

**Kolloidchemische Untersuchungen
zur Optimierung
von Autoerienlacken**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Philip Betten

Kiel 2003

Referent:	Prof. Dr. Dr. h. c. G. Lagaly
Korreferent:	Prof. Dr. C. Hadenfeldt
Tage der mündl. Prüfungen:	29.4., 6.5.2003
Zum Druck genehmigt:	Kiel, 7.5.2003

Der Dekan

Meinem sehr verehrten Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. Lagaly bin ich zu großem Dank verpflichtet. Er ermöglichte mir, auf dem Gebiet der Kolloidchemie zu arbeiten und die vorliegende Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen.

Herrn Michael O. Grau, geschäftsführendem Gesellschafter der Firma Mankiewicz Gebr. & Co. in Hamburg, danke ich für seine großzügige Förderung des Promotionsvorhabens und die Möglichkeit, Versuche in seinem Haus durchzuführen.

Herrn Peter Witte, Mitglied der Geschäftsleitung, danke ich für sein stetes Interesse und seine hilfreiche Begleitung meiner beruflichen und wissenschaftlichen Entwicklung.

Abstract

The starting point of the research was a water-based paint system which showed changes of the colour during the application process. Colloidchemical examinations of the system were executed to analyse the problem. As a result the formulation and the production process could be optimized.

The composition and properties of the paint components were analyzed: the pigments by measurement of BET-isotherms and zetapotentials; the polymer dispersions by GPC-, PCS-, PCD-, zetapotential- and turbidity measurement; the dispersing and thickening additives by IR- and $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy.

The interactions between the pigments and the additives were examined by the change of their zetapotential at different additive concentrations. It appeared that the properties of the pigment dispersions are determined by an interaction with the thickener. This interaction depends on the surface properties of the pigment and the chemical composition of the dispersant. In the case of the dispersant applied in the formulation an interaction of the thickening additive with the pigment dispersions appeared only below the isoelectric point (IEP) of the pigments. Charge neutralization and the adsorption of the thickening additive favours a sterical mechanism of the stabilization in this pH-area.

A pressure-induced agglomeration of the TiO_2 -pigments below their IEP was proved by determination the change of the colour of the paint during shear and pumping experiments. Above the IEP no change of the colour appeared because of the additional electrostatic repulsion. The formulation could be optimized by a pigment exchange very elegantly without changing the concentrations of the raw materials and the pH-value of the paint system.

Production disturbances could be minimized by a modification of the order in the production process on account of the qualities of the polymer dispersions and the additives. The use of a new high pressure homogenizer in the grinding step effectively increased the colour strength of the paint with the same pigmentation height (about 50%) which leads to economic advantages.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung	3
3	Theoretischer Teil	5
3.1	Aufbau der Grenzfläche Teilchen – Dispersionsmedium	5
3.2	Elektrokinetische Meßmethoden und ihre Auswertung	8
3.3	Wechselwirkungen von Lackrohstoffen	9
4	Charakterisierung der Rohstoffe	13
4.1	Bestandteile des Lacksystems	13
4.2	Charakterisierung der Pigmente durch BET-Messungen	15
4.3	Charakterisierung der Additive	18
4.3.1	Dispergieradditiv 1	18
4.3.2	Dispergieradditive 2-7	22
4.3.3	Verdickungsadditiv	22
4.4	Herstellung der Polymerdispersionen	23
5	Experimenteller Teil	26
5.1	Wahl der Meßmethode	26
5.2	Aufbau des Meßgeräts	27
5.3	Probenpräparation	29
6	Zetapotentialmessungen	31
6.1	Zetapotentiale der Pigmente	31
6.2	Änderung der Zetapotentiale der Pigmente durch Dispergieradditive	32
6.3	Zetapotentialmessungen in additivhaltigen Meßproben	42
6.3.1	Einfluß der Dispergieradditive	42
6.3.2	Einfluß des Verdickungsadditivs	48
6.4	Änderung der Zetapotentiale durch Dispergier- und Verdickungsadditive	51
6.5	Zetapotentialmessungen beim Zusatz von Dispergier- und Verdickungsadditiven zu den Meßproben	61
6.6	Zusammenfassung	68

7	Bedeutung der Zetapotentialmessungen für die Farbtonstabilität	70
7.1	Pumpversuche in einer Laboringleitung	71
7.2	Scherversuche	72
7.3	Modifizierung der Lackrezeptur	74
8	Optimierung der Farbstärke des Lacksystems	78
8.1	Zielsetzung von Dispergiertechniken	78
8.2	Probleme der Anwendung konventioneller Dispergiertechniken	79
8.3	Neue Dispergiertechnik und Anwendungsversuche	81
8.4	Optimierung der Farbstärke des Lacksystems	84
8.5	Zusammenfassung	86
9	Analyse und Modifikation des Produktionsprozesses	87
9.1	Stippenbildung: Produktionsprozeß und Ursachenanalyse	88
9.2	Umgestaltung des Fertigungsprozesses	91
10	Kolloidchemische Untersuchung der Polymerdispersionen	93
10.1	Teilchengrößenmessungen der Polymerdispersion 1	94
10.2	Mobilitätsmessungen der Polymerdispersion 1	95
10.3	Ladungstitration der Polymerdispersion 1	98
10.4	Trübungsmessungen der Polymerdispersion 1	102
10.5	Mobilitätsmessungen der Polymerdispersion 2	104
10.6	GPC-Messung der Polymerdispersion 2	105
10.7	Mobilitätsmessungen des Entschäumers	107
11	Umsetzung der kolloidchemischen Messungen in Produktion und Anwendung	109
12	Zusammenfassung	113
13	Literaturverzeichnis	114
Anhang		
A	Übersicht der durchgeführten Zetapotentialmessungen	122
B	IR- und ¹ H-NMR-Spektren der Additive	127

1 Einleitung

Lacke sind Mischungen aus Komponenten mit sehr verschiedenen Eigenschaften. Neben Feststoffpartikeln enthalten Lacke in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöste oder dispergierte Polymere, Polyelektrolyte und grenzflächenaktive Substanzen in verschiedenen Mengen. Lacke stellen hochkomplizierte kolloidale Systeme dar, deren Zusammensetzung häufig nur auf empirische Weise ermittelt wird. Die kolloidchemische Untersuchung von Lacken steckt noch in den Kinderschuhen. Obwohl die Rezepturkomponenten und ihre komplexen Wechselwirkungen miteinander die Eigenschaften der flüssigen Lacke und der fertigen Beschichtungen bestimmen, sind die genauen Zusammenhänge zwischen den Komponenten und die Einflußgrößen auf bestimmte Eigenschaften der Lacke meist völlig unklar. Daher sind kolloidchemische Untersuchungen die Voraussetzung für das Entwickeln von Rezepturen für Lacke, die qualitativ anspruchsvollen Anwendungen bei gleichzeitig hoher Prozeßsicherheit genügen sollen.

Wasserverdünnbare Lacksysteme sind für die industrielle Serienlackierung von großer Bedeutung. Allerdings ist die technische Realisierung von hochwertigen, wettbewerbsfähigen Beschichtungen mit wasserverdünnbaren Lacksystemen weit schwieriger als bei Systemen in organischen Lösungsmitteln. Die Qualitätsstandards von konventionell mit lösungsmittelverdünnbaren Lacksystemen hergestellten Beschichtungen in Bezug auf ihre funktionellen Eigenschaften, Beständigkeit und optische Attraktivität werden von alternativen, wasserverdünnbaren Lacksystemen oft nicht erreicht. Die Applikation von Wasserlacken gestaltet sich aufwendiger und erfordert technisch auf diese Systeme abgestimmte Lackieranlagen. Auch die Formulierung der Lacksysteme muß an die Auftragsaggregate der Lackieranlage angepasst werden.

Wasserlacke stellen Systeme dar, in denen Pigmente und Bindemittel als feine Teilchen in der kontinuierlichen Phase Wasser dispergiert enthalten sind. Die Wechselwirkungen der Teilchen beeinflussen die Eigenschaften des flüssigen Lackmaterials wie z. B. die Farbtonkonstanz beim Pumpen auf Ringleitungen und auch die nach der Applikation stattfindenden Vorgänge bei der Filmbildung. Neben Wasser sind in den Lacken auch geringe Mengen wasserlöslicher Lösungsmittel und verschiedene Arten von wasserlöslichen Tensiden und Polymeren enthalten. Auf den Teilchenoberflächen adsorbieren die oberflächenaktiven Substanzen und modifizieren deren Eigenschaften.

Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen hängen fast ausschließlich von der Chemie und den Eigenschaften der Teilchenoberflächen oder den Eigenschaften der Grenzfläche Teilchen-Dispersionsmedium ab. Die Art der Teilchen ist dabei in Bezug auf die Wechselwirkungen der Teilchen miteinander von geringerer Bedeutung, denn in den Systemen sind oft sehr kleine Teilchen enthalten, und die resultierenden Grenzflächen sind daher sehr groß. Das Verständnis der Grenzflächenchemie und die Möglichkeiten, die Grenzflächeneigenschaften der Teilchen gezielt einzustellen, sind für die Formulierung von wäßrigen Lacksystemen von zentraler Bedeutung.

Für den Lackhersteller sind kolloidchemische Detailinformationen über die eingesetzten Rohstoffe weitgehend unzugänglich. Informationen über die Art der Stabilisierung von Bindemitteldispersionen oder Angaben über die enthaltenen Emulgatoren sind oft nicht verfügbar. Viele der in den Formulierungen eingesetzten Netzmittel oder Stabilisatoren werden von den Herstellern nur grob nach ihren Eigenschaften und ihrem Anwendungszweck beschrieben, die chemische Zusammensetzung dieser Präparate wird kaum genannt. Daher bleibt die kolloidchemische Wirkung von Rezepturbestandteilen auf das Lacksystem für den Formulierer oft ein Rätsel. Die Formulierungen werden meist nur durch anwendungstechnische Tests auf ihre Eigenschaften geprüft. Hierzu gehören z.B. Experimente zur Verarbeitungsfähigkeit des Lackmaterials, Prüfung des Trocknungsverhaltens bei verschiedenen Temperaturen und der Filmeigenschaften der Beschichtungen, Untersuchungen zu Farbtonstabilität, Farbstärke, Sedimentbildung, Benetzungsverhalten, Festkörper und Kornfeinheit des Lackmaterials. Ergänzend hierzu werden die rheologischen Eigenschaften und der pH-Wert der Formulierungen bestimmt und die Abhängigkeit der Eigenschaften der Formulierungen vom pH-Wert oder der Viskosität in anwendungstechnischen Tests ermittelt. In Reihenversuchen wird so in der täglichen Praxis aus mehreren Formulierungen die für das Anwendungsziel optimale Rezeptur ausgewählt. Treten ungewünschte Eigenschaften des Lackmaterials auf, ist es oft sehr schwer oder unmöglich, diese Phänomene auf bestimmte Rezepturbestandteile zurückzuführen oder die Rezeptur gezielt zu modifizieren, da ein Zusammenhang zwischen den kolloidchemischen Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe und dem anwendungstechnischen Verhalten der Formulierung oft unklar bleibt.

2 Problemstellung

Als Beispiel für eine kolloidchemische Untersuchung wurde ein wäßriges Lacksystem gewählt, das durch industrielle Applikation eine große Bedeutung erreicht. Die durchgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen sind ein Beispiel für angewandte Kolloidchemie und zeigen die Anwendung und Bedeutung kolloidchemischer Methoden für die Praxis bei der Rezeptierung von Lacken.

Die kolloidchemischen Untersuchungen wurden an einem Lacksystem durchgeführt, das durch Änderung seines Farbtons bei automatischer Verarbeitung in industrieller Serienproduktion auffiel. Im Verarbeitungsprozess wird der Lack dem Auftragsroboter durch eine Ringleitung zugeführt, auf der er auch während Arbeitspausen des Roboters im Kreis gepumpt wird. Hierbei kann es zu Änderungen des Lackfarbtons kommen, die zu einem Abweichen von der geforderten Spezifikation der Beschichtungen führen. Mit zunehmender Pumpzeit nahm auch die Farbtonabweichung zu, im speziellen Fall von hellgrau nach dunkelgrau. Die Ursachen für dieses Verhalten der Formulierung waren völlig unklar.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher Rohstoffe für Wasserlacke chemisch charakterisiert und ihre Wechselwirkungen miteinander untersucht werden. Hieraus sollten die Einflußfaktoren aufgeklärt werden, die das Verhalten von Wasserlack beim Pumpen auf der Ringleitung bestimmen. Insbesondere sollen die folgenden Fragen beantwortet werden:

1. Wie hängen die Wechselwirkungen der Partikel im Wasserlack von den Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe ab?
2. Was ist die Ursache für die Farbtonveränderung des Lackmaterials auf der Ringleitung?
3. Kann durch eine Modifizierung der Rezeptur das Problem beseitigt werden?
4. Lassen sich die Ergebnisse allgemeingültig auf unterschiedliche Wasserlacksysteme anwenden?

Außerdem sollte die Lackproduktion kritisch untersucht werden, da oft Schwierigkeiten bei der Produktion auftraten, die zur Bildung von Gelpartikeln im Endprodukt geführt hatten. Aufgabe war, im Rahmen von anwendungstechnischen Arbeiten die Entstehung der Gelpartikel aufzuklären und den Produktionsprozeß so umzugestalten, daß die Schwierigkeiten vermieden wurden und ein gelpartikelfreies Endpro-

dukt entstand. Dabei sollten die Faktoren, die zu einer ringleitungsstabilen Lackqualität führen, berücksichtigt und durch Anwendung spezieller Fertigungstechnologie die Farbstärke der Pigmente optimal ausgenutzt werden.

3 Theoretischer Teil

Im Rahmen der Arbeit wurden Eigenschaften und Wechselwirkungen von Partikeln in wäßrigen Dispersionen untersucht. Hierzu wurden insbesondere elektrokinetische Untersuchungen durchgeführt, da sich die Partikeleigenschaften wesentlich aufgrund elektrischer Ladungen auf ihren Oberflächen erklären lassen.

3.1 Aufbau der Grenzfläche Teilchen – Dispersionsmedium

An der Grenzfläche zwischen Partikeloberfläche und Dispersionsmedium kommt es in dispersen Systemen zur Ausbildung von elektrischen Ladungen. In wäßrigen Systemen können die Ladungen aus unterschiedlichen Gründen entstehen [52], [128]:

- a) Adsorption oder Desorption von Protonen. Dies tritt insbesondere bei Metalloxiden auf, deren OH-Gruppen auf der Oberfläche amphoterischen Charakter besitzen und je nach pH-Wert des Dispersionsmediums Protonen aufnehmen (niedriger pH-Wert) oder abgeben (hoher pH-Wert) können. Hieraus resultiert, daß abhängig vom pH-Wert positiv oder negativ geladene Teilchen entstehen, wie z. B. an Rutil [51]. Bei einem bestimmten pH-Wert sind die Partikel ungeladen. Dieser Punkt wird als Ladungsnulldpunkt bezeichnet. Ladungsnulldpunkte verschiedener Oxide sind in der Literatur tabelliert [52]. Je nach Elektrolytkonzentration von z.B. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ im Dispersionsmedium können bei gleichem pH-Wert positiv oder negativ geladene Partikel in Titandioxiddispersionen auftreten [49].
- b) Aktivität potentialbestimmender Ionen im Dispersionsmedium bei salzartigen Kolloiden, z. B. die Abhängigkeit der Oberflächenladung von Agl vom pAg-Wert [67].
- c) Ausbildung von Oberflächenladungen durch Adsorption von Ionen. Dies tritt insbesondere bei Metallkolloiden auf [78].
- d) Isomorphe Substitution oder Fehlstellen in Kristallen. Insbesondere bei der Entstehung von Tonmineralen kommt es zur Ausbildung permanenter negativer Schichtladungen, die unabhängig vom pH-Wert oder der Salzkonzentration im Dispersionsmedium sind. Am Rand der Tonminerale sind jedoch variable Ladungen vorhanden, die vom pH-Wert, Salzgehalt, Dielektrizitätskonstante oder Temperatur des Dispersionsmediums abhängig sind [53].

- e) Polymerkolloide tragen Oberflächenladungen, die durch die bei der Herstellung eingesetzten Emulgatoren, Stabilisatoren oder Initiatoren und deren Eigenschaften in Abhängigkeit vom pH-Wert entstehen. Je nach Konzentration der Latices können auch durch Desorption von Emulgatoren Änderungen der Oberflächenladungsdichte auftreten [14].

Im wässrigen Dispersionsmedium erzeugt eine elektrisch geladene Oberfläche ein elektrisches Feld, das entgegengesetzt geladene Ionen (Gegenionen) anzieht. Aufgrund der thermischen Bewegung der Gegenionen bilden diese Ionen eine geladene diffuse Schicht um die geladene Teilchenoberfläche. Coionen mit gleichem Ladungsvorzeichen wie die Partikeloberfläche werden von dieser abgedrängt. Die geladene Oberfläche der Teilchen und die diffuse Ladungswolke bilden eine sogenannte elektrische Doppelschicht, die in ihrer Gesamtsumme der Ladungen neutral ist. Dies ist die Grundidee von Gouy und Chapman [12], [33], auf der auch spätere Modelle elektrischer Doppelschichten [104] basieren. Sie haben die Änderung des elektrischen Potentials im Abstand eines Partikels mit einer Oberflächenladung unter der Annahme einer gleichmäßigen und kontinuierlichen Verteilung der Ladungen auf der Oberfläche und die Annahme von Punktladungen im Dispersionsmedium berechnet. Hierzu wird die Poisson-Boltzmann-Gleichung benutzt.

$$\Delta^2\psi = -\frac{F}{\epsilon\epsilon_0} \sum v_i c_{i,0} \exp\left(\frac{v_i F}{RT}\psi\right) \quad (3.1)$$

Die in der Gleichung enthaltenen Größen sind im SI-System:

- Δ : Laplace-Operator, im eindimensionalen Fall = $d^2\psi/dx^2$
- ψ : Potential [V]
- ψ_0 : Oberflächenpotential [V], $\psi_0 < 0$ bei Oberflächen mit negativen Ladungsgruppen
- ϵ_0 : elektrische Feldkonstante [As/Vm]
- ϵ : relative Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels
- T : Temperatur [K]
- RT : thermische Energie [J/mol]
- F : Faraday-Konstante [C]
- c_i : Konzentration des Ions i an der Stelle x [mol/m³]; zur Unterscheidung von Kation und Anion: c^+ , c^-
- $c_{i,0}$: Konzentration des Ions i [mol/m³] weit weg vom Teilchen
- v_i : Wertigkeit der Kationen ($v_i > 0$) und der Anionen ($v_i < 0$); bei sog. symmetrischen Elektrolyten ist $v_i^+ = -v_i^- = v$
- x : Koordinate von der Teilchenoberfläche in die Lösung hinein [m]

Die Einzelheiten zu der Berechnung des Potentialverlaufs sind unter Angabe von weiterführender Literatur in Lehrbüchern ausgeführt [47], [61], [68], [74]. Die Poisson-Boltzmann-Gleichung ist analytisch nur sehr schwer lösbar, lässt sich aber für den Fall genügend kleiner Potentiale durch Anwendung der Debye-Hückel-Näherung linearisieren und wird z. B. für den Fall plättchenförmiger Teilchen in Anwesenheit symmetrischer Elektrolyte direkt integrierbar [125].

$$\psi = 2 \ln \frac{1 + \gamma e^{-\xi}}{1 - \gamma e^{-\xi}} \quad (3.2)$$

mit: $\xi = \kappa x$ und

$$\gamma = \frac{e^{z/2} - 1}{e^{z/2} + 1}, \text{ wobei } z = \psi_0$$

Eine einfache Näherung für Gleichung 2 ist:

$$y = z e^{-\kappa x} \quad (3.3)$$

mit:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}} = \sqrt{\frac{F^2 \sum v_i^2 c_i}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}}$$

Die Größe $1/\kappa$ ist die Debye-Länge und für $x = 1/\kappa$ wird nach Gleichung 3: $y = z/e$. Das Oberflächenpotential sinkt auf den Wert $\psi = 0,37 \cdot \psi_0$ ab. Die Debye-Länge erfasst also nicht die ganze Ausdehnung der diffusen Schicht. Da das Potential asymptotisch gegen Null geht, kann man die volle Ausdehnung der diffusen Schicht als den Wert von x bezeichnen, für den $\psi \approx 0,01 \cdot \psi_0$ wird; also: $e^{-\kappa x} = 0,01$, somit $x = 4,6 \cdot 1/\kappa$. Die diffuse Schicht dehnt sich in einer Dicke von etwa $5 \cdot 1/\kappa$ in das Dispersionsmittel hinein aus. Die Ausdehnung der diffusen Ionenschicht ist interessanterweise nur von der Ionenstärke I in der Lösung, der Temperatur und ε abhängig, nicht jedoch von der Höhe der Oberflächenladungsdichte oder des Oberflächenpotentials der Teilchen. Der Zusammenhang zwischen Oberflächen-

potential und Oberflächenladungsdichte ist abhängig von der Teilchengometrie und der Art und Konzentration des Elektrolyten im Dispersionsmedium [38]. Das Gouy-Chapman-Modell berücksichtigt u.a. nicht die räumliche Ausdehnung der Ionen, die dazu führt, daß die Zahl der Ionen, die unmittelbar an der Grenzfläche liegen, einen Sättigungswert nicht überschreiten kann. Auch kann das Modell nicht erklären, warum bei hohen Oberflächenpotentialen ($>100\text{mV}$) die Teilchen lediglich Salzstabilitäten zeigen, die bei niedrigeren Oberflächenpotentialen erreicht werden [61]. Daher wurde das Modell durch Stern modifiziert [115]. Danach bleibt ein gewisser Anteil der Gegenionen in einer Schicht der Dicke δ (Stern-Schicht) an der Teilchenoberfläche adsorbiert. Aufgrund von Hydratisierung müssen die Ionen nicht unbedingt an der Teilchenoberfläche anliegen. Die restlichen Gegenionen bilden die diffuse Schicht. Die Berechnung des Potentialverlaufs in der diffusen Schicht kann wieder nach der Poisson-Boltzmann-Gleichung erfolgen. Die Lösung liefert dann das Potential im Abstand von der Stern-Schicht.

3.2 Elektrokinetische Meßmethoden und ihre Auswertung

Bereits 1809 wurden zwei elektrokinetische Effekte, die Elektroosmose und die Elektrophorese in einem Experiment entdeckt [97]. Die elektrokinetischen Effekte, zu denen auch Strömungspotential und Sedimentationspotential zählen, sind in der Literatur beschrieben [26], [40]. Die Effekte können auftreten, da die Partikel mit einer elektrokinetischen Doppelschicht umgeben sind. Bei der Elektrophorese kommt es zu einer Wanderung der Partikel im Dispersionsmedium, das sich in einem elektrischen Feld befindet. Ursache für die Teilchenbewegung ist die Wechselwirkung zwischen dem äußeren elektrischen Feld und der elektrokinetischen Doppelschicht des Teilchens. Aus der experimentell bestimmbaren elektrophoretischen Teilchenmobilität lassen sich Rückschlüsse auf den Aufbau der Doppelschicht ziehen [50], [86] oder mit Hilfe der DLVO-Theorie [24], [37], [125] die Stabilität der Dispersion abschätzen. Die theoretische Beschreibung der Zusammenhänge zwischen der Teilchenmobilität, der elektrokinetischen Doppelschicht und dem angelegten elektrischen Feld ist äußerst kompliziert. Zur Beschreibung wird eine imaginäre Scherebene angenommen, die sich in einem nicht genau bestimmbaren Abstand von der Teilchenoberfläche befindet. Bei der Wanderung der Teilchen im elektrischen Feld ausreichender Stärke kommt es zum Abscheren der diffusen Ladungswolke, so daß das Teilchen nur noch die fest an die Teilchenoberfläche gebundenen Gegenionen

trägt. Die Grenze zwischen festgebundenen Ladungen und Dispersionsmedium wird Scherebene genannt, das Potential an der Scherebene ist das sog. Zetapotential. Die Höhe des Zetapotentials ist für die Stabilität von kolloidalen Dispersionen relevant. Im Stern-Modell der elektrokinetischen Doppelschicht liegt die Scherebene in der Nähe der Sternschicht.

Die Berechnung des Zetapotentials aus Mobilitätsmessungen ist nicht immer eindeutig und muß die auf die Teilchen wirkenden Kräfte berücksichtigen. Es wirken neben der elektrostatischen Kraft (abhängig von der Feldstärke und der Teilchenladung) und der Reibungskraft (abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels, der Teilchengeschwindigkeit und dem Teilchenradius) eine hydrodynamische Retardationskraft aufgrund der in Gegenrichtung wandernden Gegenionen (abhängig von den Eigenschaften der Doppelschicht κa , ζ , der Ionenbeweglichkeit und der die Oberflächenleitfähigkeit der Teilchen berücksichtigenden Dukhinzahl) und eine elektrische Relaxationskraft, die aus einem entgegengesetzt orientierten elektrischen Feld resultiert, das aufgrund der asymmetrischen Ladungsverteilung um das Teilchen während der Elektrophorese entsteht. Die Einzelheiten sind in der Literatur veröffentlicht [39], [44], [47], [68], [80], [82], [87], [112], [133].

Durch Messung der Teilchenmobilitäten in 10^{-3} M NaCl-Lösung wird die diffuse Schicht soweit komprimiert, daß ihre Dicke klein wird im Vergleich zum Teilchendurchmesser (bei $a = 500$ nm, $\kappa = 10^6$ cm $^{-1}$ (10^{-3} M NaCl) ist $\kappa a = 50$) und die Mobilitäten können nach der Gleichung von Helmholtz-Smoluchowski in die Zetapotentiale umgerechnet werden [62].

3.3 Wechselwirkungen von Lackrohstoffen

Um Probleme bei der industriellen Verarbeitung von Lack in der Praxis zu vermeiden, wird der Lack im Technikum auf seine Eigenschaften beim Pumpen in der Ringleitung getestet. Dies ist jedoch ein zeitaufwendiger Vorgang. Daher wird versucht, durch Entwicklung von schnelleren Testmethoden die Stabilität des Lackmaterials auf andere Weise vorherzubestimmen [119].

