

Thixotropie bei der Pigmentierung von wasserverdünnbaren Polymerdispersionen

Thixotropy at the Pigmentation of Waterthinnable Polymer Dispersions

Georg Reinhard,
Anett Moll,
Ursula Rammelt,
Dresden,
Germany



Für die Suspension anorganischer Feststoffpartikel in wasserverdünnbaren Polymerdispersionen liegen günstige Bedingungen vor, wenn die Pigment- und Polymerteilchen im pH-Bereich der Dispersion Oberflächenladungen gleichen Vorzeichens tragen. Es wurden daher ζ -Potentialmessungen an dispergierten Oxiden, Polymeren und Mischphasen durchgeführt. Die sich bei Pigmentierung mit Fe(III)-Oxiden oder ZnO durch Änderung der ζ -Potentiale mit der Verweilzeit andeutenden Vorgänge innerhalb der Mischdispersionen konnten mittels rheologischer Messungen auf die Bildung gelartiger Überstrukturen dieser Oxide mit Wasser sowie ladungsneutralisierter Oxid-Polymer-Mischpartikel zurückgeführt werden. Das durch die Größe der Hystereseflächen abgeschätzte Ausmaß der Thixotropie hängt hauptsächlich von den herstellungsbedingten Eigenschaften der Oxidpigmente ab.

1 Einleitung

Anstrichstoffe mit wasserverdünnbaren Polymerdispersionen als Filmbildner nehmen heute bereits einen wesentlichen Platz unter den umweltfreundlichen Beschichtungsstoffen ein [1], [2]. Im Bereich der Korrosionsschutz-Grundanstrichstoffe setzen sie sich jedoch nur zögerlich durch, weil die Eigenschaften der damit erzeugten Schichten noch nicht denen entsprechen, die man mit konventionellen Beschichtungstoffen erreicht [2], [3].

Um auf diesem Gebiet weitere Fortschritte zu erzielen, bedarf es noch einer Erweiterung des Erkenntnisstandes über die Wechselwirkungen der Bestandteile solcher Wasserlacke mit Metalloberflächen sowie den zur Einstellung bestimmter Schichteigenschaften vorgesehenen Feststoffteilchen. Unter diesem Aspekt werden im folgenden Ergebnisse von Modelluntersuchungen zum Einfluß ausgewählter Oxide auf die elektrokinetischen und rheologischen Eigenschaften einer typischen wasserverdünnbaren Polymerdispersion vorgestellt.

Conditions are favorable for suspending inorganic solid particles in a water-thinnable polymer dispersion when the pigment and polymer particles have a surface charge of identical sign. In this work, ζ -potential measurements were conducted on dispersions of oxides, polymers, and mixed phases. Rheological measurements were used to monitor the dispersion: changes in the ζ -potential during pigmentation with Fe(III) oxide or ZnO was attributable to formation of gelled superstructures of oxide/water and neutral oxide-polymer mixed particles. The degree of thixotropy (as estimated by the size of the hysteresis area) depends primarily on the oxide pigment's properties, which are a function of the manufacturing process.

1 Introduction

Coatings with water-thinnable polymer dispersions as the film-former now occupy a significant place among environmentally friendly coatings [1], [2]. However, they have made only slight inroads as corrosion protection base coatings, because the properties of the water-thinnable materials are not yet comparable with those of conventional coatings [2], [3].

To make progress in this area, we need a better understanding of how ingredients in water-based coatings interact with metal surfaces and the coating properties that result from the addition of solid fillers. This paper presents the results of our investigation to determine the influence of selected oxides on the electro-kinetic and rheological properties of a typical water-thinnable polymer dispersion.

