

GEMEINSCHAFTSAUSSCHUSS  
VERZINKEN E.V.



● von Dr. H. Haagen und D. Martinovic

## **Spaltung von Chlor-Kohlenstoffbindungen durch Zink bzw. verzinkten Stahl**

„farbe + lack“ 95 (1989) 3, Seite 179-181

Bericht Nr. 109  
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

# Spaltung von Chlor-Kohlenstoffbindungen durch Zink bzw. verzinkten Stahl

Von Dr. H. Haagen und D. Martinovic

## 1 Einführung

In der Bundesrepublik ist der Anteil an verzinkten Flächen in den letzten Jahren alleine aus der Stück- und Rohrverzinkung auf mehr als 40 Mio. m<sup>2</sup>/Jahr angestiegen. Hinzu kommen noch erheblich größere Flächen aus der Bandverzinkung.

Der Schutz dieser Flächen durch Beschichtungen hat dementsprechend stark an Bedeutung zugenommen. Beschichtungen auf Basis chlorierter Bindemittel haben sich in unseren moderaten Klimazonen gut bewährt. Es interessierte nun die Frage, inwieweit dies auch in heißeren Klimazonen der Fall ist.

## 2 Verwendete Anstrichstoffe und Substrate

### 2.1 PVC-System als Klarlack und pigmentiert mit Titandioxid

PVC-Bindemittel: ca. 44% Chlorgehalt  
Weichmacher: DOP (Diocetylphthalat)

Bindemittel/  
Weichmacher-  
verhältnis: 6:1

Bindemittel/  
Pigmentverhältnis: 1:0,67

Pigment: Titandioxid, Rutil

### 2.2 Chlorkautschuksystem als Klarlack und pigmentiert mit Titandioxid

Cl-Bindemittel: ca. 64% Chlorgehalt  
Weichmacher: DOP

Bindemittel/  
Weichmacher-  
verhältnis: 3:1

Bindemittel/  
Pigmentverhältnis: 1:0,67

Pigment: Titandioxid, Rutil

Den beiden Bindemitteltypen unter 1.1 und 1.2 wurden keine Stabilisatoren zugesetzt.

### 2.3 Substrate

Die Anstrichstoffe wurden aufgetragen auf:

- ▷ Glasplatten (als inertem Untergrund)
- ▷ Feuerverzinktes Stahlblech (275 g/m<sup>2</sup> Zinkauflagen)
- ▷ Feinzink „rein“ und „superrein“ (nur in begrenztem Umfang)

Chlorierte Bindemittel werden direkt oder in Kombination mit anderen Bindemitteln zum Schutze verzinkter Untergründe eingesetzt. Es interessierte deshalb die Frage, ob Zink, wie z. B. bestimmte Eisenoxide, die Chlor-Kohlenstoffbindung spalten kann.

Gegebenenfalls wird man davon ausgehen können, daß die Bindungsspaltung durch Licht, Temperatur und Feuchtigkeit gefördert bzw. ermöglicht wird. Deshalb wurde der Einfluß dieser Parameter untersucht.

## 3 Beanspruchungsarten

Um feststellen zu können, welche Beanspruchungen gegebenenfalls am stärksten stören, wurden die Proben Einzelbeanspruchungen und Kombinationen von Beanspruchungen ausgesetzt.

### 3.1 Einzelbeanspruchungen

- ▷ Erhöhte Temperatur 60° und 70°C
- ▷ Feuchtigkeit, Kondenswasserbelastung, 100% rel. Feuchtigkeit bei 35°C
- ▷ UV-Licht bei 35–39°C

### 3.2 Kombinationen aus den obigen Einzelbeanspruchungen

- ▷ Erhöhte Temperatur + Feuchtigkeit (Kondenswasserbelastung 100% rel. Feuchte) bei ca. 55°C und 65°C
- ▷ UV-Licht + Temperatur

Dr. Helmut Haagen, geb. 1927, übernahm 1968, nach 10jähriger Tätigkeit in der Lackindustrie, die Leitung der Anwendungstechnischen Abteilung des Forschungsinstituts für Pigmente und Lacke e. V. Schwerpunkte seiner Tätigkeit bildeten in den letzten Jahren verzinkte Untergründe und die Beschichtung von Aluminium.