Zur Aufklärung von Ursachen, die zu Agglomeration oder Flockung des Systems führen können und sich durch Instabilität auf der Ringleitung äußern, sind einerseits die mechanische Beanspruchung des Materials beim Pumpvorgang als auch die chemische Zusammensetzung des Systems und mögliche Wechselwirkungen von Rezepturbestandteilen untereinander zu berücksichtigen.

- a) Mechanische Beanspruchung des Materials auf der Ringleitung, Strömungsverhältnisse, Schwankungen von Druck, Temperatur, pH-Wert oder Viskosität können zu orthokinetischer Agglomeration der Partikel führen [107], [109].
- b) Die Zusammensetzung der Rezeptur ist nicht optimal. Lösungsmittel- oder Elektrolytkonzentration können die Kompression der elektrischen Doppelschicht um die Teilchen bewirken [71]. Lösliche neutrale Polymere oder Polyelektrolyte in der Rezeptur, die z.B. als Verdickungsmittel verwendet werden, können allein oder auch in Kombination mit Netzmitteln flockend auf die Partikeldispersion wirken [11], [35], [43]. Die Einsatzkonzentration von Additiven und der pH-Wert der Rezeptur können ihre Eigenschaften signifikant beeinflussen [7].

Für das Verständnis der Wechselwirkungen von Rezepturbestandteilen sind Kenntnisse zu den Zusammensetzungen und Eigenschaften der Rohstoffe notwendig. Hierzu gehören:

1) Aufbau und Stabilisierung der Polymerdispersion

Das kolloidchemische Verhalten von Polymerdispersionen wird durch ihren Aufbau entscheidend bestimmt. Je nach Herstellung unterscheiden sich die Polymerdispersionen durch unterschiedliche Stabilisierungsmechanismen:

- i) Typ 1: Emulgatorfrei polymerisierte, durch ladungstragende Gruppen auf der Teilchenoberfläche elektrostatisch stabilisierte Latices mit glatter Oberfläche.
- ii) Typ 2: Emulgatorhaltige Latices mit kleinen Borsten auf der Teilchenoberfläche.
- iii) Typ 3: Latices mit Haaren, die auch ladungstragende Gruppen enthalten können, an der Oberfläche.
- iv) Typ 4: Kern-Hülle-Latices oder Latices mit ausgeprägtem Grenzbereich [61], [66].

Typ 1 und 2 Latices sind harte Teilchen, die elektrostatisch stabilisiert sind, Typ 3 und 4 sind weiche Teilchen, die elektrostatisch stabilisiert sind [61]. Von Bedeutung ist auch eine mögliche Desorption der Emulgatoren von der

Teilchenoberfläche beim Verdünnen von Typ 2 Latices, die die Stabilität der Dispersion verringert. Durch Verwendung von funktionellen Emulgatoren, die bei der Polymerisation in das Polymermolekül gebunden werden, lässt sich dieser Nachteil umgehen [41].

2) Aufbau und Wirkungsweise von Dispergieradditiven

Dispergieradditive adsorbieren an der Oberfläche der Pigmentteilchen und stabilisieren die Partikeldispersion gegen Agglomeration. Hierfür können sowohl geladene Gruppen (elektrostatische Stabilisierung) als auch hydrophile Seitenketten (sterische Stabilisierung) im Molekül beitragen. Durch Kombination der Funktionalitäten ist elektrosterische Stabilisierung möglich, die eine höhere Salzstabilität der Dispersionen gewährleistet. Neben den Oberflächeneigenschaften der Partikel ist die Adsorption der Dispergieradditive u. a. abhängig von ihrem Molekulargewicht, ihrem HLB-Wert, der Konzentration der Systemkomponenten, dem Abstand von funktionellen Gruppen auf der Teilchenoberfläche und im Dispergieradditiv und der Konformation des Dispergieradditivs auf der Partikeloberfläche, die durch block- oder kammartigen Molekülaufbau beeinflusst werden kann [13], [30], [64], [65], [90], [98], [105], [106].

Zur Herstellung von Dispergieradditiven bestehen zahlreiche Möglichkeiten. Ein technisch wichtiges Verfahren ist die radikalische Polymerisation, mit der Polymere oder statistische Copolymere billig hergestellt werden können. Blockcopolymere können durch radikalische Polymerisation nur bedingt hergestellt werden. Daher werden oft Oligomere über Esterbindungen zu Copolymeren verknüpft. Durch polymeranaloge Umsetzungen lassen sich Seitenketten einführen oder Kammpolymere erzeugen. Ionische Polymerisation ist teuer und großtechnisch schlecht realisierbar [15], [18], [21], [55], [56], [110], [118], [124].

3) Wechselwirkungen der Partikel im System

Die im wässrigen kolloidalen System auftretenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen lassen sich durch die DLVO-Theorie beschreiben, die die elektrostatischen Kräfte und die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Teilchen berücksichtigt [24], [37], [125]. Durch Elektrolytgehalt in der Dispersion werden die elektrischen Doppelschichten um den Teilchen komprimiert, was zu

einer Koagulation des Systems bei der kritischen Salzkonzentration führt. Sterische Stabilisierung kann auftreten, wenn die Oberfläche der Partikel von adsorbierten Makromolekülen umgeben ist und sie sich in einem guten Lösungsmittel (besser als am Theta-Punkt) befinden. Hierdurch werden die kritischen Salzkonzentrationen deutlich erhöht, die Stabilität der Dispersionen wird jedoch abhängig vom Lösungsmittel, des Drucks und der Temperatur [79]. Wässrige Lackssysteme sind oft durch eine Überlagerung beider Mechanismen elektrosterisch stabilisiert. Die auf den Partikeln adsorbierten Makromoleküle können auch Wechselwirkungen mit im System enthaltenen löslichen Polymeren eingehen. Insbesondere die sog. Assoziativverdicker [96], [111] können durch ihren amphiphilen Aufbau aus zwei oder mehr hydrophoben Kettenenden, die durch hydrophile Ketten verknüpft sind, mit den Partikeln in den Systemen assoziative Wechselwirkungen eingehen, die die Rheologie des Systems beeinflussen. Die Stärke der Wechselwirkungen und damit die Rheologie des Systems wird durch grenzflächenaktive Substanzen beeinflusst. Daher sind auch Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Tensiden [28], [54], [60], [94], [101], [103] für die Systemeigenschaften von Bedeutung.

4 Charakterisierung der Rohstoffe

4.1 Bestandteile des Lacksystems

Pigmente

Die farbgebenden Bestandteile von Lacksystemen sind fast immer Pigmente, d. h. im Lacksystem unlösliche farbige Partikel. Dies bietet gegenüber löslichen Farbstoffen den Vorteil einer viel höheren Lichtechtheit der mit den Lacken erzeugten farbigen Beschichtungen. Die optischen Eigenschaften der Beschichtungen wie z. B. Farbton, Deckvermögen, Transparenz oder Farbstärke werden hauptsächlich vom Absorptions- oder Streuvermögen der Pigmente bestimmt. Weitere Faktoren sind die Brechungsindizes von Pigment und Filmbildner, die Pigmentvolumenkonzentration der Formulierung und die Teilchengrößen bzw. Teilchengrößenverteilungen der Pigmente. Die Zusammenhänge zwischen den koloristischen Einflußgrößen und ihre Bestimmung sind in der Literatur beschrieben [59], [72], [73], [126], [132]. Die Teilchengröße der Pigmente ist ein wichtiger Einflußfaktor auf ihr Streu- oder Absorptionsvermögen. Von den Pigmentherstellern werden die Teilchengrößen der Pigmente möglichst optimal im Fertigungsprozeß eingestellt. Das Streuvermögen eines Pigmentes ist z. B. nur bei einer bestimmten Teilchengröße optimal, bei größeren oder kleineren Teilchengrößen nimmt es wieder ab. Die Absorptionseigenschaft eines Pigmentes nimmt mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser zu, jedoch nimmt die Lichtechtheit von organischen Pigmenten bei zu kleinem Teilchendurchmesser stark ab [5].

Dispergieradditive

Diese Zusatzstoffe stabilisieren die Pigmente in ihrem feinverteilten Zustand, der durch den Dispergierprozeß erzeugt wird. Die Dispergieradditive adsorbieren auf den Pigmentoberflächen und können die Oberflächeneigenschaften modifizieren. Je nach Molekülaufbau der Additive enthalten sie ionische Gruppen oder im Dispersionsmedium solvatisierbare Seitenketten, die die Wechselwirkungen zwischen den Pigmenten im Lack steuern. Durch ihren molekularen Aufbau z. B. linear, kammartig verzweigt oder Blockstruktur, den enthaltenen Ankergruppen und ihr Molekulargewicht lassen sich die Adsorptionseigenschaften in Abhängigkeit von der Chemie der Pigmentoberfläche steuern [13]. Aufgrund von verschiedenen im Lack eingesetzten Pigmenten ist es oft nötig, für jedes Pigment ein optimal wirksames Disper-

gieradditiv zu wählen. Dabei müssen die Wechselwirkungen der Dispergieradditive untereinander und in Kombination mit Verdickungsadditiven berücksichtigt werden, damit stabile Systeme erhalten werden.

Bindemittel

Die Bindemittel bilden nach dem Aushärten der Lacke einen Film auf den Substraten und sind für die Eigenschaften der Beschichtungen verantwortlich. Als Bindemittel werden unterschiedliche Polymere eingesetzt, die gelöst oder in Dispersion im Lack enthalten sein können. In Wasserlacken werden hauptsächlich Polymerdispersionen verwendet. Dies hat den Vorteil, Polymere mit hohem Molekulargewicht im Lack einzusetzen, die in Wasser unlöslich wären. Vorteilhaft ist außerdem der geringe Einfluß der Polymerdispersionen auf die Lackviskosität. Die Viskosität des Lacks ist hierdurch kaum abhängig von der Polymerkonzentration im System und kann durch Verdickungsadditive separat eingestellt werden. Zu beachten sind die Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) der Polymerdispersionen und die Glasübergangstemperatur (T_g) der Polymere. Nur bei einer Verarbeitung des Lacks oberhalb der MFT bilden sich nach dem Verdunsten des Wassers mechanisch stabile Filme. Bei thermoplastischen Polymeren fließen die Molekülketten erst oberhalb von T_g zu einem homogenen Film ineinander. Dies ist bei Einbrennlacken zu beachten. Die Verwendung von auf der Teilchenoberfläche funktionalisierten Polymerdispersionen in Wasserlacken ermöglicht auch die Formulierung reaktiver Systeme, die während der Verfilmung miteinander oder mit einem eingerührten Reaktionspartner reagieren und hochwertige Beschichtungen bilden. Die Wechselwirkungen der in den Polymerdispersionen enthaltenen Emulgatoren oder grenzflächenaktiven Substanzen mit den Pigmentdispersionen müssen bei der Formulierung von Lacken berücksichtigt werden.

Verdickungsadditive

Zum Einstellen der Lackviskosität gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten. Durch Zusatz von in Wasser quellbaren Verbindungen wie z. B. Celluloseether, hochmolekulare Polyacrylsäuresalze oder Schichtsilikate läßt sich die Viskosität des Dispersionsmediums einstellen. Dies hat den Vorteil vielfältiger Möglichkeiten, kann aber durch die Hydrophilie der Verbindungen negative Auswirkungen auf die Wasserfestigkeit der Beschichtungen haben. Deutlich hydrophober sind sog. Assoziativverdicker. Dies sind lineare oder verzweigte amphiphile Moleküle,

die min. zwei über lange hydrophile Segmente verbundene hydrophobe Endgruppen enthalten. Diese Verbindungen bilden assoziative Wechselwirkungen mit den Teilchendispersionen aus und beeinflussen dadurch die Viskosität des Lacksystems. Die Wechselwirkungen zwischen den Verdickungsadditiven und den Pigment- oder Polymerdispersionen müssen untersucht werden, um die Stabilität der Lacksysteme beurteilen zu können. Z. B. ist eine Verdrängung der Emulgatoren von der Oberfläche der Polymerdispersionen durch sog. HEUR-Assoziativverdicker möglich [42]. Dies kann zu einer Koagulation des Systems führen.

Entschäumer

Neben den Pigmenten, Polymerdispersionen und Verdickungsadditiven sind in einem Lacksystem auch Entschäumer und Entlüfter enthalten, die die schaumarme Herstellung und Verarbeitung der Lacke ermöglicht. Dies sind spezielle Mineral- oder Silikonöle, die mit dem Lack nicht mischbar sind. Es gibt auch voremulgierte Präparate. Die Wirkungsweise hängt von der Tropfengröße der Öle und ihrer Emulgierfähigkeit durch die grenzflächenaktiven Stoffe in den Lacken ab. Daher gibt es eine fast unüberschaubare Zahl von Entschäumern am Markt, die empirisch getestet werden. Die Entschäumer werden meist in sehr geringen Mengen dem Mahlgut zugegeben und sind nur solange wirksam, bis die Öle vollständig in das Mahlgut einemulgiert sind. Zu hohe Dosierungen können durch ihre Unmischbarkeit im System deutliche Filmstörungen bei der Applikation der Lacke hervorrufen.

4.2 Charakterisierung der Pigmente durch BET-Messungen

Die Pigmente wurden durch BET-Messungen [34] charakterisiert. Weitere Informationen wurden von den Herstellern mitgeteilt. Die Titandioxide sind Rutilpigmente, die nach dem Chloridverfahren hergestellt und aufgrund der photokatalytischen Reaktivität oberflächenbehandelt wurden [95].

Pigment 1: Titandioxid
BET-Oberfläche: 17,5 m²/g (Adsorptionszweig), 18,0 m²/g (Desorptionszweig),
(Probe 7h bei 300°C, 10⁻²Torr ausgeheizt)
Mittl. Teilchengröße: 0,37 µm (d_{50m}), Gerät: Micromeritics Sedigraph
TiO₂-Gehalt: >92,5 % (ISO 591)

Oberflächenbelegg.: 3,8% Al₂O₃ / 0,5% SiO₂ / 0,48% ZrO₂ / 0,18% org.C
(Trimethylolpropan)

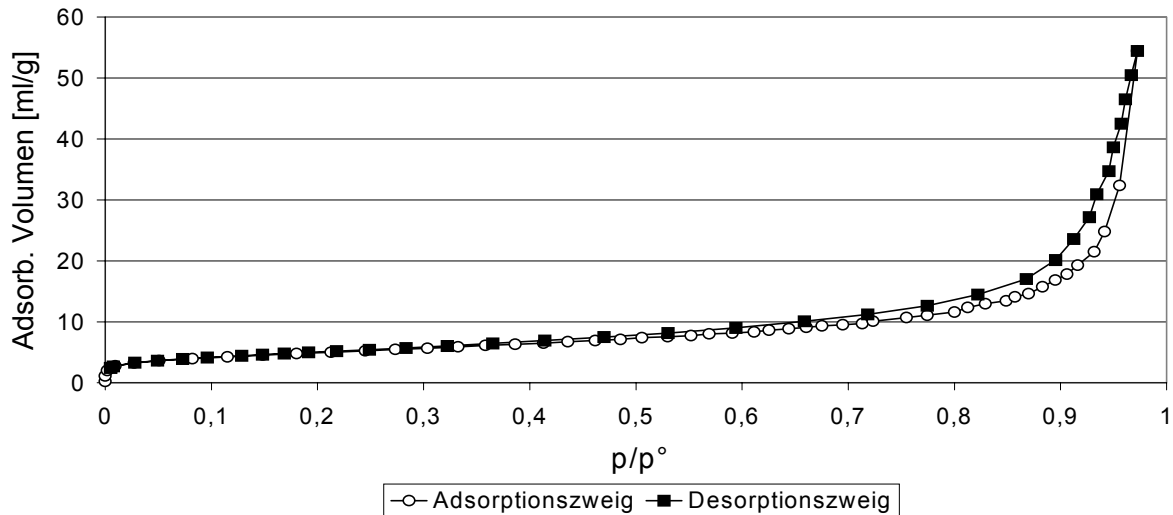


Abb. 4.1: BET-Adsorptionsisotherme Pigment 1 (TiO₂).

Aus dem vom Pigmenthersteller bestimmten Teilchendurchmesser von 370 nm läßt sich die Größe der Teilchenoberfläche abschätzen. Mit der Annahme kugelförmiger Pigmentteilchen gleicher Größe vom Radius r ergibt sich aus dem Quotienten Oberfläche/Masse die spezifische Oberfläche $S=3/r\rho$. Mit dem Radius $r=185$ nm und einer Dichte von $\rho=4,2$ g/cm³ für Rutil ergibt sich ein Resultat von 3,9 m²/g. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Ergebnis der BET-Messung. Die Abweichung könnte daraus resultieren, daß die Oberflächenbeschichtung des Pigments rauh oder porös ist, keine kugelförmigen Teilchen vorliegen oder die Teilchengröße von Pigmentaggregaten bestimmt wurde.

Pigment 2: Titandioxid

BET-Oberfläche: 18,4 m²/g (Adsorptionszweig), 18,7 m²/g (Desorptionszweig),
(Probe 21h bei 150°C, 10⁻²Torr ausgeheizt)

TiO₂-Gehalt: >90,5 % (ISO 591)

Oberflächenbelegg.: 2,9% Al₂O₃ / 3,7% SiO₂ / 0,21% org.C (Trimethylolpropan)

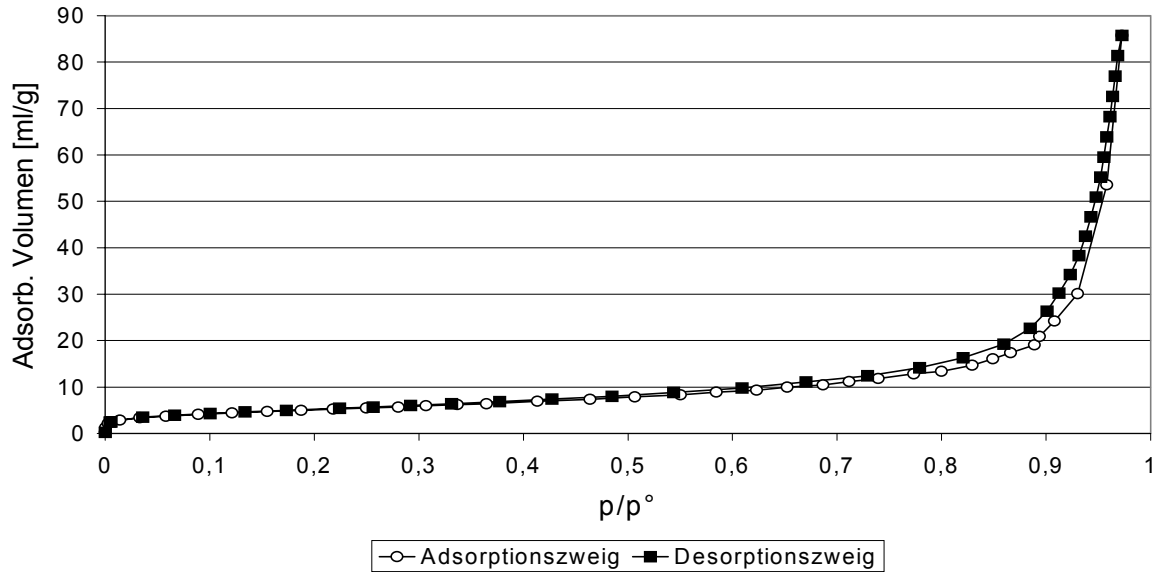


Abb. 4.2: BET-Adsorptionsisotherme Pigment 2 (TiO_2).

Pigment 3: Titandioxid

BET-Oberfläche: 16,8 m^2/g (Adsorptionszweig), 16,9 m^2/g (Desorptionszweig),
(Probe 7h bei 300°C, 10^{-2} Torr ausgeheizt)

TiO_2 -Gehalt: >92,5 % (ISO 591)

Oberflächenbelegg.: 3,8% Al_2O_3 / 0,5% SiO_2 / 0,48% ZrO_2

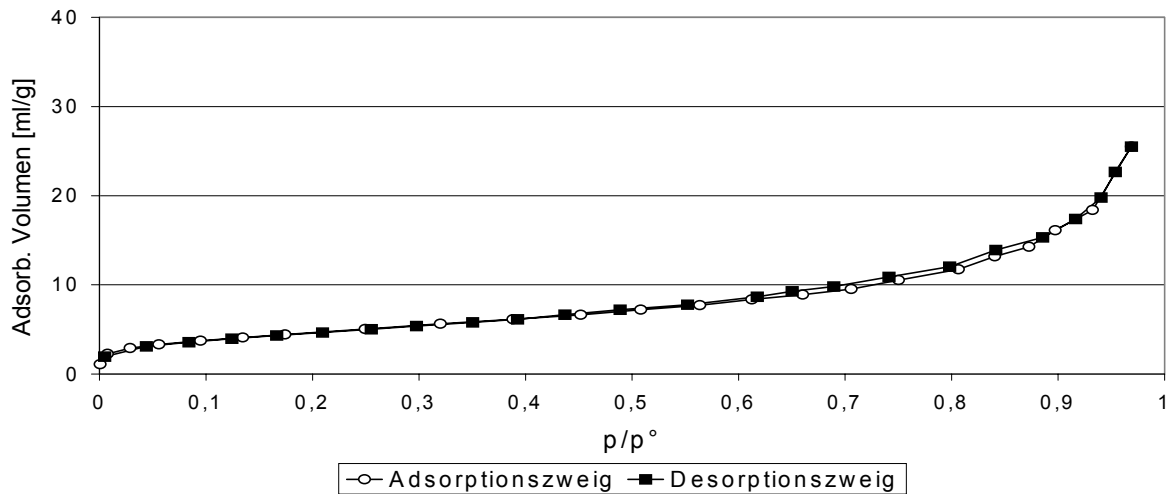


Abb. 4.3: BET-Adsorptionsisotherme Pigment 3 (TiO_2).

Pigment 4: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Lieferant Alfa Aesar, Teilchengröße: 98% < 2 μm)

Pigment 5: SiO_2 (Mikronisiertes Quarzmehl)

Pigment 6: Gasruß

BET-Oberfläche: 488 m²/g (Adsorptionszweig), 485 m²/g (Desorptionszweig),
Mikroporenanalyse: 126 µl/g, 127 m²/g (Adsorptionszweig), 136 µl/g, 108 m²/g (Desorptionszweig), (Probe 2h bei 100°C, 10⁻² Torr ausgeheizt)

pH-Wert: 4,5 (ISO 387/9)

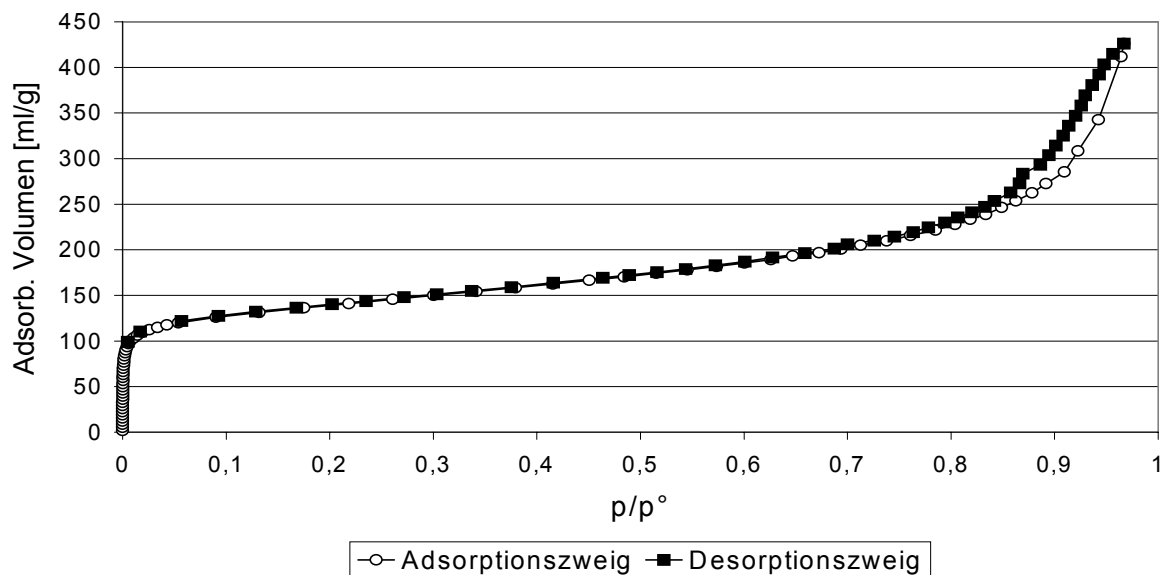


Abb. 4.4: BET-Adsorptionsisotherme Pigment 6 (Gasruß).

4.3 Charakterisierung der Additive

4.3.1 Dispergieradditiv 1

Das Dispergieradditiv 1 ist nach Angaben des Herstellers ein Präparat mit 35% Festkörpergehalt in Wasser. Weitere Informationen werden nicht genannt. Das Produkt wurde durch IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

IR-Spektrum

Probenvorbereitung

Trocknung bei 70°C 12h. IR-Spektrum im KBr-Preßling.

Charakteristische Banden

3392 cm⁻¹: (O-H)-Valenzschwingung in H-Brücken und Alkoholen (Könnte Aminbanden überlagern)

3029 cm ⁻¹ :	(C-H)-Valenzschwingung in Aromaten
2870 - 2954 cm ⁻¹ :	(C-H)-Valenzschwingung in CH ₂ -Gruppen (Nach der Bandenform könnte eine Butylgruppe vorliegen [46])
1717 cm ⁻¹ :	(C=O)-Valenzschwingung
1603 cm ⁻¹ :	(C=C)-Valenzschwingung in Aromaten oder ionisierte Carboxylatgruppen in Aminosäuren oder (N-H)-Deformationsschwingung in Aminen oder Amidn
1455 cm ⁻¹ :	(C-H)-Deformationsschwingung in Methylgruppen
1352 - 1366 cm ⁻¹ :	(C-H)-Deformationsschwingung, evtl. Doppelbande in t-Butyl-Gruppen
1250 cm ⁻¹ :	(C-O)-Valenzschwingung in Alkoholen oder Ethern
1110 cm ⁻¹ :	(C-O)-Valenzschwingung in Alkylethern
922 cm ⁻¹ :	(O-H)-Deformationsschwingung in H-Brücken
832 cm ⁻¹ :	Di- oder trisubstituierter Aromat, (C-H)-Deformationsschwingung
702 - 764 cm ⁻¹ :	Zwei Banden, monosubstituierter Aromat, (C-H)-Deformationsschwingung

¹H-NMR-Spektrum

Probenvorbereitung

Trocknung bei 70°C 12h. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, 300K) in CDCl₃ (Konzentration: 10,4 mg / 0,5 ml) mit TMS.

