

# Einfluß von Korrosionsinhibitoren auf die Fließeigenschaften wäßriger Polymerdispersionen

Beiträge  
Papers

## Influence of corrosion inhibitors on the flow properties of aqueous polymer dispersions

### 1 Einleitung

Organische Beschichtungsstoffe mit Wasser als Suspensionsmittel sind bekanntlich durch eine wesentlich günstigere Produktverwertung als die konventionellen lösemittelhaltigen Anstrichstoffe gekennzeichnet. Ihre Applikation ist außerdem nicht mit einer Schadstoffemission in die Umwelt verbunden [1, 2]. Es besteht daher großes Interesse, den Anwendungsumfang dieser wäßrigen Beschichtungsstoffe zu erweitern.

Beim Einsatz wasserlöslicher Polymerdispersionen zur Grundierung unedler Metalle ist zu verhindern, daß es schon während der Naßfilmbeaufschlagung zur Korrosion der Substratoberfläche

kommt. Andernfalls besitzt die nach Abschluß des Filmbildungsprozesses vorliegende organische Deckschicht keine akzeptablen Korrosionsschutzeigenschaften, denn die darin eingeschlossenen Korrosionsprodukte fördern bei Einwirkung wäßriger Medien die Quellung und Unterrostung des Anstriches [2–5]. Eine Möglichkeit zur Beherrschung dieses Problems besteht im Zusatz eines Korrosionsinhibitors (Inhibitor des flash rusting, IFR) zum bereits anwendungsspezifisch formulierten Beschichtungsstoff (vgl. z. B. [1–5]). Dadurch dürfen jedoch weder die Stabilität der Polymerdispersion noch ihre Verarbeitungseigenschaften und der Filmbildungsprozeß negativ beeinflußt werden.

Bei der Inhibition des flash rusting ist zu berücksichtigen, daß alle unedlen metallischen Werkstoffe nach Kontakt mit Luftsauerstoff bei Normaltemperatur spontan eine Primäroxidschicht ausgebildet haben, die das betreffende Metall unter den Bildungsbedingungen dieses Oxidfilms in einen Passivzustand versetzt [6]. Damit sich zwischen Primäroxid und wäßrigem Anstrichmittel eine intensive Adhäsion ausprägen kann, ist es erforderlich, die Auflösung des Oxidfilms in der Naßfilmphase der gewöhnlich auf pH-Werte zwischen 5,5 und 8,5 eingestellten Polymerdispersion zu verhindern [2]. Dafür gibt es prinzipiell zwei Wege. Der eine besteht in der Verwendung eines hinreichend starken

Eine auf Basis Acrylat-Methacrylat-Styren formulierte Modelldispersion wurde mit definierten Anteilen an Natriumnitrit als repräsentativem Inhibitor des flash rusting versetzt und die Änderung ihrer rheologischen Eigenschaften untersucht. Aus den dargestellten Ergebnissen geht hervor, daß der Zusatzstoff oberhalb einer systemspezifischen Konzentration zuerst bevorzugt in die Wechselwirkungen zwischen Polymerpartikel und Verdicker eingreift, bis bei noch höheren Konzentrationen sukzessive die Koagulation der gesamten Dispersion eingeleitet wird.

Sodium nitrite, which is a representative corrosion inhibitor, was incorporated at various concentrations into a model dispersion based on acrylate/methacrylate/styrene and the resulting changes in the rheological properties of the dispersion were investigated. The results show that at a certain (system specific) concentration, the additive engages in the polymer particle-thickener interactions, and that with increasing additive concentration, coagulation of the dispersion is initiated.

### 1 Introduction

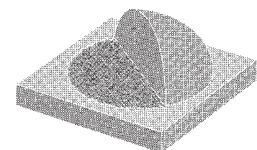
Organic water-based coatings are known for their ease of use compared to conventional solvent-based coatings. In addition, they cause no harmful emissions to the environment [1, 2]. There is therefore significant interest in expanding the range of applications of water-based coatings.