2 Pigmenting dispersions

For coatings to have good barrier properties to aqueous media, they must first of all have a homogeneous profile. To achieve this homogeneity, the pigments and solid fillers must exist as single crystals or crystal aggregates with a uniform surface, rather than as particle agglomerates. Agglomerates have the disadvantage that they absorb fluid via capillary action into their pores, the dimensions of which vary depending on the agglomerate geometry [4], [5]. The Washburn Equation (1) describes this process [6]. Here h is the depth of penetration of the fluid with a surface tension σ_g and a viscosity η , t is the residence time, r_p is the mean radius of the pores and Θ is the contact angle at the interface between the particle and dispersion. Because the viscosity of water is lower than that of the coating dispersion,

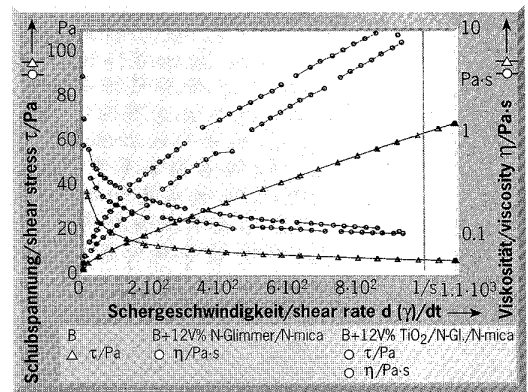


Prof. Dr. Georg Reinhard

geb. 1936, studierte an der TU Dresden, wo er 1977 für das Fach Physikalische Chemie habilitierte. 1988 wurde er als Professor an das Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TU Dresden berufen.

was born in 1936 and studied Chemistry at the TU Dresden, where he received his Habilitation in 1977 in Physical Chemistry. In 1988 he was named Professor in the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, TU Dresden.

Abb. 5:
Fließ- und Viskositätskurven
für das Bindemittel B
Fig. 5:
Flow and viscosity curves of
binder B with and without
pigments



strukturen, die eine Thixotropie bedingen. Für diese Erscheinung kann man wieder den jeweiligen Anteil der an den Oxidpartikeln vorhandenen Oberflächen-Hydroxylgruppen [16] verantwortlich machen, zumal bekannt ist, daß vor allem Metallhydroxide und -oxidhydrate zur Gelbildung und der damit verbundenen Thixotropie neigen [19]. Auf die Eigenschaften der Oxidpartikel, solche Oberflächen-Hydroxylgruppen auszubilden, hat das jeweilige Herstellungsverfahren dieser Pigmente entscheidenden Einfluß, was die Unterschiede in den IEPS-Werten der verschiedenen Fe(III)oxide in Tabelle 1 erklärt.

Bei allen untersuchten Fe(III)oxid- und ZnO-Mischdispersionen traten allerdings stets größere Hysterese-flächen als in den betreffenden Oxid/Wasser-Systemen auf, so daß neben den Koagulationsstrukturen der Oxide mit Wasser auch ladungsneutralisierte Agglomerate Oxid-Polymer vorzuliegen scheinen und einen Beitrag zur Thixotropie leisten.

4 Schlußfolgerungen

Aus den vorgestellten Ergebnissen wird deutlich, daß die zur Formulierung stabiler Mischdispersionen erforderliche Vorgabe von Partikelsorten mit ζ -Potentialen gleichen Vorzeichens kein ausreichendes Kriterium ist, um den Zustand eines lyophoben Soles zu erreichen. Stoffe, wie die untersuchten Fe(III)oxid- und Zinkoxid-Partikel, die vor allem im feindispersen Zustand zur Bildung lyophiler (hydrophiler) Sole neigen, bedingen in wasserverdünbaren Polymerdispersionen ebenso wie in reinem Wasser bevorzugt die Entstehung von Koagulationsstrukturen mit Wasser. Dieser Vorgang macht sich in einer Thixotropie der Mischphase bemerkbar, die in ihrem Ausmaß aber größer als in Oxid-Wasser-Dispersionen ist. Anstelle der angestrebten Oxid-Bindemittel-Mischpartikel, die wie im Fall der untersuchten TiO_2 - und Glimmerpigmente durch Überlappung der elektrischen Doppelschichten von Polymer- und Oxidpartikel stabil dispergiert werden, scheinen aus den als lyophiles Sol vorliegenden Oxidteilchen und den dispergierten Polymeren auch ladungsneutralisierte Agglomerate zu entstehen, die nicht flokkulieren, sondern geschützt durch eine gemeinsame, große Hydrathülle weiter in der Dispersion verbleiben und dadurch deren Thixotropie verstärken. Dieser Vorgang ist begünstigt, wenn der IEPS des betreffenden Oxids als lyophiles Sol nahe beim pH-Wert der Dispersion liegt. Die Existenz solcher Agglomerate in der Dispersion läßt sich elektrophoretisch nicht erfassen, was auch die in Abb. 3 dargestellten Ergebnisse erklärt.

