

Rheologische Untersuchungen an wasserverdünnbaren Lackbindemitteln

Rheological investigations into water-thinnable paint binders

Hans-Jürgen P. Adler

Vortrag, gehalten bei den „Berliner Polymertagen“, 9.-11.10.1991, Stuttgart, Germany

Paper presented during the „Berliner Polymertagen“ 9th-11th October 1991, Stuttgart, Germany

Wasserlöslich oder dispersibel werden Lacke entweder durch die Wasserlöslichkeit oder die Dispergierfähigkeit der enthaltenen polymeren Bindemitteln. An Core-Shell-Dispersionen wird die Komplexität des rheologischen Verhaltens erläutert. Die mit anionischen Polymertensiden stabilisierten Dispersionen verhalten sich nichtnewtonisch und viskoelastisch. Die rheologischen Eigenschaften werden von der chemischen Struktur, dem pH-Wert und der Anwesenheit organischer Lösemittel stark beeinflußt.

Paints are referred to as „water-thinnable“ if they contain a polymeric binder that is either water soluble or dispersible in water. The author explains the complexity of rheological behaviour, using core shell dispersions as an example. These dispersions, which are stabilised with anionic polymer surfactants, behave like non-Newtonian, viscoelastic liquids, whose rheological properties are greatly influenced by chemical structure, the pH value and the presence of organic solvents.

1 Einleitung

Den schadstofffreien, umweltverträglichen Lacksystemen gehört die Zukunft, die durch die wasserlöslichen Lacke bereits begonnen hat. Für die Wasserlöslichkeit ist eine ausreichend große Anzahl dissoziationsfähiger Salzgruppen und die Anwesenheit anderer polarer Gruppen und deren möglichst gleichmäßige Verteilung Voraussetzung. Kennzeichnend für diese Polymere ist eine hohe Viskosität bereits bei relativ niedrigen Molekulargewichten und geringen Feststoffkonzentrationen, wodurch deren Einsatz beschränkt wird.

Die beim Verdünnen auftretende Viskositätsanomalie, d.h. das vorübergehende Ansteigen der Viskosität aufgrund maximaler Quellung (Abb. 1), wird im Praxisfalle durch Zumischen von 5 bis 25 % organischer Lösemittel ausgeglichen.

Polymerdispersionen weisen diese Nachteile nicht auf. Das Molekulargewicht hat keinen Einfluß, so daß hohe Werte möglich sind. Ebenso sind höhere Feststoffkonzentrationen möglich [2]. Das Problem besteht nur

1 Introduction

Paints which do not contain any harmful substances and which are environment-friendly are the paints of the future. A start has already been made with water thinnable (also called water-borne or water-based) paints. The condition for water solubility is an adequate number of salt groups capable of dissociation and the presence of other polar groups and their uniform distribution. The characteristic feature of these polymers is a high viscosity at relatively low molecular weights and low solids contents, which limits their use.

The anomalous viscosity behaviour observed during thinning, i.e. a temporary increase in viscosity due to maximum swelling (Fig. 1), is compensated in practice by adding between 5 to 25 % of organic solvent.

Polymer dispersions do not have these disadvantages. The molecular weight has no effect, so that it can be quite high. Likewise, higher solids contents are possible [2]. The only problem is to make these particles combine to form a continuous, crosslinked film.

One way would be to partly dissolve the particles with organic solvents, but this would go against the need for reduced solvent emission. Another solution would be to incorporate water-soluble polymers, or to modify the particles by using film-forming polymeric surfactants which could be ionic or non-ionic.

This paper reports on investigations of core shell dispersions, in which a hydrophilic, polymeric shell, with surface active properties, was polymerised on to a solid, hydrophobic core. The bonding to the core can be chemical or adsorptive (Fig. 2).

Such particles are no longer in accordance with Einstein's viscosity principle [1], which states that the viscosity is dependent only on the volume of the solid phase, but not on the particle radius. Here we already have, in part, limiting states between water soluble



Dr. Hans Jürgen Adler

studierte Chemie an der Technischen Hochschule für Chemie in Merseburg, promovierte und habilitierte sich an der Technischen Universität Dresden auf dem Gebiet der Makromolekularen Chemie. Seit 1986 ist er bei der Akzo Coatings GmbH, Stuttgart, Leiter der Service-Abteilungen des Bereiches für Forschung und Entwicklung.

