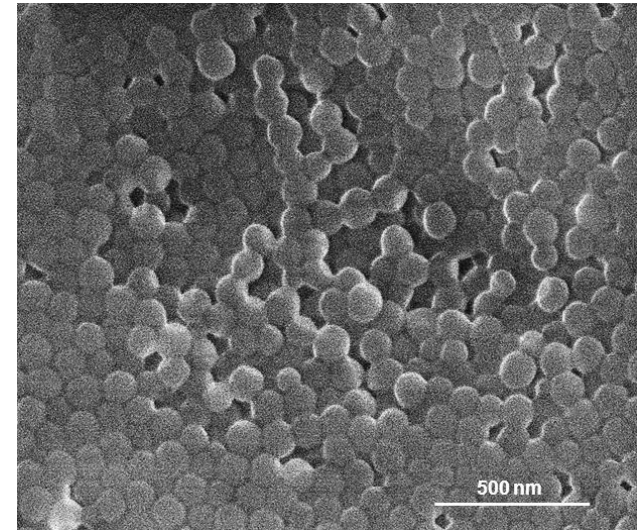


# Synthese und Charakterisierung von Epoxy/Acrylat Core-Shell Dispersionen und ihre Eignung für Korrosionsschutzbeschichtungen

Lack  
Chemie

80. Jahrestagung der  
Fachgruppe Lackchemie

14. - 16. September 2016 in Paderborn



Daniel Kommer<sup>1</sup>, Dr. Ulrich Christ<sup>1</sup>, Prof. Dr. W. Bremser<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA

<sup>2</sup>Institut für Technische Chemie, Universität Paderborn

# Inhalt

---

- Motivation
- Idee und Lösungsansatz
- Experimenteller Teil
- Ausblick

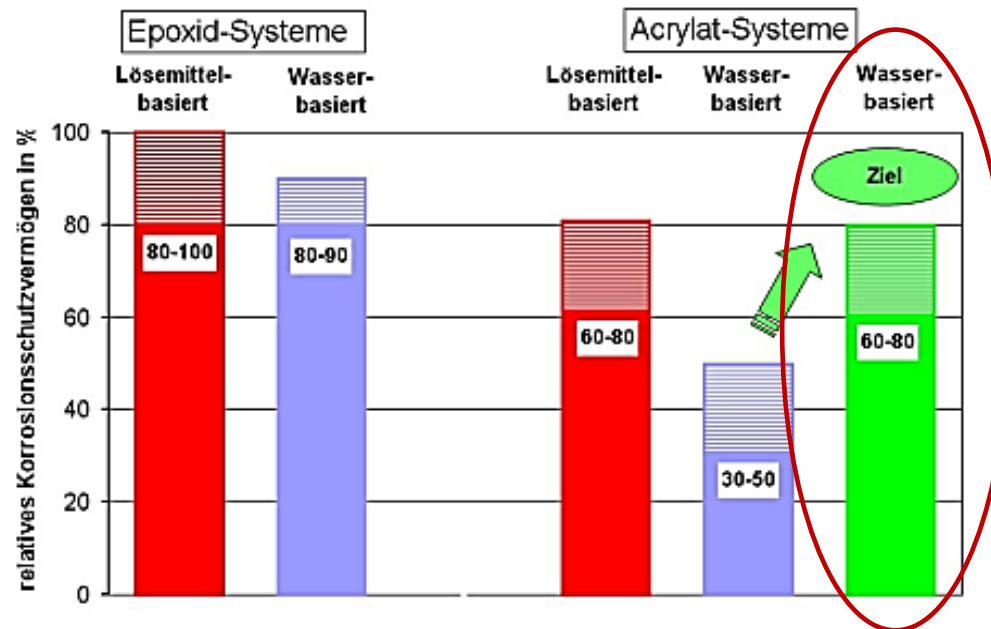
# Inhalt

---

- Motivation
- Idee und Lösungsansatz
- Experimenteller Teil
- Ausblick

# Motivation

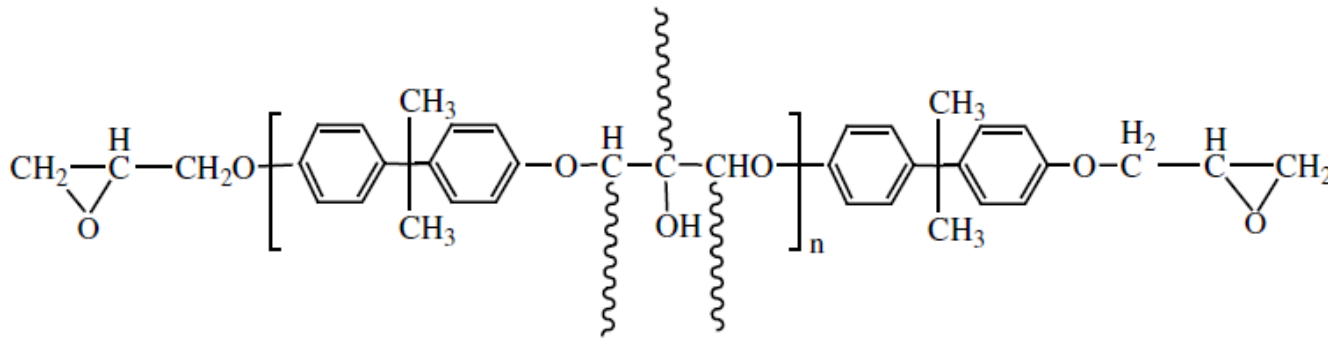
- Erhöhung des Korrosionsschutzvermögens von wasserbasierten Acrylat-Polymerdispersionen entsprechend dem Niveau der Epoxy-basierten Systeme