Es ist prinzipiell zu erwarten, daß mit wasserverdünbaren Polymerdispersionen, die anorganische Feststoffpartikel in Koagulationsstrukturen mit Wasser oder/und in Form ladungsneutralisierter Mischpartikel

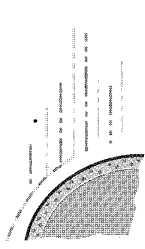
[19]. As soon as the mechanical load is removed, the system returns reversibly to its original state. The size of the hysteresis area is a measure of the strength of the forces developed within this gelled structure [10], [19].

To answer the question whether this gelled super structure is produced by secondary bonds (hydrogen bonds, van der Waals forces, etc.) between the binder and pigment particles, or by interactions of the oxide particles with the dispersing agent, dispersions of the oxide powder in water and a mixture of water/butyl glycol were examined. In the oxide/water system coagulation structures develop that lead to thixotropy. This thixotropic effect can be attributed to hydroxyl groups on the surface of the oxide particles [16]. It is in fact well-known that metal hydroxides and oxide hydrates cause gel formation, which in turn leads to thixotropy [19]. The pigment manufacturing process has tremendous influence on the properties of the oxide particles (in particular, on the formation of surface hydroxyl groups). This variability in the pigment properties is one explanation for the differences in the IEPS values of the α -Fe(III)oxide shown in Table 1.

All of the Fe(III)oxide and ZnO dispersions had larger hysteresis surfaces than the corresponding oxide/water systems. Therefore, in addition to coagulation structures that the oxide forms with water, charge-neutral oxide-polymer agglomerates also apparently form and contribute to the thixotropy of these systems.

4 Conclusions

The results presented here clearly show that to formulate a stable dispersion of mixed phases (oxide, water, and polymer), a necessary, but not sufficient condition to form a lyophobic sol is that the ζ -potential of the different types of particles have the same sign. Materials such as the Fe(III)oxide and ZnO pigments examined here (which, in a finely dispersed state, tend to form lyophilic or hydrophilic sols) form coagulation structures with water in both water-thinnable polymer dispersions and in pure water. This results in a noticeable thixotropic effect, which is greater for the oxide/polymer dispersions than for the oxide/water dispersions. Rather than achieving a homogeneous mixture of oxide/binder particles, as was the case for the TiO_2 and mica pigments (which were stably dispersed due to overlap of the electrical double layer of the polymer and oxide particles), it



enthalten, Beschichtungen mit höherer Heterogenität resultieren als mit Anstrichstoffen, die aus dem gleichen Bindemittel mit weniger wasseraffinen Pigmenten formuliert wurden. Außerdem sollten diese Beschichtungen auch im ausgehärteten Zustand ein größeres Wasseraufnahmevermögen haben, denn lyophilen Solen ist bekanntlich eigen [10], [19], daß die durch eine große Solvathülle stabilisierten Partikel zwar in den Gelzustand übergehen, sobald das Dispersionsmittel verdampft, in unserem Fall also der Anstrich trocknet. Das gelförmige Pigment bleibt aber sicher wasseraffin und wird sich sofort reversibel wieder in ein Sol umwandeln, wenn erneut Wasser zur Verfügung steht. Über Untersuchungen zum Einfluß der hier vorgestellten Pigmentierungen auf die Korrosionseigenschaften von Beschichtungen wird an anderer Stelle berichtet [11].