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website

96

Rheology 92 <http://www.appliedrheology.org>

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website

<http://www.appliedrheology.org>

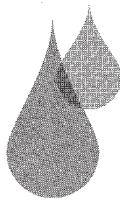


Abb. 7: Speichermodul als Funktion des Neutralisationsgrades und des Festkörpergehaltes

Fig. 7: Storage modulus as a function of the degree of neutralisation and of the solids content

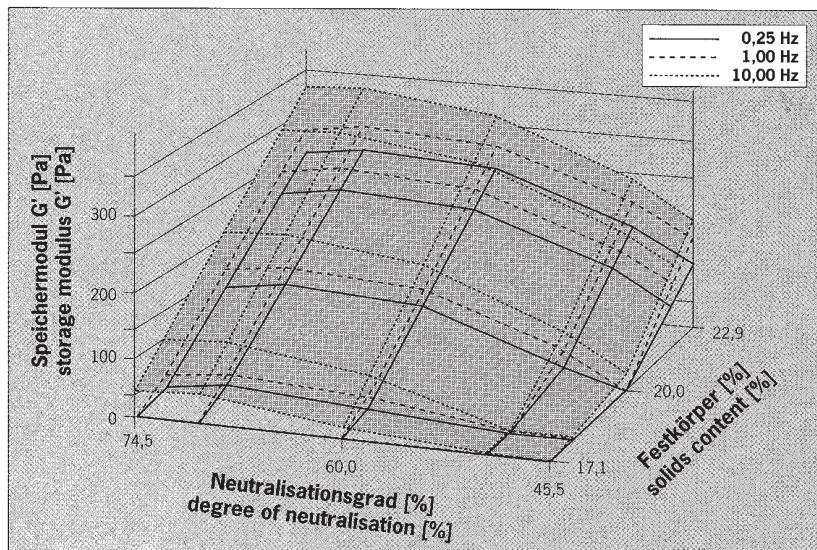


Tabelle 2
Table 2

Tabelle 2: Maßgrößen

Table 2: Quantities measured

Speichermodul Storage modulus	$G = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$	$\cos \delta$ [1]
Verlustmodul Loss modulus	$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$	$\sin \delta$ [2]
Verlustfaktor Loss factor	$\tan \delta = \frac{G''}{G}$	[3]
Realteil der komplexen Viskosität Actual part of the complex viscosity	$\eta' = \frac{G'}{\omega}$	[4]
Imaginäranteil der komplexen Viskosität Imaginary part of the complex viscosity	$\eta'' = \frac{G''}{\omega}$	[5]

G' (1) as a measure of the reversibly stored energy and the loss modulus G'' (2) as a measure for the irreversibly dissipated energy.

The loss factor $\tan \delta$ is obtained from the ratio of these two quantities (3). Further quantities are the actual portion of viscosity for viscous behaviour (4) and the imaginary portion of viscosity (5) for elastic behaviour. If the frequency is kept constant and the amplitude varied, one speaks of an amplitude sweep. The size of the vibration amplitude must be in a range where the deformation and the corresponding stress are in a constant ratio to each other (Hooke's Law). Once the linear-viscoelastic range has been exceeded, the destruction of the stationary structure of the material becomes apparent by the decrease in moduli, the stability being dependent on the size of the elastic portion. During the subsequent frequency sweep, in which the amplitude is kept constant and the frequency is varied, the amplitude is chosen so that it lies inside the linear-viscoelastic range. Several stages are usually evident. Initially, the deformation energy is increasingly stored as G' . The next stage is a break-up of the internal structure, resulting in viscous flow. As the frequency increases, the energy introduced can be dissipated less and less completely. Entanglements are again formed, until a network is formed in which only the intermediate segments are still mobile (rubber elasticity), which is followed by a frequency range in which even the chain segments can no longer vibrate (glassy state).

Core-shell dispersions were examined, using a statistic test plan [3]. Fig. 7 shows the dependence of the storage modulus on the degree of neutralisation and on the solids content, at different frequencies. The dependence on the solids content is linear, whereas the curvature of the surfaces indicates a square connection between storage modulus and degree of neutralisation, which is not easily explained. The important point is the evidence that the elastic component increases with solids content and degree of neutralisa-

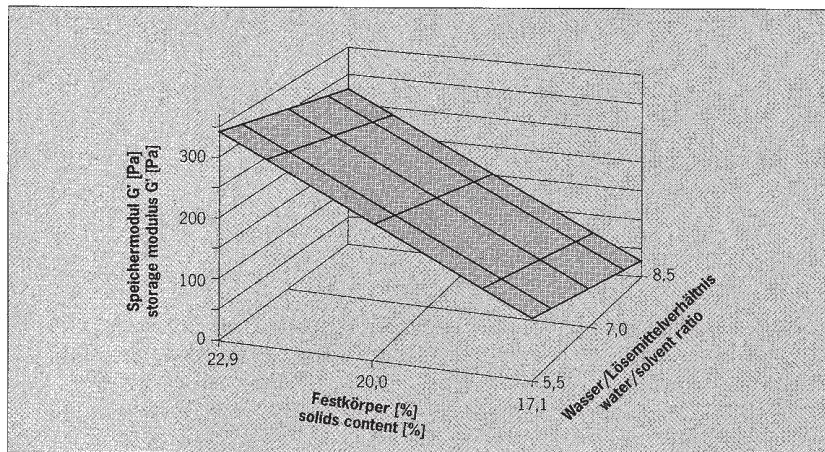


Abb. 8: Speichermodul als Funktion des Festkörpergehaltes und des Wasser-Lösungsmittel-Verhältnisses

Fig. 8: Storage modulus as a function of the solids content and the water: solvent ratio

Aufbau innerer Strukturen erklärbar ist. Im gleichen Zusammenhang ist die Zunahme des Speichermoduls mit der Erhöhung der Frequenz deutbar.