Charakteristische Banden

Das Spektrum wurde durch Vergleich der chemischen Verschiebung der Signale mit Literaturspektren [93] ausgewertet. Es war nur eine qualitative Bewertung des Spektrums möglich, da die Lage der Banden einerseits aufgrund der Taktizität der Polymeren variiert und nicht eindeutig zugeordnet werden konnte, andererseits Signale von verschiedenen Gruppen bei gleicher chemischer Verschiebung auftreten konnten.

δ: 1,01; 1,02; 1,03; 1,04	Methylprotonen in Poly(methyl methacrylat) [93, Seite 53]
δ: 1,01; 1,02	Methylprotonen in Alkylresten z.B. in Poly(methyl methacrylat – co - alkylacrylat) [93, Seite 66]

δ : 1,49	Methinproton und Methylenprotonen in Polystyrol [93, Seiten 348, 350]
δ : 1,49; 1,59; 1,61	Methylenprotonen und Methinprotonen in Poly(styrol – co – methyl methacrylat) [93, Seite 348], Methylenprotonen in Alkylresten [93, Seite 66]
δ : 1,88 - 1,98	Methylenprotonen in Polymethyl methacrylat [93, Seite 53], Methinproton in Isopropylgruppe
δ : 3,68	Methoxyprotonen in Poly(methyl methacrylat) und Oxymethylenprotonen in Polyethylenoxidketten [93, Seiten 53, 218]
δ : 6,84 - 7,17	Protonen an Aromaten in Polystyrol [93, Seite 348]

Elementaranalyse

Probenvorbereitung

Fraktion 1: Trocknung bei 70°C 12h.

Fraktion 2: Verdünnung der Lieferform 1:1 mit VE-Wasser, Ausfällen des Polymers mit Essigsäure, Lösen in NaOH, Trocknung bei 70°C 12h.

Fraktion 3: Lösen von Fraktion 2 in 0,1M NaOH, 0,5 h zum Sieden erhitzen, wobei das verdunstete Wasser durch Zugabe von VE-Wasser ergänzt wurde, Trocknung bei 70°C 12h.

Ergebnisse

	C %	H %	N %	S %
Fraktion 1	66,5	7,4	1,3	0
Fraktion 2	68,1	7,4	1,3	0
Fraktion 3	55,6	5,9	0,1	0

Zusammenfassung

Strukturelemente des Dispergieradditiv 1

- Styrol (Aromatische Gruppen durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und IR-Spektrum)
- Derivate der Acryl- oder Methacrylsäure (durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)
- Alkylreste wie Butyl- bzw. t-Butylreste (durch IR-Spektrum)
- Methoxyreste (durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)

- Polyethylenoxidketten (durch ^1H -NMR-Spektrum und IR-Spektrum)
- OH-Gruppen (durch IR-Spektrum)
- Carbonylgruppen (durch IR-Spektrum)
- Carboxylgruppen (durch IR-Spektrum und Ausfällen mit Essigsäure)
- Amine oder Säureamide (durch Elementaranalyse)

Demnach könnte das Produkt aus einem durch radikalische Polymerisation zugänglichen Copolymer bestehen. Die Polymerhauptkette könnte Polystyrol, Polyacrylat oder Polymethacrylat enthalten. Die Carboxylgruppen können teilweise auch verestert als Methyl-, Butyl-, t-Butyl- oder Poly(oxyethylen)ester vorliegen. Die Ester der Methacrylsäure wären gegenüber den Acrylsäureestern aufgrund des fehlenden α -Wasserstoffatoms verseifungsstabiler. Da das Produkt durch Essigsäure gefällt werden kann, sind unveresterte Carboxylgruppen mit Sicherheit enthalten. Sulfat- oder Sulfonatgruppen sind sicher nicht enthalten (Elementaranalyse). Aufgrund der Elementaranalyse sind Amine oder Säureamide mit Sicherheit im Produkt enthalten. Da durch alkalische Hydrolyse der Stickstoffgehalt im Produkt praktisch entfernt werden kann, liegen die Aminfunktionen in verseifbarer Stellung im Polymer vor, z. B. als Säureamid oder als Aminoalkylester der Carboxylgruppen.

Nicht geklärt wurden

- Struktur und quantitative Zusammensetzung des Polymers
- Molekulargewicht des Polymers
- Taktizität des Polymers
- Blockstruktur oder statistische Zusammensetzung der Polymerhauptkette
- Seitenkettenstruktur des Polymers (Kammpolymer oder statistischer Einbau der Seitenketten)
- Anwesenheit weiterer Bausteine in der Polymerhauptkette wie z. B. Diisobutylene oder Ithaconsäure.
- Genaue Position der Aminfunktionen im Polymer
- Anwesenheit von Estergruppen in der Polymerhauptkette. Möglich wäre z. B. ein Polymethacrylsäure - Polystyrol - Poly(oxyethylen) - Copolymer, das über Estergruppen eingeführte Poly(oxyethylen)blöcke in der Polymerhauptkette enthält.

4.3.2 Dispergieradditive 2 - 7

Für die Untersuchungen im experimentellen Teil wurden noch weitere lacktypische Dispergieradditive verwendet. Die Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Additive wurden von den Herstellern genannt.

- Additiv 2: Polyacrylsäure, Na-Salz, M: 12000-15000
- Additiv 3: Polyasparaginsäure, Na-Salz, M: 2000-3000
- Additiv 4: Dispergieradditiv auf Basis modifizierter Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere [17]
- Additiv 5: Dispergieradditiv auf Basis modifizierter Styrol-Methacrylsäure-Copolymere [22], [23]
- Additiv 6: Ligninsulfonsäure-Formaldehyd-Addukt, Na-Salz
- Additiv 7: Polyvinylalkohol, Carboxylfunktionalisiert

4.3.3 Verdickungsadditiv

Beim Verdickungsadditiv handelt sich um hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane, einen sog. Polyurethan-Assoziativverdicker, Abkürzung HEUR. Die Herstellung dieser Verbindungen ist in Patentschriften offengelegt [120], [121], [122]. In der Literatur wird die Wirkungsweise der Polyurethan-Assoziativverdicker beschrieben [57]. Die Lieferform des Verdickungsadditivs war ein Pulver mit einem Wirkstoffgehalt >99%.

Elementaranalyse

8,6 % H; 55,6 % C; 1,0 % N

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, 300K)

- δ: 0,85 Methylprotonen (10 H-Atome, Gruppe 1)
- δ: 1,25 Methylenprotonen (60 H-Atome, Gruppe 1)
- δ: 1,6 Methinprotonen in Alkylresten (6 H-Atome, Gruppe 1)
- δ: 2,05-2,2 Methylenprotonen neben Urethangruppen (10 H-Atome, Gruppe 1)
- δ: 2,5 DMSO
- δ: 3,3-3,6 Oxymethylen- und Methoxyprotonen (850 H-Atome, Gruppe 2)
- δ: 3,6-3,7 Methinprotonen neben OH-Funktionen (12 H-Atome, Gruppe 2)
- δ: 4,0-4,2 Methylenprotonen neben OH-Funktionen (12 H-Atome, Gruppe 2)

δ : 7,0-7,3 Aromatische Protonen (8 H-Atome, Gruppe 3)

δ : 8,7-9,5 OH-Protonen (3 H-Atome, Gruppe 2)

Gruppe 1: 86 H-Atome (2 C₂₄-Alkylreste je Verdickermolekül)

Gruppe 2: 877 H-Atome (ca. 220 Oxymethyleneinheiten in Polyethylenoxiddkette)

Gruppe 3: 8 H-Atome (2 Phenylringe je Verdickermolekül)

Das Verdickungsadditiv ist demnach ein linearer, unverzweigter Assoziativverdicker. Der Molekülaufbau besteht aus einer langen Poly(oxyethylen)kette, die an beiden Enden über Isophorondiisocyanat mit Alkylphenol verknüpft ist.

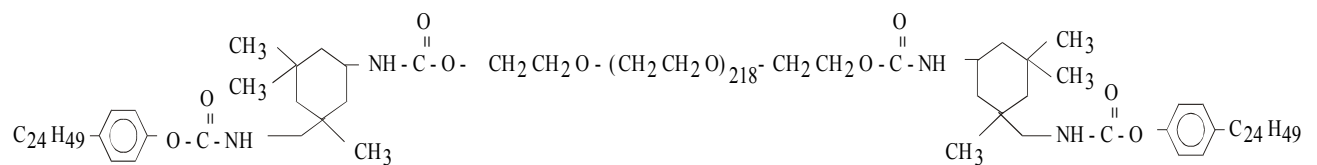


Abb. 4.5: Struktur des Verdickungsadditivs.

4.4 Herstellung der Polymerdispersionen

Bei den im Lacksystem eingesetzten Polymerdispersionen handelt es sich um Polyurethandispersionen. Diese werden nicht durch Emulsionspolymerisation hergestellt, da die Aufbaureaktion der Polyurethane durch eine Polyaddition erfolgt und nicht nach einem radikalischen Mechanismus. Im Prinzip wird zwischen vier technisch wichtigen Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen unterschieden [2], [9].

- a) Schmelzverfahren
- b) Prepolymer-Mischverfahren
- c) Acetonverfahren
- d) Ketimin-Ketazin-Verfahren

Die Herstellungsverfahren und die am Markt erhältlichen Produkte sind in zahlreichen Patentschriften dokumentiert. Für die Anwendung in Wasserlacksystemen sind besonders Polyester-Polyurethandispersionen wichtig [19], [20], [100].

Polyurethandispersion 1

Dieses Produkt wird nach dem Acetonverfahren produziert. Dabei werden zunächst Diisocyanate wie z.B. Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit Diolen zum Aufbau von linearen Polymeren oder mit Polyolen für den Einbau von Verzweigungen in Polymernetzwerken umgesetzt. Die hierbei entstehenden NCO-terminierten Präpolymere werden danach durch Umsetzung mit Diaminen in Aceton kettenverlängert. Damit später wässrige Dispersionen hergestellt werden können, werden hydrophile Bausteine eingebaut. Hierzu werden z. B. Aminosulfonsäuren, Dimethylolpropionsäure, Alkyldiethylolamin oder auch polyethylenoxidenthaltige Moleküle eingesetzt. Nach der Dispergierung der Reaktionsmischung in Wasser wird das Aceton abdestilliert, wobei die Polyurethandispersion erhalten wird [25].

Obwohl vom Hersteller ein Acetonrestgehalt in der Dispersion von <0,2 % angegeben wird, riecht das Produkt noch deutlich nach Aceton. Nach Herstellerangaben handelt es sich um eine Polyester-Polyurethandispersion, die aus aliphatischen Bausteinen vernetzt aufgebaut wird. Zur Herstellung des Produkts werden u.a. Butandioladipat, Hexamethyldiisocyanat, 1,2-Propylendiamin, Ethylendi-aminethylsulfonsäure und Dimethanolamin verwendet. Die Dispersion ist durch Sulfonatgruppen auf der Teilchenoberfläche stabilisiert.

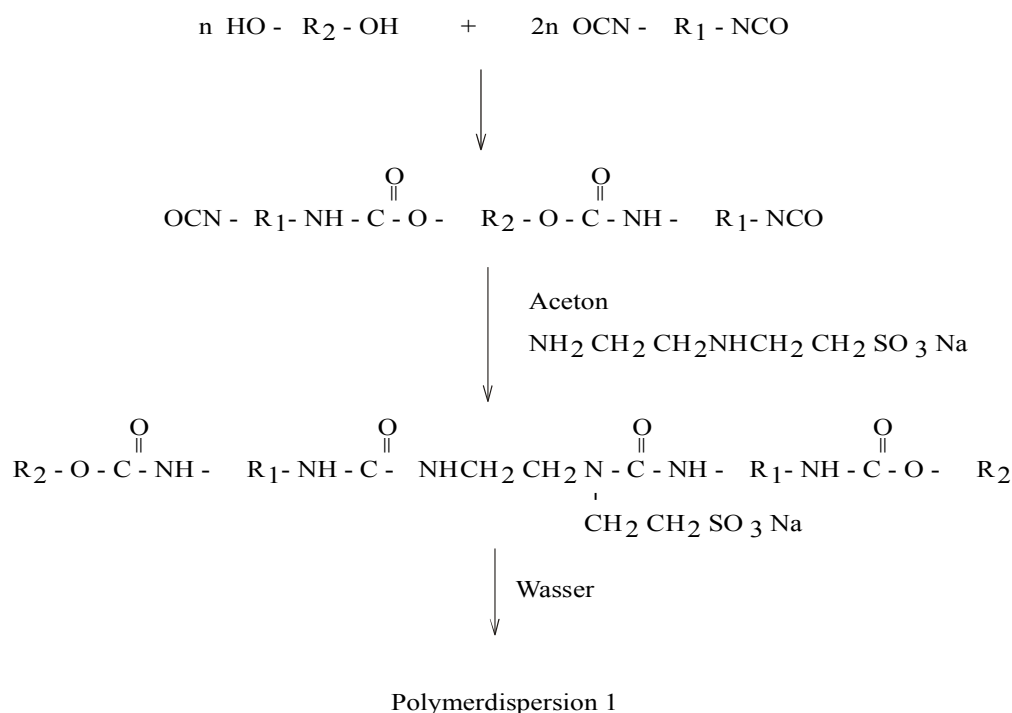


Abb. 4.6: Übersichtsschema des Acetonverfahrens

Polyurethandispersion 2

Die Polymerdispersion 2 wird nach dem Präpolymer-Mischverfahren hergestellt. Hierbei werden zunächst Diisocyanate wie z. B. Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit Diolen bei Anwesenheit von N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) umgesetzt. Zur Hydrophilierung der entstehenden unvernetzten Polymerketten wird Dimethylolpropionsäure in das Präpolymer eingebaut. Die Stöchiometrie wird so gewählt, daß isocyanatendgruppenhaltige Präpolymere entstehen. Die Reaktionsmischung wird unter Zusatz von Dimethylethanolamin zur Neutralisation der Carboxylgruppen in Wasser dispergiert, anschließend wird in der wäßrigen Phase durch Zusatz von Diaminen kettenverlängert. Aufgrund der Carboxylatgruppen im Molekül bildet sich dabei eine Polyurethandispersion. Vorteilhaft ist die einfache Reaktionsführung des Verfahrens, eine im Produkt verbleibende Menge NMP ist für das Verfahren charakteristisch [25].

Die Polyurethandispersion 2 ist aus nicht vernetzten Polymeren aufgebaut und wird nach Angaben des Herstellers u.a. aus Butandioladipat, Dimethylolpropionsäure, Hexamethylendiisocyanat, 1,2-Propylendiamin und Dimethanolamin hergestellt.

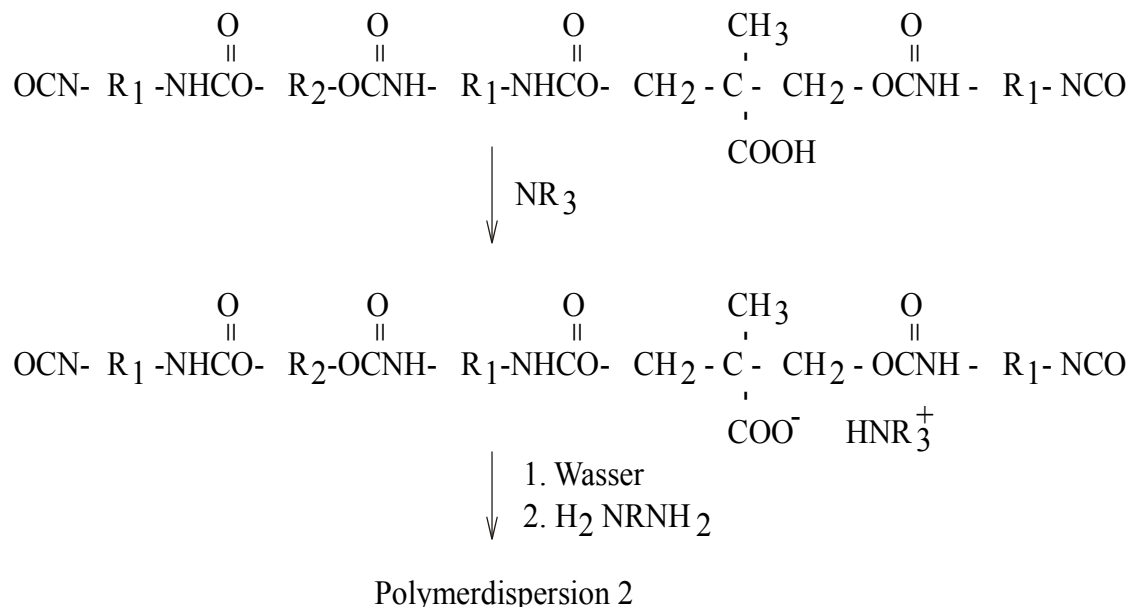


Abb. 4.7: Übersichtsschema des Präpolymer-Mischverfahrens

5 Experimenteller Teil

5.1 Wahl der Meßmethode

Für die Untersuchung der kolloidchemischen Eigenschaften der Partikel, insbesondere von Titandioxid in Wasser, wurden Zetapotentialmessungen durchgeführt. Das Zetapotential beschreibt die elektrokinetischen Eigenschaften der Pigmente in wäßriger Dispersion an der Scherebene, die sich in einem nicht genau bestimmten Abstand von der Oberfläche der Teilchen in der Nähe der Sternschicht befindet. Es ist eine etwas abstrakte Meßgröße, deren Betrag sehr von der Zusammensetzung des Probenmediums und dem pH-Wert der Probe abhängt. Durch Adsorptionen von z. B. Tensiden oder Polymeren an der Teilchenoberfläche oder durch Oberflächenreaktionen mit Säuren oder Basen wird sich auch das Zetapotential der Teilchen ändern. Durch Messung der Zetapotentiale der Partikel unter verschiedenen Meßparametern und Interpretation der Potentialänderungen sollten Rückschlüsse auf Adsorptionen oder Reaktionen auf der Teilchenoberfläche gezogen werden. Diese Meßmethode bot die Möglichkeit, Änderungen der Teilcheneigenschaften und Adsorptionen schnell und einfach zu erkennen.

Die elektrokinetische Teilchenmobilität wurde durch mikroskopische Beobachtung der Teilchenwanderung im elektrischen Feld und Auswertung der Bewegungen durch elektronische Bildanalyse erhalten. Aus den Teilchenmobilitäten konnten die Zetapotentiale nach der Methode von Smoluchowski berechnet werden, da bei ausreichendem Elektrolytgehalt (10^{-3} M KCl) in der untersuchten Probe gearbeitet wurde. Das Zetapotential ist gegenüber der Teilchenmobilität anschaulicher in der Darstellung. Da alle Messungen in 10^{-3} M KCl-Lösung durchgeführt wurden, ist die Umrechnung der Teilchenmobilität in das Zetapotential eindeutig. Das Verfahren der mikroelektrophoretischen Bestimmung der Teilchenmobilität [76] bot gegenüber elektroakustischen Verfahren [81] den Vorteil, zwei in der Probe nebeneinander vorhandene Partikelarten unterschiedlicher Mobilität nebeneinander zu beobachten, wobei zwei Teilchenmobilitäten erhalten wurden und kein Mischsignal. Gegenüber laseroptischen Methoden zur Bestimmung der Teilchenmobilität bot die mikroskopische Beobachtung der Probe den Vorteil einer zumindest teilweisen visuellen Kontrolle. Dadurch konnten bei Mischproben von zwei Teilchenarten oft die gemessenen Mobilitäten sicher der jeweiligen Teilchenart zugeordnet werden. Auch Teilchen mit stark unterschiedlicher Dichte konnten in einer Probe nebeneinander auf

ihre Teilchenmobilität untersucht werden. Dies erwies sich als besonderer Vorteil der Mikroelektrophorese gegenüber elektroakustischen Verfahren.

5.2 Aufbau des Meßgeräts

Alle Bestimmungen der Teilchenmobilitäten wurden mit einem „Zetaphoremeter 3“ der Firma Sephy¹ durchgeführt. Die Beobachtung der Teilchenbewegung erfolgte mit einer Digitalkamera, die Auswertung der Geschwindigkeitsprofile mit einem mitgeliefertem Bildanalyseprogramm. Die Meßküvette bestand aus einem Glaskanal mit rechteckigem Querschnitt und exakt parallelen Innenwänden, der so auf ein Trägergestell montiert war, daß seitlich zwei kleine Kammern mit hohlkalottenförmigen Palladiumelektroden den Küvettenkanal abschlossen. Die Kammern und der Glaskanal wurden über je einen Lueranschluß mit der Probe luftblasenfrei befüllt. Der Küvettenträger wurde unter ein Mikroskop geschoben, und der Glaskanal von hinten mit einem Laserstrahl durchleuchtet. Durch die Streuung des Laserlichts an den Partikeln in der Probe entstanden Streulichtkegel, die im Mikroskop beobachtet werden konnten. Das Mikroskop konnte die Streulichtkegel nur dann sichtbar machen, wenn es genau auf die Höhe des Laserstrahls in der Probe fokussiert wurde. Der Laserstrahl war außerdem höhenverstellbar, damit die stationäre Schicht in der Küvette anfokusiert werden konnte. Die Teilchenbewegung wird in der Meßküvette durch eine elektroosmotische Bewegung der Flüssigkeit überlagert. Die Küvetteninnenwand ist negativ aufgeladen, die Kationen in der Lösung wandern als Gegenionen in Richtung Kathode und schleppen dabei die Flüssigkeit mit. Da die Meßküvette geschlossen ist, fließt die Flüssigkeit an der Küvettenwand mit der elektroosmotischen Geschwindigkeit v_{eo} und strömt in der Mitte der Meßküvette zurück. Es bildet sich in der Meßküvette ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil v_e [61].

$$v_e = \frac{v_{eo}}{2} \left[\frac{3y^2}{h^2} - 1 \right] \quad (5.1)$$

In der Küvettenmitte ist die Ortskoordinate $y = 0$, an der oberen Innenwand ist $y = h$, an der unteren Innenwand ist $y = -h$. Für $y = h$ bzw. $-h$ wird $v_e = v_{eo}$. Bei $y = 0$ strömt die Flüssigkeit mit $v_e = v_{eo}/2$ in Gegenrichtung. In einem bestimmten Abstand von der Küvettenwand bewegt sich die Flüssigkeit nicht:

¹ SEPHY, Impasse Fougères, 78980 Longnes, France

$$\frac{3y^2}{h^2} - 1 = 0 \rightarrow y = \frac{h}{\sqrt{3}} \quad (5.2)$$

Da die Bestimmung der Teilchenmobilitäten an dieser stationären Schicht erfolgen muß, um von der Bewegung des Dispersionsmediums in der Probe unabhängige Teilchenmobilitäten zu erhalten, wurde aus der bekannten inneren Zellenhöhe ($2h$) die Lage der oberen und unteren stationären Schicht errechnet und das Meßgerät vor den Messungen und nach einer Reinigung des Glaskanals so einjustiert, daß der Laserstrahl die Partikel in der Probe genau in der oberen stationären Schicht beleuchtete.

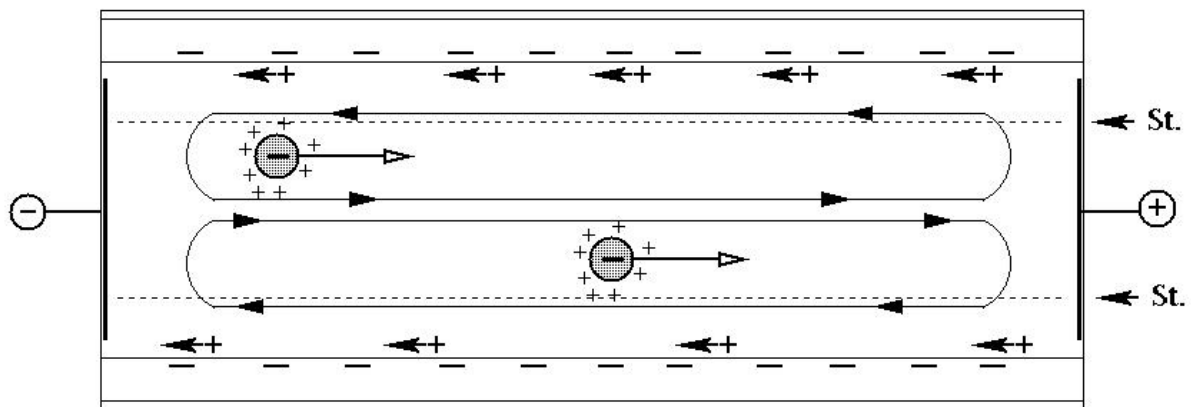


Abb. 5.1: Stömungsverhältnisse in der geschlossenen Meßküvette.

Das Einjustieren des Meßgerätes erforderte etwas Übung. Nach dem Befüllen der Küvette mit einer Partikelsuspension konnte mit etwas Geschick die obere und untere innere Zellenwand im Mikroskop an fokussiert werden. Nach dem Einstellen des Mikroskops auf die obere Zelleninnenwand wurde der Mikroskoptisch um den Abstand der stationären Schicht von der Zelleninnenwand angehoben, so daß das Mikroskop auf die obere stationäre Schicht eingestellt war. Zur Erleichterung der Einstellungen befand sich am Mikroskop eine elektronische Höhenmessvorrichtung, die die Höhe des Mikroskoptisches am Bildschirm anzeigte. Danach wurde die Laserbeleuchtung manuell auf diese Höhe separat nachgestellt, damit der Laserstrahl die Partikel in der stationären Schicht beleuchtete und die Streukegel im Mikroskop beobachtet werden konnten. Zur Kontrolle der Einstellung wurden die Teilchenmobilitäten einer SiO_2 -Standardpartikeldispersion in der oberen und unteren stationären Schicht bestimmt, wobei sich bei richtig eingestelltem Gerät gleiche

Mobilitäten ergaben. Bei Abweichungen wurde die Zellenhöhe etwas nachjustiert. So konnte die Lage der stationären Schicht auf eine Genauigkeit von $< 5 \mu\text{m}$ eingestellt werden. Die Optik des Gerätes konnte Streukegel von Partikeln einer minimalen Teilchengröße von ca. 100 nm noch erkennen.

