

Rheologische Eigenschaften assoziativer Verdicker in wäßrigen Beschichtungsstoffen

Reological properties of associative thickeners in water based coatings

H.N. Naé, R.H. Bank,
Hightstown/USA

Untersucht wurde das rheologische Verhalten assoziativer, nicht-ionischer Verdicker in wäßrigen Beschichtungsstoffen, vor allem Verdickungsmechanismus und Einfluß der Materialkomponenten. Rheologisch kommt es durch die Additive zu aggregationsbedingter Viskositäts-erhöhung und Wechselwirkungen mit Dispersions-Polymeren bzw. Pigmenten. Während Verdicker in Wasser newtonsches Verhalten zeigen, verursachen sie in Beschichtungssystemen Scherverdünnung. Änderungen der rheologischen Merkmale, die durch Wechselwirkungen zwischen Verdicker und übrigen Systemkomponenten entstehen, lassen sich in quantitativen Beziehungen beschreiben, die die Viskositätsabhängigkeit von der Konzentration jeder Komponente zum Ausdruck bringen.

1 Einführung

Wasserlösliche Polymere [1] werden oft als rheologische Additive eingesetzt, namentlich bei der Konfektionierung von Beschichtungsstoffen. Es gelingt mit solchem Zusatz, die Ablaufneigung frisch applizierter Lackschichten zu unterdrücken und zugleich die Verlaufsgüte und andere Fließmerkmale zu verbessern [2]. Hydrophob eingestellte Copolymere sind schon verschiedentlich synthetisiert worden [3-6], über das Verhalten in wäßrigen Lösungen gibt es ausreichende Kenntnisse [7].

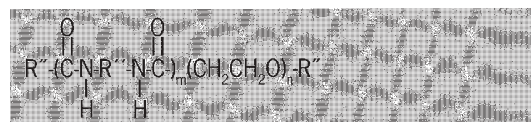
Man schreibt die Verdickungswirkung der Copolymeren inter- oder intramolekularen, hydrophoben Assoziationen zu, die zur Entstehung von Aggregaten oder Mizellen führen. Dabei hängt die Aggregation ab von Konzentration, Größe und Position der hydrophoben Gruppen in der Molekülkette, ferner vom Molekulargewicht, von der Länge hydrophiler Segmente, von der ionischen Charakterisierung und eventuell zugegebenen Elektrolyten [7]. Andere assoziative Verdicker, die sich im Vergleich zu den ionischen Spezies als weniger empfindlich erweisen, werden von den nicht-ionischen Systemen auf Urethan-Basis gebildet [8-13]. Vor allem in wäßrigen Beschichtungsstoffen (z.B. Dispersionslacken) haben sich diese Verdickungsmittel im Vergleich zu ihrem Cellulose-Äquivalent durch einige Vorzüge ausgezeichnet [14]. Man erhält die Copolymeren durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Diolen und hydrophober Verkappungskomponente gemäß folgender Struktur:



The rheological properties of water based coatings containing non ionic associative thickeners were studied in order to understand the thickening mechanism involved and the effect of the coating components on these properties. The rheological additives impart higher viscosity due to their aggregation in water and due to their interaction with the latex and the pigment. Their behaviour in water is newtonian while their behaviour in coating systems is shear thinning. The variations in the rheological properties of these coating systems are related to the different interactions between the rheological additive and the system's components. These effects are generalized into a power law equation describing the dependence of the viscosity on the concentration of each component.

1 Introduction

Water soluble polymers [1] are widely used as rheological additives in a variety of coatings applications. Such additives are added to coating systems to impart sag resistance while allowing flow and leveling during application [2]. Hydrophobically modified copolymers have been synthesized by various groups [3-6] and their properties in aqueous solutions have been extensively studied [7]. The function of these copolymers as thickeners has been attributed to their inter or intramolecular hydrophobic associations which form aggregates or micelles. The aggregation depends on concentration, size and placement of the hydrophobic group along the macromolecular backbone, polymer molecular weight, hydrophilic segment length, ionic characteristics and added electrolytes [7]. Another type of associative thickeners, which is less sensitive to the ionic characteristics of the system includes non ionic urethane based associative thickeners [8-13]. Such non ionic associative thickeners were found to offer improved performance characteristics in comparison with their cellulosic equivalents in a variety of latex paint systems [14]. These copolymers are the reaction product of a diisocyanate with a diol and a hydrophobic capping agent:



Experimentelle Werte der einzelnen Konstanten ließen sich anhand von Daten ableiten, die für eine Scherrate von $0,923 \text{ s}^{-1}$ in *Tabelle 2* aufgeführt sind. Es wirken sich dabei die chemische Natur des rheologischen Additivs, des Polymeren und des Pigments aus. Die Konstanten, wie in *Tabelle 2*, veranschaulichen dabei bestehende Beziehungen.