# Motivation

## Herstellung wasserbasierter Hybrid-Polymerdispersionen

- Emulsionspolymerisation
  - Acrylat radikalisch auf aliphatisches Rückgrat von z.B. Bisphenol A-Harz
  - Geringe Anbindungseffizienz, keine Diffusion durch Wasserphase
  - Hohe Tensidmengen bei unmodifiziertem EP-Harz
- Miniemulsion
- Umsetzung der endständigen Epoxygruppen mit ungesättigten Monocarbonsäuren



# Inhalt

---

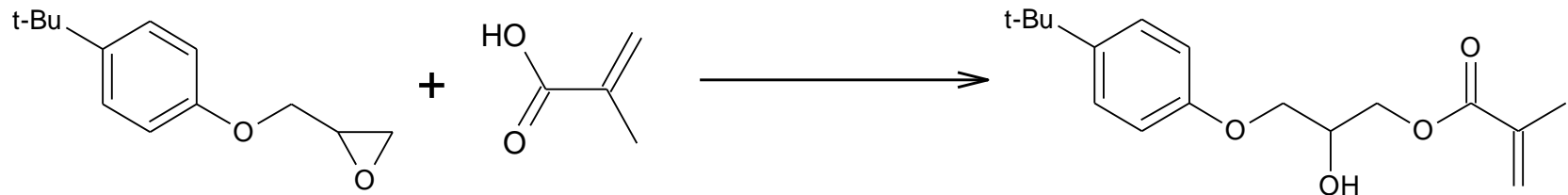
- Motivation
- Idee und Lösungsansatz
- Experimenteller Teil
- Ausblick

# Idee

## Kombination Epoxy/Acrylat

- Vorteile beider Systeme vereinen
- Modifizierung epoxy-funktionalisierter Reaktivverdünner
  - Reaktion mit Methacrylsäure (MAA)
- Radikalische Copolymerisation mit Styrol und anderen Acrylaten

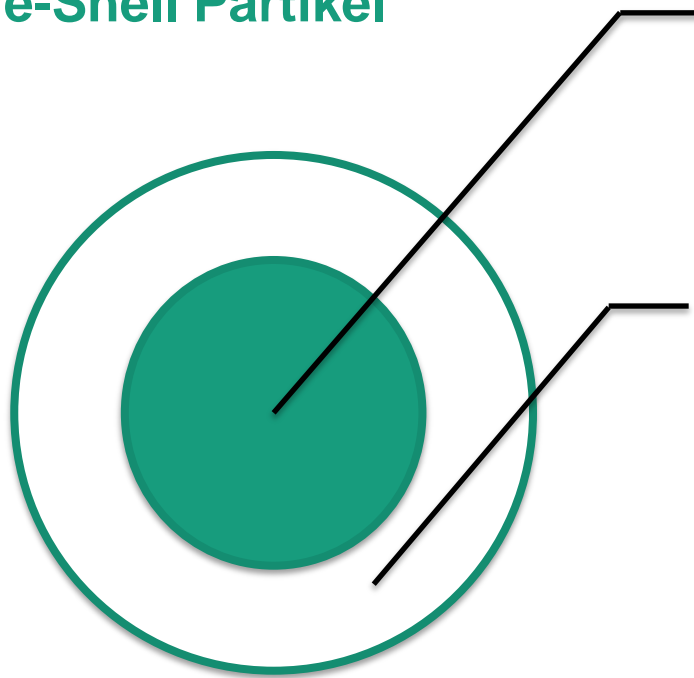
Epoxy	Acrylat
Korrosionsbeständigkeit	lichtstabil
Haftung	oxidationsstabil
mechan./therm./chem. Beständigkeit	Flexibilität
Wasserresistenz	Bewitterungsresistenz



# Idee

---

## Core-Shell Partikel



**Kern:** hart, hydrophob  
hohe  $T_g$   
→ Härte und Beständigkeit

**Schale:** weich, flexibel  
niedrige  $T_g$   
→ Filmbildung (Koaleszenz und Interdiffusion)

→ Herstellung über zweistufige Emulsionspolymerisation



# Lösungsansatz

---

## Herstellung Core

### Batch

- Alle Bestandteile vorgelegt
- Zugabe Initiator

### Saat-Emulsionspolymerisation

- 5-10% Monomer-Emulsion vorgelegt
- Kontinuierliche Zugabe der restlichen Monomer-Emulsion

