosionsinhibitor nach seiner Applikation auf Zinkblechen eine Korrosionsschutzwirkung bei

einem 120-stündigen Auslagerungstest in 3-%igem Salzwasser festgestellt. Zumal die mit Inhibitor belegte, rechts abgebildete Probe im Unterschied zur Inhibitorfreien, links abgebildeten Probe nach der Auslagerung noch metallisch glänzt.

Die Befunde der Wirksamkeit der polymeren Inhibitoren in dünner Schicht und auf unterschiedlichen Metallsubstraten stehen im Einklang mit dem in Simulationsrechnungen herausgearbeiteten Wirkprinzip der physikalisch begründeten Schichtbildung und der nicht an bestimmte reaktive Oberflächenzentren gebundenen Adsorption auf den Oxidschichten der Metallsubstrate.

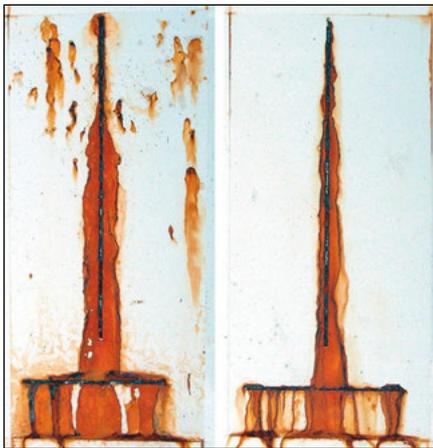
### Besserer Schutz durch die Kombination von Inhibitorsystemen

In einem folgenden Projekt- und Entwicklungsschritt wurde untersucht, ob auf metallischen Substraten adsorbierte Schichten der entwickelten polymeren Inhibitoren auch für die praktische Anwendung im Rahmen der Oberflächenvorbehandlung von Aluminiumpigmenten geeignet sind, die in Lacksystemen zum Erreichen eines Metallic effekts eingesetzt werden. Hierzu wurde in einem Schnelltest die Wasserstoffbildung beim Einbringen unterschiedlich vorbehandelter Pigmente in eine protische

► Tab. 1: Testergebnisse von Inhibitoren auf Metallicflakes

Aluminiumflake	Wasserstoffbildung
Unbehandelt	Sofort
Standardbehandelt	Standzeitindex 1
Unbehandelt mit p. K.-I. <sup>1</sup>	Standzeitindex 3,2
Standardbehandelt mit p. K.-I. <sup>1</sup>	Standzeitindex 4

<sup>1</sup> p. K.-I. ist ein bestimmter polymerer Korrosionsinhibitor, wie im Beitrag beschrieben



**Abb. 4: Korrosionsschutzeffekt polymeren Korrosionsinhibitoren in Acryllack auf Stahl**

► **Tab. 2: Testergebnisse gealterter Lacksysteme auf Aluminiumblechen**

Lacksystem	Unterwanderung im Salzsprühtest		Fadenlänge im Filiformtest	
	ohne p. K.-I. <sup>1</sup>	mit 2% p. K.-I. <sup>1</sup>	ohne p. K.-I. <sup>1</sup>	mit 2% p. K.-I. <sup>1</sup>
EP (W.-b.) <sup>2</sup>	nach 1008 h: 6 mm	nach 1008 h: 2 mm	nach 504 h: 9 mm	nach 504 h: 3 mm
EP (L.-b.) <sup>3</sup>	nach 1008 h: 7 mm	nach 1008 h: 2 mm	nach 504 h: 12 mm	nach 504 h: 3 mm
Alkyd <sup>4</sup>	nach 1008 h: 12 mm	nach 1008 h: 4 mm	nach 504 h: 26 mm	nach 504 h: 7 mm
Alkyd-Melamin <sup>5</sup>	nach 240 h: Abbruch	nach 480 h: 2 mm	nach 168 h: Abbruch	nach 240 h: 5 mm

<sup>1</sup> p. K.-I. ist ein bestimmter polymerer Korrosionsinhibitor, wie im Beitrag beschrieben