▷ UV-Licht stärkerer Intensität + höhere Temperatur

▷ erhöhte Temperatur + UV-Licht + Feuchtigkeit (ca. 90% rel. Feuchte), mittelstarke UV-Intensität ca. 50 bis 60°C).

Die Prüflinge wurden den vorstehenden Belastungen im allgemeinen 4 Wochen lang ausgesetzt.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Bereits visuell erkennbare Veränderungen

Die Versuchsserie zeigte bei den Klarlacken grundsätzlich, daß sich die Einwirkungen der gewählten Belastungsarten (sowohl einzeln als auch deren Kombinationen) auf die Filme auf den Glasplatten deutlich weniger bemerkbar gemacht haben als es der Fall war bei den Filmen auf verzinktem Stahl oder reinem Zink. Wesentliche Unterschiede zwischen den beiden letzteren konnten nicht eindeutig festgestellt werden, obwohl es gewisse Hinweise gab, daß bei reinem Zink als Untergrund die Auswirkungen doch etwas stärker sind.

Es konnte ebenfalls grundsätzlich festgestellt werden, daß die pigmentierten Systeme in der Regel, erwartungsgemäß, eine wesentlich größere Stabilität gegenüber den betreffenden Belastungen aufweisen.

Die Effekte bei den Filmen äußerten sich in erster Linie als Vergilben (alle Nuancen von leicht gelblich bis hin zu dunkelrotbraun) sowie als Ribbildungen und Sprödwerden unter zum Teil völligem Abblättern und Haftungsverlust. Diese Erscheinungen waren auf den verzinkten Platten stärker ausgeprägt als auf den Glasplatten. Bei den bei höherer Temperatur mit Feuchtigkeit behandelten Proben traten zwar überhaupt keine Vergilbungserscheinungen auf, dafür aber feine Bläschen, die bei den Glasplatten, insbesondere im Zusammenhang mit erhöhter Temperatur, zum Ablösen der kompletten Filme vom Untergrund führten.

Die verschiedenen Belastungen der Filme zeigten bei fast allen Beschichtungen auf Cl-Kautschuk-Basis stärkere Auswirkungen.

Der Einfluß von UV-Licht, besonders im Zusammenhang mit erhöhter Temperatur, zeigte eindeutig die stärksten Auswirkungen. So kam es bei manchen Proben (verzinkter Untergrund, Klarlack) schon nach wenigen

Tagen (5 bis 6 Tagen) zur völligen Filmzerstörung. Bei einigen Proben traten deutlich sichtbare Veränderungen des Films schon nach einem Tag auf. Zusätzliche Feuchtigkeit ergab weder bei der UV-Lichtbelastung noch bei der Wärmewirkung einen verstärkten Abbau. Gegen jede Erwartung schien die zusätzliche Feuchtigkeit eher einen günstigen Einfluß auszuüben.

Orientierende qualitativ-analytische Untersuchungen (Fällung mit AgNO<sub>3</sub>) zeigten, daß bei den Klarlack-Proben auf verzinktem Stahl und auf Reinstzink besonders bei UV-Lichteinwirkung und bei Einwirkung höherer Temperatur auf der Zinkoberfläche Chlorid vorhanden war. Bei den entsprechenden Proben auf Glasplatten sowie bei den Proben auf verzinktem Stahl, die den milderen Bedingungen ausgesetzt wurden, war der Chloridnachweis negativ.

Bei den pigmentierten Filmen traten bei der Einwirkung von Feuchtigkeit bzw. Temperatur und Feuchtigkeit Glanzverlust und Bläschenbildung auf und, vor allem bei den Glasplatten auch Haftungsverluste. Vergilbung war nur sehr geringfügig aufgetreten und hier bei Chlorkautschuk eine Spur deutlicher.