### Miniemulsion

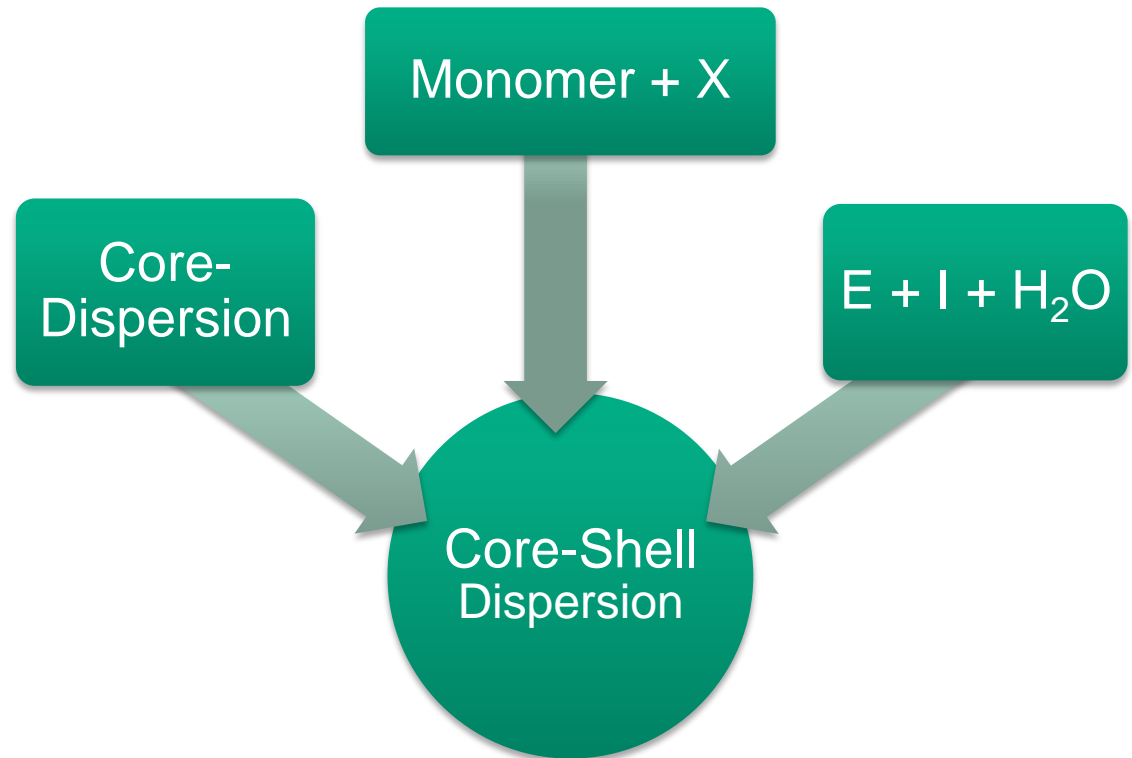
- Zugabe „Co-Stabilisator“ + Ultraschall-Dispergierung
- Für hydrophobe Monomere geeignet

# Lösungsansatz

---

## Herstellung Shell

- Semi-batch Verfahren
- „Monomer-starved“
- Einbringen funktioneller Gruppen
- Zusätzlich kovalente Bindungen



# Lösungsansatz

---

## Vorteile der Saat-Emulsionspolymerisation

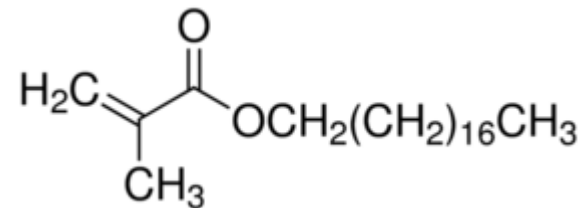
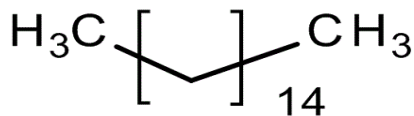
- Kontrolle über:
  - Partikelgröße, -verteilung, -konzentration  $N_p$
  - Polymerisationsgeschwindigkeit
  - Temperatur
  - Copolymerzusammensetzung
- Endergebnis abhängig von Dosierung der Bestandteile
  - Erhöhung  $[E]$  → Partikelgröße nimmt ab,  $N_p$  nimmt zu
  - Je höher  $N_p$  desto unwahrscheinlicher Sekundärnukleierung während Zulaufphase  
→ Monomodale Partikelgrößenverteilung

# Lösungsansatz

---

## Miniemulsion

- Polymerisation findet direkt in Monomertröpfchen ( $d = 50-500 \text{ nm}$ ) statt
- Herstellung über hohe Scherkräfte
  - Ultraschall
  - Hochdruckhomogenisierung
- Zugabe hydrophobes Reagenz erzeugt osmotischen Druck  
→ Wirkt Ostwald-Reifung entgegen
  - Sehr geringe Wasserlöslichkeit, z.B. n-Hexadekan (n-HD), Stearylmethacrylat



# Lösungsansatz

---

## Vorteile der Miniemulsion

- Konzentration Emulgator  $[E] < CMC$
- Polymerisation extrem hydrophober Monomere
- Idealfall: 1:1 Kopie von Monomertropfen zu Latexpartikel
- Verkapselung fester und flüssiger Substanzen:
  - Pigmente/Farbstoffe (Ruß, Cu-phthalocyanin,  $TiO_2$ )
  - Füllstoffe ( $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ , ...)
  - Korrosionsinhibitoren (1H-Benzotriazol)
- Möglichkeit anderer Polymerisationsarten:
  - Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen
  - Kontrolliert radikalische Polymerisationen (z.B. ATRP, NMP, RAFT)
  - Lebende ionische Polymerisation

# Lösungsansatz

---

## Monomer

- Methylmethacrylat (MMA)
- Styrol (St)
- n-Butylacrylat (BA)
- Methacrylsäure (MAA)
- Glycidylmethacrylat (GMA)
- Weitere