<sup>2</sup>Wasser-basiertes 2K-Epoxyd-System, Schichtdicke 85 µm

<sup>3</sup>Lösemittel-basiertes 2K-Epoxyd-System, Schichtdicke 67 µm

<sup>4</sup>Alkydharzlack, oxidativ trocknend, Schichtdicke 75 µm

<sup>5</sup>Alkyd-Melamin-Einbrennlack, Schichtdicke 78 µm

Lösung als Maß für die Korrosion verwendet. Tab. 1 zeigt: Im Korrosionstest bildete sich mit einem ungeschützten Aluminiumpigment sofort Wasserstoff. Die Wasserstoffentwicklung eines durch ein kommerzielles Silansystem geschütztes Aluminiumpigment (standardbehandelt) erhielt einen Standzeitindex-Wert von 1,0. Es zeigte sich, dass ein mit polymerem Inhibitor behandeltes Aluminiumpigment mit einem Standzeitindex von 3,2 eine über dreimal längere Korrosionsschutzwirkung erreichte als der Standard. Die Kombination der beiden Inhi-

bitorsysteme ermöglichte eine noch höhere Korrosionsbeständigkeit, die sich in einem Standzeitindex von 4 widerspiegelte.

### Polymere Inhibitoren übernehmen Wirkung von Pigmenten

Nachdem die korrosionsinhibierende Wirkung der entwickelten Polymere demonstriert wurde und deren chemische Reaktivität aufgrund der chemischen Strukturen gering sein sollte, liegt die Vermutung nahe, dass die inhibierende Wirkung auch

in fluiden oder gehärteten Lacksystemen erhalten bleiben kann. Dabei ist die Einarbeitung der typischerweise hochviskosen Polymere von entscheidender Bedeutung. Bei der Entwicklung von Rezepturen wurde im Kooperationsprojekt bewusst nicht auf andere Inhibitoren wie Pigmente oder aktivere Flugrostinhibitoren verzichtet. Vielmehr wurde der Ansatz verfolgt, mit einem hinsichtlich der Wirkung zeitlich abgestimmten Zusammenspiel mehrerer Korrosionsschutzsysteme vorteilhafte Effekte zu erzielen, wie dies etwa von Kirmaier [3] ausgeführt worden war. Jeder Inhibitor hat charakteristische Wirkweisen, die sich durch Kombinationen zu einem perfekten Korrosionsschutz zusammenstellen lassen.

Polymere, für die in den schon geschilderten Anwendungen eine korrosionsinhibierende Wirkung nachgewiesen worden war, wurden in unterschiedlichste Lacksysteme eingearbeitet, sei es in reiner Form in lösemittelbasierte oder durch eine geeignete Vormischung bzw. Formulierung in wasserbasierte Systeme. Die erhaltenen Lacksysteme wurden auf Aluminiumbleche appliziert, gehärtet und anschließend im Vergleich zu nicht mit einem der entwickelten polymeren Korrosionsinhibitoren versehenen Lacksystemen hinsichtlich der Lackablösung im Salzsprühtest und des Fadenwachstums im Filiformtest untersucht. Testergebnisse zeigt Tab. 2. Sie belegen bei einer Inhibitorzugabe von zwei Gewichtsprozent durchgängig verringerte Unterwanderungen und Fadenlängen infolge der Wirkung der polymeren Korrosionsinhibitoren.

Darüber hinaus ergaben die Untersuchungen Hinweise auf ein wirkungsvolles Zusammenspiel verschiedener Korrosionsschutzsysteme. Beispielhaft sei hier der gemeinsame Einsatz mit Flugrostinhibitoren in Schutzsystemen für Stahlsubstrate genannt.

Bei üblichen Flugrostinhibitoren handelt es sich um Stoffe, die man in die



#### • Dr. Welch Leite Cavalcanti

studierte Physik und promovierte an der Bundesuniversität Santa Catarina in Brasilien. Seit 2008 befasst sie sich mit der Anwendung computerbasierter Simulationsverfahren in der Materialentwicklung am Fraunhofer IFAM in Bremen in der Abteilung Adhäsions- und Grenzflächenforschung. Aktuelle Arbeitsschwerpunkte liegen im Bereich der Membranforschung und der Dynamik von Korrosionsinhibitionssystemen.



#### • Sascha Buchbach

studierte Chemieingenieurwesen an der Fachhochschule Ostfriesland und ist in der Abteilung Lacktechnik am IFAM tätig. Die Schwerpunkte liegen in den Bereichen der Anwendungs- und Verfahrenstechnik und des Korrosionsschutzes von Großbauteilen (Schiffbau, Schienenfahrzeugindustrie und Windkraftbranche).



