



MICHAEL

produziert + liefert seit 1967
HOLZ + FERTIGTEILE
PLATTEN + VERPACKUNGEN
28359 Bremen, Grazer Straße 2c

VCI - Prüfungsbericht

EXCOR Korrosionsforschung GmbH
Magdeburger Str. 58
D-01067 Dresden

Verkaufsbüro:
MICHAEL GmbH
26135 Oldenburg, Rudolf-Diesel-Str. 49
Telefon (49) 04 41 - 8 85 91 98
Fax - 8 85 91 99 ☎ 01 71 - 7 25 76 76
www.holzmichael.de info@holzmichael.de
www.michael-verpackungen.de

Tel. 0351 / 88 85 73 0
Fax 0351 / 88 85 73 31
Dresden, 30.07.2002

Prüfbericht 14/07/02 Untersuchungen zur Eignung verschiedenartiger Prellspanplatten als Trägermaterial für EXCOR-VCI-Systeme

Auftrag vom: 23.05.02

Akten-Nr.: 020099

Kunde: Georg MICHAEL BGmbH, Grazer Str. 2c, D-28359 Bremen
(Herr Günter Michael, Geschäftsführer)

Muster: Zuschnitte von

- (1) einseitig geglättete Preßspanplatte (PSP), Dicke 2 mm, Rückseite
Nadeldruck-Profilierung
- (2) beidseitig relativ glatte PSP, Dicke 5 mm, heller als (1) aussehend

Die Zuschnitte waren chemisch auf evt. enthaltene korrosive Bestandteile zu analysieren. Anschließend sollten sie unterschiedlich intensiv mit EXCOR-VCI Dispersion WD E01 im Streichauftrag beschichtet werden;
Der dabei erreichte Korrosionsschutzeffekt war in geeigneter Weise zu charakterisieren;

Experimente

Ein Teil der bereitgestellten Muster PSP (1) und (2) wurde zu kleinen Segmenten verarbeitet. Diese wurden zum einen mit einer definierten Menge entionisiertes Wasser 5 h bei 60 °C intensiv gerührt. Anschließend wurden die entstandenen Lösungen nach Abkühlen auf Raumtemperatur nach ggf. überführten korrosiven Bestandteilen analysiert. Zum anderen erfolgte eine Extraktion von Portionen dieser Segmente mit dem Universallösungsmittel Trichlortrifluorethan (F113), um ggf. extrahierte organische Komponenten mittels FTIR-Spektroskopie erfassen zu können.

Weiterhin wurden einzelne Streifen beider PSP in den Abmessungen von ca. 17 x 3 cm in eine geschlossene Anlage gebracht, 1 h auf 80 °C gehalten und während dieser Zeit trockene Luft darüber geleitet. Die Luft wurde danach in entionisiertem Wasser gewaschen. Im Anschluß daran erfolgte die Analyse der in dieses Wasser aufgenommenen Stoffe.

Schließlich wurde eine üblicherweise für die Herstellung von EXCOR-VCI ABRIGO, Typ E, verwendete wasserlackbasierte Dispersion EXCOR-VCI WD E01 auf vorher wieder mit den Abmessungen von ca. 17 x 3 cm zugeschnittene Segmente beider PSP mittels Rollen-Coater aufgetragen.

Beim Trocknen von damit aufgetragenen Naßfilmen entsteht bekanntlich eine relativ offenporige Polyacrylatschicht, in die die VCI-Komponenten als Mikropartikel so eingelagert sind, daß sie daraus nahezu ungehindert sublimieren können.

In Abhängigkeit von der Aufnahmefähigkeit des Substratmaterials wurde die aufgetragene Menge WD E01 zwischen 10 und 30 g / m² naß variiert.

Die Trocknung der so beschichteten PSP-Segmente erfolgte durch Lagerung an Luft bei Raumtemperatur.

