



Optimierung des Stabilisierungsprozesses wässriger TiO₂-Pigment Dispersionen für Tauchlack Anwendungen mittels Elektrokinetischer-Schall-Amplitude

Daniel Moog

Pulveranalyse GbR

Einleitung

Das hochwertige Weißpigment Titandioxid findet vielseitige Anwendung. Dabei ist sowohl beim Herstellungs- als auch beim Verarbeitungsprozess, z.B. bei Herstellern von Farben und Lacken, die Koagulation oder Agglomeration einer TiO₂-Dispersion unbedingt zu vermeiden. Das gilt insbesondere für hochgefüllte Systeme, wie beispielsweise Pigmentpräparationen und Pigmentpasten, bei denen eine hohe Stabilisierung der Partikel unabdingbar ist.

Eine rein elektrostatische Stabilisierung ist nicht ausreichend, um hochkonzentrierte Pigmentpräparationen und Pigmentpasten so zu stabilisieren, dass diese bei Lagerung und Verarbeitung keine Flokkulations- und Entmischungszustände zeigen. Aus diesem Grund werden hochgefüllte Systeme entweder rein sterisch stabilisiert, oder in einem bestimmten Verhältnis aus elektrostatischer- und sterischer Stabilisierung. Die Stabilisierung mit elektrostatischen und sterischen Anteilen wird als elektrosterische Stabilisierung bezeichnet.

Durch ein Einstellen des Verhältnisses von elektrostatischer zu sterischer Stabilisierung lassen sich möglicherweise Viskositätseigenschaften der Produkte einstellen. Zur Beibehaltung strukturviskoser Eigenschaften, wie es oft im Bereich von Farben und Lacken gefordert ist, sind elektrostatische Anteile der Stabilisierung oft erforderlich. Für Viskositäten, welche von der Scherrate unabhängig sein sollen, (Newtonsches Viskositätsverhalten) ist möglicherweise eine rein sterische Stabilisierung sinnvoll.

Die eingesetzte elektroakustische Messtechnik mit elektrokinetischer Schall

Amplitude – ESA-Messtechnik – wird eingesetzt, um den Vorgang der Stabilisierung bei Additivzugabe zu einer wässrigen TiO₂-Pigmentpräparation messtechnisch aufzuzeichnen (Abbildung 1). Die Messdaten zeigen die Höhe und Art der Stabilisierung in Abhängigkeit der zugegebenen Additivkonzentration. Durch Einsatz der ESA-Methode lassen sich Additivkonzentrationen festlegen, welche zu definierten elektrosterischen oder sterischen Stabilisierungsverhältnissen führen. Diese nun bekannten Dispersionszustände können anschließend in die Rezepturentwicklung oder Rezepturoptimierung einer Pigmentpräparation übertragen werden.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Vorteile bei Einsatz der ESA-Messtechnik zur Aufzeichnung eines Stabilisierungsprozesses durch Additivzugabe:

- Zuordnung quantitativer Stabilitätszustände zur zugegebenen Additivmengen.
- Exaktes Einstellen elektrosterischer oder rein sterischer Stabilisierungs-zustände.
- Vermeidung von Additivüberschuss durch Detektion der vollständigen Oberflächenbelegung mit den oberflächenaffinen Additivgruppen.
- Abschätzen, der auf die Partikel aufgezogenen Polymerschichtdicke durch die elektrische Doppelschicht.
- Kontrolle von Dispersionsprodukten nach Lagerung oder in der Produktion.
- Auswertung des ESA-Rohdatensignals ermöglicht die Messung und Auswertung ohne Kenntnis der physikalischen Stoffdaten. Bei Kenntnis physikalischer Stoffdaten ist eine genaue

Ableitung des Zeta-potentials aus dem ESA-Rohdatensignal möglich.

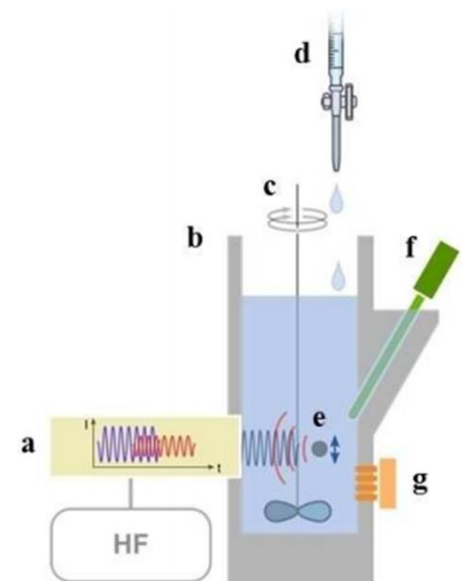


Abb.1: Illustration des Messaufbaus mit (a) ESA-Sonde, (b) Messkammer, (c) mechanischer Rührer, (d) Pipette, (e) Dispersion, (f) pH-Sonde und (g) Leitfähigkeitssonde. [Quelle: "Electroacoustic Quantification of Surface Bound Ligands in Functionalized Silica and Iron Oxide Nanoparticles", Wiley Verlag]