#### • Dr. Marko Soltau

studierte Chemie und promovierte an der Universität Hamburg, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften. Seit 2007 ist er bei der Straetmans High TAC GmbH, Technische Additive & Chemikalien, tätig. Er ist für die Entwicklung von neuen Produkten verantwortlich, mit dem Schwerpunkt in der Erforschung neuer Inhibitor-Konzepte für die Farben- und Lackindustrie.

Gruppe der Salze einstufen kann. Diese werden fast ausschließlich in wasserbasierten Systemen benötigt, bei denen es sich wiederum um Emulsionen oder Dispersionen handelt. Ein Zusatz von Salzen wirkt sich oft nachteilig auf Formulierungseigenschaften und insbesondere deren Stabilität aus.

Da Flugrostinhibitoren im Vergleich zu anderen Inhibitionssystemen agiler und insbesondere schon während und unmittelbar nach der Lackapplikation wirken, möchte man vielfach nicht auf sie verzichten. Erwartet man also von einem polymeren Inhibitor ein vergleichsweise trägeres Ansprechen, so wäre es denkbar, dass sich eine Adsorption polymerer Inhibitoren auch über Substratbereiche erstreckt, die von Flugrostinhibitoren schon belegt sind. Zur Veranschaulichung wurde ein wasserbasiertes Acrylatssystem in unterschiedlicher Weise mit Inhibitoren versehen.

In einem Test, dessen Ergebnis sich im linken Teilbild der Abb. 4 widerspiegelt, wurde deutlich, dass ein ausreichend dosierter, marktgängiger, salzartiger Flugrostinhibitor allein im Salzsprühtest keinen langzeitstabilen Schutz bewirkt. Eine Kombination von 0,5 % eines Flugrostinhibitors mit 2 % eines der entwickelten polymeren Inhibitoren ermöglicht ein

deutlich besseres Resultat, wie das rechte Teilbild der Abb. 4 belegt. Eine weitere Besonderheit ist, dass links 10 % eines Korrosionsschutzpigments verwendet wurden, rechts nur 5 %. Das Testergebnis deutet an, dass polymerer Inhibitoren eine Wirkung von Korrosionsschutzpigmenten in Lacken teilweise übernehmen. Auf diese Weise könnte es möglich sein, bei einer begrenzten Packungsdichte in Lacksystemen andere Pigmente in höherem Maß einzuarbeiten, als dies ohne die Wirkung von polymeren Inhibitoren möglich wäre.

### Ausblick

Die interdisziplinäre Vorgehensweise bietet eine Erfolg versprechende Grundlage für weiter reichende Forschungsarbeiten und Entwicklungen. Polymere Wirkstoffe, die auf Basis physikalischer Prinzipien in Schichten, Beschichtungen und vernetzende Polymere zusätzliche Funktionalitäten einführen, eröffnen Materialentwicklern ein breites Anwendungsfeld und tragen ihren Teil zu Nachhaltigkeit und Ressourceneffizienz bei. Eine hinsichtlich ihrer zeitlichen Entfaltung abgestimmte Kombination der neu entwickelten polymeren Korrosionsinhibitoren als Ergänzung zu bereits vorhandenen Wirkstoffen wird für verschiedenste

innovative Metallwerkstoffe und Verbunde bei der Ausarbeitung eines effektiven Oberflächenschutzes einen Beitrag leisten. ◀

### ► Literatur

- [1] Stenzel, V.; Rehfeld, N.: Functional Coatings, European Coatings Tech Files, Vincentz Network, Hannover, 2011.
- [2] Braig, A.: A new class of corrosion inhibitors for waterborne coatings: 4-methyl- $\gamma$ -oxobenzene-butanoic acid complexes, Progress in Organic Coatings, 1998, 34, 13–20.
- [3] Kirmaier, L.: Gemeinsam dem Rost getrotzt – Korrosionsschutzpigmente und organische Inhibitoren für umweltfreundliche Beschichtungssysteme, FARBE UND LACK, 2009, 115, 120-123.

### Dank

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) herzlich für die Unterstützung im Rahmen des Programms ZIM (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand- ZIM) und des Projekts „Entwicklung von Korrosionsschutzkonzepten für Aluminium auf Basis polymerer Additive – KABA“ (Förderkennzeichen KF2139502 HA9).

HIGHTAC  
Straetmans

Kontakt:

[www.hightac.de](http://www.hightac.de)

[info@hightac.de](mailto:info@hightac.de)

T +49 (40) 69 64 87 – 0