In using water-thinnable polymer dispersions as coatings, contact with base metals must be avoided, to prevent corrosion of the coated surface during the initial flash-off time. Otherwise the organic outer layer formed in the film formation process does not provide acceptable corrosion resistance, because the trapped corrosion products reacting

with the aqueous medium leads to swelling and subsurface rusting of the coating [2–5]. A possible solution of this problem is the incorporation of a corrosion inhibitor (Inhibitor of flash rusting, IFR) into the coatings [1–5]. In doing so, one must ensure that the stability of the polymer dispersion, its processing properties, and the film formation process itself are not negatively influenced by the additive.

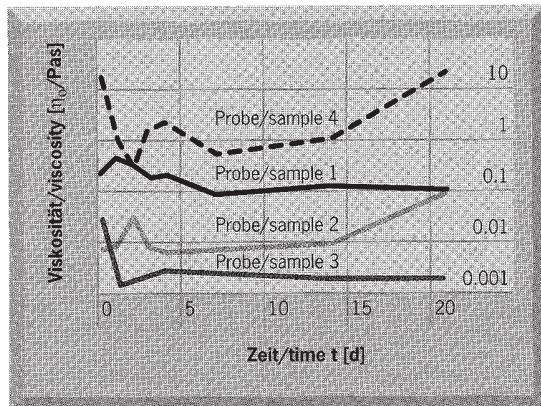
To inhibit flash rusting, it is necessary that a primary oxide film be formed on the surface of all base metal materials when they are exposed to oxygen (from air) at normal temperatures. This oxide film acts to passivate the metal surface [7]. In order to ensure good adhesion between the oxide film and the water-based coating, it is necessary to prevent dissolution of the oxide film into the wet film phase of the applied polymer dispersion (which normally has a pH between 5.5 and 8.5) [2]. There are two ways of accomplishing this. One approach is the use of a sufficiently strong oxidizer which ensures that the oxide film is also formed in the aqueous polymer dispersion, thereby passivating the base metal to corrosion. A second approach is use of an additive specially suited to prevent dissolution of the primary oxide film. This additive must be capable of rapidly diffusing out of the coating and becoming adsorbed on the oxide film to prevent

Wolfgang Schneider,  
Georg Reinhard,  
Dresden/Germany



**Abb. 5:**  
Zeitliche Änderung der Ruheviskosität  
 $\eta_0 = \eta$  ( $D \rightarrow 0$ )  
der Proben 1 bis 4  
nach Zusatz von  $\text{NaNO}_2$   
(0,02 mol/kg) bei 25 °C

**Fig. 5:**  
Time dependent change of the limiting viscosity at zero shear rate  
 $\eta_0 = \eta$  ( $D \rightarrow 0$ )  
at 25 °C for samples 1–4  
after addition of  $\text{NaNO}_2$   
(0,02 mol/kg)



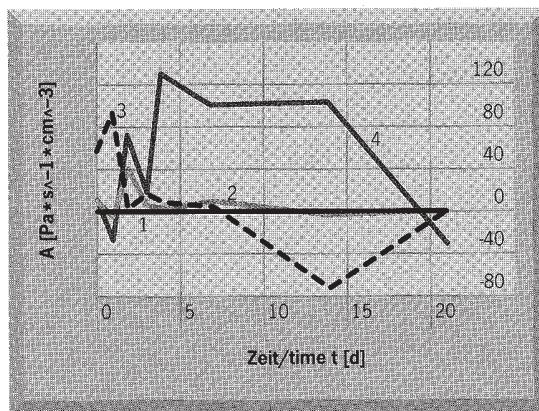
und unterschiedlichen Lagerzeiten sind die Konstanten  $k$  und  $n$  in Tabelle 1 zusammengestellt. Während bei niedrigen Nitritkonzentrationen der Wert von  $n$  näherungsweise konstant bleibt, steigt er im Falle des  $\text{NaNO}_2$ -Gehaltes von 0,2 mol/kg sukzessive an, was auf eine Strukturzerstörung schließen lässt, in deren Folge das Newtonsche Verhalten des Dispersionsmittels mehr und mehr zur Geltung kommt.