Ein wesentlicher Faktor für richtige Messungen war die Sauberkeit der Meßzelle. Durch Sedimentation von Teilchen und Adsorption von oberflächenaktiven Probenbestandteilen an den Zelleninnenwänden verschob sich die Lage der stationären Schicht bzw. wurden falsche Mobilitäten gemessen. Durch zeitweises Anfokussieren des Zellenbodens und Bestimmung der Mobilitäten der Standardpartikeldispersion konnten die Verunreinigungen sehr gut erkannt werden. Zur Reinigung wurde der Küvettenkanal aus der Meßzelle entnommen und mit Pfeifenputzern und im Ultraschallbad gesäubert. Nach dem Wiedereinbau in die Meßzelle wurde die Zelle vor erneuten Messungen gründlich mit VE-Wasser, je einmal mit verd. HCl (pH 3,5) und verd. KOH (pH 10) und danach wieder mit VE-Wasser gespült.

5.3 Probenpräparation

Das für die Probenvorbereitung und Reinigung des Meßgerätes verwendete Wasser wurde durch Vollentsalzung und anschließende Umkehrosiose gereinigt und hatte stets eine Leitfähigkeit von $< 0,2 \mu\text{S/cm}$. Hierdurch war für sämtliche Messungen eine konstante Wasserqualität gewährleistet.

Stammdispersionen

Als Stammdispersionen werden Partikeldispersionen bezeichnet, die aufgrund ihres Feststoffgehalts nicht unverdünnt in die Küvette des Zetaphoremeters gefüllt werden dürfen. Sie sind opak oder enthalten zu viele Teilchen, weshalb eine direkte Bestimmung der Teilchenmobilität in diesen Proben nicht möglich ist.

Zur Herstellung der Pigmentdispersionen wurden stets 2 g Pigment mit den benötigten Mengen Additiven und Wasser so versetzt, daß jeweils 100 g Teilchensuspension erhalten wurde. Damit eine möglichst gute Wechselwirkung zwischen den Teilchen und den Additiven stattfinden konnte, wurde stets mit einer Ultraschallsonotrode (7 mm \varnothing) 1 Min. lang bei 200 Watt Leistungsaufnahme dispergiert. Diese Stammdispersionen wurden erst nach einer Reifezeit von 24 h zur

Bestimmung der Teilchenmobilitäten verwendet. Die Polymerdispersionen wurden mit Wasser und Additiven ebenfalls auf einen Feststoffgehalt von 2 % verdünnt und nach 24 h Reifezeit verwendet.

Meßproben

Als Meßproben werden stark verdünnte Teilchensuspensionen bezeichnet, die in die Küvette des Zetaphoremeters zur Bestimmung der Teilchenmobilität gefüllt werden. Sie wurden hergestellt, indem die Stammdispersionen wie in den Tabellen im Anhang angegeben auf 100 ml verdünnt wurden. Anschließend wurden der pH-Wert eingestellt, 5 Min. auf dem Magnetrührer gerührt und sofort die Teilchenmobilität der enthaltenen Partikel bestimmt. Die Teilchenmobilitäten wurden immer über einen pH-Bereich von ca. 3,5 bis 10 ermittelt. Zur pH-Einstellung in den Meßproben wurden HCl, KOH, Tris oder Dimethylethanolamin verwendet.

Das Verdünnungsmedium kann die Höhe der Teilchenmobilität beeinflussen, da die Ausbildung verschieden stark komprimierter elektrokinetischer Doppelschichten um die Partikel vom Elektrolytgehalt des Verdünnungsmediums abhängt. Für die Vorbereitung der Meßproben wurden daher zwei unterschiedliche Möglichkeiten benutzt.

1. Messung in Wasser mit Elektrolytzusatz. Es wurde stets 10^{-3} M KCl Lösung verwendet. Bei dieser Salzkonzentration war die elektrochemische Doppelschicht um die Teilchen bereits so weit komprimiert, daß die Mobilitäten direkt nach von Smoluchowski in Zetapotentialen umgerechnet werden konnten [76]. In den Lacksystemen ist ebenfalls ein stark komprimierter Zustand der elektrochemischen Doppelschicht um die Partikel anzunehmen, da Elektrolyte in den Formulierungen enthalten sind und außerdem durch die hohe Teilchendichte eine Kompression der Doppelschichten zu erwarten ist.

2. Messung der Partikel in Additivlösungen der in den Tabellen angegebenen Konzentrationen und zusätzlichem Elektrolytgehalt in der Meßprobe von 10^{-3} M KCl. Aufgrund der großen Verdünnung der Teilchensuspension in der Meßprobe könnte es zu einem Abwaschen der Dispergieradditive von der Partikeloberfläche kommen. Die Zugabe von Additiven in die Meßprobe könnte einer Desorption der Additive entgegengewirken. Durch Vergleich der in additivhaltiger und additivfreier Meßprobe bestimmten Teilchenmobilitäten miteinander ließen sich Rückschlüsse auf eine Desorption der Additive von der Teilchenoberfläche ziehen.

6 Zetapotentialmessungen

Die gemessenen Teilchenmobilitäten wurden nach von Smoluchowski in die Zetapotentiale umgerechnet, da das Zetapotential gegenüber der Teilchenmobilität anschaulicher in der Darstellung ist. Da alle Messungen in 10^{-3} M KCl-Lösung durchgeführt wurden, ist die Dicke der elektrokinetischen Doppelschicht klein im Verhältnis zum Teilchendurchmesser und die Umrechnung der Teilchenmobilität in das Zetapotential eindeutig.

6.1 Zetapotentiale der Pigmente

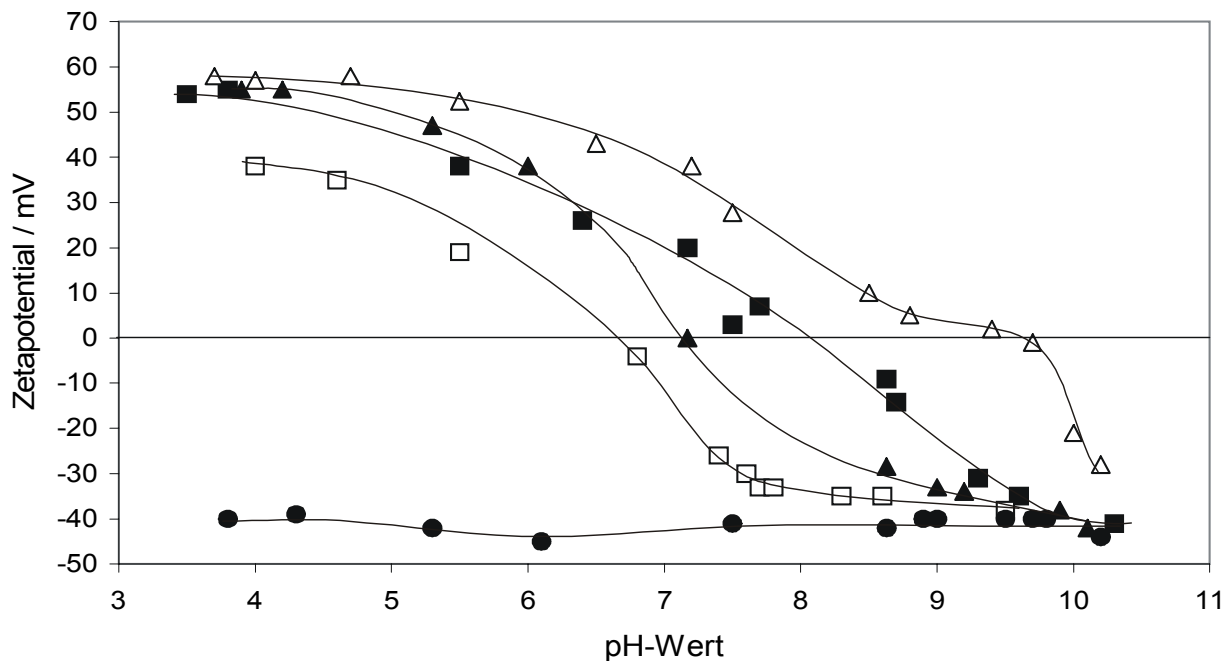


Abb. 6.1: Zetapotentiale der Pigmente 1-5 in 10^{-3} M KCl-Lösung (Messungen 1-5):
■: TiO₂-Pigment 1; □: TiO₂-Pigment 2; ▲: TiO₂-Pigment 3; △: α-Al₂O₃; ●: SiO₂

Die TiO₂-Pigmente 1-3 und α-Al₂O₃ zeigten positive Zetapotentiale im sauren pH-Bereich, die mit steigendem pH-Wert abnahmen, im alkalischen pH-Bereich negativ wurden und ein Minimum bei pH 10 erreichten. SiO₂ zeigte über den untersuchten pH-Bereich konstante negative Zetapotentiale. Die Ladungsnullpunkte der TiO₂-Pigmente 1-3 lagen zwischen pH 6,5 und pH 8,5.

Die Unterschiede resultierten aus einer anorganischen Oberflächenbehandlung der Pigmente, die aus unterschiedlichen Anteilen von Aluminium-, Silicium- oder Zirkonoxiden bestand [95]. TiO₂-Pigment 1 war überwiegend mit Aluminiumoxiden

auf der Pigmentoberfläche nachbehandelt. Daher lag der Ladungsnullpunkt des Pigments im alkalischen pH-Bereich. TiO₂-Pigment 2 war hauptsächlich mit Siliciumoxiden beschichtet, was einen Ladungsnullpunkt im schwach sauren pH-Bereich bewirkte. TiO₂-Pigment 3 sollte nach Auskunft des Herstellers die gleiche oxidische Oberflächenbehandlung wie TiO₂-Pigment 1 aufweisen, jedoch keine organischen Bestandteile auf der Teilchenoberfläche enthalten. Der Ladungsnullpunkt des TiO₂-Pigments 3 lag allerdings bei pH 7,3 etwas tiefer als der des TiO₂-Pigments 1. α-Al₂O₃ zeigte einen Ladungsnullpunkt bei ca. pH 9,5. SiO₂ besaß über den Bereich von pH 3,5 - 10 praktisch konstante negative Zetapotentiale.

Tabelle 6.1: Vergleich der Ladungsnullpunkte verschiedener Pigmente.

Pigmenttyp	1 (TiO ₂)	2 (TiO ₂)	3 (TiO ₂)	4 (α-Al ₂ O ₃)	5 (SiO ₂)
Ladungsnullpunkt in 10 ⁻³ M KCl	8,2	6,4	7,3	9,5	<3,8
Messung Nr.	1	2	3	4	5

6.2 Änderung der Zetapotentiale der Pigmente durch Dispergieradditive

Zunächst wurde der Einfluß des Dispergieradditivs 1 auf das Zetapotential der TiO₂-Pigmente 1–3 untersucht. Die Konzentration des Dispergieradditivs in den Stammdispersionen wurde in mg/m² Pigmentoberfläche berechnet. In Abb. 6.2 sind die Änderungen des Zetapotentials des TiO₂-Pigments 1 dargestellt.

Durch Adsorption von Dispergieradditiv 1 auf der Oberfläche des TiO₂-Pigments 1 kommt es bereits bei einer Konzentration von 0,5 mg/m² zu einer signifikanten Abnahme des Zetapotentials und einer Verschiebung des Ladungsnullpunkts in den sauren pH-Bereich. Ab einer Additivkonzentration von 2 mg/m² war das Pigment über den untersuchten pH-Bereich negativ geladen. Mit weiter steigender Additivkonzentration kam es nur noch zu einer geringfügigen weiteren Abnahme des Zetapotentials.

Die Oberfläche des TiO₂-Pigments 2 wurde durch die Adsorption des Dispergieradditivs ebenfalls negativ geladen (Abb. 6.3). Bereits ab einer Additivkonzentration von 1 mg/m² blieb das Pigment über den ganzen pH-Bereich negativ geladen. Das niedrigste Zetapotential wurde wieder bei einer Konzentration von 2

mg/m² erreicht, das auch mit weiter steigender Additivkonzentration praktisch gleich blieb. Die Höhe des resultierenden Zetapotentials der TiO₂-Pigmente 1 und 2 unterschieden sich bei einer Additivkonzentration von 2 mg/m² nur wenig.

Das TiO₂-Pigment 1 unterschied sich nach Angaben des Herstellers lediglich durch eine Oberflächenbehandlung mit Trimethylolpropan (TMP) vom TiO₂-Pigment 3. In Abb. 6.4 ist erkennbar, daß die Ladungsnullpunkte der Pigmente bei leicht verschiedenen pH-Werten auftreten, was durch das TMP auf der Pigmentoberfläche verursacht werden könnte. Im Vergleich beider Messungen (Abb. 6.4) zeigte sich für beide Pigmente nach der Adsorption des Dispergieradditivs 1 ein gleicher Verlauf des Zetapotentials. Ein Einfluß der organischen Oberflächenbehandlung des Pigments 3 auf die Adsorption des Dispergieradditivs konnte nicht festgestellt werden. Das Dispergieradditiv 1 adsorbiert daher möglicherweise besser auf der Pigmentoberfläche als TMP, das durch das Additiv von der Teilchenoberfläche verdrängt werden könnte.

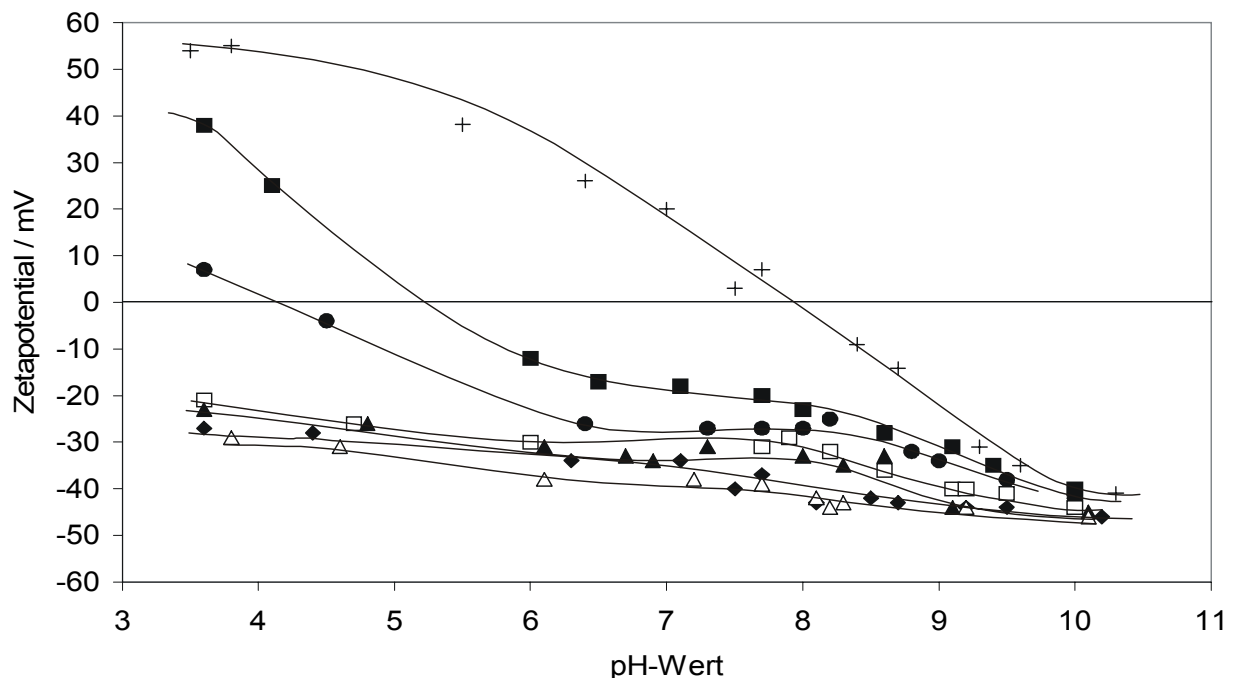


Abb. 6.2: Änderung des Zetapotentials des TiO₂-Pigments 1 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 1 (Messungen 1, 6a-6f): +: 0 mg/m²; ■: 0,5 mg/m²; ●: 1 mg/m²; □: 2 mg/m²; ▲: 3 mg/m²; ◆: 4 mg/m²; △: 6 mg/m²

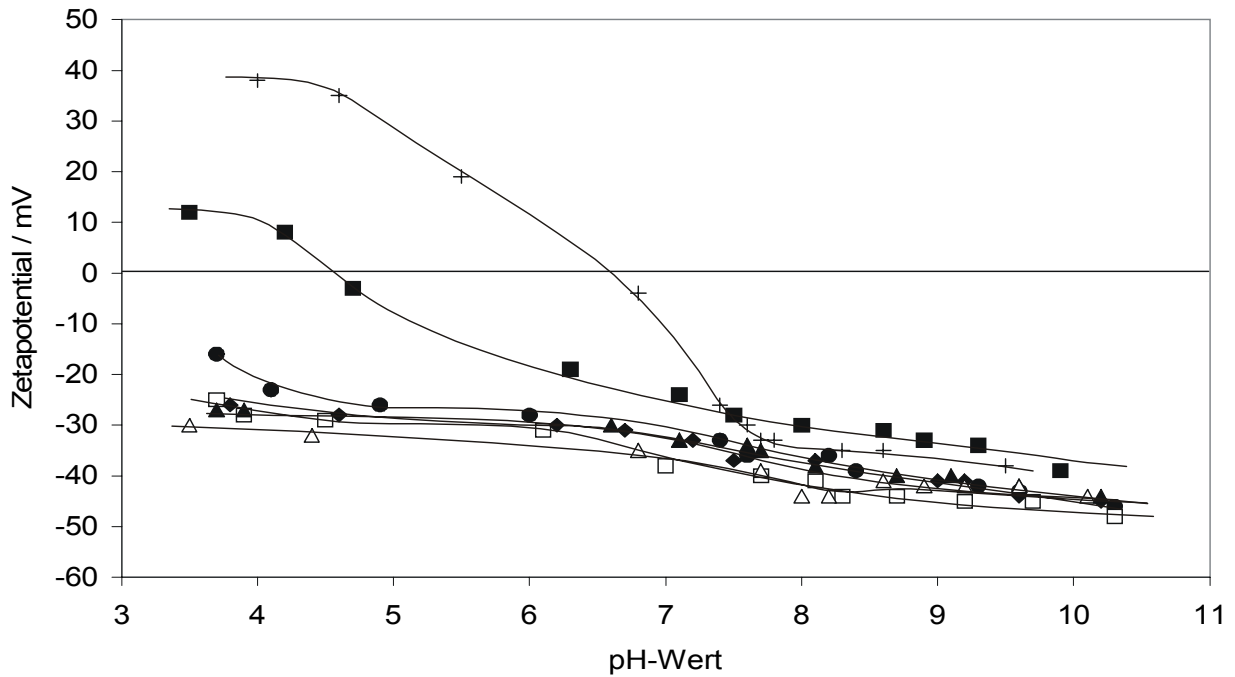


Abb. 6.3: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 1 (Messungen 2, 7a-7f): +: 0 mg/m^2 ; ■: $0,5 \text{ mg/m}^2$; ●: 1 mg/m^2 ; □: 2 mg/m^2 ; ▲: 3 mg/m^2 ; ◆: 4 mg/m^2 ; △: 6 mg/m^2

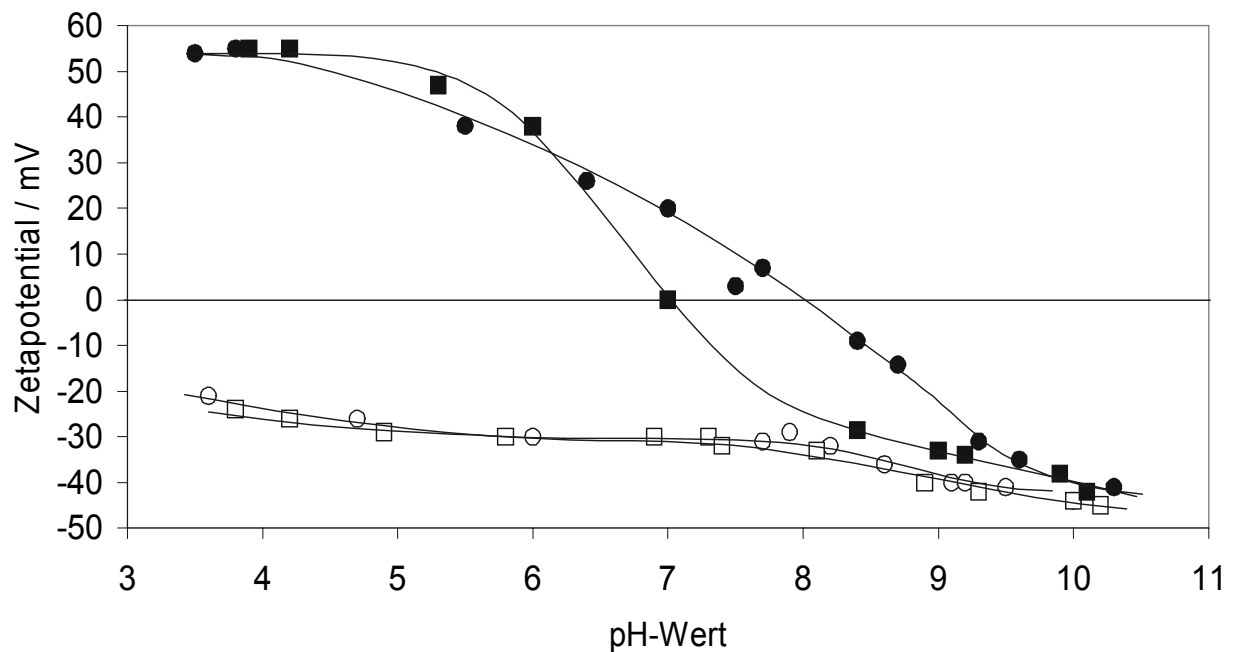


Abb. 6.4: Änderung des Zetapotentials der TiO_2 -Pigmente 1 und 3 durch das Dispergieradditiv 1 (Messungen 1, 2, 6c, 18): ●: Pigment 1 ohne Additiv 1; ○: Pigment 1 mit 2 mg/m^2 Additiv 1; ■: Pigment 3 ohne Additiv 1; □: Pigment 3 mit 2 mg/m^2 Additiv 1

Der Einfluß des Dispergieradditivs 2 auf das TiO₂-Pigment 1 ist in Abb. 6.5 dargestellt. Die Pigmentoberfläche wurde durch die Adsorption des Dispergieradditivs ebenfalls negativ geladen. Ab einer Additivkonzentration von 0,5 mg/m² war das Pigment über den ganzen pH-Bereich negativ geladen und ein Ladungsnullpunkt trat nicht mehr auf. Die niedrigsten Zetapotentiale wurden schon bei einer Additivkonzentration von 1 mg/m² erreicht.

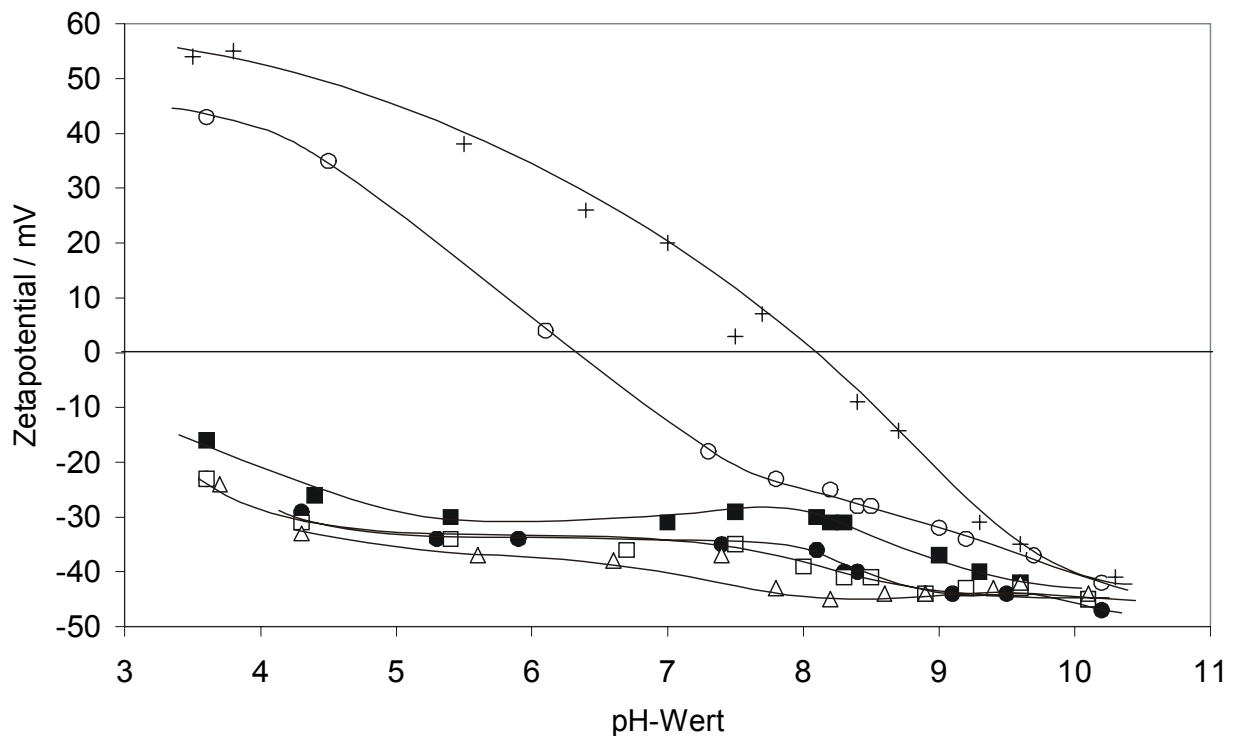


Abb. 6.5: Änderung des Zetapotentials des TiO₂-Pigments 1 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 2 (Messungen 1, 10a-10e): +: 0 mg/m²; ○: 0,1 mg/m²; ■: 0,5 mg/m²; ●: 1 mg/m²; □: 2 mg/m²; △: 6 mg/m²

Das TiO₂-Pigment 2 wurde durch das Dispergieradditiv 2 negativ geladen, wobei der Ladungsnullpunkt des Pigments bei einer Additivkonzentration von 0,1 mg/m² bei pH 4,5 auftrat (Abb. 6.6). Ab einer Additivkonzentration von 0,5 mg/m² blieb das Pigment über den ganzen pH-Bereich negativ. Das niedrigste Zetapotential wurde wie bei Pigment 1 bei einer Additivkonzentration von 1 mg/m² erreicht.