Je größer der Wert von K ist, um so mehr wirkt sich die zugehörige Komponente auf die Viskosität des Beschichtungsstoffs aus. Demgegenüber kommt die Wirkung der Konzentration jeder Komponente in der Größe des entsprechenden Exponenten zum Ausdruck. Den größten Einfluß auf die Viskosität haben erwartungsgemäß die rheologischen Additive.

Von den übrigen Komponenten hat das Pigment offenbar einen stärkeren Einfluß auf die Viskosität als das Polymere. Allerdings ist dessen Konzentrationsabhängigkeit von größerer Bedeutung als jene des Pigments und erst recht die der rheologischen Additive. Dabei ist freilich zu beachten, daß weitere Komponenten, wie Cosolvenzien oder oberflächenaktive Zusätze, ebenfalls von Einfluß auf die Größe der Konstanten und damit auf die Viskosität des ganzen Systems sind.

4 Schlußfolgerungen

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß nicht-ioni-sche, assoziative Verdicker nicht nur durch die ihnen zugeschriebenen Aggregationen in wäßriger Phase, d.h. Mizellenbildung, wirksam sind. Vielmehr hat man bei der Bewertung derartiger Substanzen auch die Wechselwirkungen in Betracht zu ziehen, die zwischen Additiv einerseits und den Komponenten des Beschichtungsstoffs andererseits, hauptsächlich Polymer und Pigment, auftreten können. Demnach läßt sich die Gesamtwirkung des rheologischen Additivs als Kombination mehrerer Effekte beschreiben: Der Verdickungsmechanismus kommt demnach auch durch Wechselwirkungen mit den Systemkomponenten zustande. Neben Polymer und Pigment wäre dabei auch an Lösemittel zu denken.

In Wasser gelöst, rufen die rheologischen Additive newtonsches Verhalten hervor. Im damit formulierten Beschichtungsstoff freilich führen sie zu Scherverdünnung. Hinsichtlich Verdickungseinfluß und Auswirkung der Temperaturabhängigkeit zeichnete sich das untersuchte Produkt C vor den anderen rheologischen Additiven aus; bemerkenswerterweise gab es kaum einen Unterschied zwischen den als Feststoff und in flüssiger Form eingesetzten Materialien.

Erwartungsgemäß war Konzentrationserhöhung des Verdickers mit Zunahme der Viskosität verbunden. Bei

The various constants for these equations are derived from the experimental data at a shear rate of 0.923 1/S and are shown in *Table 2*.

They depend on the chemical nature of the rheological additive, the latex and the pigment. The constants in *Table 2* indicate the extent of this relationship. The larger the K , the larger the impact of this component on the viscosity while the larger the power the larger the dependence on the concentration of this component. The largest impact on the viscosity is due to the rheological additive. The contribution of the pigment to the increase in viscosity is larger than the contribution of the latex. However, the change in viscosity as a function of latex concentration is more important than its dependence on pigment concentration while the dependence on RA concentration seems to be the least important. It should also be mentioned that other components such as surfactants and cosolvents may have a significant effect on these constants and therefore, on the overall rheological behaviour of the system.

4 Conclusions

This study indicates that the non ionic associative thickeners impart higher viscosity to water based coatings not only due to their aggregation in wa-

Rheological Instruments



Rheometrics®

— the instrument manufacturer with 20 years application experience.

Rheometrics UK
62 St. Judes Road
Englefield Green
Surrey TW20 OBU
U. K.
Tel. (0784) 43 96 95

Rheometrics Europe
Hahnstraße 70
D-6000 Frankfurt/Main 71
Tel. (069) 6 66 68 36

Rheometrics France
Espace Descartes
7, rue Albert Einstein
Champs-sur-Marne
F-77436 Marne-la-Vallée
Cédex 2
Tél.: (1) 64 68 55 21
Fax: (1) 64 68 28 01

vergleichbarer Additivkonzentration ergab sich mit Produkt C bei niedrigen Scherraten die stärkste Viskositätszunahme, während bei hohen Scherraten sich alle Additive mehr oder weniger gleich verhielten.