## Emulgator

- Natriumdodecylsulfat (SDS)
- p-tert.-Octylphenol Derivat mit EO 9-10

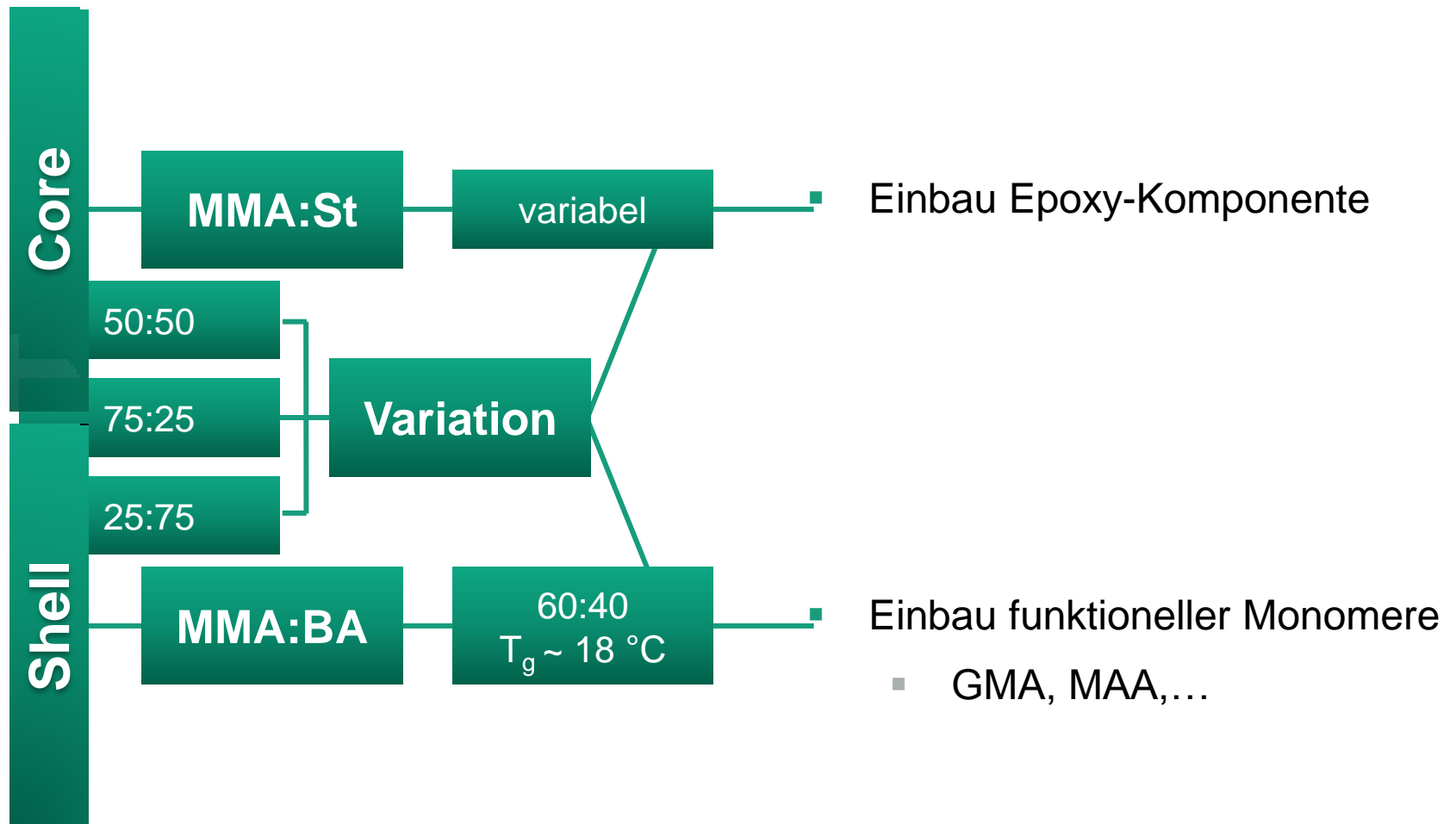
## Initiator

- Ammoniumperoxodisulfat (APS)
- Azo-Initiator

## Weitere

- n-Hexadekan
- NaHCO<sub>3</sub>

# Lösungsansatz



# Inhalt

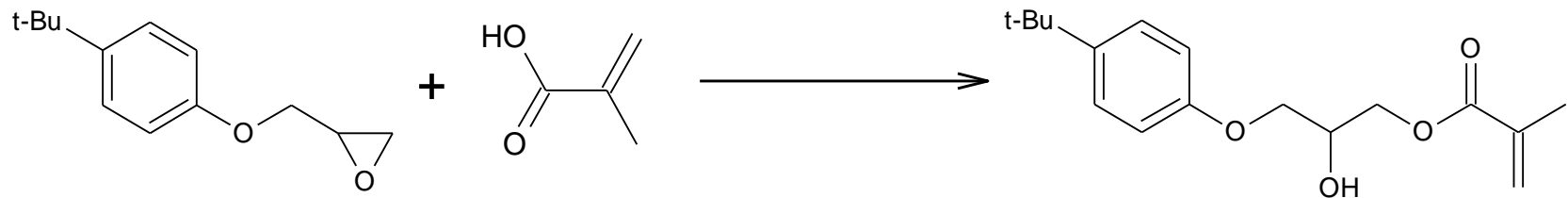
---

- Motivation
- Idee und Lösungsansatz
- Experimenteller Teil
  - Modifizierung der Reaktivverdünner
  - Vorversuche Emulsionspolymerisation
  - Vorversuche Miniemulsion
- Ausblick



