Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Elektrotauchlacken

Beiträge Papers

Viscosity-Temperature Behavior of Electrodeposition Paints

1 Einleitung

Die Elektrotauchlackierung (ETL) stellt ein weit verbreitetes Beschichtungsverfahren sowohl in der Automobil- als auch der allgemeinen Industrie dar. Die Bedeutung v.a. der kathodischen ETL liegt in der Erzeugung besonders korrosionsfester Grundierungen und Einschichtlackierungen [1].

Die Besonderheit der Beschichtung im elektrischen Gleichspannungsfeld bedingt eine bevorzugte Lackabscheidung an Kanten, Ecken und Spitzen. Da die thermisch beeinflußten Härtungsreaktionen von KTL-Bindemitteln üblicherweise erst ab Temperaturen oberhalb 100°C einsetzen [2], erfährt der

Lackfilm in der Aufheizphase des Einbrennvorganges eine Viskositätserniedrigung, die mit einer Zunahme des Effektes der Kantenflucht korreliert [3]. Da dieses Phänomen mit einer Verminderung der Schichtdicke an Kanten und dadurch mit einer Erniedrigung des Korrosionsschutzes verbunden ist, können Untersuchungen zu den die Kantenflucht beeinflussenden Parametern, wie z. B. der Viskosität, eine wertvolle Hilfe zur Formulierung von Lacken für die ETL sein.

Es werden im folgenden rheologische Messungen an unterschiedlich pigmentierten kathodischen Elektrotauchlacken beschrieben, die zur Untersuchung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens während des Einbrennvorganges dienen.

2 Probenvorbereitung

Die Dispergierung der Pigmente und Füllstoffe erfolgte in einem kathodisch abscheidbaren Aminoepoxidharz, welches in einem Glykolether gelöst vorlag. Die Grundpigmentierung bestand aus Ruß und Kaolin in einem Verhältnis von 1:9. Dispergiert wurde mittels eines Labordissolvers mit Mahlscheibe und Steatitperlen bis ein Grindometerwert von < 20 μm (EN 21524) erreicht wurde. Anschließend wurde mit einem in Butylglykol gelösten Vernetzerharz auf Basis

Anhand von Viskositätsmessungen im Oszillationsversuch wird das Fließverhalten von Elektrotauchlacken in Abhängigkeit vom Temperaturverlauf während des Einbrennvorganges beschrieben. Die Beeinflussung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens und damit der Kantenflucht durch die Höhe der Pigmentierung und den Einsatz pyrogener Kieselsäuren werden dargestellt, wobei weitergehende Interpretationen über die Betrachtung der Phasenverschiebung δ und DSC-Messungen möglich sind.

From viscosity measurements conducted in oscillatory experiments, the flow behavior of electrodeposition paints was determined throughout the temperature cycle encountered in baking. The viscositytemperature behavior of the coatings and their "edge covering" are examined as a function of pigment concentration and presence of pyrogenic sílicic acid additives. The results provide insight on the phase shift (δ) and DSC measurements conducted on the coatings.

1 Introduction

Electrodeposition coating (ETL) is widely used in the automobile sector and throughout industry to coat manufactured products. The importance of cathodic ETL is its ability to create an especially corrosion-resistant base coat and single-layer coating [1].

The nature of the coating in a direct-current electrical field leads to preferential deposition of the coating at corners, edges, and protrusions. Because the thermally controlled cure reaction of KTL-binders normally begins only at temperatures above 100 °C [2], during the heat-up phase of the baking process the

coating's viscosity decreases. This decrease is accompanied by increased volatility of the coating at edges [3]. Because this reduces coating thickness (thus decreasing corrosion protection), examining parameters important to this process (such as viscosity) can be very useful in formulating coatings for ETL.

In the following sections we describe rheological measurements conducted on various pigmented cathodic electrodeposition paints: our objective was to characterize the viscosity-temperature behavior of these coatings during the baking process.

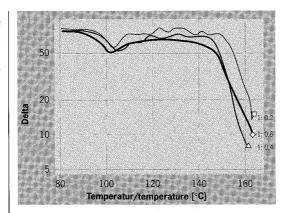
2 Sample Preparation

Pigments and other solids were dispersed in a cathodic-precipitable amino epoxide resin, dissolved in a glycol ether solution. The base pigment consisted of a carbon black-kaolin mixture with a ratio of 1:9. The solids were dispersed in a laboratory dissolver with grinding disk and steatite beads to a grnaularity meter value of < 20 μm (EN 21524). A crosslinking resin based on oxime-blocked hexamethylene diisocyanate in butylglycol solution was added, after which the coating was thinned with water to achieve a solids concentration of 15 %. After stirring the mixture for 24 hours, the coating was deposited onto a

W. Collong, M. Osterhold, Y. Voskuhl, Wuppertal, Germany



Abb. 3:
Phasenverschiebung δ bei
verschiedenen
Pigmentierungs-höhen
Fig. 3:
Phase shift δ for different
pigment level.