Systeme, die das gleiche Anfangsprofil der Viskosität aufwiesen, zeigten bei Erhöhen der Polymerkonzentration deutlich höhere Verdickungswirkung als bei Konzentrationsänderungen der übrigen Komponenten. Mit erhöhter Pigmentkonzentration war freilich ein merklicher Verdickungseffekt verbunden.

Die Auswirkungen aller Komponenten auf die Viskosität lassen sich in einer durch die Größe der Exponenten charakterisierten Beziehung darstellen, wobei der Einfluß der Konzentration jeder maßgebenden Komponente des Beschichtungssystems erkennbar wird. Die Konstanten in dieser Beziehung spiegeln den stofflichen Einfluß der Komponenten wider, verdeutlichen aber auch die Auswirkungen der jeweiligen Konzentration.

Die Autoren danken R. Morris und J. Zimmer für Unterstützung bei den Untersuchungen.

 Rh



to form micelles but also due to their interaction with the components of the coating system such as the latex and the pigment. The effect of the rheological additive on the system and its thickening mechanism is the sum of its interactions with each of the system's components: the solvent, the latex and the pigment.

In water, these rheological additives impart Newtonian behaviour while their coating systems exhibit shear thinning behaviour. It was found that aqueous solutions of additive C exhibit higher viscosity and temperature dependence than solutions containing the other RAs and that there was no difference between solutions containing the solid or the dissolved additive.

In the coating systems, increasing the concentration of the rheological additive results in increased viscosity. At equal additive loadings, systems containing additive C exhibit the highest viscosity at low shear rates while at high shear rates there are only minor differences among the various additives.

In systems having the same initial viscosity profile, increasing the latex concentration while the concentrations of all other components remain constant, results in increased thickener efficiency. Increasing the concentration of the pigment while the concentrations of all other components remain constant also results in increased viscosity.

The effect of all components may be generalized into one equation, following the power law dependence of

the viscosity in the concentration of each component. The constants in this equation indicate the relative contribution of each component to the overall viscosity on the system and the relative dependence of the viscosity on its concentration.

Acknowledgment: The assistance of R. Morris and J. Zimmer is highly appreciated.

 Rh

- [1] C.L. McCormick, J. Bok and D.N. Schulz in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 17, J. Wiley & Sons, New York (1989), p. 730
- [2] T.C. Patton in "Paint Flow and Pigment Dispersion", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, New York (1979)
- [3] C.L. McCormick and K.P. Blackmon, J. Polym. Sci., Chem. Ed. A24 (1986), p. 2635
- [4] C.L. McCormick and C. Brent Johnson in "Polymers in Aqueous Media", J.E. Glass, Ed., Advances in Chemistry Series 223, ACS Washington, DC, (1989), p. 437
- [5] S. Evani and G.D. Rose, Polym. Mat. Sci. and Engin. 57 (1987) p. 477
- [6] D.N. Schulz et al., Polymer 28 (1987), p. 2110
- [7] C.L. McCormick and R.D. Hester in "17th Water Borne and Higher Solids Coatings Symp.", Proceedings (1990), p. 85
- [8] C.W. Glancy, Am. Paint and Coatings J., August (1984), p. 49
- [9] G.D. Shay and A.F. Rich, J. Coat. Technol. 58 (1986), No. 732, p. 43
- [10] J.C. Thibeault, P.R. Sperry, E.J. Schaller, Polym. Mat. Sci. and Engin. 51 (1987), p. 353
- [11] T. Murakami, R.H. Fernando and J.E. Glass, J. Oil Col. Chem. Assoc. 71 (1988), p. 315
- [12] J.H. Bieleman, F.J.J. Riesthuis and P.M. v.d. Velden, Proc. Roy. Soc. Chem. 76 (1990), p. 156
- [13] P.R. Howard et al., Polym. Mat. Sci. and Engin. 61 (1989), p. 619
- [14] J.E. Hall et al., J. Coat. Technol. 58, No. 738 (1986), p. 65
- [15] R.D. Jenkins, C.A. Silebi and M.S. El-Aasser, Polym. Mat. Sci. and Engin. 59 (1988), p. 1033
- [16] C.W. Glancy and D.R. Bassett, Polym. Mat. Sci. and Engin. 51 (1987), p. 348