Die thixotropen Eigenschaften der Proben werden offenbar sowohl durch die Polymerdispersion als auch durch das Verdickungsmittel bedingt und in erheblichem Maße vom Nitritzusatz beeinflusst. Speziell zur Ermittlung der Thixotropieflächen wurden schergeschwindigkeitsgesteuerte Fließkurven aufgenommen.

Für die verdickungsmittelhaltigen Modelldispersionen (Probe 4) sind die Ergebnisse in Abb. 6 dargestellt. Die sich während der Lagerung aufbauende Thixotropie der Mischungen erreicht bei den größeren Nitritkonzentrationen höhere Werte. Schließlich nimmt sie nach längerer Lagerdauer wieder ab.

**Abb. 6:**  
Zeitliche Änderung der Thixotropieflächen von schergeschwindigkeitsgesteuerten Fließkurven bei 25 °C für Probe 4 nach Zusatz verschiedener Mengen  $\text{NaNO}_2$  (in mol/kg)  
1: ohne; 2: 0,002;  
3: 0,02; 4: 0,2

**Fig. 6:**  
Time dependent change of the area between the hysteresis curves obtained in shear rate controlled experiments at 25 °C for sample 4 after addition of various amounts of  $\text{NaNO}_2$  (in mol/kg)  
1: 0; 2: 0,002;  
3: 0,02; 4: 0,2



structure breakdown is occurring which results in the response becoming more Newtonian with time.

The thixotropic properties of these samples are clearly influenced by the polymer dispersion, the thickener, and by the sodium nitrite additive. Shear rate controlled tests were performed to determine the area between the curves of the hysteresis loops. Results for the dispersion containing thickener (sample 4) are shown in Fig. 6. The degree of thixotropy is larger for the mixtures containing higher concentrations of  $\text{NaNO}_2$ . At longer storage times the degree of thixotropy decreases.

#### 4 Conclusions

The results reported here show that, as expected, problems arise when ionic additives are incorporated into aqueous polymer dispersions [1–3, 16–18, 20]. A common constituent of commercial inhibitors of flash rusting,  $\text{NaNO}_2$ , is shown here to alter the associative interactions between the dispersed polymer particles and the thickener, even at concentrations well below that commonly used in corrosion inhibitors (0.3 wt %) [3–5, 10–12]. Further studies are necessary to determine the extent to which  $\text{NaNO}_2$  impacts the barrier properties of coatings made from such aqueous polymer dispersions. Permeation experiments (following the methods described in [14]) to determine the permeability to water vapour pressure and oxygen from films of samples 1 and 4 are expected to provide information on this question.

The use of rheometry is particularly well suited for application in the development of corrosion inhibitors for water-based polymer dispersions. In addition to its use for optimizing processability, rheometry can provide a very sensitive measure of inner structural changes in a material brought about by aging, biological degradation, the addition of an electrolyte, etc.

The authors thank the Bundesministerium für Forschung und Technologie (Project: K8.2,11K223V4) for financial support of this research.

$m(\text{NaNO}_2)$ in mol · kg <sup>-1</sup>	0,002		0,02		0,2	
t in d/days	k	n	k	n	k	n
0,125	20,6	0,41	30,4	0,46	—	—
1	17,0	0,40	16,5	0,41	43,9	0,36
2	24,6	0,39	14,2	0,36	31,1	0,49
3	24,0	0,33	19,1	0,34	42,5	0,50
4	27,4	0,35	11,2	0,37	39,6	0,75