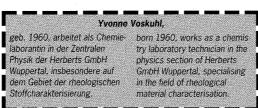


sind die entsprechenden Viskositäts-Temperatur-Verläufe dargestellt. Bei allen drei Proben fällt zunächst mit steigender Temperatur die Viskosität deutlich ab, erreicht bei rund 130°C ein Minimum, um ab etwa 145 °C steil anzusteigen. Dieser steile Anstieg ist auf die deutlich zunehmende chemische Vernetzung der Proben zurückzuführen. Der Einfluß der Pigmentierungshöhe spiegelt sich insbesondere in einem Anstieg der Viskositätsniveaus mit zunehmender Pigmentierung wider; so steigt z. B. die Viskosität im Minimum von rund 0,3 Pas (1:0,2) über 1 Pas (1:0,4) auf 3 Pas (1:0,8). Der Kurvenverlauf ist dagegen bei allen Proben ähnlich. Bei etwa 100°C kann ein deutlicher Sprung in den Kurvenverläufen beobachtet werden, der auf die Entkappung des blockierten Isocyanat-Härters zurückzuführen ist. So ist im DSC-Übersichtslauf (Abb. 2) in diesem Temperaturbereich ein starker endothermer Reflex erkennbar (DSC-20, Mettler, 10 K/min). Vor der Messung wurde die Probe zwei Stunden bei 60°C vorgetrocknet.

Wird die Phasenverschiebung δ als Funktion der Temperatur aufgetragen (Abb. 3), äußert sich die Entkappung als ein Peak bei rund $100\,^{\circ}\text{C}$ in einem bis rund $145\,^{\circ}\text{C}$ sonst fast konstanten Kurvenverlauf ($\delta \approx 80\,^{\circ}$). Die einsetzende Vernetzung markiert sich hier als eine drastische Abnahme der Phasenverschiebung auf sehr kleine Werte. Aufgrund der sehr ähnlichen Kurvenverläufe der Phasenverschiebung kann geschlossen werden, daß die Pigmentierungshöhe keinen Einfluß auf die Vernetzung selbst nimmt.

3.4 Einfluß pyrogener Kieselsäuren

Untersucht wurde die Wirkung drei verschiedener pyrogener Kieselsäuren auf die Viskositäts-Temperatur-Verläufe der Elektrotauchlacke. Eingesetzt wurden eine hydrophobe (A) bzw. zwei hydrophile Sorten (B, C), die sich hinsichtlich ihrer BET-Oberflächen unterschieden (B: 200 m²/g, C: 380 m²/g). In *Abb.* 4 sind die entsprechenden Kurvenverläufe bei 2 %iger Zugabe (bezogen auf den Gesamtfestkörper) auf den Standard-Elektrotauchlack mit dem Bindemittel-Pigment-Verhältnis von 1:0,2 dargestellt. Während die Zugabe der hydrophoben Kieselsäure das Viskositätsniveau



curative. This corresponds to an endothermic peak visible at this temperature in the DSC curve (*Fig. 2*). The DSC measurement was conducted with a DSC-20 from Mettler at 10 K/min. The sample was dried for two hours at 60 °C prior to the measurement.

When the phase shift δ is plotted versus temperature (Fig. 3), one observes the deblocking of the isocyanate as a minimum in the curve at $100\,^{\circ}\text{C}$; apart from this event δ is nearly constant from 80 to $145\,^{\circ}\text{C}$. The onset of crosslinking is evidenced by the dramatic decrease in the phase shift to very small values. Because of the similar shape of the three curves, it is concluded that the pigment level in the range examined has no effect on the cure reaction.

3.4 Influence of Pyrogenic Silicic Acids

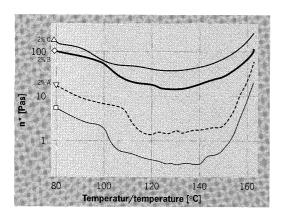
Three different pyrogenic silicic acids were studied to determine their effect on the viscosity-temperature behavior of the electrodeposition paints. One hydrophobic (A) and two hydrophilic (B, C) acids were examined; the latter differed in their BET-surface (B: 200 m²/g, C: 380 m²/g). The effect of silicic acid type is shown in Fig. 4 for the standard electrophoretic dipcoating (with binder/pigment ratio of 1:0.2); the lower curve is the standard material while the other curves correspond to coatings with 2% additive (relative to total solids content). The hydrophobic additive causes the viscosity to increase by approximately a factor of five, but there is little change in the shape of the curve. In contrast, the hydrophilic silicic acids cause a one to two order of magnitude increase in the viscosity and a flattening in the shape of the curves. The larger viscosity exhibited by sample C compared to B is attributable to the large increase in BET-surface (nearly doubled), which results in greater opportunity for surface interactions.

The phase shifts δ as a function of temperature are shown for the various samples in Fig. 5. Curves for the standard dipcoating and the coating with hydrophobic silicic acid additive are similar; however, the coating with hydrophilic silicic acid shows a dramatic decrease in the phase shift δ to a value of 50 °C in the otherwise constant region of the curve. This behavior indicates that network formation may be initiated by the hydrophilic silicic acid, resulting in an increase in stiffness. The ratio of the viscous component G" to the elastic component G' changes from a value of five for the standard coating to a value of unity for the coating with hydrophilic silicic acid.