Materialien, Messtechnik und Geräte

Die für die Messungen eingesetzten Materialien und die Messtechnik sind nachfolgend aufgelistet. Die Messungen wurden von der Firma Pulveranalyse Dipl.-Ing. Daniel Moog, einem auf Dispersionsanalytik spezialisierten Auftragslabor, durchgeführt. Getestet wurden zwei Titandioxid Pigmenttypen, die in hochkonzentrierten Pigmentpräparationen als Vorstufenprodukt im Sektor der wasserbasierten Tauchlackprodukte eingesetzt werden sollen.

Materialien:

- Wässrige TiO₂-Dispersion 10 % wt Feststoffanteil.
- Lösemittelfreies Netz- und Dispergieradditiv für wässrige Lackanwendungen, bestehend aus einem Copolymer mit pigmentaffinen Gruppen.
- TiO₂-Pigment SP-Rutil für Farben und Lacke TINOX R-2160
- TiO₂-Pigment SP Rutil für Farben- und Lacke TINOX R-2140

Messtechnik:

- ESA Messsystem mit Hochsensitive Sonde mit 500 kHz Messfrequenz.
- 50 ml Teflon Messzelle, pH-Sensor, Leitfähigkeit- und Temperatursensor, regelbares Rührsystem zur Verhinderung von Sedimentation während der Messung.
- Software zur Datenaufzeichnung.

Geräte:

- Ultraturrax T18 zur Dispergierung mit Werkzeug S18 N-19G

Ergebnisse und Diskussion

Durch Messung der elektrokinetischen Schall- Amplitude lassen sich die Vorgänge während des Stabilisierungsprozesses der TiO₂-Typen in wässriger Dispersion genau aufzeichnen.

Die Ergebnisse zeigen, dass das eingesetzte Additiv in der vom Hersteller empfohlenen eingesetzten Konzentration in Höhe von 4-7% bei beiden TiO₂-Pigmenten zu elektro-sterischen Mischstabilisierungen führt (Abbildung 2 und 3). Die Benetzung und Belegung der TiO₂-Pigmentoberflächen mit dem Additivpolymer führt zu einer Abnahme des Zeta-Potentials, welches auch ein Maß für die Dicke der aufgetragenen Polymerschicht ist. Das Verhältnis von elektrostatischer zu sterischer Stabilisierung lässt sich detektieren und kann so genau eingestellt werden.

In den vom Hersteller empfohlenen Konzentrationen von 4-7% auf TiO₂, stellt sich bei beiden Pigmenttypen eine elektro-sterische Mischstabilisierung ein, wobei bei gleicher Additivkonzentration höhere elektrostatische Anteile bei TINOX R-2140 verbleiben. Die Ergeb-