#### 4 Schlußfolgerungen

Die dargestellten Ergebnisse zeigen erwartungsgemäß, daß die Verwendung ionischer Additive in wäßrigen Polymerdispersionen prinzipiell problematisch ist (vgl. auch [1–3, 16–18, 20]). NaNO<sub>2</sub>, das immer noch Bestandteil kommerzieller Inhibitoren des flash rusting ist, greift in die Wechselwirkung der dispergierten Polymerpartikel mit assoziativ wirkenden Verdickungsmittel bereits bei Konzentrationen ein, die wesentlich unter der für die Korrosionsinhibitoren üblicherweise angewandten von 0,3 Masse-% [3–5, 10–12] liegen. Inwieweit sich dieser Einfluß auch auf die Barriereeigenschaften der mit solchen wäßrigen Dispersionen erzeugten Beschichtungen überträgt, ist jedoch noch nicht aufgeklärt. Dazu sollten Permeationsversuche für Wasserdampf und Sauerstoff an freien Filmen der Proben 1 und 4 bei vorgebenden Nitritgehalt in Anlehnung an [14] Auskunft geben.

Für die Entwicklung von Korrosionsschutzgrundierungen auf der Basis wasserverdünntbarer Polymerdispersionen ist die Anwendung der Rheometrie besonders bedeutsam, da sie neben der Auffindung optimaler Verarbeitungsparameter auch innere Veränderungen (durch Elektrolytzusatz, Alterung, biologischen Abbau usw.) sehr sensibel nachzuweisen gestattet.

Das diesem Beitrag zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie gefördert (FKZ: K8.2, 11K223V4), wofür sich die Autoren bedanken.



**Tabelle 1:**  
**Parameter der Ostwald-De Waele-Gleichung**  
**für Probe 2 in Abhängigkeit von der**  
**NaNO<sub>2</sub>-Konzentration m und der Zeit t**

**Table 1:**  
**Ostwald-de-Waele parameters**  
**for sample 2 as a function of**  
**NaNO<sub>2</sub> concentration m and time t**



- [1] H. Kossmann, farbe + lack 91 (1985), No. 7, p. 588
- [2] G. Reinhard, Progr. Org. Coat. 18 (1990), p. 123
- [3] A.J. Burgees, D. Caldwell and J.C. Padgett, J. Oil Colour Chem. Assoc. 64 (1981), p. 175
- [4] New England Soc. Coat. Technol.; Design of Waterborne Coatings for the Corrosion Protection of Steel, Part II, J. Coat. Technol., 54, No. 684 (1982), p. 63
- [5] K.G. Jackson and M. Kropman, Polymers Paint Colour J. 178 (1988), No. 7, p. 558
- [6] G. Reinhard, Progr. Org. Coat. 15 (1987), p. 125
- [7] H. Kossmann, Aqueous air-drying anticorrosion coatings, BASF-Reprint TI/ED 1297e (1987)
- [8] M. Chapman, Europ. Coatings J. (1991), No. 9, p. 540
- [9] G. Reinhard, P. Simon and U. Rammelt, Progr. Org. Coat. 20 (1992), p. 383
- [10] F.J. Sullivan and M.S. Vukasovich, Modern Paint and Coatings 71 (1981), No. 3, p. 41
- [11] ICI-Datenblatt, Formulation SH 004/1, Anticorrosive primer based on HALOFLEX 202
- [12] ICI-Datenblatt, Formulation SH 107, High build brushing primer based on NEOCRYL XK62
- [13] G. Reinhard and U. Tischer, farbe + lack 98 (1992), No. 7, p. 511
- [14] W. Schneider and G. Reinhard, farbe + lack 99 (1993), No. 2, p. 100
- [15] Z. Vachlas, J. Oil Colour Chem. Assoc. 72 (1989), No. 4, p. 139
- [16] H.N. Nae, R.H. Bank, Rheology 91, 1 (1991), No. 3, p. 170
- [17] M. Osterhold and M. Breucker, Rheology 91, 1 (1991), No. 4, p. 230
- [18] H.-J.P. Adler, Rheology 92, 2 (1992), No. 2, p. 96
- [19] C.W. Glancy and D.R. Bassett, Polym. Mat. Sci. and Engng. 51 (1987), p. 348
- [20] L. Dolog and M. Hilt, farbe + lack 95 (1989), No. 11, p. 793