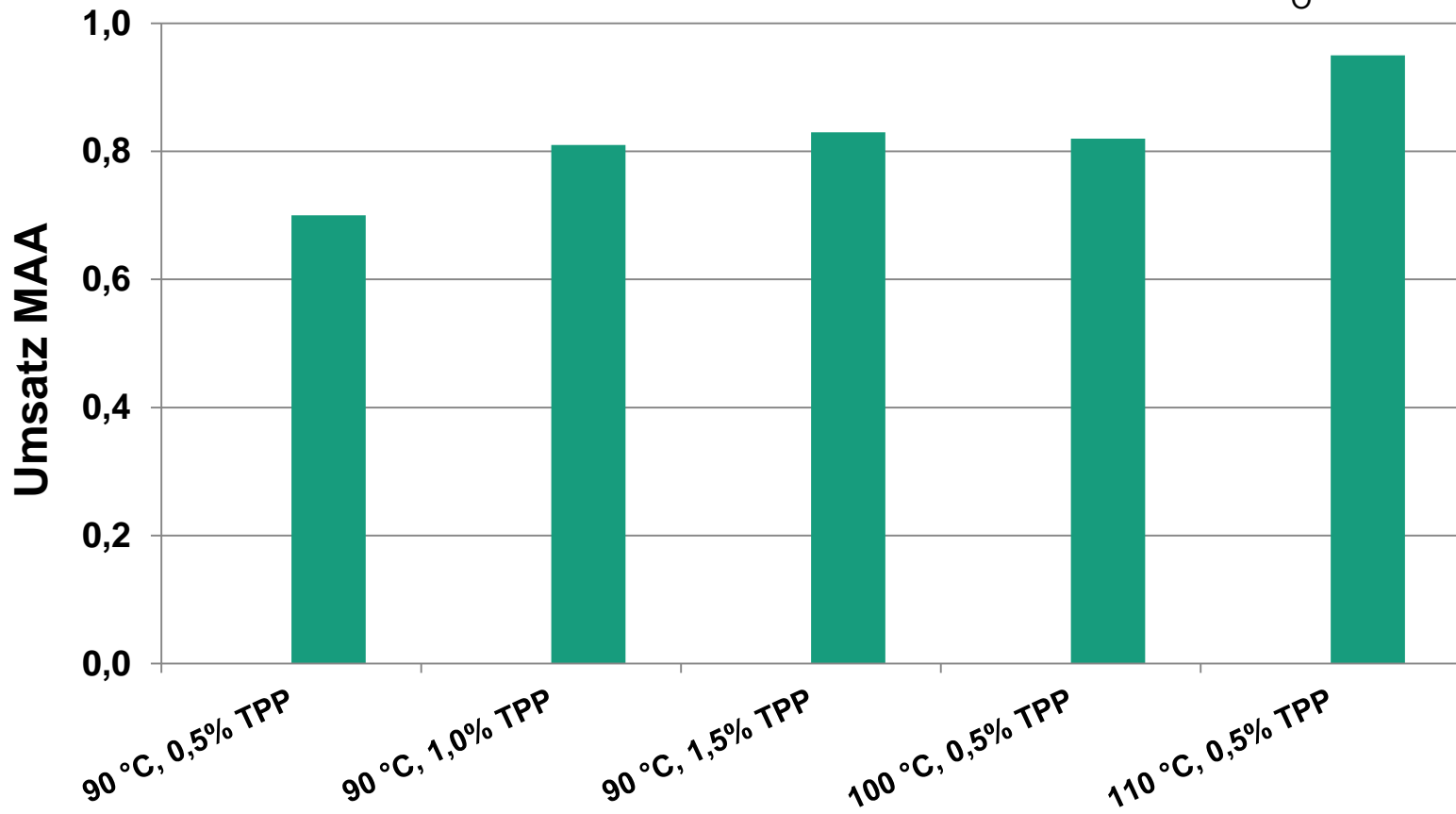
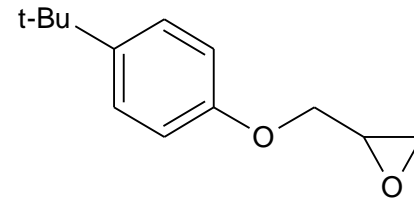
# Modifizierung der Reaktivverdünner

- Umsetzung mit Methacrylsäure in Substanz
  - Molares Verhältnis 1:1 (EP:MAA)
  - Verschiedene Temperaturen, unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre
  - Verschiedene Konzentrationen Katalysator: Triphenylphosphan (TPP)
  - Hydrochinon → Verhinderung der Polymerisation
- Analytik:
  - Titration der freien Säure (Säurezahl SZ)
  - FT-IR