Jeweils 2 beschichtete Segmente wurden zur chemischen Analyse der enthaltenen VCI-Komponenten eingesetzt. Dafür kamen die üblichen Methoden zum Einsatz, die in unserem Labor zur schnellen Beurteilung jeder neuen Produktionscharge EXCOR-VCI ABRIGO oder UNICO, Typ E angewandt werden. Bestimmt wurden die spezifischen Konzentrationen der einzelnen VCI-Komponenten innerhalb der erzeugten Polyacrylatschichten und der betreffenden PSP-Matrix sowie der Anteil, der daraus in einer vorgegebenen Zeit unter definierten Bedingungen sublimiert.

Zur weiteren Charakterisierung der Korrosionsschutzeigenschaften wurden vorgereinigte Bleche des Kohlenstoffstahles C25, kaltgewalzt, (90 x 50 x 1) mm³ (Q-Panel, Q- Panel Lab Products, Cleveland, Ohio 44145 USA) innerhalb von Distanzrahmen positioniert, daran beidseitig in einem Abstand von 4 cm ein 8,5 x 3 cm großes beschichtetes PSP-Segment angeordnet und diese Kombinationen separat in Beutel aus reinem LDPE, Dicke 50 µm, eingeschweißt.

Außerdem wurden einzelne C25-Bleche (90 x 50 x 1 mm) zwischen jeweils 2 beschichteten PSP-Segmente der genannten Abmessungen gelegt, so daß direkter Kontakt zwischen PSP und Blechoberfläche bestand, jedoch die überstehenden Bereiche der Probebleche sichtbar blieben. Diese Kombinationen wurden ebenfalls separat in Beutel aus reinem LDPE, Dicke 50 µm, eingeschweißt.

Alle angefertigten Modellverpackungen wurden noch ca. 17 h bei Raumtemperatur zwischengelagert, um in den Verpackungen die Einstellung einer an VCI-Komponenten gesättigten Atmosphäre (Aufbauphase !) zu gewährleisten. Dann erfolgte die Überführung in einen Klimaprüfschrank, Typ HC 4020 (VÖTSCH Industrietechnik GmbH, D-72304 Balingen), der auf das Feuchtluft-Temperatur-Wechselklima nach DIN EN 60068-2-30 eingestellt war.

Die Oberflächen der Prüfbleche in allen Folienumverpackung konnten nach jedem Zyklus durch das transparente Folienmaterial hindurch inspiziert werden.

Sobald sichtbare Korrosionserscheinungen festzustellen waren, wurde für die betreffende Probe die Klimabelastung abgebrochen und die bis dahin vergangene Zyklenzahl registriert.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1: **Eigenschaften PSP (1)**

pH (24 °C), Eluat aus 10,12 g / 100 ml im Vgl.	4,15
zum verwendeten ention. Wasser	(6,4)
($\mu\text{S} / \text{cm}$) bei 24 °C, Eluat aus 10,12 g / 100 ml	233,5
im Vgl. zum verw. ention. Wasser	(2,8)
Chlorid (ppm)	940
Sulfat (ppm)	<20
pH-Wert (24 °C) des Wassers nach Sublimation	3,8
Segment 17 x 3,1 x 0,2 cm im Vgl. zum verwendeten ention. Wasser	(6,45)

Tabelle 2: **Eigenschaften PSP (2)**

pH (24 °C), Eluat aus 10,12 g / 100 ml im Vgl.	6,1
zum verwendeten ention. Wasser	(6,5)
($\mu\text{S} / \text{cm}$) bei 24 °C, Eluat aus 10,12 g / 100 ml	907,0
im Vgl. zum verw. ention. Wasser	(4,2)
Chlorid (ppm)	76
Sulfat (ppm)	<20
pH-Wert (24 °C) des Wassers nach Sublimation	5,1
Segment 17 x 3,1 x 0,2 cm im Vgl. zum verwendeten ention. Wasser	(6,3)