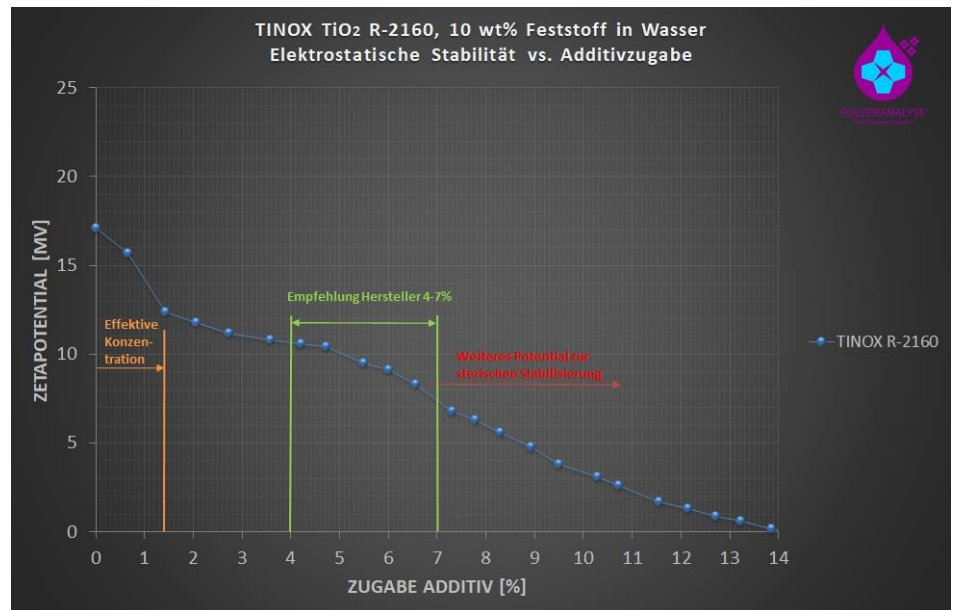


Abb. 2: Aufzeichnung der Abnahme des Zeta-Potentials von TINOX R-2160 TiO₂ Pigment während der Additivzugabe. Die Messung wurde unter starkem Rühren durchgeführt, was Sedimentation unterbindet und eine homogene Durchmischung gewährleistet.

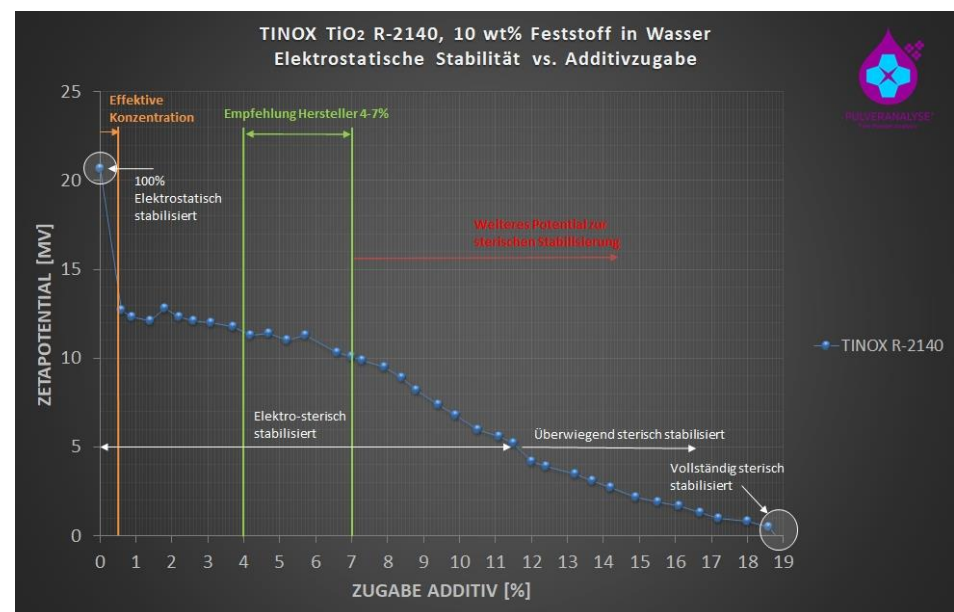


Abb. 3: Aufzeichnung der Abnahme des Zeta-Potentials von TINOX R-2140 TiO₂-Pigment während der Additivzugabe. Die Messung wurde unter starkem Rühren durchgeführt, was Sedimentation unterbindet und eine homogene Durchmischung gewährleistet.

nisse zeigen, dass die empfohlenen Additivkonzentrationen der Additivhersteller gute Richtlinien sind, dass aber die Oberflächenchemie der Titanoxidpigmente durch Nachbehandlungsprozesse und Herstellungsverfahren so unterschiedlich sein können, dass für viele Pigmenttypen eine genaue Einstellung der Rezeptur erforderlich ist. Das gilt insbesondere dann, wenn hochgefüllte Systeme mit der maximal möglichen Konzentration hergestellt wer-

den, wie das bei Pigmentformulierungen und Pigmentpasten der Fall ist.

Schlussfolgerung

Die in den vorliegenden Versuchen eingesetzte ESA-Technik ist in besonderer Weise für unterschiedliche Anwendungen ausgearbeitet worden.

Im technischen Produktionsprozess liegen Dispersionen in der Regel hochkonzentriert, trüb, farbig oder temperiert vor. Häufig sind sie durch zugegebene

Additiv- Formulierungen elektrostatisch beeinflusst. Oft muss die Sedimentation des Gemischs im Reaktor durch leistungsstarke Rührwerke unterbunden werden. Bei der Stabilitätsanalyse mittels elektrokinetischer-Schall-Amplitude werden alle Parameter einbezogen. So können die Daten der in hochkonzentrierter Form analysierten Proben direkt auf die elektrokinetischen Eigenschaften der dispersen Partikel im Rohmaterial oder im fertigen Produkt übertragen werden.