Wird zur Dispersion ein Anteil an organischem Lösungsmittel (Butylglykol) hinzugefügt, so kann im unteren Konzentrationsbereich die Quellung zu einer scheinbaren Erhöhung der Feststoffkonzentration führen (Anstieg des Speichermoduls). Bei weiterer Erhöhung ist mit einer Abnahme des Speichermoduls durch die Beeinträchtigung der Dissoziation der Salzgruppen und einer Verengung des Teilchenradius zu rechnen (Abb. 8). Die

Gegenläufigkeit des Speicher- und des Verlustmoduls ist aus Abb. 9 zu entnehmen. Der Verlustmodul ist in diesem Falle wenig von Festkörper und Lösungsmittelan teil abhängig.

Zusammenfassend ist der Hinweis auf die Komplexität des rheologischen Verhaltens wasserverdünntbarer Lackbindemittel zu wiederholen. Die angeführten Beispiele sind als Anregungen für experimentelle Untersuchungen zu verstehen, denn theoretische Voraussagen sind nur außerordentlich eingeengt möglich. Die chemische und physikalische Struktur des dispersen Teilchens, seine Größe und Verteilung, seine Umgebung durch zugemischte weitere Lackkomponenten und letztendlich das anzuwendende Applikationsverfahren sind in optimaler Weise aufeinander abzustimmen. Die Rheologie ist dazu ein wichtiges Hilfsmittel.

■ Rh

- [1] W.-M. Kulicke: „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“ (Flow properties of materials and mixtures thereof), Verlag Hüthig und Wepf (1986), pp. 40, 67-78, 187
- [2] H.-P. Adler, J.H.W.Th. Lichtenbelt, A.J. Reuvers, farbe + lack, 97 (1991), No. 1, pp. 103-108
- [3] K. Horn: „Rheologische Charakterisierung von Polymerdispersionen und daraus hergestellten Lacken“ (Rheological characterisation of polymer dispersion and paints made thereof), thesis, 1991, Technical University Reutlingen, produced at Akzo Coatings GmbH, Stuttgart, Germany.

tion, which can be explained by the build-up of internal structures. Similarly, the increase in storage modulus is the result of increased frequency.

If some organic solvent (e.g. butyl glycol) is added to the dispersion, swelling at low concentrations can lead to an apparent increase of the solids content (rise in

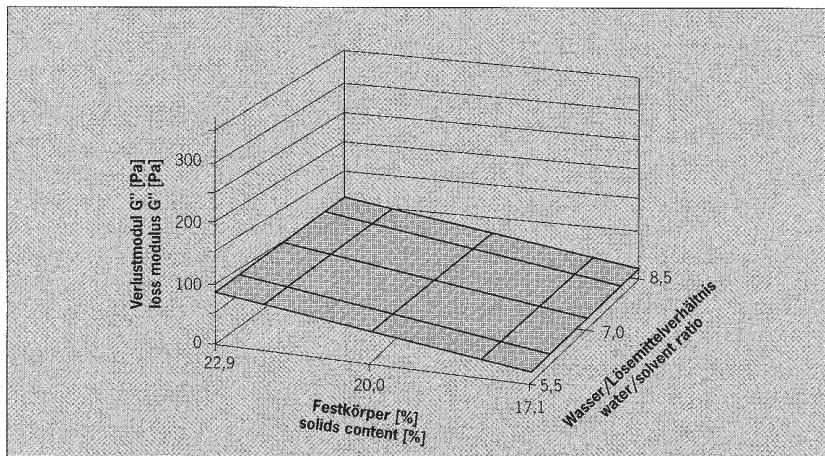


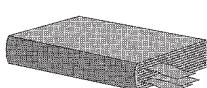
Abb. 9: Verlustmodul als Funktion des Festkörpergehaltes und des Wasser-Lösungsmittel-Verhältnisses

Fig. 9: Loss modulus as a function of the solids content and the water: solvent ratio

storage modulus). If there is a further increase, one must expect a decrease of the storage modulus, due to the dissociation of the salt groups being affected and a reduction of the particle radius (Fig. 8). The opposing behaviour of the storage and the loss modulus can be seen from Fig. 9. In this case, the loss modulus shows little dependence on the solids content and the amount of solvent present.

Summarising, we must again stress the complexity of the rheological behaviour of water thinnable paint binders. The examples given should be taken as an incentive for experimental investigations, since theoretical predictions are possible only to an extremely limited extent. The chemical and physical structure of the disperse particle, its size and distribution, its immediate surroundings due to other paint constituents that have been added and, finally, the method of application to be used - all these have to be properly balanced against each other. Here, rheology forms an important aid.

■ Rh



This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
<http://www.appliedrheology.org> Rheology 92

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
<http://www.appliedrheology.org> June/Juni 1992