Aus dem IR-Spektrum in Abb. 1, das von dem Trichlortrifluorethan (F113) aufgenommen wurde, mit dem Segmente von PSP (1) extrahiert worden waren, erkennt man neben den vom F113 herrührenden Schwingungsbanden zwischen ca. 750....1250 cm^{-1} (vgl. auch Referenzspektrum, blaue Kurve), daß mit diesem Lösungsmittel offensichtlich Bestandteile eines Klebers aufgenommen wurden. Diese bestehen aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen (Schwingungsbanden bei 720 cm^{-1} für aliphatische Kette $(\text{CH}_2)_n$ mit $n \geq 4$ sowie bei 1379, 1464 und ≥ 2850 cm^{-1} für Anregungsschwingungen der CH_2 und $-\text{CH}_3$ Elemente) mit höheren Anteilen an Carboxylaten oder Carbonsäuren (Schwingungsbande bei 1700 cm^{-1}), wodurch die bei Einwirkung von Wasser beobachtete Ansäuerung schon erklärt werden könnte

Abb. 2 zeigt das entsprechende IR-Spektrum des F113-Extrakts der Segmente von PSP (2). Im Vergleich zu dem IR-Spektrum in Abb. 1 ist der Peak der Carboxylate bei 1707 cm^{-1} wesentlich kleiner. Zusätzlich wird durch den Esterpeak bei 1748 cm^{-1} angezeigt, daß diese Carboxylate oder Carbonsäure-Komponenten nicht frei, sondern bevorzugt noch chemisch gebunden (verestert) vorliegen. Daß die PSP (2) praktisch als pH-neutral eingestuft werden kann, hat hierin (in der chemischen Bindung säuernder Spezies) vermutlich seine Ursache.

Die unterschiedlich beschichteten Segmente PSP (1) ergaben bei Analyse der aufgetragenen VCI-Anteile stärker schwankende Messdaten, die folgende verallgemeinerungsfähige Aussagen zulassen:

- Die Benetzung der geglätteten Seite mit WD E01 ist schlecht und erst nach längerer Verweilzeit bei gehemmten Trockenvorgang (ca. 30 min Abdecken der beschichteten Fläche mit Glasschale) gegeben. Eine Vorbefeuchtung dieser Flächen mit wenig Wasser ist der Benetzbarkeit förderlich, beschränkt jedoch dann den Auftrag größerer Mengen Dispersion ($> 10\text{ g / m}^2$ Nass), so dass in diesen Fällen nur 10 g Nass / m^2 reproduzierbar aufgetragen werden konnten. Die durch Nadeldruck geprägte Rückseite ist zwar besser benetzbar, doch akkumulieren sich beim Rollcoating in den Vertiefungen größere Anteile der flüssigen Dispersion, so dass es praktisch nicht gelang, definierte Mengen WD E01 aufzutragen.
- Durch die säuernde Wirkung dieses PSP (1)-Materials bei Einwirkung von Wasser, wie sie auch während der Beschichtung vorzuliegen scheint, wird offensichtlich die erste Hauptkomponente des EXCOR-VCI-Systems, Typ E, schon stärker aus der noch nassen Beschichtung ausgetrieben, denn bei allen beschichteten Segmenten waren, auch bei schonender Trocknung, davon nur noch geringe spezifische Konzentrationen nachweisbar, die stets unter den für den zuverlässigen VCI-Korrosionsschutz erforderlichen Limitwerten lagen.
- Die säuernde Wirkung des PSP (1)-Materials ist durch den Auftrag der schwach alkalisch eingestellten Dispersion WD E01 nicht kompensierbar. Bei beidseitig beschichteten Segmenten $17 \times 3,1 \times 0,2\text{ cm}$, wo ein solcher Effekt besonders deutlich hervortreten müsste, war die wässrige Lösung des Sublimats immer noch gekennzeichnet durch pH-Wert (24 °C) = 4,1 (verw. ention. Wasser pH = 6,4).

In allen Fällen mit PSP (2) konnten hingegen wesentlich günstigere Ergebnisse erhalten werden:

Die Benetzbarkeit für die WD E01 ist beidseitig als gut und gleichmäßig einzuschätzen. Die Mengenaufnahme WD E01 durch das PSP (2)-Material erfolgt in Korrelation zur Vorgabe des Naßauftrags.