Durch die kontrollierte Aufzeichnung des Stabilisierungsprozesses ließ sich mit TINOX R-2140 ein stabiles Halbprodukt als Pigmentpräparation mit 78% TiO_2 für wässrige Tauchlackanwendungen entwickeln, welches auch bei anschließenden starken Verdünnungsvorgängen keine Agglomerationsneigung zeigte. Der Stabilisierungsprozess konnte ein Stück weiter entschlüsselt werden und die Dispergierzustände ließen sich mittels ESA-Technik zur Prozess- und Qualitätskontrolle überprüfen (siehe Illustration Abbildung 4).

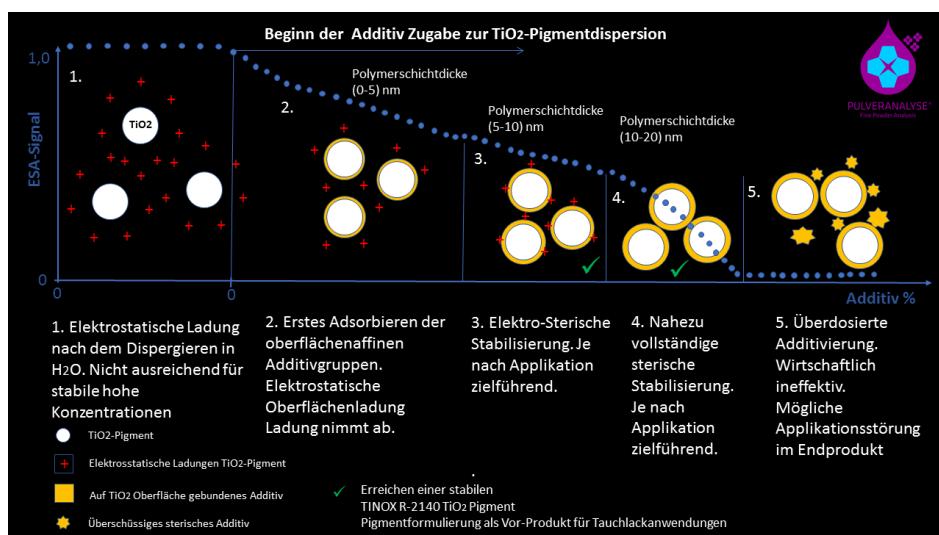


Abb.4: Illustration über die messtechnische Aufzeichnung des Stabilisierungsprozesses.

Information zum angewendeten Messverfahren

Aus wissenschaftlicher Sicht handelt es sich bei Einsatz der ESA-Messtechnik um eine Methode zur direkten Quantifizierung von zugänglichen Hydroxidgruppen auf der Oberfläche von Partikeln und einen tiefgreifenden Weg zur Oberflächenquantifizierung unterschiedlicher Liganten.

Während elektrophoretische Methoden zur Zeta-Potential Oberflächencharakterisierung für technische Anwendungen durch zu hohe Verdünnungen, Sedimentationsvorgänge, unregelmäßige Partikelform oder nicht zugängliche physikalische Stoffdaten limitiert sind, ist die ESA-Methode eine komplementäre Messtechnik bei der Analytik in technischen Anwendungen.

Die ESA-Methode zur Charakterisierung der Ladungsstabilität von Partikeln in einer Dispersion ist eine elektroakustische Messtechnik.

Eine oszillierende Spannung wird an eine Suspension, Dispersion oder Emulsion angelegt, welche von einer Wechselstromquelle erzeugt wird. Geladene Partikel in der Dispersion schwingen mit der Frequenz des von außen angelegten elektrischen Feldes. Es lassen sich eine oder mehrere Frequenzen anlegen. Die Oszillation der Partikel bei diesen Frequenzen erzeugt Schallwellen. Die Amplituden dieser Schallwellen werden als elektrokinetische Schall Amplitude (ESA) gemessen. Dieses ESA-Signal verhält sich proportional zu der dynamischen Mobilität der Partikel und diese wiederum zum Zeta-Potential der in der Dispersion vorliegenden Teilchen. Voraussetzung zur Nutzung dieses Effekts ist eine gewisse Dichtedifferenz zwischen Dispersionsmedium und Partikel. Zur Erzeugung auswertbarer Signale muss diese Dichtedifferenz mindestens $0,2 \text{ g/cm}^3$ betragen.