Durch die Adsorption des Dispergieradditivs 3 auf der Teilchenoberfläche des TiO₂-Pigments 1 wurde das Zetapotential über den untersuchten pH-Bereich negativ. Bei einer Additivkonzentration von 1 mg/m² wurde das niedrigste Zetapotential erreicht (Abb. 6.7). Dispergieradditiv 3 zeigte auf TiO₂-Pigment 2 ebenfalls eine zeta-

potentialsenkende Wirkung, wobei das niedrigste Potential erst bei einer Additivkonzentration von ca. 2 mg/m² erreicht wurde (Abb. 6.8). Dispergieradditiv 3 könnte daher möglicherweise auf dem TiO₂-Pigment 2 etwas weniger gut adsorbieren als auf dem TiO₂-Pigment 1.

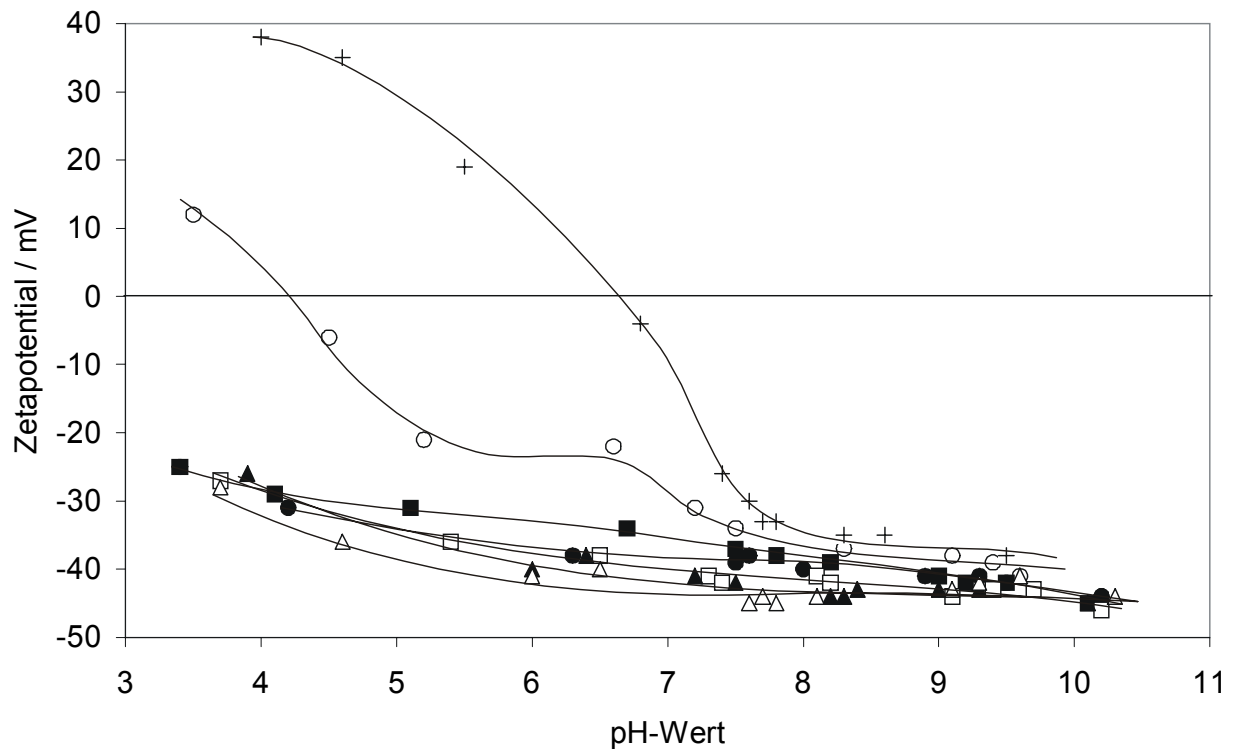


Abb. 6.6: Änderung des Zetapotentials des TiO₂-Pigments 2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 2 (Messungen 2, 11a-11f): +: 0 mg/m²; ○: 0,1 mg/m²; ■: 0,5 mg/m²; ●: 1 mg/m²; □: 2 mg/m²; ▲: 3 mg/m²; △: 6 mg/m²

Da die TiO₂-Pigmente mit Silicium- und Aluminiumoxiden beschichtet sind, wurde die Änderung des Zetapotentials von α -Al₂O₃ und SiO₂ durch das Dispergieradditiv 1 bestimmt. Durch Zugabe von Additiv 1 zu Pigment 4 (α -Al₂O₃) kam es zu einer deutlichen Abnahme des Zetapotentials, weshalb eine Adsorption des Additivs auf der Teilchenoberfläche angenommen wurde (Abb. 6.9). Dispergieradditiv 1 bewirkte keine Änderung des Zetapotentials einer SiO₂-Dispersion (Abb. 6.10). Dies zeigte, daß keine Adsorption des Additivs auf der Teilchenoberfläche erfolgte, bzw. die Wechselwirkung der Teilchenoberfläche mit dem Additiv so schwach war, daß es aufgrund der starken Verdünnung in der Meßprobe zu einer Desorption des Additivs von der Teilchenoberfläche kam.

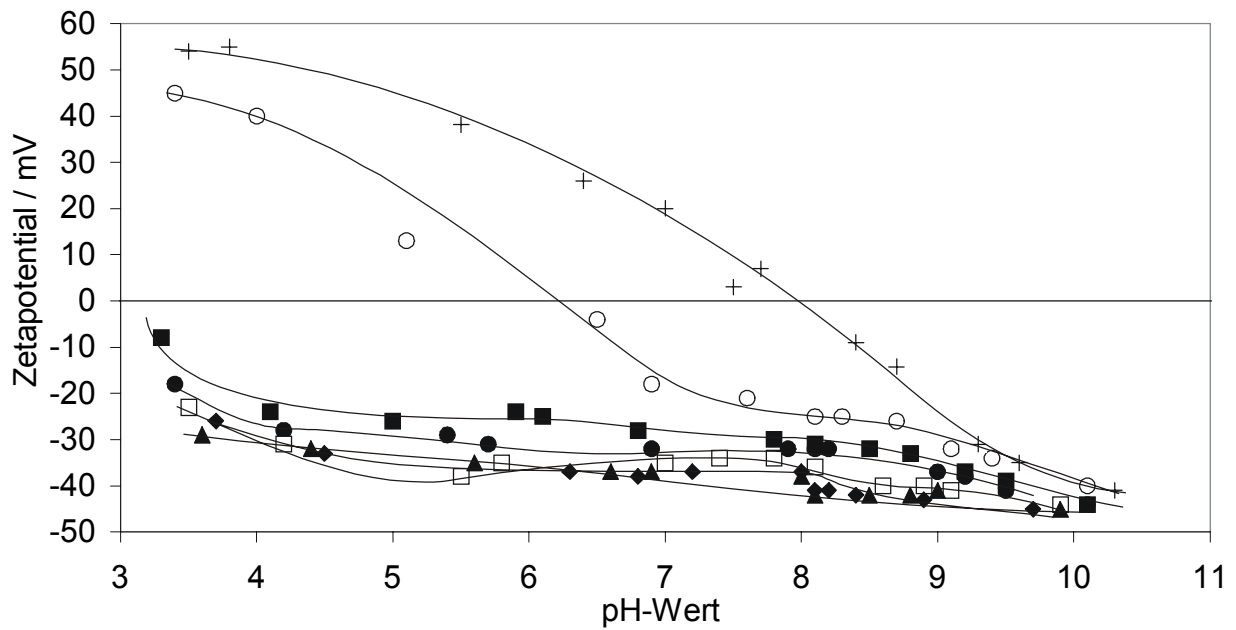


Abb. 6.7: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 1 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 3 (Messungen 1, 8a-8f): +: 0 mg/m^2 ; ○: $0,1 \text{ mg/m}^2$; ■: $0,5 \text{ mg/m}^2$; ●: 1 mg/m^2 ; □: 2 mg/m^2 ; ▲: 3 mg/m^2 ; ◆: 4 mg/m^2

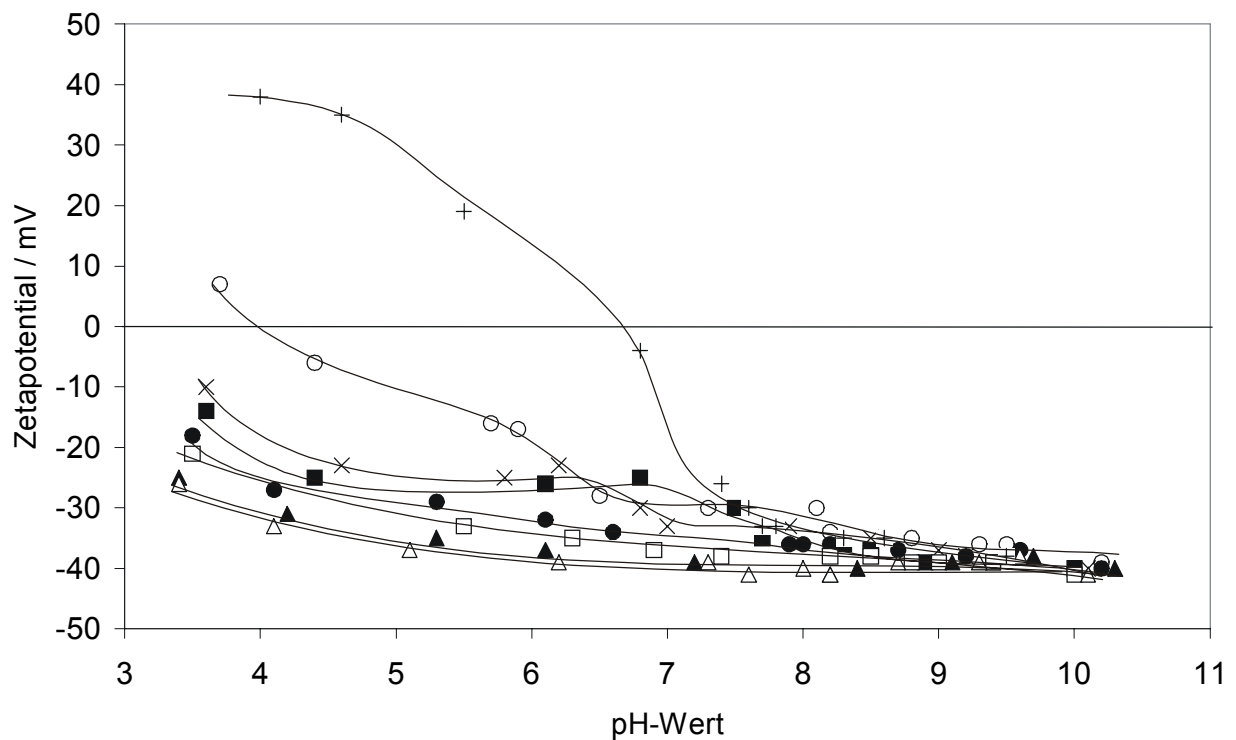


Abb. 6.8: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 3 (Messungen 2, 9a-9g): +: 0 mg/m^2 ; ○: $0,1 \text{ mg/m}^2$; ×: $0,3 \text{ mg/m}^2$; ■: $0,5 \text{ mg/m}^2$; ●: 1 mg/m^2 ; □: 2 mg/m^2 ; ▲: 3 mg/m^2 ; △: 6 mg/m^2

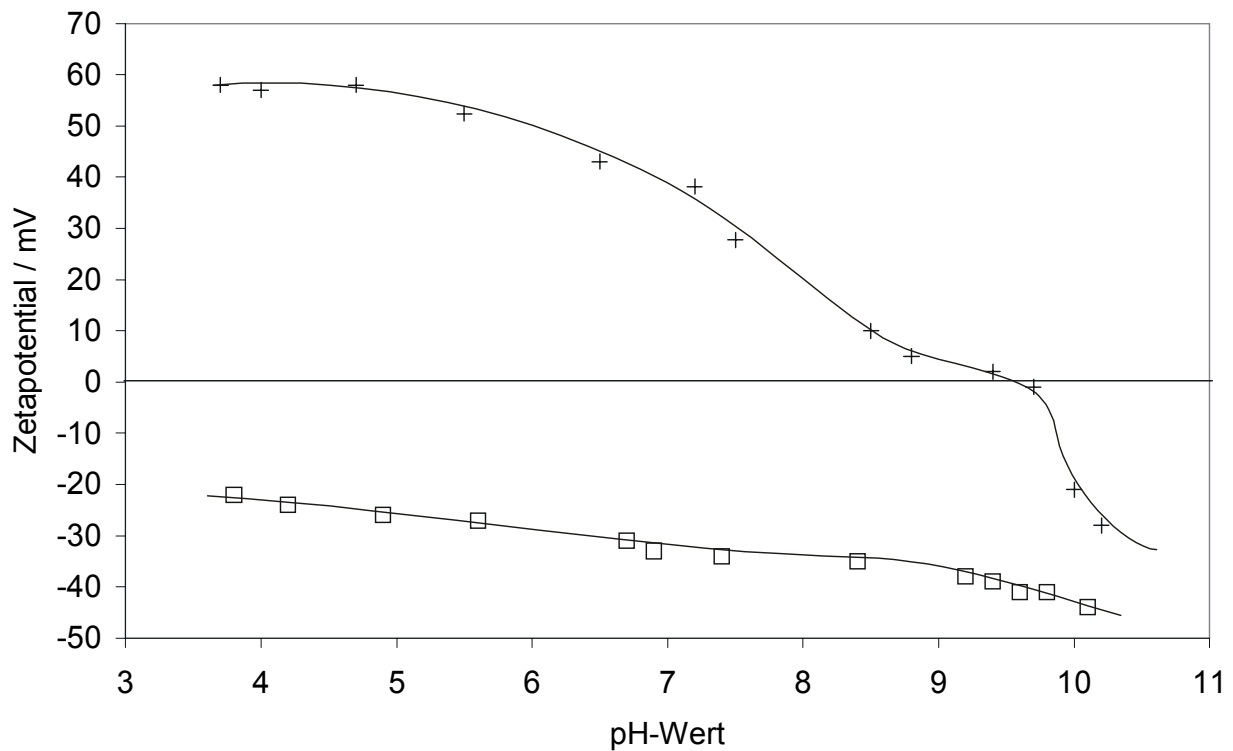


Abb. 6.9: Änderung des Zetapotentials von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch das Dispergieradditiv 1 (Messungen 4, 19): +: 0 mg/m^2 ; □: 2 mg/m^2

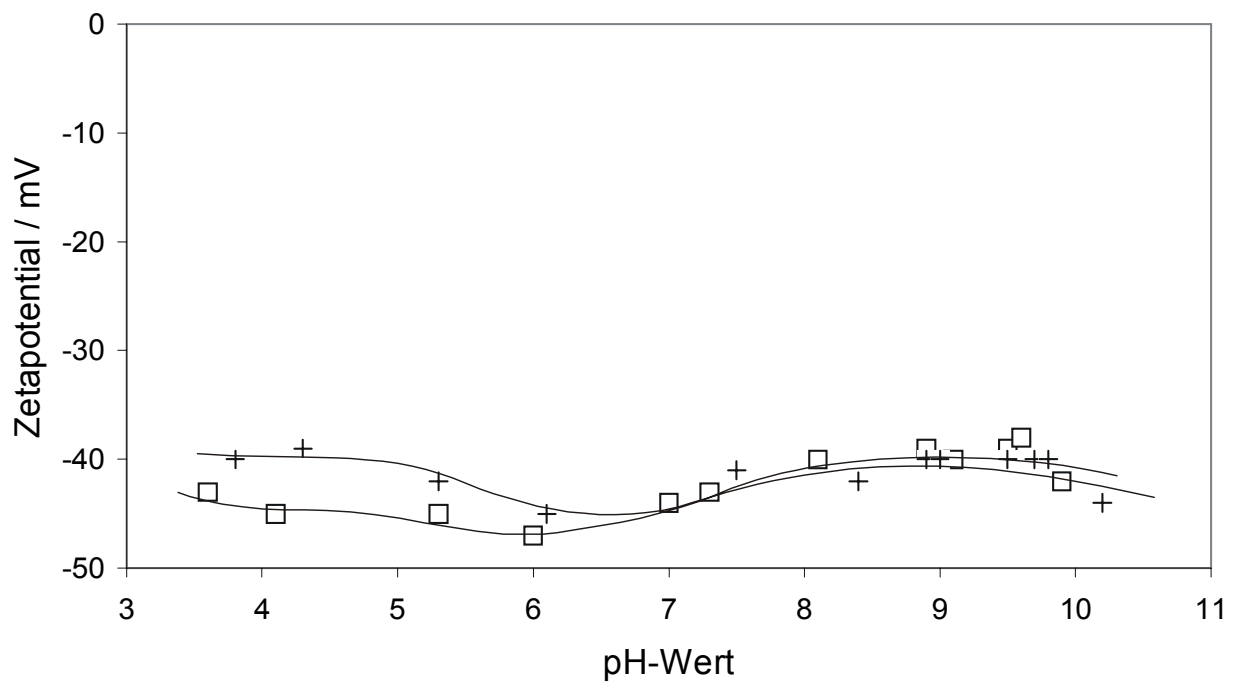


Abb. 6.10: Änderung des Zetapotentials von SiO_2 durch das Dispergieradditiv 1 (Messungen 5, 20): +: 0 mg/m^2 ; □: 2 mg/m^2

In Abb. 6.11 ist die Wirkung der Dispergieradditive 1-5 auf das TiO_2 -Pigment 1 aufgetragen. Alle Additive konnten das Pigment 1 negativ laden, die resultierenden Zetapotentiale waren deutlich niedriger als die des TiO_2 -Pigments 1 ohne Additiv. Die Zetapotentiale nahmen mit steigendem pH-Wert ab, was an einer zunehmenden Deprotonierung der in den Dispergiermitteln enthaltenen Carboxylgruppen lag. Die Dispergieradditive 1, 2, 3 und 5 konnten das Zetapotalential des TiO_2 -Pigments 1 bei gleicher Einsatzkonzentration signifikant absenken, wobei mit den Dispergieradditiven 2 und 3 die niedrigsten Zetapotentiale erhalten wurden. Mit dem Dispergieradditiv 7 wurde die geringste Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 1 erreicht (Tab. 6.2).

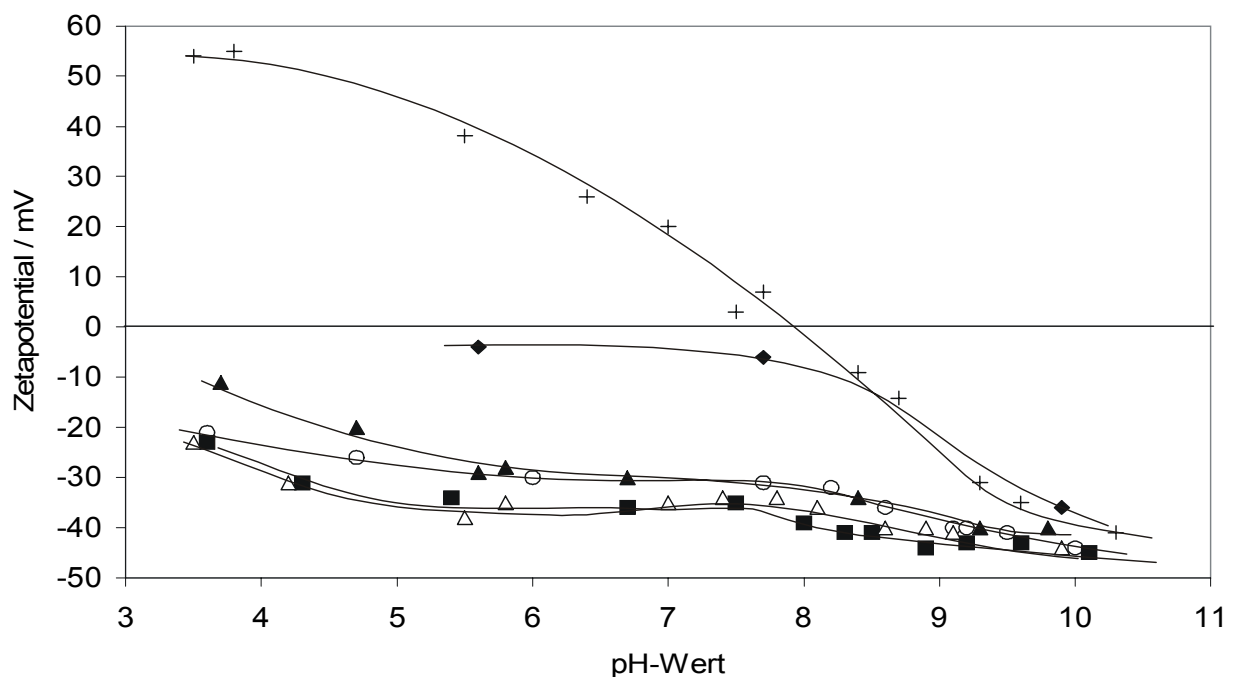


Abb. 6.11: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 1 durch Dispergieradditive bei einer Konzentration von 2 mg/m^2 (Messungen 1, 6c, 8d, 10d, 14, 17):
 +: Pigment 1 ohne Additiv; O: Additiv 1; ■: Additiv 2; △: Additiv 3; ▲: Additiv 5;
 ◆: Additiv 7

Die Unterschiede zwischen den Potentialverläufen in Abb. 6.11 können auf unterschiedlich hohe Anteile anionischer Gruppen in den Dispergiermittelmolekülen oder auch auf verschiedene Konformationen der Polymere auf der Partikeloberfläche zurückzuführen sein. Die Dispergieradditive können auf der Teilchenoberfläche glatt, in Schlaufen oder unter Ausbildung von Seitenketten adsorbieren und beeinflussen hierdurch die Lage der Scherebene und damit das Zetapotential. Die Konformation

der Dispergieradditive auf der Partikeloberfläche ist nicht nur abhängig von der Chemie der Partikeloberfläche, sondern auch von der Molekülstruktur der Dispergieradditive z. B. dem Molekulargewicht, der Molekülgeometrie, der Art und Anzahl funktioneller Gruppen im Molekül oder der Blockstruktur bei Copolymeren. Diese Faktoren bestimmen bei der Wechselwirkung zwischen Additiv und Partikeloberfläche, ob und wie das Dispergieradditiv adsorbiert.

Tabelle 6.2: Änderung der Zetapotentiale des TiO_2 -Pigments 1 durch die Dispergieradditive 1-3, 5, 7.

pH	3,7	5,5	6,1	7	8,1	8,7	9,7	10,3
ohne Additive	+54	+33	+26	+20	0	-7	-35	-41
Additiv 1	-21	---	-30	---	-32	-36	-41	-44
Additiv 2	-23	-34	---	-36	-39	-41	-43	-45
Additiv 3	-23	-38	-35	-35	-36	-40	-44	---
Additiv 5	-11	-29	-28	-30	-34	---	-40	---
Additiv 7	---	-4	---	---	-6	---	-36	---

In Abb. 6.12 ist die Wirkung der Dispergieradditive 1-7 auf das TiO_2 -Pigment 2 aufgetragen. Mit den Dispergieradditiven 1, 2 und 6 wurden die niedrigsten Zetapotentiale beobachtet. Das Dispergieradditiv 6 wurde nur in der halben Einsatzkonzentration verwendet und ergab einen Zetapotentia Verlauf, der im sauren pH-Bereich nur wenig zunahm. Dies lag an den im Dispergieradditiv enthaltenen Sulfonatgruppen, die nicht protoniert wurden. Die Dispergieradditive 4 und 7 konnten die Zetapotentiale des TiO_2 -Pigments 2 am wenigsten absenken. Dies könnte an einem geringeren Anteil anionischer Gruppen im Molekül liegen. Möglich wäre aber auch, daß diese Dispergieradditive am schlechtesten auf der Teilchenoberfläche adsorbieren und durch die hohe Verdünnung in der Meßprobe desorbieren. Die Höhe der Zetapotentiale wurde auch durch die Oberflächenchemie der Pigmente beeinflusst. Das TiO_2 -Pigment 2 zeigte mit Additiv 7 ein niedrigeres Zetapotentia als das TiO_2 -Pigment 1. Das TiO_2 -Pigment 1 ergab mit den Dispergieradditiven 2 und 3 fast gleiche Zetapotentiale, beim TiO_2 -Pigment 2 war das Zetapotentia mit Dispergieradditiv 2 etwas niedriger als mit Dispergieradditiv 3. Das Potential von TiO_2 -

Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 war im alkalischen pH-Bereich niedriger als das Potential von TiO₂-Pigment 1 mit dem gleichen Additiv. Das Dispergieradditiv 5 ergab mit beiden TiO₂-Pigmenten über den untersuchten pH-Bereich ein gleiches Zetapotential (Tab. 6.3).