Es scheint zwar ein größerer Anteil der aufgetragenen Dispersion in die Matrix der PSP (2) aufgesaugt zu werden und dadurch nicht mehr unmittelbar in einer Schicht auf der Oberfläche zu verbleiben, die Sublimationsraten der VCI-Komponenten sind jedoch in Abhängigkeit von der Menge Nassauftrag gestaffelt.

Alle mit ca. $10\text{ bis }30\text{ g Nass / m}^2$ beschichteten Segmente PSP (2) enthielten stets alle für den Typ E charakteristischen VCI-Komponenten in entsprechend der Auftragsmenge deutlich über den Limitwerten liegenden Konzentrationen und emittierten diese im Temperaturbereich 20

bis 80 °C auch stets in den erforderlichen Mengenanteilen, so dass erwartet werden konnte dass sie ihre VCI-Korrosionsschutzwirkung innerhalb dicht verschlossener Verpackungen voll entfalten können.

Die Ergebnisse der Beaufschlagung von Modellverpackungen mit dem Feuchtluft-Temperatur-Wechselklima nach DIN EN 60068-2-30 sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zyklen nach DIN EN 60068-2-30, wo an den verpackten Blechen erste Korrosionserscheinungen sichtbar wurden

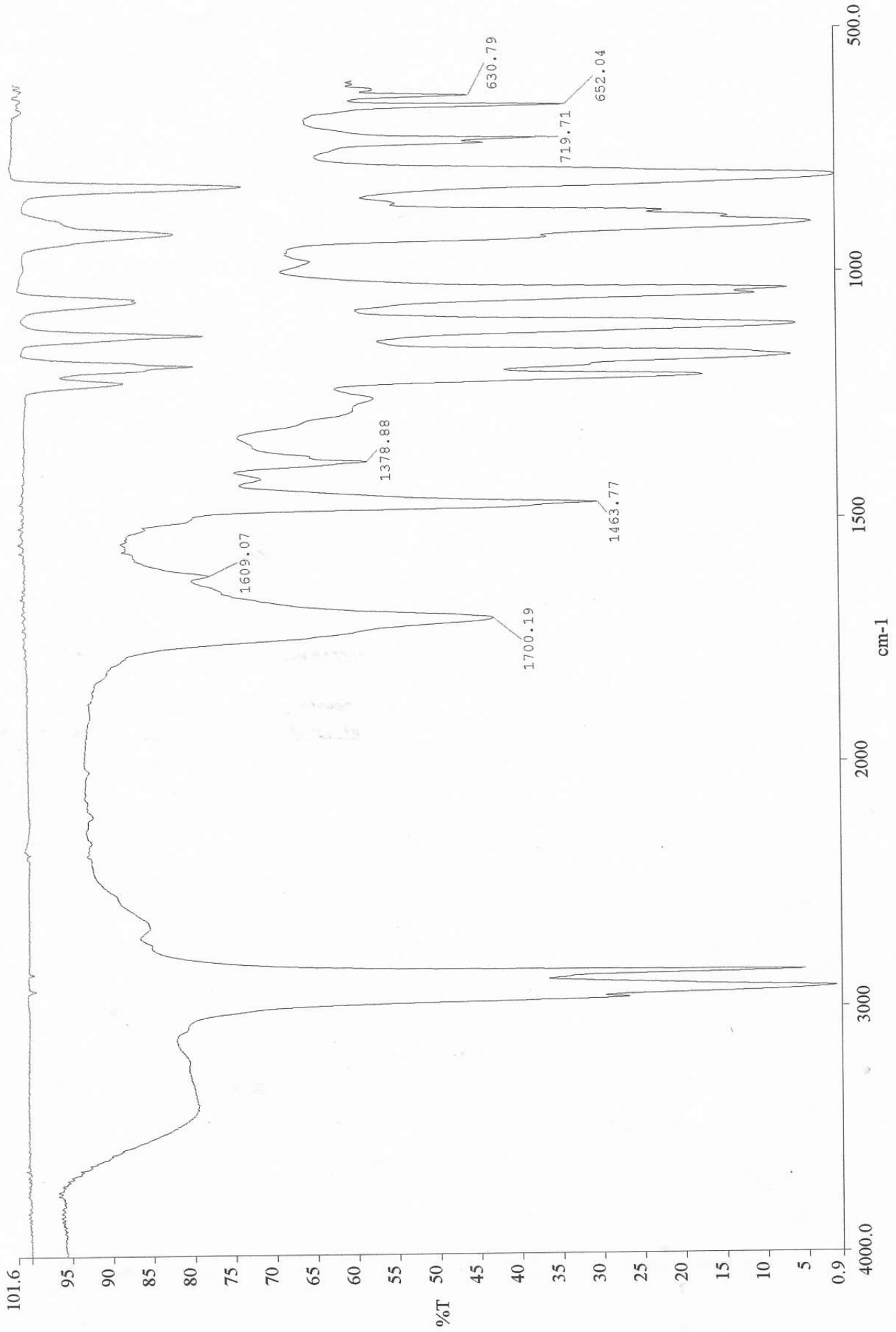
Aus Kapazitätsgründen wurden nur mit den PSP (2)-Segmenten, die mit 20 g / m² nass der WD E01 beschichtet worden waren, Modellverpackungen angefertigt. Wie aus den Ergebnissen der Tabelle 3 zu entnehmen ist, haben die so hergestellten EXCOR-VCI-PSP (2)-Segmente gute Korrosionsschutzeigenschaften. Mit den entsprechenden Modellverpackungen wird der Klimatest bis maximal 30 Zyklen fortgesetzt.