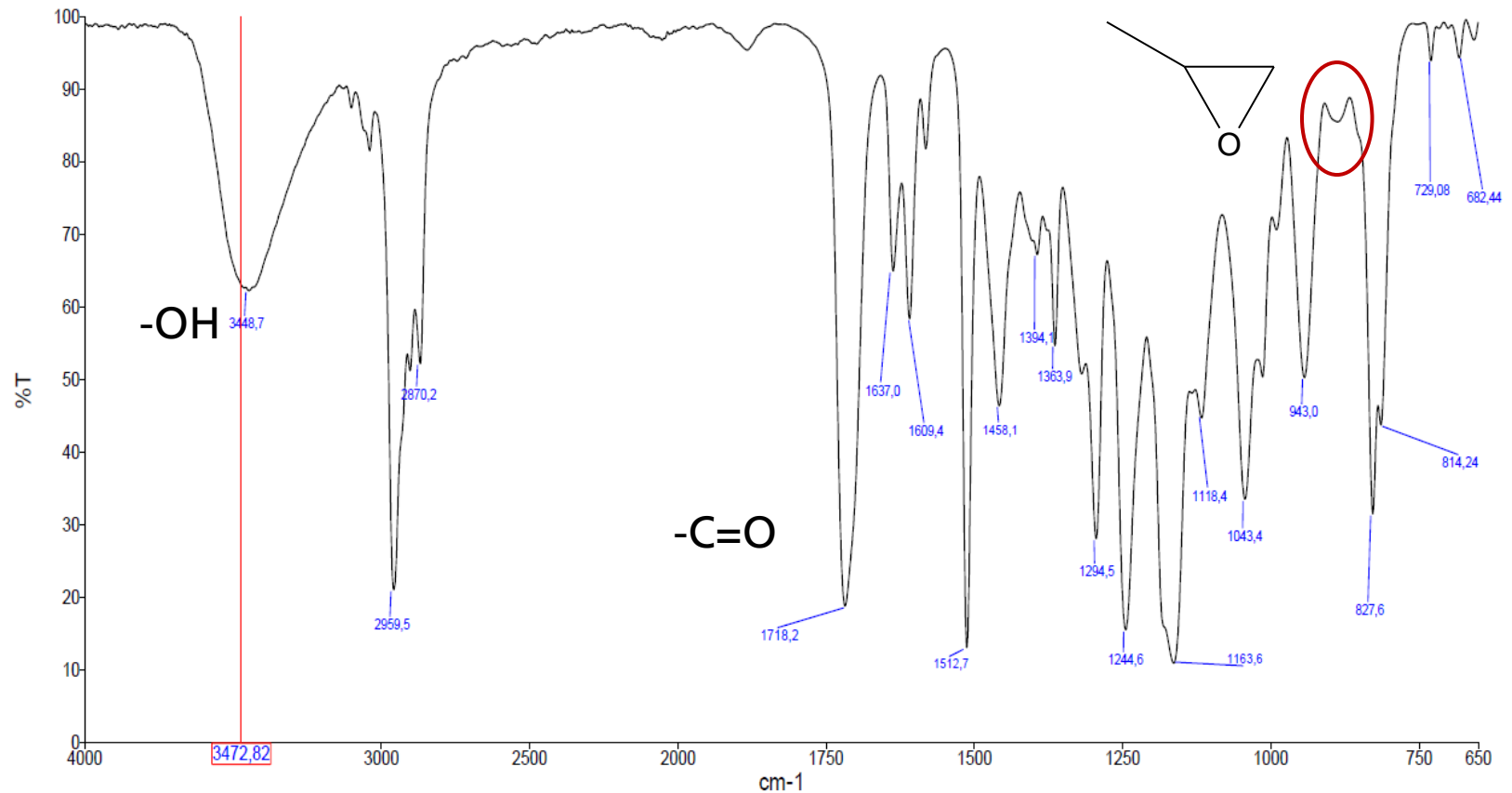
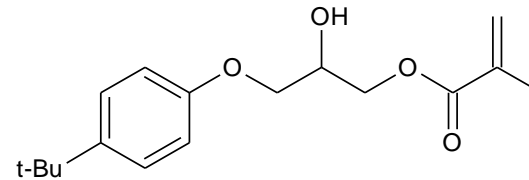
# Modifizierung der Reaktivverdünner

## Ergebnis tert.-Butylphenylglycidylether



# Modifizierung der Reaktivverdünner

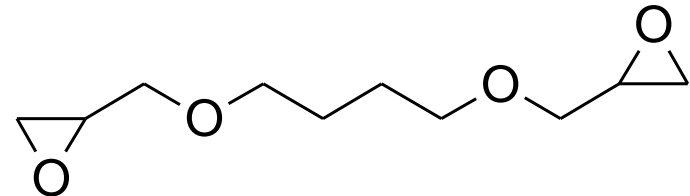
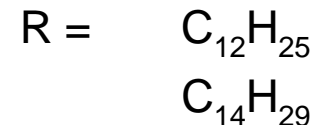
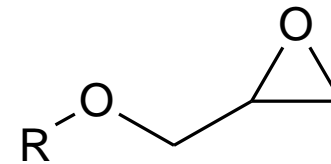
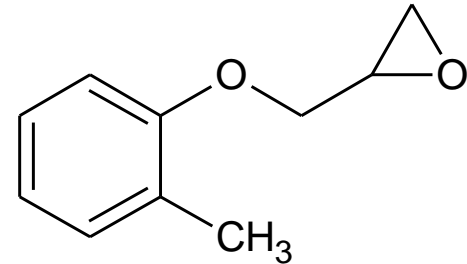
## FT-IR tert.-Butylphenylglycidylether



# Modifizierung der Reaktivverdünner

## Weitere Untersuchungen

- Monofunktional:
  - o-Cresyl-glycidylether
  - Langkettiger C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>-glycidylether
- Multifunktional:
  - Umsetzung einer Epoxygruppe
  - 1,4-Butandiol-diglycidylether
  - ...
- Reaktion in Styrol als Lösemittel
  - Muss nicht entfernt werden