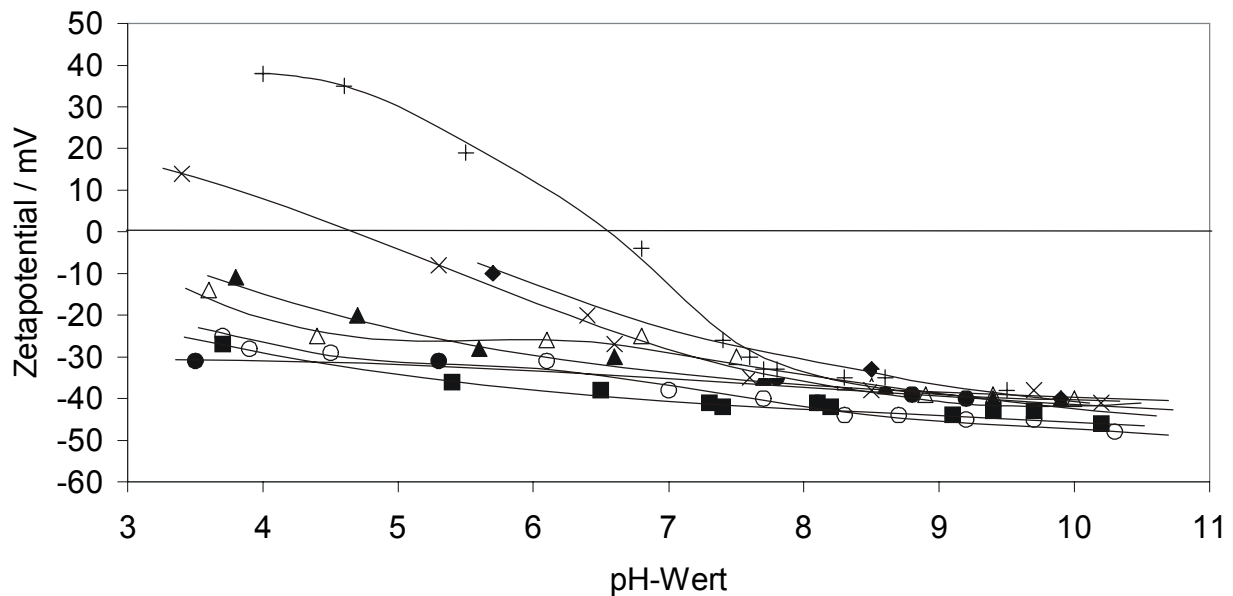


Abb. 6.12: Änderung des Zetapotentials des TiO₂-Pigments 2 durch Dispergieradditive bei einer Konzentration von 2 mg/m² (Messungen 2, 7c, 9e, 11d, 12, 13, 15, 16): +: Pigment 2 ohne Additiv; O: Additiv 1; ■: Additiv 2; △: Additiv 3; ×: Additiv 4; ▲: Additiv 5; ●: Additiv 6 (1 mg/m²); ◆: Additiv 7

Tabelle 6.3: Änderung der Zetapotentiale des TiO₂-Pigments 2 durch die Dispergieradditive 1- 7.

pH	3,7	5,5	6,1	7	8,1	8,7	9,7	10,3
ohne Additive	+38	+19	+2	-20	-34	-35	-38	---
Additiv 1	-25	-29	-31	-38	-41	-44	-45	-48
Additiv 2	-27	---	-38	-42	-42	-44	-43	-46
Additiv 3	-21	-33	-35	-37	-38	-39	-39	-41
Additiv 4	+14	---	-20	---	-35	-38	-38	-41
Additiv 5	-11	-28	---	-30	-35	-37	-40	---
Additiv 6	-31	-31	---	-30	-35	-39	-40	
Additiv 7	---	-10	---	---	---	-33	-40	---

6.3 Zetapotentialmessungen in additivhaltigen Meßproben

Wegen der starken Verdünnung der Dispersionen in den Meßproben ist eine Desorption der Additive von der Partikeloberfläche denkbar. Die wäßrigen Lösungen der Dispergieradditive waren transparent und enthielten keine durch das Zetapotentialmeßgerät detektierbaren streuaktiven Zentren. Daher könnten den verdünnten Pigmentdispersionen in den Meßproben zusätzlich Dispergieradditive zugesetzt werden, um der Desorption von der Teilchenoberfläche entgegenzuwirken. Das Zetapotential der Pigmente wurde in Gegenwart unterschiedlicher Mengen Additive in den Meßproben bestimmt.

6.3.1 Einfluß der Dispergieradditive

Zunächst wurde in Messung 23 das Zetapotential einer Dispersion von TiO₂-Pigment 1 mit Dispergieradditiv 1 bei einer Additivkonzentration von 0,05 % in der Meßprobe bestimmt (Abb. 6.13). Durch die höhere Konzentration des Dispergieradditivs 1 in der Meßprobe kam es zu einer Abnahme des Zetapotentials, die oberhalb pH > 9,5 nicht auftrat.

In Messung 22 wurde das Zetapotential einer Dispersion von TiO₂-Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 bei einer Additivkonzentration von 0,05 % in der Meßprobe bestimmt (Abb. 6.14). Durch die höhere Konzentration des Dispergieradditivs 1 im System kam es ebenfalls zu einer Abnahme des Zetapotentials, die jedoch im alkalischen pH-Bereich geringer wurde und oberhalb pH > 9,5 nicht auftrat. Das Adsorptionsverhalten des Dispergieradditivs hing daher nicht nur von seiner Zusammensetzung ab, sondern auch von den Eigenschaften der Partikeloberfläche.

In Messung 24 wurde das Zetapotential einer Dispersion von TiO₂-Pigment 3 mit Dispergieradditiv 1 bei einer Additivkonzentration von 0,05 % in der Meßprobe bestimmt (Abb. 6.15). Im Vergleich der Abb. 6.13 und Abb. 6.15 waren die Zetapotentiale der TiO₂-Pigmente 1 und 3 im System mit dem Dispergieradditiv 1 praktisch identisch. Die organische Oberflächenbehandlung des TiO₂-Pigments 3 mit Trimethylolpropan zeigte keinen Einfluß auf das Zetapotential. Eine Verdrängung des TMP von der Oberfläche des TiO₂-Pigments 1 durch das Dispergieradditiv 1 wäre möglich.

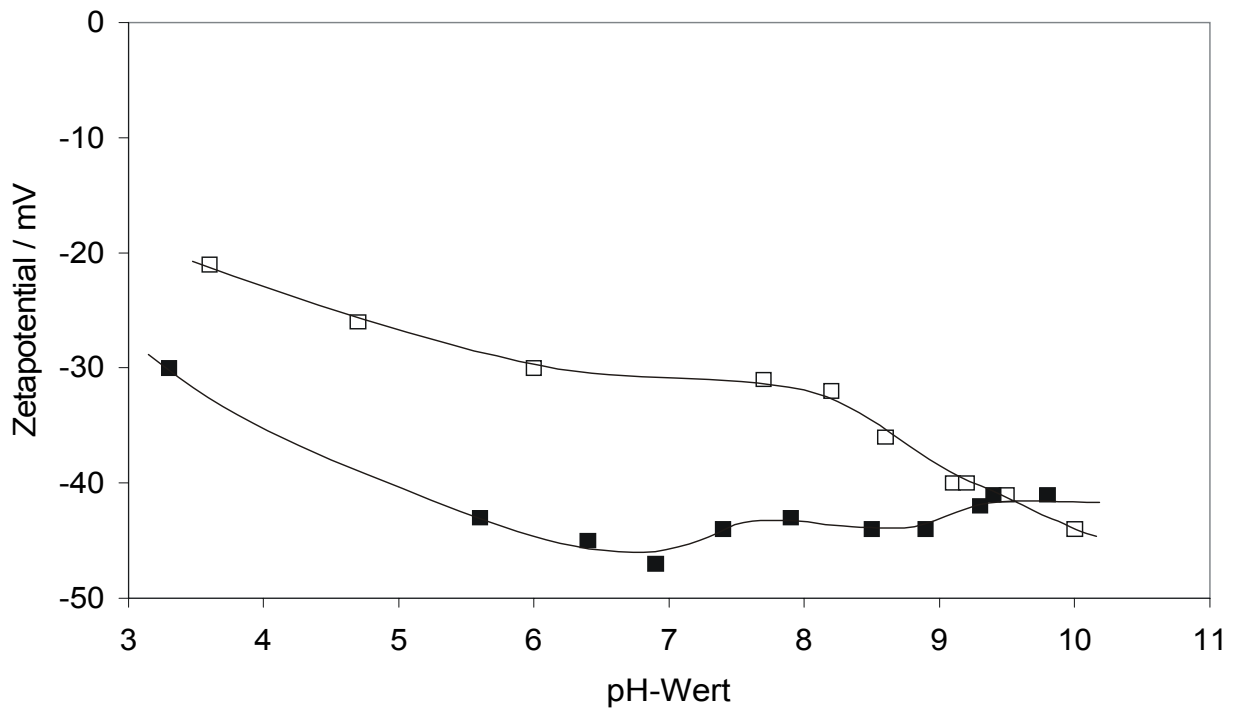


Abb. 6.13: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 1 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 1 in der Meßprobe (Messungen 6c, 23):
 □: $2 \cdot 10^{-6}$ %; ■: 0,05 %

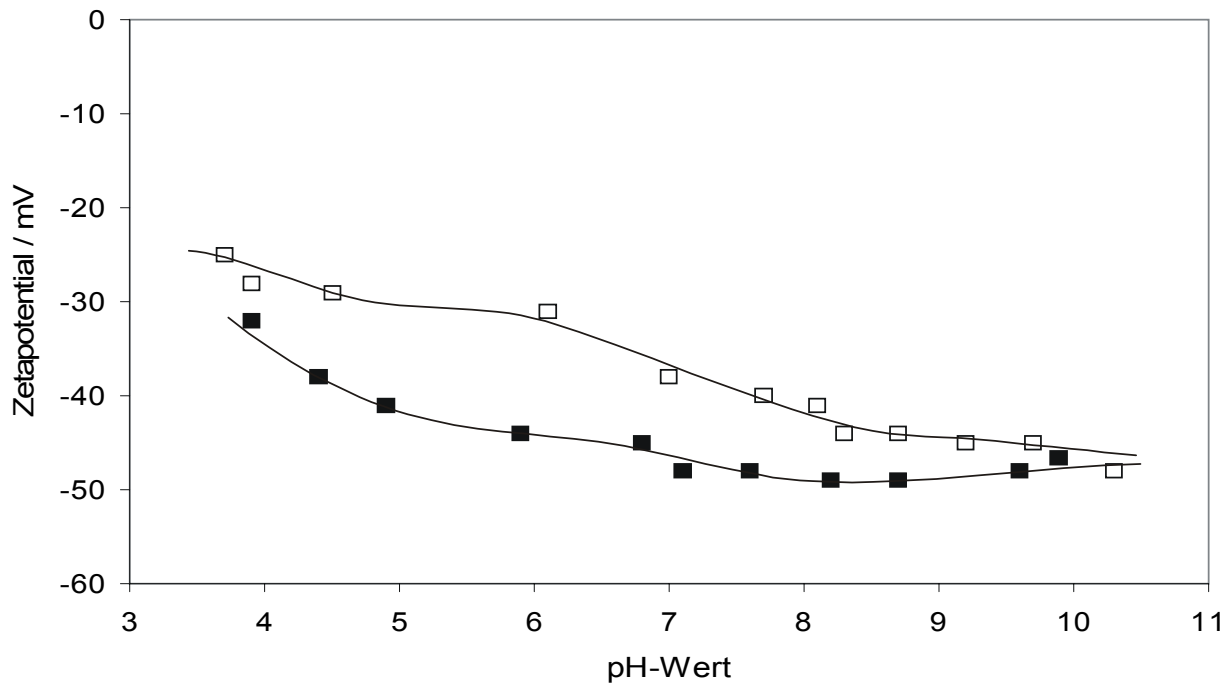


Abb. 6.14: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 1 in der Meßprobe (Messungen 7c, 22):
 □: $2 \cdot 10^{-6}$ %; ■: 0,05 %

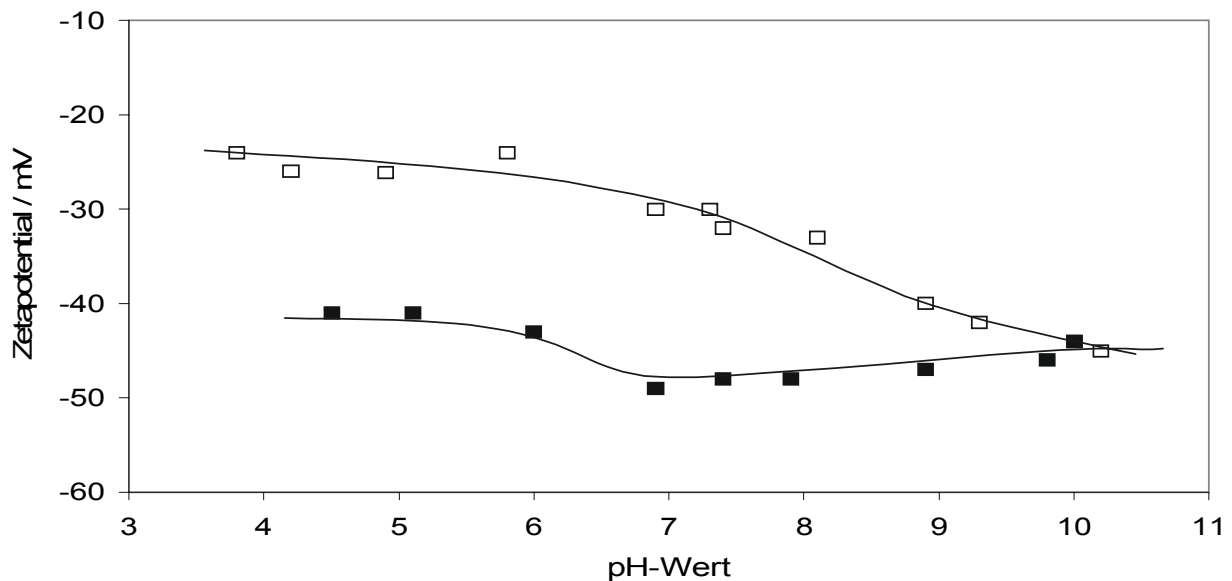


Abb. 6.15: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 3 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 1 in der Meßprobe (Messungen 18, 24):
□: $2 \cdot 10^{-6}$ %; ■: 0,05 %

In den Messungen 21a-d wurde die Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 2 in der Meßprobe bestimmt (Abb. 6.16 und Tab. 6.4). Im Bereich $\text{pH} < 4,5$ waren die Zetapotentiale bei den verschiedenen Additivkonzentrationen wahrscheinlich gleich, es wurden aber zu wenig Meßpunkte aufgenommen, um dies sicher zu bestätigen. In diesem pH-Bereich könnte es zu einer so starken Protonierung der Carboxylgruppen im Additiv gekommen sein, daß die Unterschiede der verschiedenen Dosierungshöhen durch die geringere Ladungsdichte im Molekül kompensiert wurden. Im Bereich $\text{pH} > 4,5$ wurde eine Abnahme des Zetapotentials mit steigender Konzentration des Dispergieradditivs 2 in der Meßprobe deutlich. Sie könnte auf eine zunehmende Belegung der Teilchenoberfläche mit dem Additiv zurückzuführen sein, die eine höhere negative Aufladung des Partikels und somit ein abnehmendes Zetapotential bewirkt. Mit steigendem Additivgehalt in der Meßprobe wurde ein Minimum des Zetapotentials bei einer Konzentration von 0,05 % erreicht. Im Vergleich zum System von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 (Abb. 6.14) war die Abnahme des Zetapotentials größer. Dispergieradditiv 1 könnte daher besser oder in einer stabileren Konformation auf der Oberfläche des TiO_2 -Pigments 2 adsorbieren als Dispergieradditiv 2. Eine weitere Steigerung der Konzentration des Dispergieradditivs

1 in der Meßprobe führte zu einer Zunahme des (negativen) Zetapotentials (Abb. 6.16), was durch eine Komprimierung der diffusen Ionenschicht aufgrund des steigenden Elektrolytgehalts in der Meßprobe verursacht wird. Dies bestätigte die Ergebnisse einer vorausgegangenen Arbeit, in der ebenfalls das Zetapotentialminimum bei etwa 0,05 % Additiv (Feststoff) in der Meßprobe bei pH 7 gefunden wurde [6].

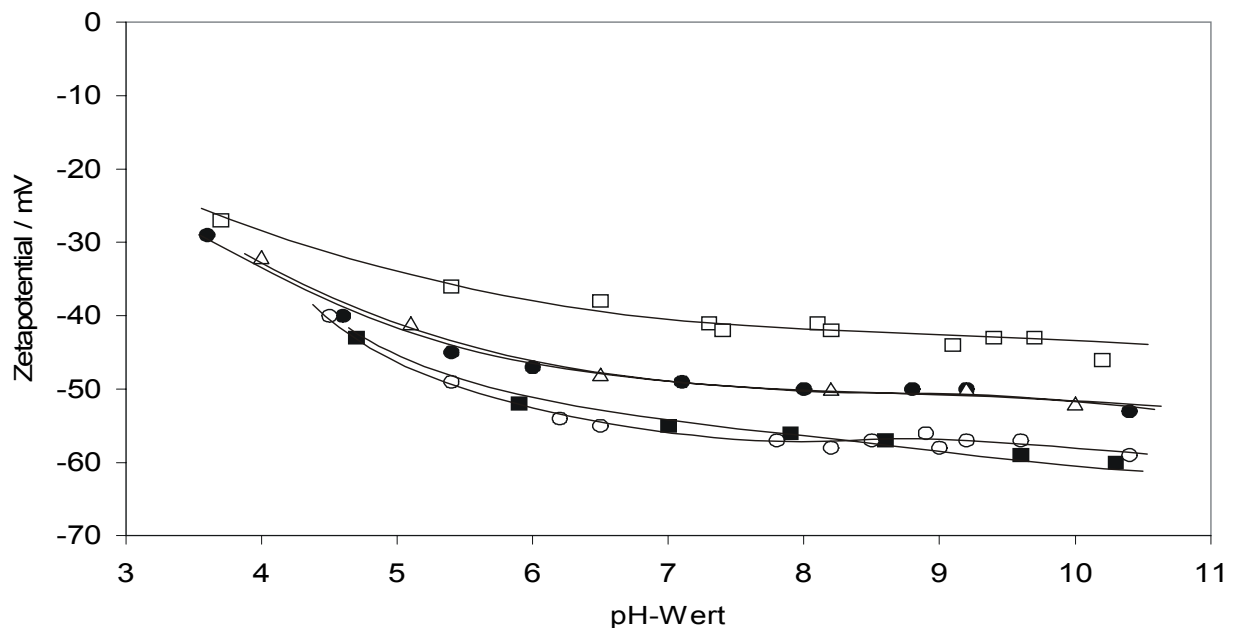


Abb. 6.16: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 2 in der Meßprobe (Messungen 11d, 21a-21d): \square : $2 \cdot 10^{-6}$ %; \bullet : 0,01 %; \blacksquare : 0,05 %; \circ : 0,1 %; \triangle : 0,5 %

Tabelle 6.4: Vergleich des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 bei unterschiedlichen Konzentrationen des Dispergieradditivs 2 in der Meßprobe.

Additivkonz. in Meßprobe	pH 3,7	pH 5,4	pH 6,5	pH 7,4	pH 8,1	pH 9,1	pH 9,7
0 %	+38	+19	0	-26	-35	-35	-38
$2 \cdot 10^{-6}$ %	-27	-36	-38	-42	-41	-44	-43
0,01 %	-29	-45	-48	-50	-50	-50	---
0,05 %	<-40	-50	---	-55	-56	-57	-59
0,5 %	<-32	-42	-48	---	-49	-50	---

Der Vergleich des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 bei einer Additivkonzentration von $2 \cdot 10^{-6}$ % in der Meßprobe (Messung 11d) mit dem Zetapotential des Pigments

ohne Additivzusatz (Tab. 6.4 und Abb. 6.6) zeigte eine signifikante Zetapotentialänderung durch eine sehr geringe Menge Dispergieradditiv 2, d. h. das Dispergieradditiv 2 wird fest auf der Pigmentoberfläche adsorbiert. Die Abnahme des Zetapotentials bei größerem Zusatz von Dispergieradditiv 2 (Messungen 21a-21c) könnte auch auf eine Änderung der Konformation des Additivs auf der Teilchenoberfläche deuten. Polyacrylsäuresalze adsorbieren auf Titandioxidpigmenten unter Ausbildung von Schlaufen der geladenen Polymerketten auf der Teilchenoberfläche [1]. Die Schlaufen können eine Verschiebung der Scherebene in Richtung Dispersionsmedium bewirken. Enthält das Dispersionsmedium jedoch weitere nicht adsorbierte geladene Polymere in Lösung, können durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Polymerketten in Lösung und den auf der Teilchenoberfläche adsorbierten Polymeren die Schlaufen in Richtung Teilchenoberfläche gedrängt werden. Dies führt durch die Verschiebung der Scherebene in Richtung Teilchenoberfläche und durch die zunehmende Ladungsdichte auf dem Teilchen zu einer Abnahme des (negativen) Zetapotentials.

Eine Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 4 zeigte eine von der Konzentration des Dispergieradditivs 4 in der Meßprobe abhängige Höhe des Zetapotentials nur im Bereich $\text{pH} < 7$ (Abb. 6.17). Im Bereich $\text{pH} > 7$ blieb das Zetapotential der Pigmentdispersion bei Erhöhung der Additivkonzentration in der Messprobe von $2 \cdot 10^{-6} \%$ auf $0,05 \%$ konstant. Das Dispergieradditiv 4 könnte daher auf dem TiO_2 -Pigment 2 in einer von der Verdünnung der Dispersion unabhängigen Konformation adsorbieren.

In Abb. 6.18 wurden die Zetapotentiale des TiO_2 -Pigments 2 aufgetragen, die in Gegenwart der Dispergieradditive 1, 2 oder 4 bei einer Konzentration von $0,05 \%$ in der Meßprobe bestimmt wurden. Mit dem Dispergieradditiv 2 wurde das niedrigste Zetapotential erreicht, mit dem Dispergieradditiv 4 das größte, die Mitte erreichte das Dispergieradditiv 1. Die Ursache für die verschiedenen Höhen des Zetapotentials könnte eine unterschiedliche Zahl ladungstragender Gruppen in den Dispergiermolekülen sein. Additiv 2 wäre stärker anionisch als Additiv 4. Das Zetapotential der Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 2 war über den untersuchten pH-Bereich stark abhängig von der Höhe der Additivkonzentration in der Meßprobe, die Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 4 im Bereich $\text{pH} > 7$ nicht.

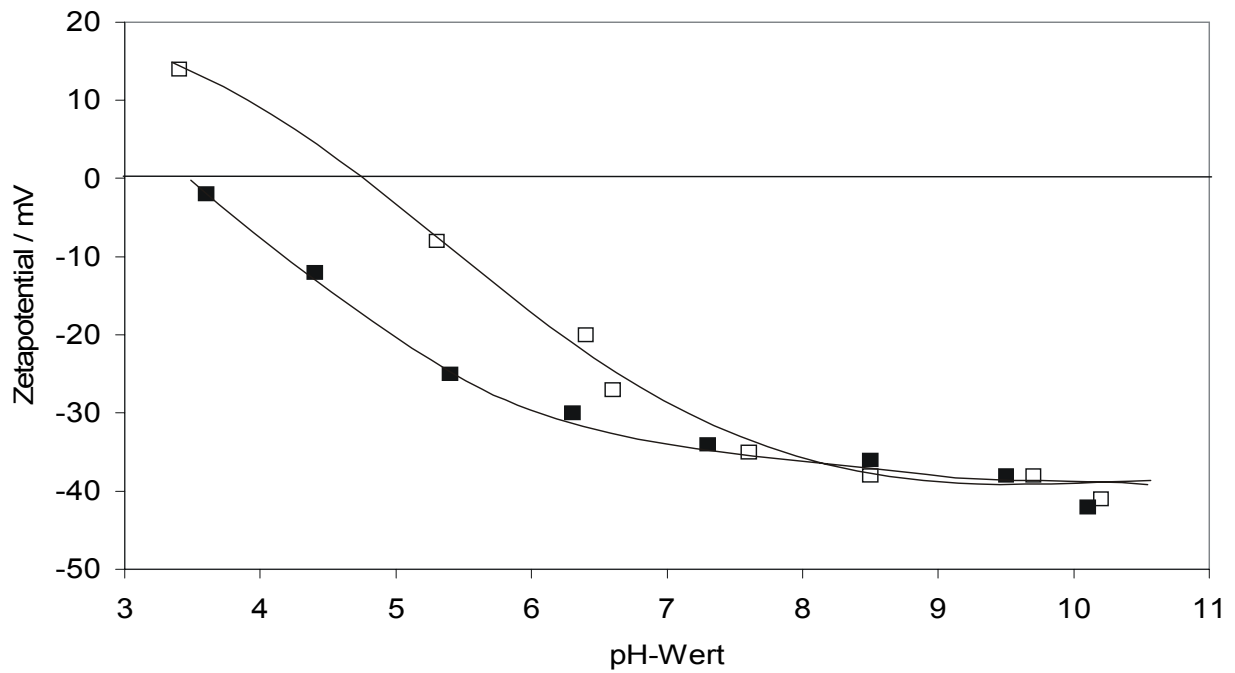


Abb. 6.17: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergieradditivs 4 in der Meßprobe (Messungen 15, 25):
 □: $2 \cdot 10^{-6}$ %; ■: 0,05 %

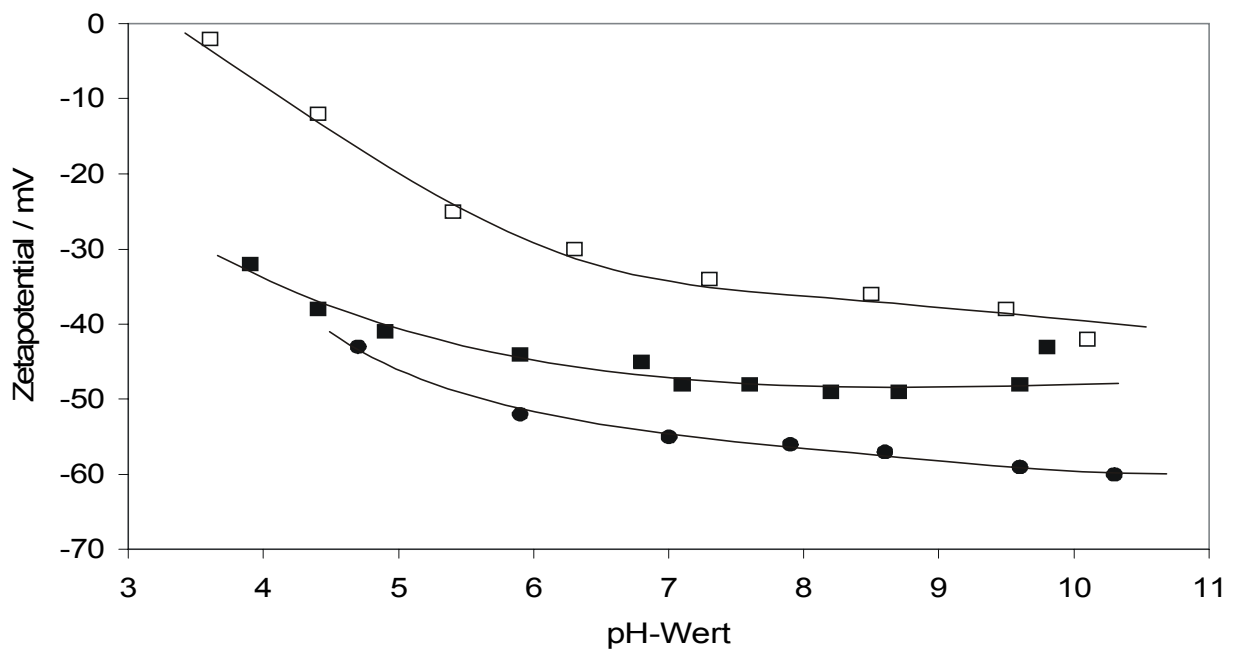


Abb. 6.18: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 durch Additive bei einer Additivkonzentration von 0,05 % in der Meßprobe (Messungen 21b, 22, 25):
 □: Dispergieradditiv 4; ●: Dispergieradditiv 2; ■: Dispergieradditiv 1

6.3.2 Einfluß des Verdickungsadditivs

Zur Klärung der Frage, ob die Ausbildung einer Wechselwirkung zwischen den TiO_2 -Pigmenten und dem Verdickungsadditiv ohne Anwesenheit von Dispergieradditiven in der Pigmentdispersion möglich wäre, wurden die Zetapotentiale der Dispersionen von TiO_2 -Pigmenten mit dem Verdickungsadditiv bestimmt.