Verpackung	Zyklen	Bemerkungen
C25 / LDPE, 50 µm	4	vereinzelt Rost an Kanten
C25, VCI-PSP (1) direkter Kontakt / LDPE, 50 µm	3	Rostpunkte beidseitig auf Blechoberfläche
C25, Distanzrahmen mit VCI-PSP (1) / LDPE, 50 µm	8	Rost punktuell und flächig
C25, VCI-PSP (2) 20, direkter Kontakt / LDPE, 50 µm	bisher 15	noch ohne sichtbare Veränderungen
C25, Distanzrahmen mit VCI-PSP (2) 20 / LDPE, 50 µm	bisher 15	noch ohne sichtbare Veränderungen

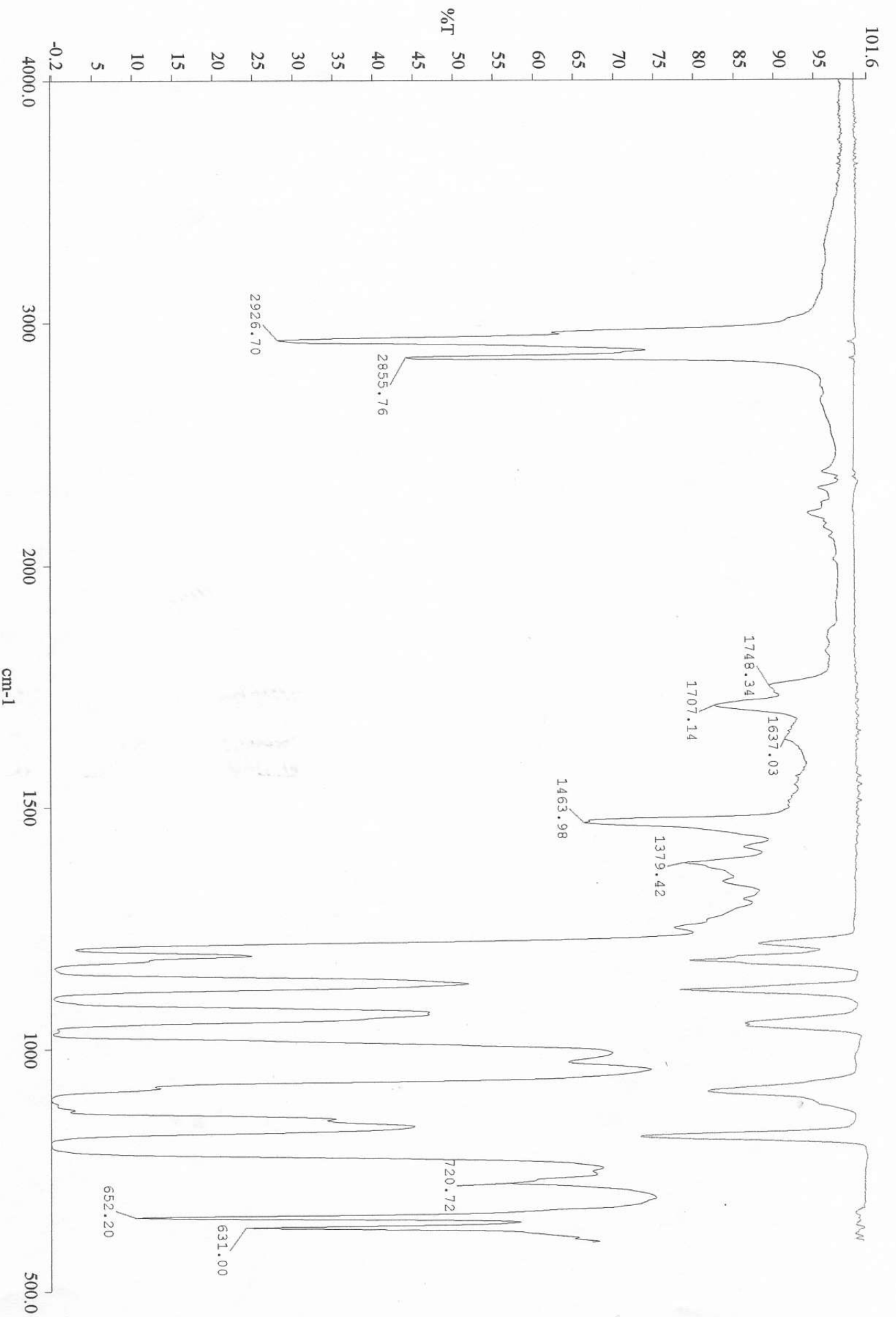
Schlußfolgerungen

- Die Pressspanplatten des Typs PSP (2) sind in der hier analysierten Form zur Herstellung von mit EXCOR-VCI-Systemen ausgestatteten Gefachen und ähnlichen Verpackungsmitteln vorteilhaft geeignet.
- Sie haben für die mit VCI-Komponenten formulierte wässrige Dispersion EXCOR-VCI WD E01 ein mit dem Mengenauftrag zu staffelndes Beschichtungs- und Aufnahmevermögen, so dass auch eine Dimensionierung mit VCI-Anteilen in Abhängigkeit von der Einsatzzeit der Verpackungsmittel vorgenommen werden könnte.
- Die praktische Anwendung solcher beschichteten Pressspanplatten aus PSP (2) sollte allerdings nur in Verbindung mit einer relativ dicht schliessenden Umverpackung (Kiste, Kartonage, Folienhülle, etc.) erfolgen.
- Pressspanplatten des Typs (1) sind in der hier untersuchten Art weder zur unmittelbaren Herstellung von VCI-Verpackungsmitteln noch für den Einsatz als Hilfsmittel in Korrosionsschutzverpackungen geeignet, weil sie Bestandteile enthalten, die in Kontakt mit Feuchtluft und Wasser zur Bildung saurer, korrosiver Lösungen führen.

Prof. Dr. G. Reinhard
Forschungsleiter



— c:\pel_data\spectra\platte4.sp - PSP (1) mit F113
 - - - c:\pel_data\spectra\lsg_mi~1\113_atr.sp



c:\pel_data\spectra\segm113_atr.sp

c:\pel_data\spectra\segm113.sp - PSP (2) mit F113

Abb. 2