Bei der Einwirkung von Temperatur und UV-Licht bzw. von Temperatur, UV-Licht und Feuchtigkeit war die Vergilbung insgesamt etwas stärker, besonders auf den verzinkten Untergründen. Hier zeigte das PVC-System stärkeren Glanzverlust und etwas stärkere Vergilbung. Sowohl beim pigmentierten PVC als auch beim pigmentierten Chlorkautschukssystem war auf den verzinkten Untergründen ebenfalls Chlorid deutlich nachweisbar (Silbernitratfällung).

Aufgrund der visuellen Abmusterung ergibt sich für beide Beschichtungsarten mit geringfügig unterschiedlichem Schwerpunkt folgende Reihenfolge zunehmender Schädigung:

Nullproben, Laborlagerung:  
Geringfügige Änderung in 10 Monaten Lagerzeit

Temperatur 60°C,  
Feuchtigkeit (100% Kondenswasser):  
Beide Bindemittelsysteme praktisch visuell gleichartig

UV-Licht bei 35 bis 38°C:  
Deutliche Vergilbung und Risse, Abblättern beim Chlorkautschuk auf Zink

UV-Licht und Temperatur bei 45 bis 50°C:  
Sehr starke Vergilbung und Risse, Abblättern bei Zink bei beiden Bindemittelsystemen

Temperatur + Feuchtigkeit + UV-Licht:  
Wie vorstehend, jedoch noch etwas verstärkt.

Bereits aus diesen Ergebnissen folgt, daß der verzinkte Untergrund im Vergleich zu neutralen Glasplatten auf beide Bindemitteltypen einen deutlichen Einfluß ausgeübt hat.

#### 4.2 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Von den zu untersuchenden Filmen wurden Proben entnommen und im Verhältnis 1:200 mit Methylchlorid verdünnt. Anschließend wurden die Filme mit Kaliumbromid fein zerrieben und zu Pillen gepreßt. Von den Preßlingen wurden Infrarotspektren erstellt. Aus den Spektren wurden die Extinktionswerte für die Chlorbanden und Referenzbanden entnommen. Aus den Extinktionen läßt sich dann aus dem Quotienten Extinktion Chlorbande geteilt

durch Summe der Extinktionen Chlor und Referenzbande für die einzelnen Proben die relative Chlorkonzentration errechnen.

Die Chlorbande liegt zwischen 600 cm<sup>-1</sup> und 800 cm<sup>-1</sup>. Je nach Bindungsart bzw. Beeinflussung durch den Molekülrest kann sie schwanken.

Für das verwendete PVC-Bindemittel lag sie bei 617 cm<sup>-1</sup> und für den Chlorkautschuk bei 740 cm<sup>-1</sup>.

Als Referenzbande wurde eine Carbonylbande gewählt. Diese hatte sich bei den einzelnen Proben am wenigsten geändert. Für das PVC-Bindemittel wurde die Bande bei 1262 cm<sup>-1</sup> und für das Chlorkautschukbindemittel die Bande bei 1274 cm<sup>-1</sup> gewählt.

Die Veränderungen der relativen Chlorkonzentration sind für die beiden Bindemittelarten und die Substrate in Abhängigkeit von den Belastungen in *Tabelle 1* angegeben.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt folgendes, zunächst überraschendes Ergebnis:

► Selbst bei den Nullproben, die nur über etwa 10 Monate im Labor gelegen hatten und dort zwar dem Licht, aber keiner Sonne ausgesetzt waren, ist auf dem verzinkten Untergrund im Vergleich zur Glasplatte eine Reaktion erfolgt. Die relative Chlorkonzentration ist bei beiden Bindemitteln etwas gesunken.

► Vergleicht man die einzelnen Belastungsarten untereinander, so zeigt sich, daß nur noch bei der Belastung F (Kondenswasserbelastung bei 35°C) bei beiden Bindemitteln eine gewisse Abnahme der relativen Chlorkonzentration erfolgte.

