

Rheometrische und tensiometrische Untersuchungen an lösemittelarmen Lackharzlösungen

Rheometric and Surface Energy Characterization of Varnish Resin Solutions with Low Solvent Content

1 Einleitung

Beschichtungsstoffe mit hohem nichtflüchtigem Anteil (nfA) – wie Medium-Solids (nfA = 60–80 Vol.%) und High-Solids (nfA > 80 Vol.%) – sind hinsichtlich ihres rheologischen und grenzflächenenergetischen Verhaltens erheblich verschieden von Low-Solids (nfA < 60 Vol.%). Die Unterschiede bestehen oftmals darin, daß

- ⊃ trotz höherer nichtflüchtiger Anteile die Bindemittellösungen von High-Solids relativ niedrige Lösungsviskositäten haben,
- ⊃ beim Verdunsten der Lösemittel aus High-Solids die Änderung der Viskositäts/Konzentrationskurve sehr viel flacher als bei Low-Solids verläuft, so daß ein ausgeprägtes „Anziehen der Naßfilme“ ausbleibt bzw. deutlich abgeschwächt erst nach weit fortgeschrittener Lösemittelverdunstung auftritt,
- ⊃ vorwiegend newtonsches Fließverhalten bei High-Solids festzustellen ist, so daß strukturviskoses, plastisches, pseudoplastisches oder thixotropes Fließverhalten nur selten bei den Lackharzlösungen beobachtet wird,
- ⊃ dem Verdünnen von High- und Medium-Solids durch Lösemittelzusätze sehr enge Grenzen gesetzt sind, so daß der optimalen Lösemittelauswahl für eine hocheffektive Viskositätsreduzierung größte Bedeutung zukommt und Kenntnisse zum Verdünnungsverhalten im Einzelfall unverzichtbar sind,
- ⊃ die Dispersionsstabilität von Pigmenten und Füllstoffen in High-Solids-Bindemittellösungen in der Regel weniger sicher ist, weil die auf den Teilchenoberflächen sich ausbildenden Adsorptionsschichten die Tendenz zu niedrigeren Dicken mit geringerer sterischer Abstoßung haben,

Das Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung der Fließeigenschaften und Oberflächenenergien von kommerziellen Bindemitteln für High- und Medium-Solids in Lieferkonsistenz sowie die Erkundung von Möglichkeiten zur Reduzierung der Viskosität und Oberflächenenergie durch Verdünnen. Zudem wurde noch die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bestimmt, um auch die Möglichkeit der Viskositätsreduzierung durch Temperaturerhöhung bewerten zu können. Noch andere Möglichkeiten, beispielsweise Minderung durch Einsatz von Vernetzern oder Kombinationsbindemitteln, sind hier nicht berücksichtigt worden.

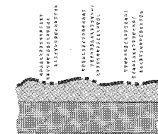
The objective of this investigation was to determine flow properties and surface energies of commercial binders for high and medium solids loadings and examine the use of diluents to reduce their viscosity and surface energy. In addition, the viscosity-temperature dependence of the solutions was determined to evaluate the possibility of reducing viscosity by increasing temperature. Other possibilities for viscosity reduction, such as use of cross-linking agents or combinations of binders, are not considered in this work.

1 Introduction

Coatings with a high concentration of non-volatiles are designated in this paper with the acronym nfA (nicht flüchtigem Anteil). Those nfAs with medium (60–80 vol%) or high solids loadings (> 80%) exhibit much different rheological and surface energy behavior than low-solids nfAs (< 60%). Some differences may include:

- ⊃ despite a higher non-volatile component the binder solution of high-solids exhibits a relatively low solution viscosity
- ⊃ when diluting the high-solids solution, the change in the viscosity-concentration curve is much flatter than exhibited by the low-solids coating. Therefore, pronounced “drawing of the wet film” does not occur or only weakly appears after significant dilution
- ⊃ primarily Newtonian flow behavior is exhibited by the high-solids solutions: shear thinning, plastic, or thixotropic flow behavior is seldom seen in varnish resins
- ⊃ dilution of high and medium-solids solutions via solvent additives is limited in effectiveness. Proper solvent selection is thus very important; one must also know the dilution behavior of specific formulations
- ⊃ the dispersion stability of pigments and solid additives is less for high-solids binder solutions. This occurs because the adsorbed layers on the particle surface are thinner and therefore provide less steric repulsion (i. e., stabilization)