Durch eine hohe Einsatzkonzentration (0,1 %) des Verdickungsadditivs in der Meßprobe wurde das Zetapotential des TiO_2 -Pigments 1 im Bereich $\text{pH} < 8,5$ gesenkt (Abb. 6.19). Da in diesem pH-Bereich das TiO_2 -Pigment 1 positiv geladen war, trat eine Wechselwirkung zwischen den Polyoxyethylenketten des Verdickungsadditivs mit der positiv geladenen Pigmentoberfläche auf. Aufgrund des nichtionischen Charakters des Verdickungsadditivs kam die Abnahme des Zetapotentials durch eine Verschiebung der Scherebene in das Dispersionsmittel hinein zustande. Im Vergleich zu den Dispergieradditiven 1 oder 2 war die Wirkung des Verdickungsadditivs auf das Zetapotential des TiO_2 -Pigments 1 wesentlich geringer und trat bei sehr kleinen Additivkonzentrationen nicht auf. Daher war die Adsorption des Verdickungsadditivs auf der Teilchenoberfläche nur schwach, und bei starker Verdünnung der Dispersion konnte das Verdickungsadditiv von der Pigmentoberfläche desorbieren.

Beim TiO_2 -Pigment 2 wurde ebenfalls keine Änderung des Zetapotentials bei geringen Konzentrationen des Verdickungsadditivs festgestellt. Durch eine hohe Konzentration des Verdickungsadditivs wurde das Zetapotential bei $\text{pH} < 8$ abgesenkt (Abb. 6.20). Im Gegensatz zum TiO_2 -Pigment 1 (Abb. 6.19) kam es hier nicht erst unterhalb des Ladungsnullpunktes des TiO_2 -Pigments 2 zu einer Wechselwirkung. Denkbar wäre, daß das Verdickungsadditiv die organische Oberflächenbehandlung der TiO_2 -Pigmente nicht von der Teilchenoberfläche verdrängen konnte, und daher die Wechselwirkung nicht genau am Ladungsnullpunkt der Pigmente verschwand.

Um den Einfluß des Ladungsvorzeichens der Dispersion auf die Wechselwirkung mit dem Verdickungsadditiv zu untersuchen, wurden in Messungen 49 und 50 Dispersionen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und SiO_2 mit Verdickungsadditiv untersucht. Zwischen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem Verdickungsadditiv wurde ein Einfluß im Bereich $\text{pH} < 9,5$ beobachtet (Abb. 6.21). Dies entsprach dem pH-Bereich, in dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ positiv geladen vorlag. Da das Zetapotential der ursprünglich positiv geladenen Partikel gegen Null ging, war eine Umhüllung des Pigments durch das Verdickungsadditiv anzunehmen.

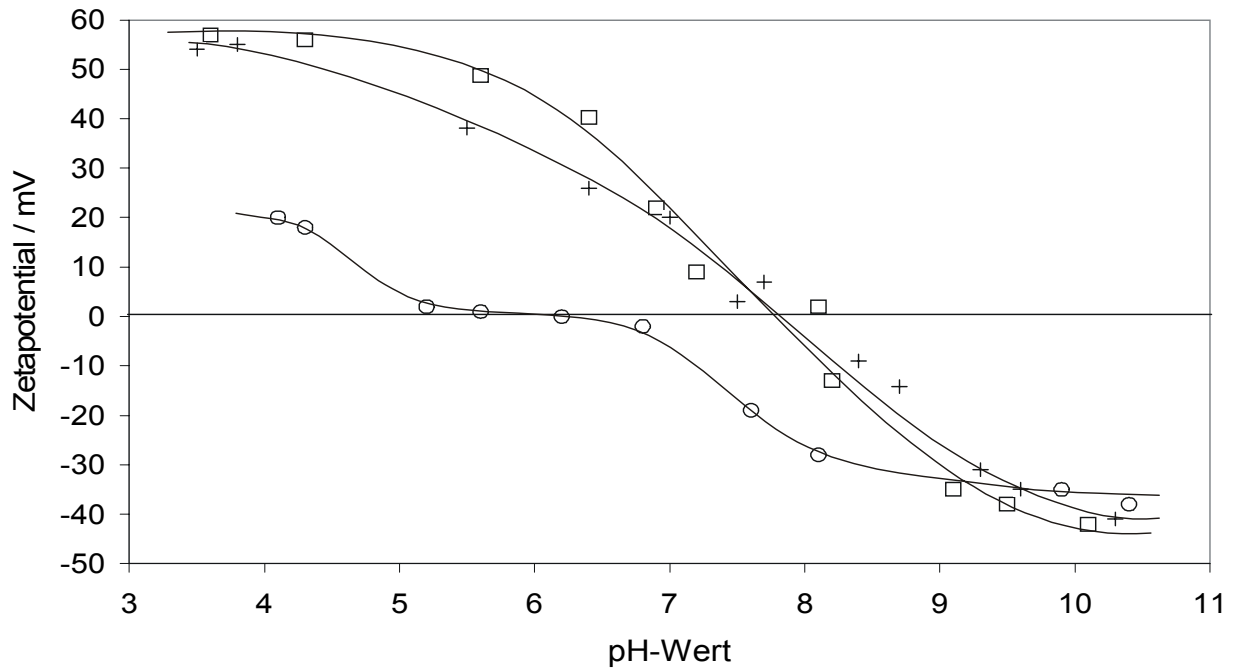


Abb. 6.19: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 1 in Abhängigkeit von der Konzentration des Verdickungsadditivs in der Meßprobe (Messungen 1, 47a, 47b): +: Pigment 1 ohne Additiv; □: $1 \cdot 10^{-6}$ %; ○: 0,1 %

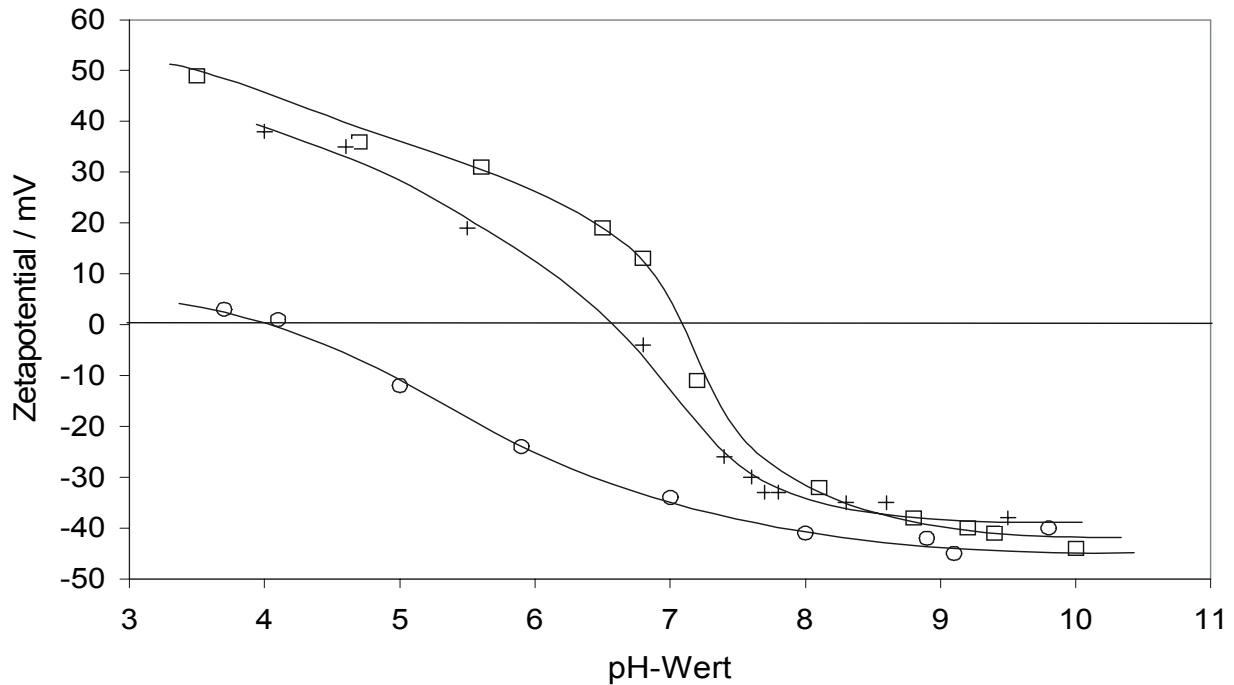


Abb. 6.20: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 in Abhängigkeit von der Konzentration des Verdickungsadditivs in der Meßprobe (Messungen 2, 48a, 48b): +: Pigment 2 ohne Additiv; □: $1 \cdot 10^{-6}$ %; ○: 0,1 %

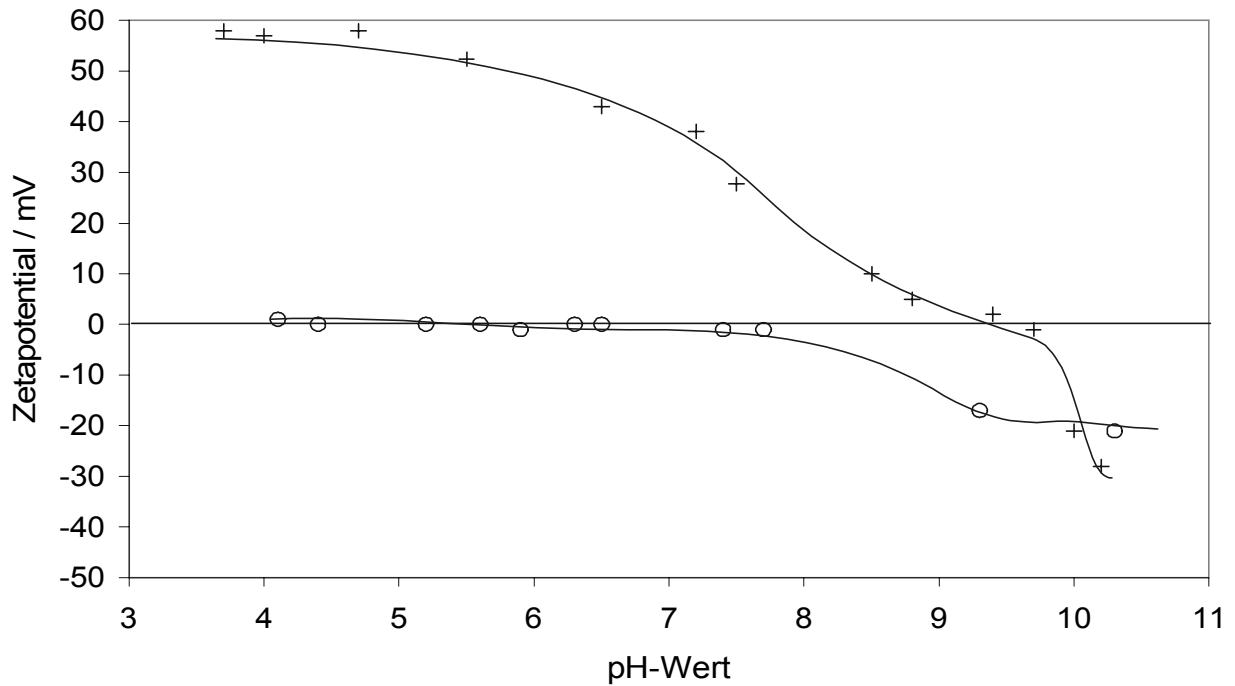


Abb. 6.21: Änderung des Zetapotentials von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch das Verdickungsadditiv in der Meßprobe (Messungen 4, 49): +: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ohne Additiv; o: 0,1 % Verdickungsadditiv

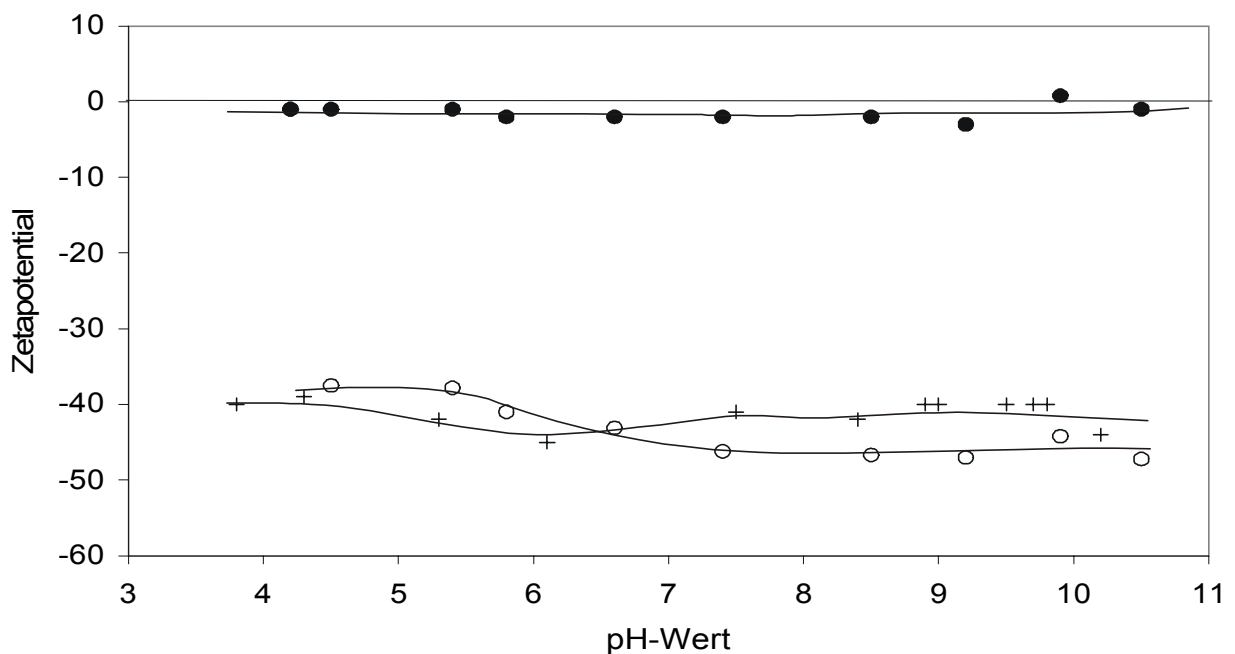


Abb. 6.22: Änderung des Zetapotentials von SiO_2 durch das Verdickungsadditiv in der Meßprobe (Messungen 5, 50): +: SiO_2 ohne Additiv; o: 0,1 % Verdickungsadditiv; ●: Agglomerate des Verdickungsadditivs ohne SiO_2

Zwischen den negativ geladenen SiO₂-Partikeln und dem Verdickungsadditiv trat keine Wechselwirkung auf, da das Zetapotential der SiO₂-Teilchen durch eine hohe Konzentration des Verdickungsadditivs nicht beeinflusst wurde (Abb. 6.22). In dieser Messung 50 waren die ungeladenen und streuaktiven Agglomerate des Verdickungsadditivs neben den negativ geladenen SiO₂-Teilchen im Meßgerät sichtbar, und es wurde eine bimodale Verteilung erhalten.

6.4 Änderung der Zetapotentiale durch Dispergier- und Verdickungsadditive

Es wurden die Zetapotentiale einer Dispersion von TiO₂-Pigment 1 mit Dispergieradditiv 1 und einer Dispersion von TiO₂-Pigment 1 mit Dispergieradditiv und Verdickungsadditiv in 10⁻³ M KCl-Lösung gemessen (Abb. 6.23). Das Verdickungsadditiv bewirkt eine Zunahme der Zetapotentiale im Bereich pH < 8. Bei pH > 8 waren die Potentiale des Pigments in beiden Dispersionen gleich. Es war eine Wechselwirkung der Pigmentdispersion mit dem Verdickungsadditiv möglich, die offenbar abhängig vom pH-Wert auftrat. Durch sie könnte es zu einer Verschiebung der stationären Schicht in das Dispersionsmedium gekommen sein, die zu einer Zunahme der Potentiale führte. Der Ladungsnullpunkt des Pigment 1 lag bei ca. pH 8 (Abb. 6.1), was genau dem Schnittpunkt der Zetapotentialverläufe in Abb. 6.23 entsprach. Daher war anzunehmen, daß nicht nur eine Wechselwirkung zwischen Dispergieradditiv 1 und Verdickungsadditiv vorlag, sondern auch die Chemie der Pigmentoberfläche das Adsorptionsverhalten des Verdickungsadditivs beeinflusste. Messungen 34a-b wurden zur Reproduktion mit neu angesetzten Dispersionen durchgeführt und sind in Abb. 6.24 dargestellt.

Weiterhin wurde die Änderung der Zetapotentiale in Abhängigkeit von der Konzentration des Verdickungsadditivs in den Stammdispersionen bestimmt (Messungen 36a-e). Anhand der Potentialverläufe war erkennbar (Abb. 6.25), daß die Potentiale mit steigender Konzentration des Verdickungsadditivs zunahmen, wobei die Zunahme bei pH < 8 deutlicher ausgeprägt war. Bei pH > 8 kam es erst ab einer Konzentration >2 mg/m² Verdickungsadditiv in der Stammdispersion zur Zunahme der Zetapotentiale. Es lag daher eine Wechselwirkung zwischen der Pigmentdispersion und dem Assoziativverdicker vor, deren Stärke offenbar vom pH-Wert der Dispersion abhing. Mit zunehmender Konzentration des Verdickungsadditivs nahm

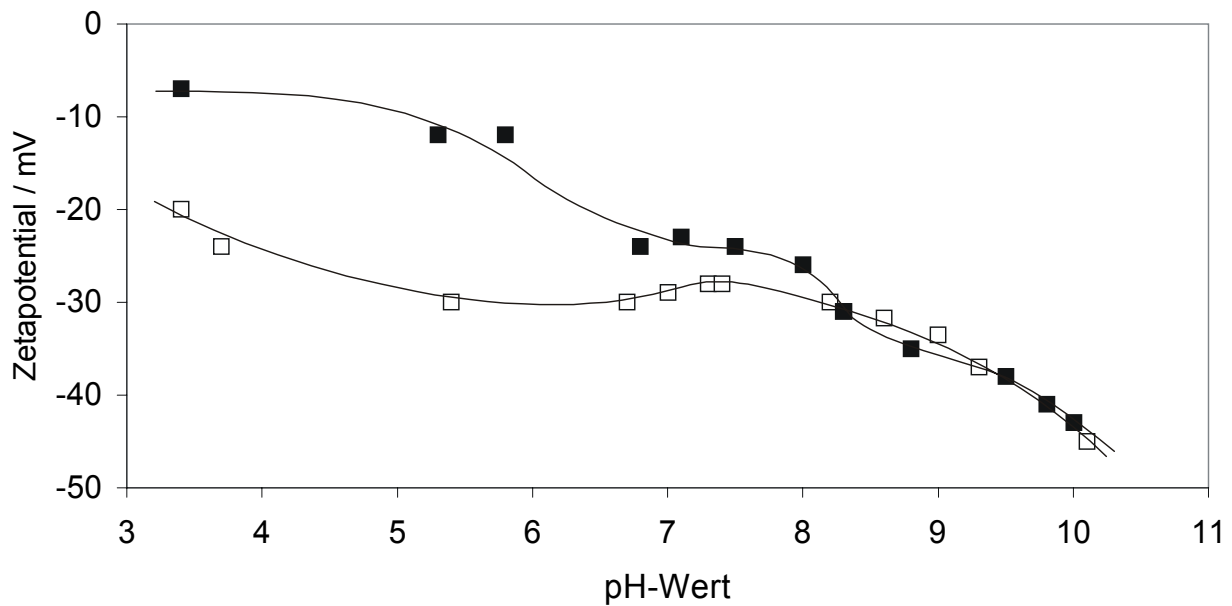


Abb. 6.23: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 1 mit Dispergieradditiv 1 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 26a, 26b):
 □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv

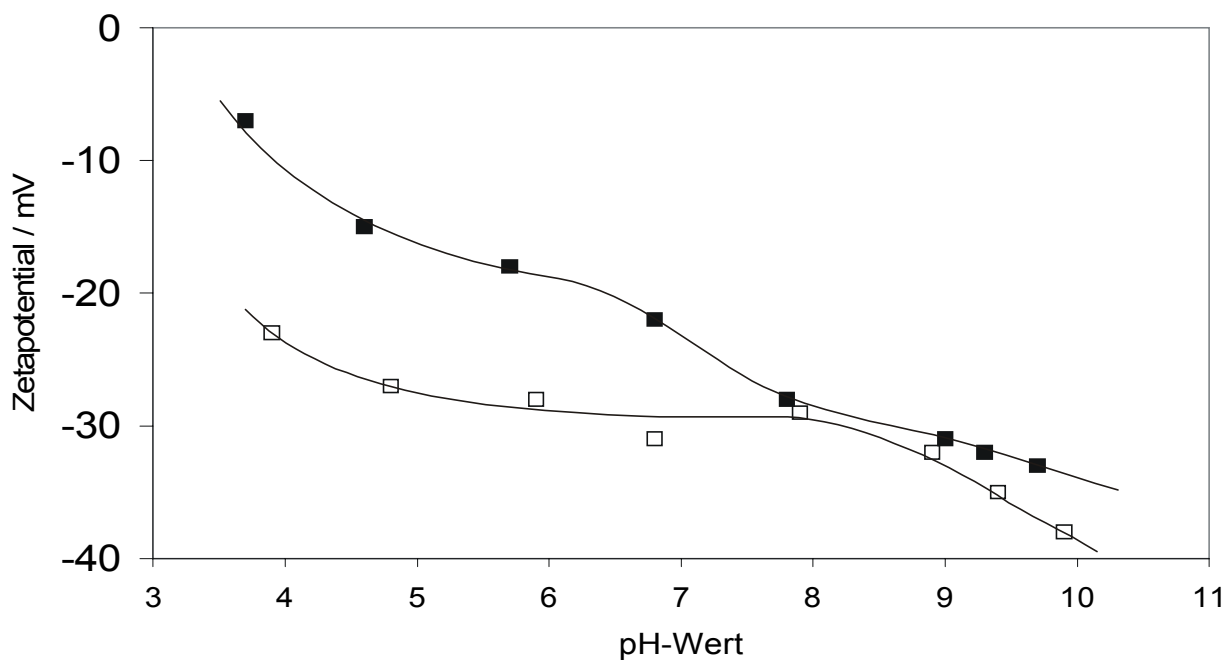


Abb. 6.24: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 1 mit Dispergieradditiv 1 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 34a, 34b):
 □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv (Reproduktionsmessung)

das Zetapotential weiter zu, weil wohl die an der Pigmentoberfläche adsorbierte Menge des Verdickungsadditivs zunahm. Dieses Verhalten ist typisch für die Adsorption von Assotiativverdickern, deren Adsorptionsisothermen mit steigender Polymerkonzentration weiter ansteigen und keinen Sättigungswert erreichen wie durch Adsorptionsuntersuchungen von Polyacrylamid und hydrophob modifiziertem Polyacrylamid auf Montmorillonit nachgewiesen wurde [127].