Rh



- [1] Nicholson, J.W., in: Surface Coatings, Vol. 2 (A.D. Wilson et al., Eds.) Elsevier Appl. Sci. Ltd., London, New York (1988), p. 1-38
- [2] Dören, K.; Freitag, W.; Stoye, D.: Wassertacke, umweltschonende Alternative für Beschichtungen. Verlag TÜV Rheinland, Köln (1992)
- [3] Reinhard, G.: Progr. in Org. Coat. 18 (1990), p. 123
- [4] Kigle-Boeckler, G., in: Surface Phenomena and Additives in Water-Based Coatings and Printing Technology (M.K. Sharma, Ed.). Plenum Press Ltd., New York, London, 1991, p. 255-268
- [5] Stroppe, H.: Physik, 8. Aufl., Carl Hanser Verlag München, Wien, 1990, p. 108
- [6] Washburn, E.W.: Phys. Rev. 17 (1921), p. 273
- [7] Funke, W.: J. Coat. Technol. 55 (1983), p. 31
- [8] Adamson, A.W.: Phys. Chem. of Surfaces, 5. Ed., J. Wiley & Sons Inc., New York, 1990, p. 385
- [9] Ruf, J.: Organischer Metallschutz, Vincentz Verlag, Hannover, 1993, p. 240
- [10] Sonntag, H.: Lehrbuch der Kolloidchemie. Dt. Verlag d. Wiss., Berlin, 1977
- [11] Reinhard, G.; et al.: farbe+lack 102 (1996) p. 58
- [12] Hunter, R.J.: Zeta-Potential in Colloid Science, Acad. Press, London, New York, 1981
- [13] Wolf, B.; Windhab E.: Chem.-Ing. Techn. 67 (1995), p. 1084
- [14] Schneider, W.; Reinhard, G.: Rheology 93, 3 (1993), p. 191
- [15] Gläusch, R.: farbe+lack 98 (1992), p. 98
- [16] Bolger, J., in: Adhesion Aspects of Polymer Coatings (K.R. Mittal, Ed.). Plenum Press Ltd., New York, 1983, p. 3-18
- [17] Schröder, J.: Rheology 92, 2 (1992), p. 40
- [18] Osterhold, M.; Schubert, W.; Schlesing, W.: Rheology 92, 2 (1992), p. 245
- [19] Kulicke, W.-M.: Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen. Hüthig u. Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, 1986
- [20] Tadros, T.F.: Chem. Ind. 7 (1985), p. 210

appears that the oxide particles and dispersed polymer (which exist as a lyophilic sol) combined to form charge-neutral agglomerates. These agglomerates do not flocculate, but instead are stabilized by a common large hydration layer so that they remain dispersed and thereby increase the system's thixotropy. This

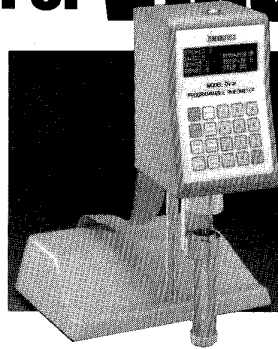
process is favored when the IEPS value of the oxide as a lyophilic sol is close to the pH value of the dispersion. The existence of such agglomerates in the dispersion, which is not detectable via electrophoresis, accounts for the data shown in Fig. 3.

In principle one expects that water-thinnable polymer dispersions containing inorganic solids that form coagulation structures with water or charge-neutral mixed particles will yield coatings with higher heterogeneity than those made with the same binder and less hydrophilic pigments. Such polymer dispersions will also have a greater tendency to absorb water in their cured state, because it is known that lyophilic sols are peculiar [10], [19], in that they go from solvent stabilized particles directly into the gel state when the dispersing agent volatilizes (i.e., in this case, when the coating dries). The gelled pigment remains hydrophilic and will reversibly transform into a sol, if placed in contact with water. Details on how the pigments examined here influence the corrosion-protection properties of coatings are reported in a separate publication [11].

Rh

For Viscosity

quality
control
and
research
applications.



The Brookfield DV III stand-alone programmable rheometer

- Stand-alone capability (the computer's built in).
- Optional software allows control by PC.
- Stores up to 10 measurement programs.
- 2500 discrete speeds allow generation of flow curves.
- Test, display, print and store data without operator attention.
- Available with Brookfield spindles, Coaxial Cylinder (DIN 53-019) and Cone/Plate geometries.
- Temperature vs. Viscosity measurements.
- "Budget-friendly" price.

ISO 9002 Certified

Send for brochure
BROOKFIELD BROOKFIELD ENGINEERING LABS, INC.
Dept. FV 240 Cushing Street,
Stoughton, MA 02072-2398, USA
617-344-4310 • FAX: 617-344-7141 • 800-628-8139 (US ex MA)