Heinz Magdanz,
Ilse Peter,
Marianne Prokop,
Magdeburg,
Germany



ähnlich der des Ketons, in einem anderen Fall aber deutlich schwächer. Eine möglicherweise noch stärkere Wirkung als das Keton besitzt Dimethylformamid, was allerdings nur an einem Bindemittel nachgewiesen wurde. Der Temperaturkoeffizient der Viskosität in Lieferkonsistenz ist auch bei diesen Harzen sehr groß (ca. 400 mPa·s/grad), so daß die durch Temperaturerhöhung bewirkte Viskositätsreduzierung beträchtlich ist. Allerdings muß auch hier die Temperatur auf mindestens 40 °C angehoben werden, um in den technologisch relevanten niedrigen Viskositätsbereich zu gelangen.

Die Fließkurven sind bis zum jeweils oberen Grenzwert für das Geschwindigkeitsgefälle bestimmt worden, bei den verdünnten Lösungen überwiegend bis zu 300 s⁻¹. Aus den Fließkurven geht hervor, daß bis auf eine Ausnahme alle Lösungen eine newtonsche Fließcharakteristik haben, d. h., die Viskosität ist innerhalb des untersuchten Geschwindigkeitsgefälles unabhängig von diesem, und es existiert keine Fließgrenze. Die Standardabweichungen für die Viskositäten betragen überwiegend 2–3%. Das System AK 06 75 T in Lieferkonsistenz zeigt hingegen ein schwach thixotropes Fließverhalten.

Die Oberflächenenergien der Lösungen liegen zwischen 24 und 32 mJ/m². Beim Verdünnen ändern sich diese im Gegensatz zu den Viskositäten nur wenig. Dabei hat Methylisobutylketon im Vergleich zu Isopar H eine noch schwächere Wirkung, was bei der Viskosität umgekehrt ist. Die Änderungen der Oberflächenenergien von einigen Alkydharzlösungen erstrecken sich einerseits von 24 bis 25 mJ/m², andererseits von 27 bis 28 mJ/m². Bei den Lösungen der Acrylharze ist die Spannweite der Änderungen ein wenig größer; sie liegt vorwiegend zwischen 27 und 29 mJ/m².

Für die vollständige Benetzung von Substratoberflächen durch Beschichtungsmittel müssen die Oberflächenenergien der letzteren kleiner als die kritischen Grenzflächenenergien γ_c der Substratoberflächen sein. Bei den Alkydharzlösungen mit den niedrigen Oberflächenenergien von 24 bis 25 mJ/m² besteht kaum die Gefahr einer mangelhaften Benetzung. Doch bei Lösungen mit höheren Oberflächenenergien kann vor allem gegenüber Kunststoffen mit ihren niedrigerenergetischen Oberflächen der Fall eintreten, daß deren kritische Grenzflächenenergien durch die Lösungen nicht unterschritten werden. Eine Korrektur durch Verdünnen ist wegen der geringfügigen Wirkung wenig aussichtsreich.

The ketone is also more effective than the isoparaffin in reducing the viscosity of high-solids alkyd resins AK09 and AK10. These two isoparaffins exhibit viscosities at 80% solids comparable to the viscosities of the other alkyd resins at 65% solids. The epoxide ester is included in this investigation, even though it is actually a low-solids binder. Its viscosity is also reduced more by the ketone than by xylene.