**Tabelle 1: Veränderung der relativen Chlorkonzentrationen in Abhängigkeit von Belastungen**

Belastung	PVC (klar)*						Cl-Kautschuk (klar)**					
	Probe	Extinktion E		$C_{rel} = \frac{E_{(617)}}{E_{(617)} + E_{(1262)}}$	Substrat		Probe	Extinktion E		$C_{rel} = \frac{E_{(740)}}{E_{(740)} + E_{(1274)}}$	Substrat	
		C-Cl-Bande (≈ 617 cm <sup>-1</sup> )	Ref. bande (≈ 1262 cm <sup>-1</sup> )		Glas	verz. Bl.		C-Cl-Bande (≈ 740 cm <sup>-1</sup> )	Ref. bande (≈ 1274 cm <sup>-1</sup> )		Glas	verz. Bl.
O-Probe (ohne Belastung)	1	0,5367	1,0624	0,3356	x	-	3	0,6466	1,1344	0,3631	+	-
	2	0,2963	0,6511	0,3128	-	x	4	0,5897	1,1162	0,3457	-	x
T 60°C (Trockenschrank)	5	0,4911	0,9773	0,3344	+	-	7	0,6420	1,2351	0,3420	x	-
	6	0,5060	0,9207	0,3547	-	x	8	0,6527	1,2501	0,3430	-	x
UV (T = 35-38°C)	9	0,4783	0,9283	0,3400	+	-	11	0,4315	1,0537	0,2905	x	-
	10	0,4533	0,8618	0,3447	-	x	12	0,5665	1,0136	0,3585	-	x
UV, T (T = 45-50°C)	13	0,3570	0,8290	0,3010	x	-	15	0,4864	0,9623	0,3357	x	-
	14	0,2749	0,4578	0,3752	-	x	16	0,5773	0,9756	0,3718	-	x
UV, T, F (T = 50-60°C)	17	0,2293	0,4694	0,3282	x	-	19	0,6732	0,9815	0,4068	x	-
F = ca. 90%)	18	0,2853	0,3843	0,4261	-	x	20	0,6137	0,7525	0,4492	-	x
F (Kondenswasser)	21	0,3014	0,5504	0,3538	+	-	23	0,7169	1,4034	0,3381	x	-
(T = 35°C)	22	0,4508	1,0276	0,3049	-	x	24	0,7003	1,4264	0,3293	-	x

\* Chlorgehalt des Trockenfilms: etwa 38 Gew.-%

\*\* Chlorgehalt des Trockenfilms: etwa 48 Gew.-%

► Bei allen anderen Belastungsarten wie Temperatur, UV-Licht, UV-Licht + Temperatur; UV-Licht + Temperatur + Feuchtigkeit hat eine Zunahme der relativen Chlorkonzentration stattgefunden. Dieser Befund war zunächst überraschend, denn er zeigt, daß durch die diversen Belastungen nicht einfach nur Chlor abgespalten wurde, wie man das eigentlich bisher annahm, sondern daß im Bindemittel selbst Abbauerscheinungen vonstatten gehen, die zu Bindemittelverlusten führen.

Beim Vergleich der Infrarotspektren der einzelnen Proben waren Veränderungen der Banden festgestellt worden. Dies ist ein Hinweis auf Veränderungen im Gesamt-Bindemittel. Es

werden offensichtlich nicht nur C-Cl-Bindungen gespalten, sondern auch das Hauptbindemittel.

Möglicherweise erfolgt zuerst eine gewisse Chlorabspaltung und eine gewisse Bindemittelspaltung gleichartig bei den Glasplatten und den verzinkten Untergründen. Bei den Glasplatten wurde das Chlor nicht gebunden, während es sich auf den verzinkten Untergründen zu Zinkchlorid umsetzen konnte. Mit zunehmendem Zinkchloridgehalt wurde dann durch das Zinkchlorid der Bindemittelabbau katalytisch verstärkt, wodurch die relative Chlorkonzentration anstieg. Dafür spricht noch der

Befund, daß vor allem die Temperaturerhöhung und vor allem die Kombinationen von Temperatur und UV-Licht auf den verzinkten Untergründen von starkem Einfluß waren. Die Feuchtigkeit hatte dabei nicht den erwarteten Stellenwert.

Vorstehendes trifft für beide Bindemittelarten zu, wobei zwischen den Bindemittelarten graduelle Unterschiede bestanden.

*Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V., die das Forschungsvorhaben durch Bereitstellung von Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft förderte.*