# Inhalt

---

- Motivation
- Idee und Lösungsansatz
- Experimenteller Teil
  - Modifizierung der Reaktivverdünner
  - Vorversuche Emulsionspolymerisation
  - Vorversuche Miniemulsion
- Ausblick

# Vorversuche - Emulsionspolymerisation

## Saat-Emulsionspolymerisation

- Core
  - 50:50 (MMA:St)
  - Saat: 10% Monomer + APS-Shot
  - 70 °C, 90 min
  - Zulauf 1: Monomer pur
    - 0,793 g min<sup>-1</sup>
  - Zulauf 2: E + I + H<sub>2</sub>O
    - 0,2 g min<sup>-1</sup>
  - Dosierzeit: 150 min
  - Batch @ 80 °C, 2 h

	Saat	Core
FG [%]	6,4	37,9
Koagulat [%]		0
Umsatz [%]	92	99
R <sub>p</sub> [g min <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>		0,790
D <sub>z</sub> [nm] <sup>b</sup>	45	108
PDI [-] <sup>b</sup>	0,034	0,030
N <sub>p</sub> [10 <sup>17</sup> L <sup>-1</sup> ]	6,11	6,07
N <sub>core</sub> /N <sub>saat</sub>		0,99

<sup>a</sup>gravimetrisch

<sup>b</sup>DLS

# Vorversuche - Emulsionspolymerisation

## Saat-Emulsionspolymerisation

- Shell
  - 50:50 (Core/Shell)
  - Core-Dispersion vorlegen
  - Zulauf 1: Monomer pur
    - 0,8 g min<sup>-1</sup>
  - Zulauf 2: E + I + H<sub>2</sub>O
    - 0,5 g min<sup>-1</sup>
  - Dosierzeit: 60 min
  - Batch @ 80 °C, 2 h

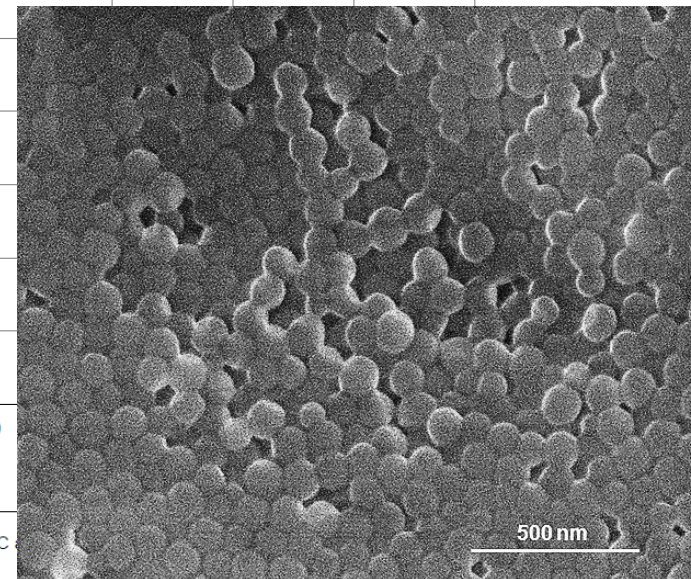
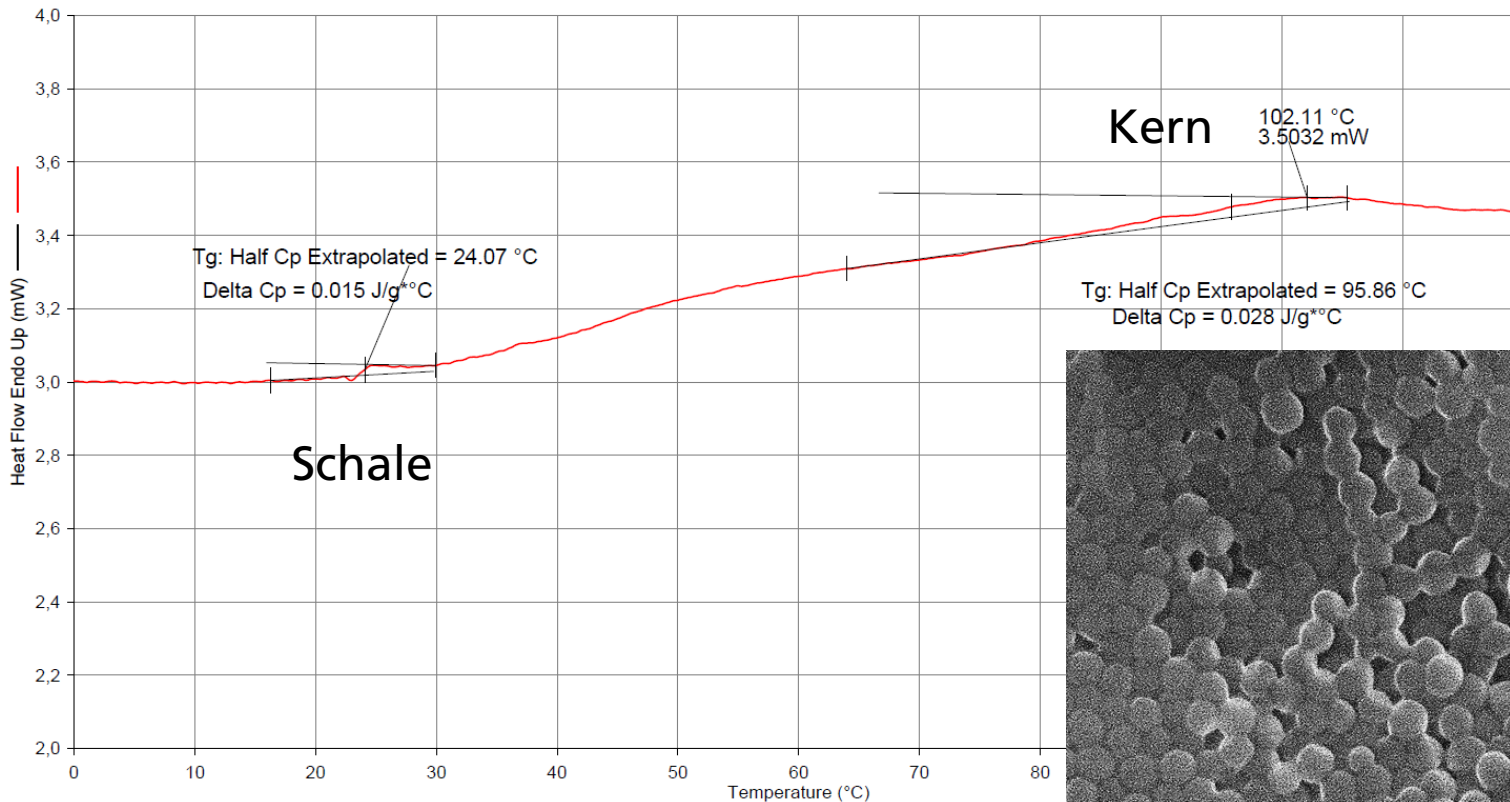
	Core	Shell
FG [%]	37,9	39,7
Koagulat [%]	0	0
Umsatz [%]	99	98
R <sub>p</sub> [g min <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>		0,79
D <sub>z</sub> [nm] <sup>b</sup>	108	134
PDI [-] <sup>b</sup>	0,030	0,031
N <sub>p</sub> [10 <sup>17</sup> L <sup>-1</sup> ]	6,07	6,25
N <sub>shell</sub> /N <sub>core</sub>		1,03