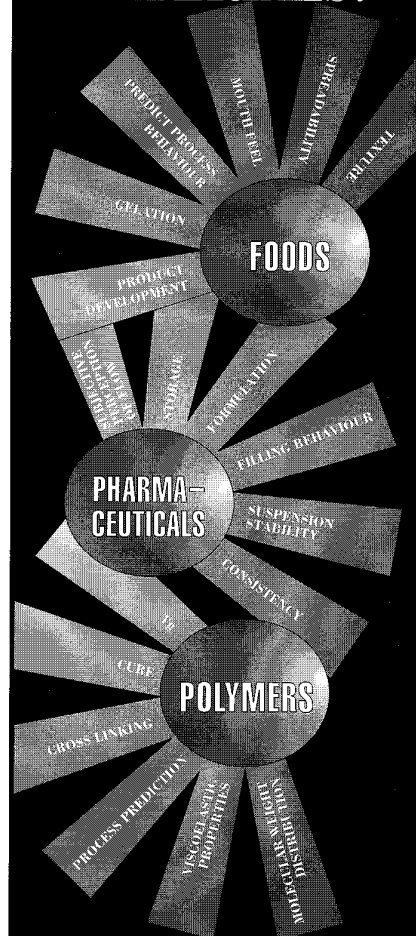
The solids content of the four hydroxylated acrylate resins was between 75 and 79% (see Table 2). As delivered, three of these resins contain n-butyl acetate and the fourth contains Solvesso 100.

The viscosities of the solutions of these as-delivered resins range from 5000–6500 mPa·s. Similarly to the alkyd resins, they must be diluted to an nFA content of 65%, in order for the viscosity to be reduced to the desired level. As diluents for the alkyd resins, n-butyl acetate and methyl isobutyl ketone have similar effects on the viscosity. In one case the Isopar H has a similar effect as the ketone, while in the other case it is considerably less effective. Dimethylformamide may be more effective than the ketone; however, it was only tested with one of the binders. The temperature coefficient of viscosity of these acrylate resins (as-delivered) is also very large (~400 mPa·s/°C), i. e., increasing the temperature significantly reduces the viscosity. However, as in the case of the alkyd resins, the temperature must be raised to at least 40 °C to obtain the viscosity reduction required.

The flow curves were determined up to the upper shear rate limit, which for the dilute solutions was usually 300 s⁻¹. With one exception, all solutions exhibited Newtonian behavior, i. e., a viscosity independent of shear rate and no apparent yield stress. The standard deviation for the measured viscosities was between 2 and 3%. Only the AK06 75T fluid (as-delivered) exhibited slight thixotropic behavior.

The surface energy of the solutions was between 24 and 32 mJ/m². In contrast to its effect on viscosity, dilution changes these values only slightly. The methyl isobutyl ketone has a weaker effect on surface tension than the Isopar H, which is the reverse of their respective viscosity effects. The surface energies of several of alkyd resin solutions change only from 24 to 25 mJ/m², or in another case from 27 to 28 mJ/m². The change in the acrylate resin surface tension is slightly greater, from 27 to 29 mJ/m².

NEED TO CHARACTERISE MATERIALS?



We Provide Innovative Thermal Analysis & Rheology Solutions

TA Instruments

Thermal Analysis & Rheology

TA Instruments, Ltd.
Leatherhead, U.K.
Telephone: 44-(0) 1372 360363
Fax: 44-(0) 1372 360135

Die Herstellung von Bindemitteln für High-Solids mit niedrigen Lösungsviskositäten durch Reduzierung der mittleren Molmasse und der Uneinheitlichkeit allein wurde schon früher wegen der zwangsläufigen Verschlechterung der Filmeigenschaften als kaum machbar angesehen.

Andererseits lassen sich solche Bindemittel mit weniger stark reduzierten Molmassen nicht ausreichend verdünnen, weil ihre Lösemittelgehalt unerwünscht hoch ansteigen würde. Anstelle der Viskositätsreduzierung durch Lösemittel müssen demnach noch andere Möglichkeiten ins Auge gefaßt werden.

Außer den nach neuen Synthesetechnologien hergestellten Bindemitteln mit speziellen Strukturen sind das vor allem Reaktivverdünner. Gerade bei den hier untersuchten, nach konventionellen Technologien hergestellten Alkydharzen und Hydroxyacrylaten kann ihr Einsatz von erheblichem Vorteil sein, weil die notwendige Viskositätsreduzierung ohne Erhöhung der Lösemittelgehalte erreicht wird. Doch setzt das voraus, daß der Reaktivverdünner selbst noch in größerer Menge über Vernetzungsreaktionen in die Bindemittelmatrix ohne nennenswerte Emissionsverluste eingebaut wird, er auch die verlangte viskositätsreduzierende Wirkung besitzt und die Eigenschaften der Bindemittelmatrix nicht nachteilig beeinflusst.