4 Discussion / Conclusions

The experiments conducted on KTL films show that use of hydrophilic, pyrogenic silicic acid can significantly increase the minimum in the viscosity-temperature curve. This minimum viscosity is directly related to the tendency of the coating to volatilize at the edges. In contrast, hydrophobic additives have only a minimal effect on the rheological properties of nonaqueous systems [6]. A possible explanation is that only aqueous systems can form a hydrogen bond based network, which incorporates the silanol group of the hydrophilic silicic acid. This network cannot form with the hydrophobic type because it has been modified with silicone organic compounds [7].





etwa um einen Faktor 5 bei unveränderter Kurvenform anhebt, bewirken die hydrophilen Kieselsäuren Viskositätsanstiege um 1 bis 2 Zehnerpotenzen bei flacheren Kurvenverläufen. Die höhere Viskosität der Probe C im Vergleich zur Probe B ist auf die fast doppelt so große BET-Oberfläche zurückzuführen, die entsprechend größere Wechselwirkungsmöglichkeiten ermöglicht.

Während die Phasenverschiebung δ als Funktion der Temperatur (Abb. 5) für den Standard-Elektrotauchlack und für die Probe mit hydrophober Kieselsäure ähnlich verläuft, kann bei den Proben mit hydrophilen Kieselsäuren eine deutliche Absenkung der Phasenverschiebung δ auf rund 50° im konstanten Bereich der Kurven beobachtet werden. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, daß durch die hydrophilen Kieselsäuren a priori ein Netzwerk im Elektrotauchlack aufgebaut wird, das dem Lackfilm eine höhere Steifigkeit verleiht. Das Verhältnis des viskosen Anteils G" zum elastischen Anteil G' (G"/G' = $\tan \delta$) verschiebt sich von etwa 5 beim Standard-Lack zu rd. 1 hin bei den Lacken mit dem jeweiligen hydrophilen Kieselsäure-Typ.

4 Diskussion / Schlußbemerkung

Die vorgestellten Versuchsreihen an KTL-Filmen dokumentieren, daß durch Verwendung hydrophiler pyrogener Kieselsäuren das die Kantenflucht bestimmende Minimum im Viskositäts-Temperatur-Verlauf deutlich zu höheren Viskositäten verschoben werden kann. Entgegen Untersuchungen zur Änderung der rheologischen Eigenschaften in nichtwäßrigen Systemen [6] ist der Einfluß entsprechender hydrophober Typen vergleichweise gering. Der Grund hierfür dürfte sein, daß nur in wäßrigen Systemen die Ausbildung eines Netzwerkes aus Wasserstoffbrückenbindungen über die Silanolgruppen der hydrophilen Kieselsäuren möglich ist, die bei den hydrophoben Typen durch die Modifizierung mit siliziumorganischen Verbindungen weitesgehend fehlen [7].

Ausgehend von einem Bindemittel-/Pigment-Verhältnis von 1:0,2 ist bei Zusatz von 2 % Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m²/g (BET) dieser Effekt signifikant stärker im Vergleich zu einer Vervierfachung des Pigment- und Füllstoffanteils. Außerdem sind derartige Pigmentierungshöhen in der beschriebenen Formulierung bereits mit anwendungstechnischen Problemen und erheblichen Einbußen an optischer Qualität verbunden. **⊞Rh**

Abb. 4: Einfluß pyrogener Kieselsäuren auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten

Influence of pyrogenic silicic acid on the viscosity-temperature hehavior

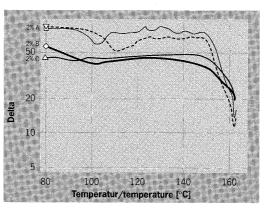


Abb. 5: Einfluß pyrogener Kieselsäuren auf die Phasenverschiebung δ

Influence of pyrogenic silicic acid on the phase shift δ

For a standard coating with binder/pigment ratio of 1:0.2, addition of 2% silicic acid with a surface area of 200 m²/g (BET) results in a much greater effect than that obtained by increasing the pigment loading by a factor of four. In addition, increasing the solids loading to this level causes practical problems in processing and significant reductions in the optical quality of the product.



- [1] Dinger, H., Wagner, G.: Metalloberfläche 44, (1990), p. 8
- H. Nömayr; H. Rothbächer; A. Korn: farbe + lack 92, (1986), p. 370
- Hopmann, P.C., van Haaften, A.: farbe + lack 90, (1984), p. 1001
- Ferry, J. D.: "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley & Sons, New York (1980)
- Al-Hadithi, T. S. R.; et al.: Colloid Polym. Sci. 270, (1992), p. 40
- Christ, U.; Bittner, A.
- farbe + lack 98, (1992), p. 829
- Nargiello, M.; Chasse, D.: Am. Paint J. 75/56, (1991), p. 38

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