<sup>a</sup>gravimetrisch

<sup>b</sup>DLS

# Vorversuche - Emulsionspolymerisation

## Ergebnisse DSC/REM



- 1) Heat from -80.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min
- 2) Hold for 3.0 min at 120.00°C
- 3) Cool from 120.00°C to -80.00°C at 80.00°C/min
- 4) Hold for 3.0 min at -80.00°C
- 5) Heat from -80.00°C to 120.00°C



# Inhalt

---

- Motivation
- Idee und Lösungsansatz
- Experimenteller Teil
  - Modifizierung der Reaktivverdünner
  - Vorversuche Emulsionspolymerisation
  - Vorversuche Miniemulsion
- Ausblick

# Miniemulsion - Vorversuche

---

## Herstellung Miniemulsion (Core)

### Monomere + n-HD

- Rühren 500 min<sup>-1</sup>, 10 min

### Wasser + Emulgator + NaHCO<sub>3</sub>

- Homogenisieren, 1000 min<sup>-1</sup>, 30 min

### Ultraschall-Dispergierung

### Polymerisation @ 70 °C

- 350 min<sup>-1</sup>, Batchverfahren, N<sub>2</sub>

### Core-Polymerdispersion

- 40% Feststoffgehalt

# Miniemulsion - Vorversuche

---

## Ultraschall-Dispergierung

- Amplitude: 90%
- Arbeitszyklus: 8 (0,8 s Arbeitsschritt; 0,2 s Pause)
- Magnetrührer: 300 min<sup>-1</sup>
- Im Eisbad: T = 0 °C
- Verschiedene Zeitintervalle zur Probenentnahme:
  - 1, 5, 15 und 30 min
- Dynamische Lichtstreuung (DLS): 174° Rückstreuung
  - Tensidlösung zur Verdünnung 1:50 (v/v), gesättigt mit Monomer

# Inhalt

---

- Motivation
- Idee und Lösungsansatz
- Experimenteller Teil
  - Modifizierung der Reaktivverdünner
  - Vorversuche Miniemulsion
- Ausblick

# Ausblick

---

- Einbau der modifizierten Epoxy-Bausteine
- Charakterisierung der Core-Shell Partikel
  - Umsatz, Feststoffgehalt (gravimetrisch)
  - Partikelgröße (DLS)
  - Struktur (FT-IR, NMR)
  - Molekulargewicht (GPC)
  - Glasübergangstemperatur (DSC)
  - Morphologie (REM)
- Eignung als Bindemittel für Korrosionsschutzlacke
  - Formulierung und Applikation
  - Korrosionsrelevante Prüfungen:
    - Kondenswasser-Test
    - Salzsprühnebel-Test
    - Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

# Danksagung

---

Dr. Michael Hilt, FPL e.V.  
Geschäftsführer



Prof. Dr. Wolfgang Bremser  
Technische Chemie, Universität Paderborn



Dr. Ulrich Christ  
Gruppenleiter Lackchemische Anwendungstechnik



---

**Herzlichen Dank  
für Ihre  
Aufmerksamkeit!**