4 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an den ausgewählten kommerziellen lösemittelarmer Alkyd- und Acrylharzlösungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß durch Verdünnen der ursprünglichen Lösungen mit den meisten der angewandten Lösemittel ein sehr starker Reduzierungseffekt für die Viskosität, nicht aber für die Oberflächenenergie erzielt wird. Die für die Verarbeitung vorwiegend verlangten Viskositäten sind jedoch mit geringen Verdünnerzusätzen ebenso wenig wie durch mäßige Temperaturerhöhungen einstellbar. Die Lösungen in Lieferkonsistenz besitzen sehr hohe Viskositäten, vorwiegend zwischen 5000 und 10000 mPa·s, zeigen jedoch bis auf eine Ausnahme im untersuchten Bereich des Geschwindigkeitsgefälles newtonisches Fließverhalten. Die Oberflächenenergien der Alkydharzlösungen sind mit Werten um 25 mJ/m² verhältnismäßig niedrig, doch dabei kaum abhängig vom Verdünnungsgrad. Die Oberflächenenergien der Acrylharzlösungen liegen mit Werten von 27 bis 29 mJ/m² deutlich darüber. Für Formulierungen lösemittelarmer Systeme auf Basis dieser Bindemittel ist der Einsatz von reaktiven Verdünnern zu erwägen, weil andernfalls die Anhebung der Lösemittelgehalte unvermeidlich ist.

Die Untersuchungen sind Teil eines Projektes, daß im Rahmen der Maßnahme „Förderung des Aufbaus einer marktvorbereitenden Industrieforschung und des wirtschaftlichen Strukturwandels“ bearbeitet wurde. Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft für die gewährte Unterstützung.

Mehrere Firmen haben für die Durchführung dieser Untersuchungen die Muster zur Verfügung gestellt. Hierfür möchten wir uns ebenfalls herzlich bedanken.

 Rh

For a coating to completely wet its substrate, its surface energy must be less than the critical interfacial energy γ_c of the substrate surface. For the alkyd resin solution with a low surface energy of 24–25 mJ/m² there is virtually no situation in which the substrate would not be sufficiently wetted.

However, for solutions with higher surface energies the critical interfacial energy of the substrate may be exceeded; this occurs especially when the substrate is a plastic with low surface energy. Unfortunately, tailoring the surface energy by adding diluents is hardly viable, because of their small effect on the surface properties.

Lowering the molecular weight and/or increasing polydispersity of the binder was viewed as an impractical method to produce high-solids binders with low solution viscosities, because of the accompanying degradation of the binder's film properties. In addition, binders with significantly reduced molecular weights cannot be adequately diluted, because their solvent content would increase to undesirable levels. Instead of reducing the viscosity by adding solvent, one must therefore look for other possibilities.

Besides using specially designed binders recently produced using new synthetic techniques, the other primary possibility is application of reactive diluents. Reactive diluents could be especially advantageous when used with the conventionally produced alkyd resins and hydroxylated acrylates examined in this work, because the required viscosity reduction may be achieved without increasing the solvent content. This assumes that the reactive diluent is nearly completely incorporated into the binder matrix cross-linking, and that negligible emissions result. Of course, the diluent must also adequately reduce the solution's viscosity and not have a detrimental effect on the binder matrix.

4 Conclusion

This examination of selected commercial alkyd and acrylate resin solutions with low solvent content revealed that most diluents significantly reduced the solution viscosity, but only slightly changed the surface energy. However, achieving the solution viscosity required for processing was generally impractical, either via addition of diluent or through increasing the temperature. As delivered, the solutions have very high viscosities, ranging from 5000–10000 mPa·s. However, with one exception, they exhibited Newtonian behavior in the shear rate range examined. The alkyd resin solutions had relatively low surface energies of 25 mJ/m², and were nearly insensitive to addition of diluent. The surface energies of the acrylate resins were distinctly higher, ranging from 27–29 mJ/m². For formulations of low-solvent systems based on the binders examined here, addition of reactive diluents should be considered, because otherwise an increase in the solvent content is unavoidable.

This investigation was conducted as part of a project designed to “foster commercially applicable industrial research and economic structural development”.

We thank the German Ministry of Commerce for their support.

Several companies have contributed to this research by making samples available. We express our heartfelt gratitude for their support.

 Rh