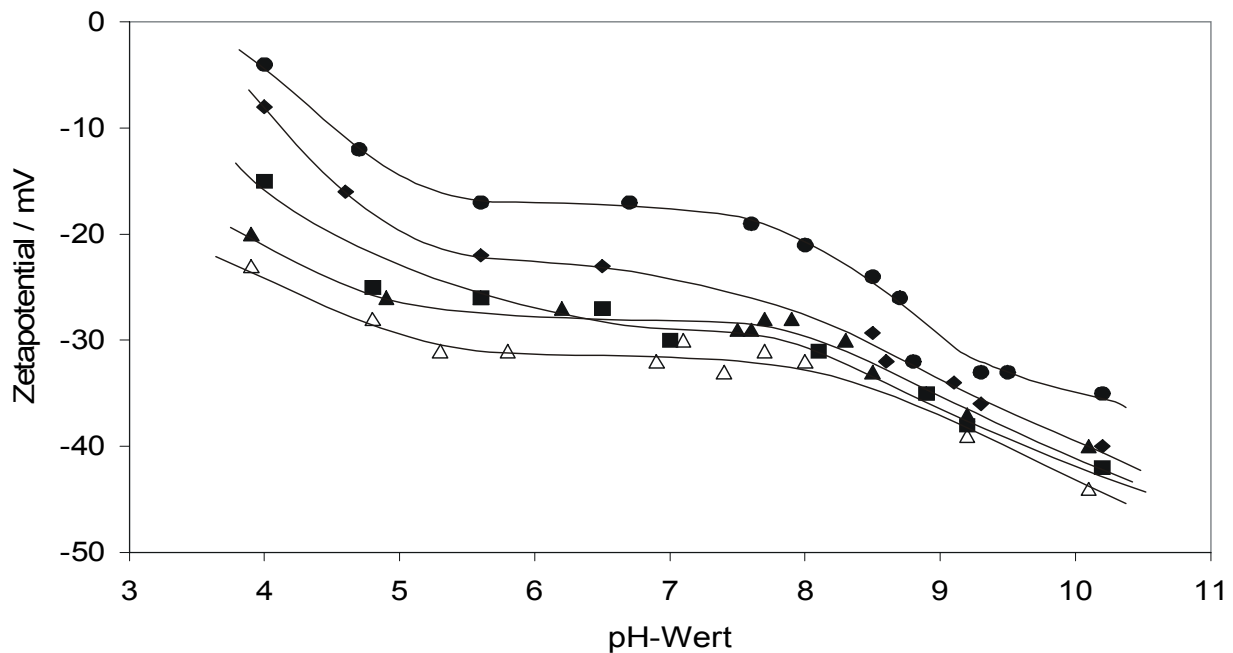


Abb. 6.25: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 1 mit 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1 durch die Konzentration des Verdickungsadditivs (Messungen 36a-e): \triangle : $0,1 \text{ mg/m}^2$; \blacktriangle : $0,5 \text{ mg/m}^2$; \blacksquare : 1 mg/m^2 ; \blacklozenge : 2 mg/m^2 ; \bullet : 4 mg/m^2

Um einen Einfluß der Nachbehandlung der Oberfläche des TiO_2 -Pigments 1 mit Trimethylolpropan auf die Wechselwirkung des Verdickungsadditivs mit der Pigmentdispersion zu prüfen, wurden Zetapotentiale einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 3 (nicht organisch nachbehandelt) mit Dispergieradditiv 1 und Verdickungsadditiv gemessen (Messungen 18, 28; Abb. 6.26) und mit der entsprechenden Messung der Dispersion von TiO_2 -Pigment 1 verglichen (Abb. 6.23). Die Zetapotentialverläufe der Messungen mit beiden Pigmenten waren gleich. Die Wechselwirkung zwischen dem Verdickungsadditiv und der Dispersion von TiO_2 -Pigment 1 mit Dispergieradditiv 1 wurde daher nicht durch das TMP auf der Oberfläche des TiO_2 -Pigments 1 beeinflusst.

Das TiO₂-Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 adsorbierte ebenfalls das Verdickungsadditiv (Messungen 27a-b), was durch eine Erhöhung der Zetapotentiale sichtbar wurde (Abb. 6.27). Wie bereits in Messung 26b wurde auch diesmal eine Abhängigkeit der Adsorption vom pH-Wert der Pigmentdispersion beobachtet. Beim TiO₂-Pigment 2 war die Wechselwirkung mit dem Verdickungsadditiv im Bereich pH < 7 stärker ausgeprägt. Da der Ladungsnullpunkt des TiO₂-Pigments 2 bei etwa pH 6,4 lag, wurde angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen dem Verdickungsadditiv und den Dispersionen von TiO₂-Pigmenten 1 - 3 mit Dispergieradditiv 1 unterhalb der Ladungsnullpunkte der Pigmente besonders ausgeprägt war. Die Art der oxidischen Oberflächenbehandlung der Pigmente beeinflusste also das Adsorptionsverhalten der Additive.

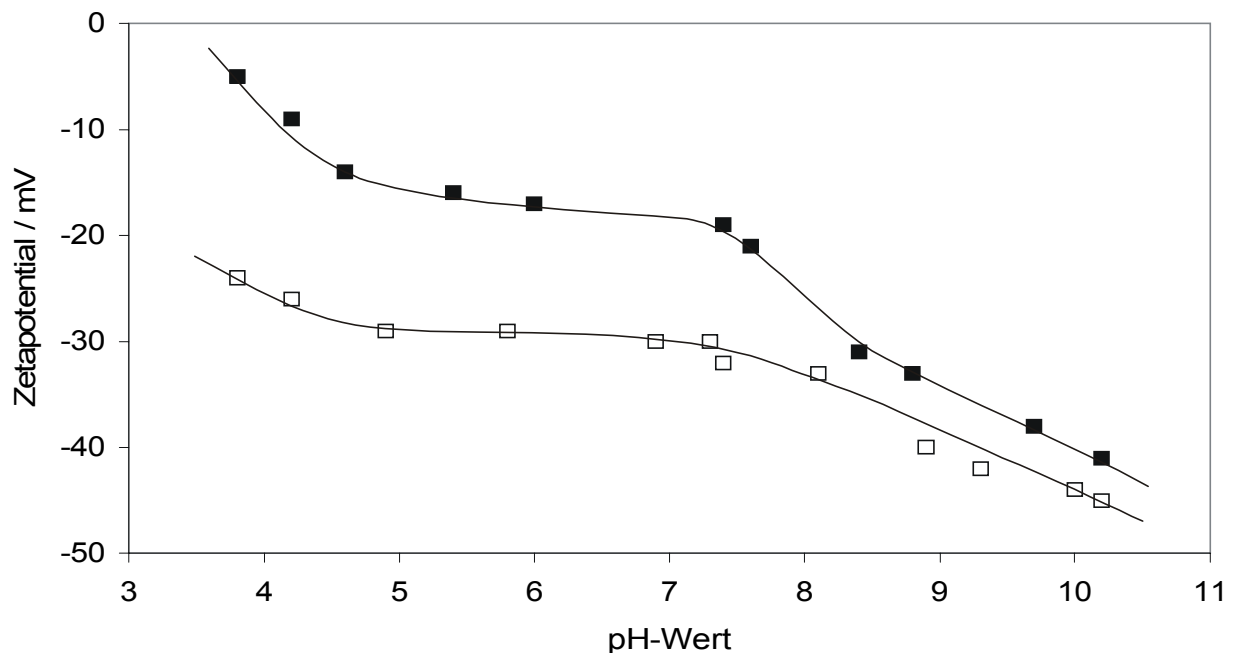


Abb. 6.26: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO₂-Pigment 3 mit Dispergieradditiv 1 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 18, 28): □: 2 mg/m² Dispergieradditiv 1; ■: 2 mg/m² Dispergieradditiv 1 + 1 mg/m² Verdickungsadditiv

Um das Ergebnis der Messungen 27a-b mit neu angesetzten Dispersionen reproduzieren, wurden Messungen 35a-b zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt. Wieder wurde die Wechselwirkung der Dispersion von TiO₂-Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 und Verdickungsadditiv im Bereich pH < 7 sichtbar (Abb. 6.28).

Bei der Untersuchung des Zetapotentials einer Dispersion von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Dispergieradditiv 1 wurde eine Wechselwirkung mit dem Verdickungsadditiv über den untersuchten pH-Bereich festgestellt (Abb. 6.29). Der Einfluß des Verdickungsadditivs war auch in den Dispersionen von den TiO_2 -Pigmenten 1-3 mit Dispergieradditiv 1 unterhalb des Ladungsnullpunkts der Pigmente zu beobachten. Das Verdickungsadditiv hatte das Zetapotential einer Dispersion von SiO_2 -Partikeln mit Dispergieradditiv 1 nicht verändert (Abb. 6.30).

Obwohl die untersuchten Dispersionen von den Pigmenten 1-5 mit dem Dispergieradditiv 1 im beobachteten pH-Bereich negative Zetapotentiale zeigten, trat ein Einfluß des Verdickungsadditivs auf das Zetapotential der Dispersionen nur unterhalb des Ladungsnullpunkts der Pigmente auf. In diesem pH-Bereich waren die Teilchendispersionen in 10^{-3} M KCl-Lösung (ohne Dispergieradditive) positiv geladen.

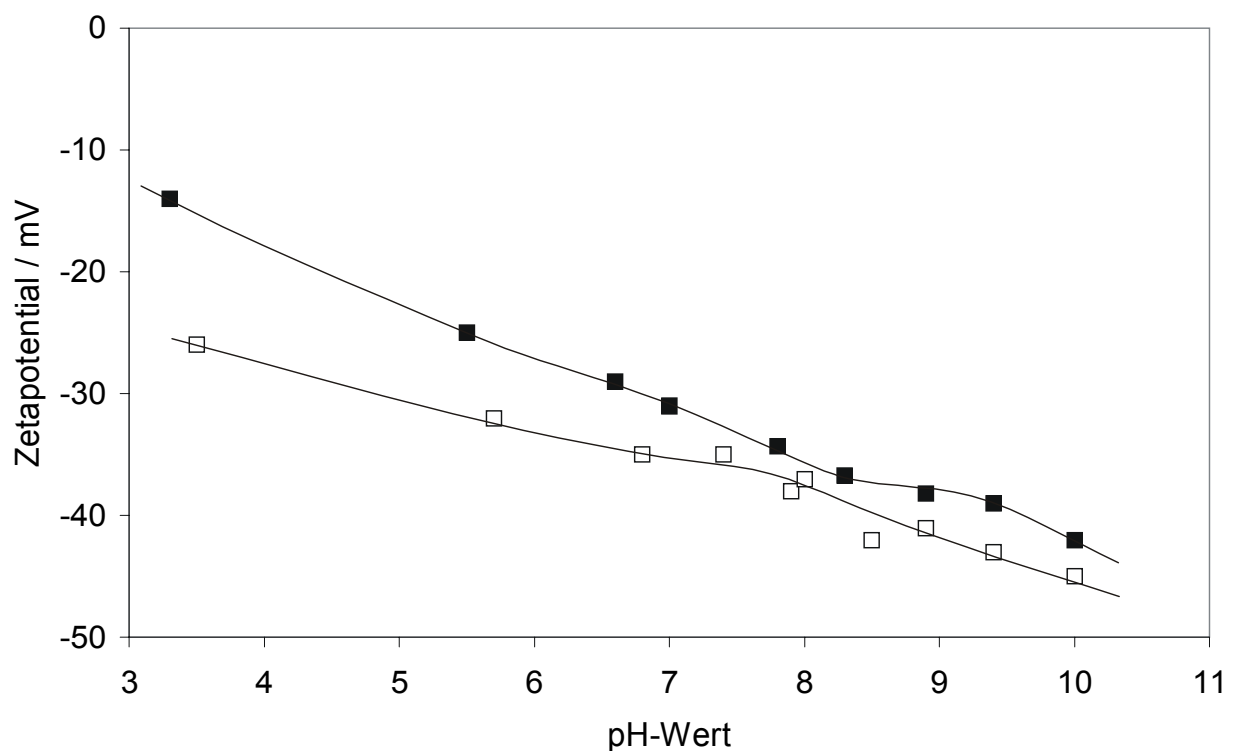


Abb. 6.27: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 27a, 27b): □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv

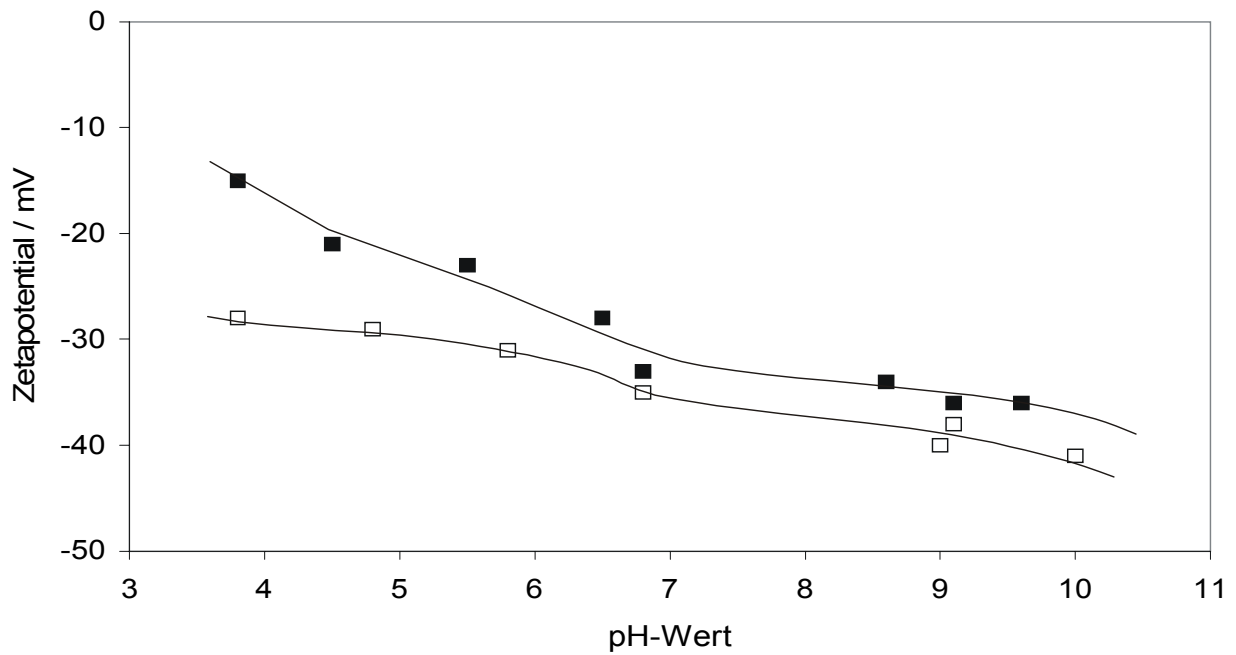


Abb. 6.28: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 35a, 35b): □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv (Reproduktionsmessung)

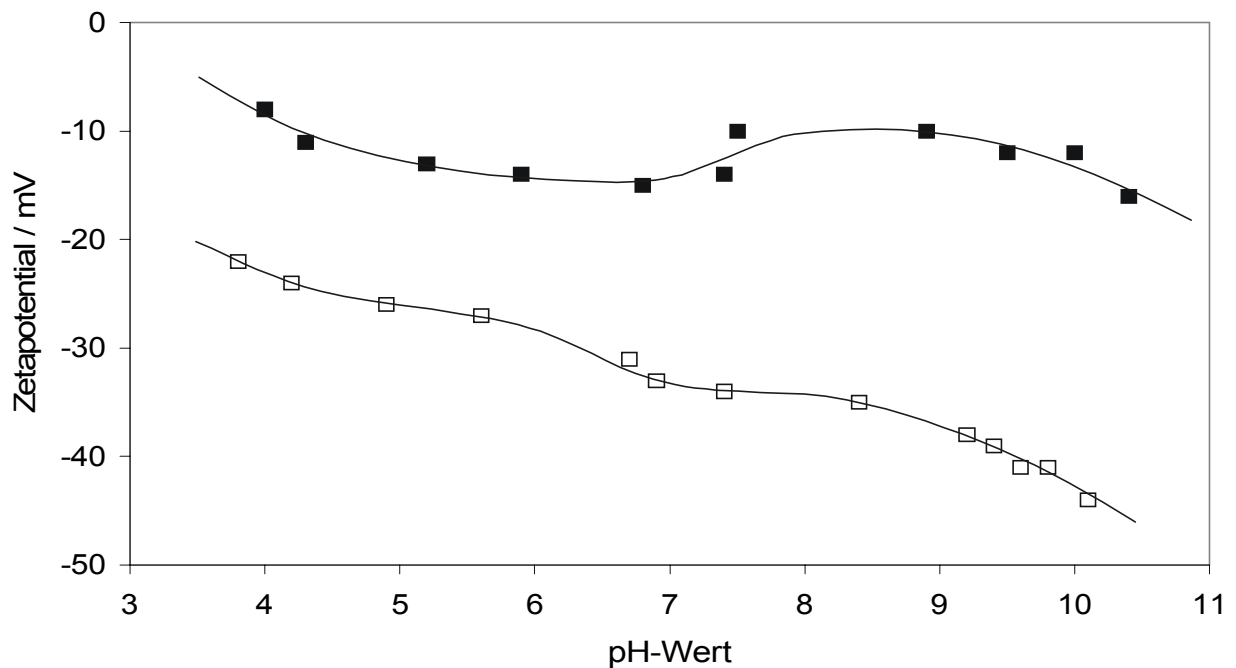


Abb. 6.29: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Dispergieradditiv 1 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 19, 37): □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv

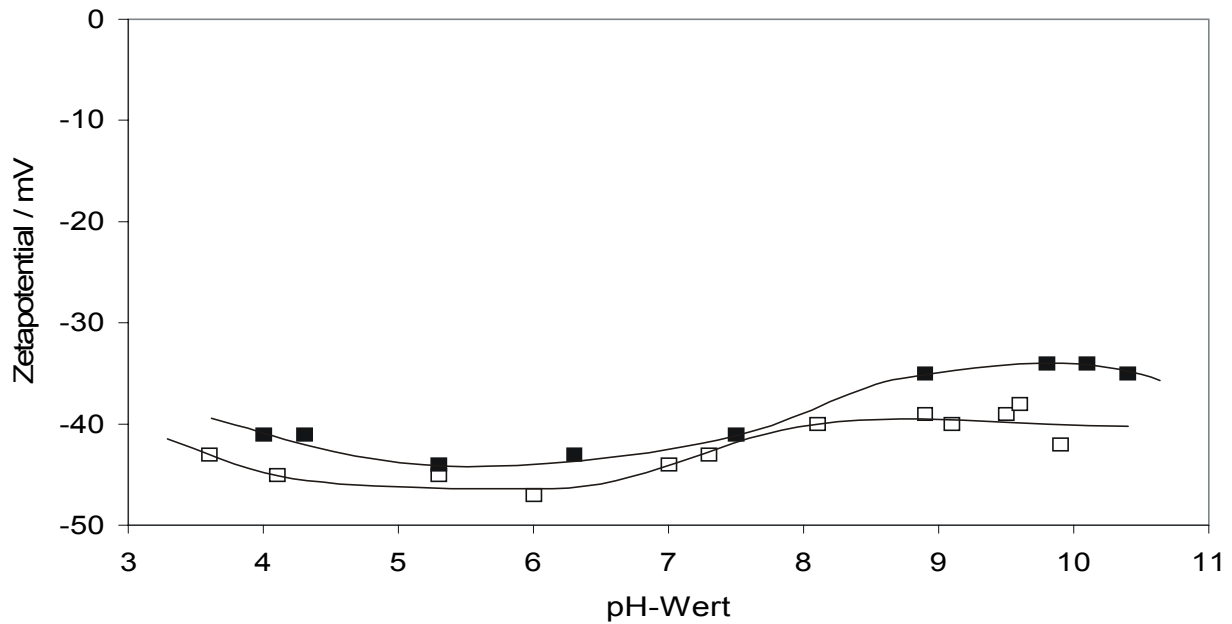


Abb. 6.30: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von SiO_2 mit Dispergieradditiv 1 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 20, 38): □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 1 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv

Abb. 6.31 zeigt die Änderungen des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 1 mit Dispergieradditiv 5 durch Zugabe des Verdickungsadditivs. In diesem System wurde ebenfalls eine Zunahme der Zetapotentiale unterhalb des Ladungsnullpunkts des TiO_2 -Pigments 1 beobachtet. Das System verhält sich wie die Dispersion von TiO_2 -Pigment 1 mit Dispergieradditiv 1 in Gegenwart des Verdickungsadditivs (Abb. 6.24). Bei einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 5 wurde die Wechselwirkung mit dem Verdickungsadditiv erst im Bereich $\text{pH} < 7$ deutlich erkennbar (Abb. 6.32). Dies entsprach dem Verhalten einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 und Verdickungsadditiv (Abb. 6.28). Die Dispergieradditive 1 und 5 verhielten sich in den Experimenten gleich. Dies war aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzung der Additive möglich. Beide Additive sind auf Basis eines Styrol-Methacrylsäure-Copolymeren aufgebaut.

Das Zetapotential einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 3 blieb bei Zugabe des Verdickungsadditivs bei $\text{pH} > 4$ unverändert. Eine Wechselwirkung zwischen der Pigmentdispersion und dem Verdickungsadditiv trat nicht auf (Abb. 6.33). Ebenso änderte sich nicht das Zetapotential der Dispersionen

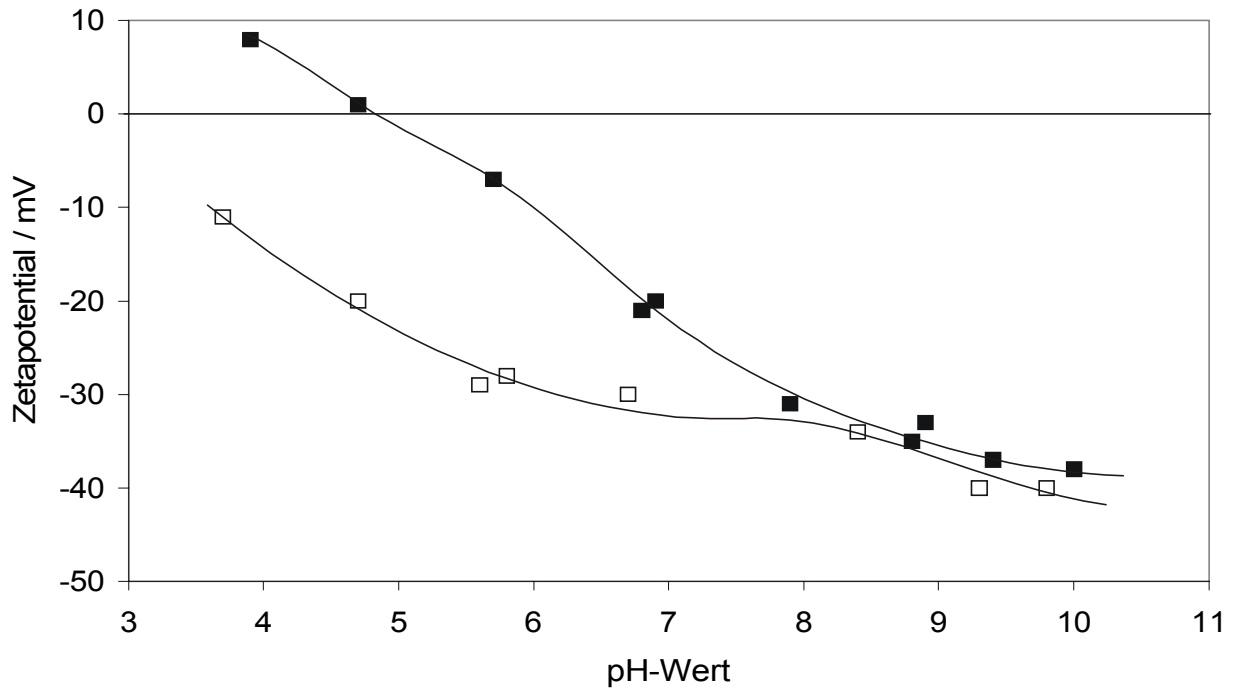


Abb. 6.31: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 1 mit Dispergieradditiv 5 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 33a, 33b): □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 5; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 5 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv

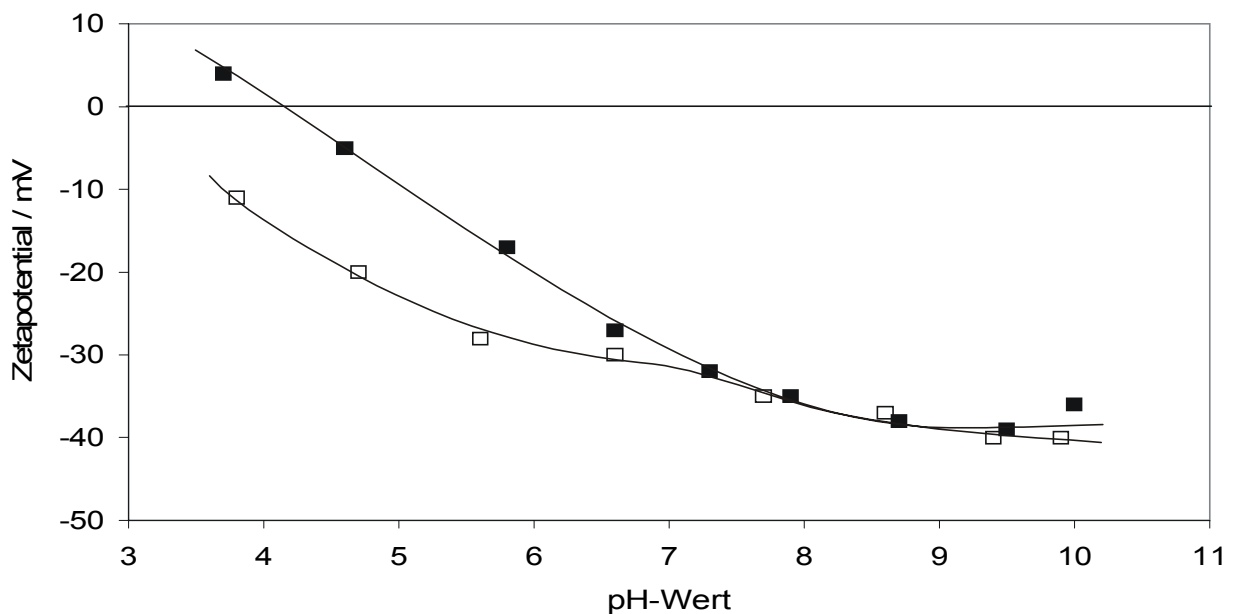


Abb. 6.32: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 5 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 32a, 32b): □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 5; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 5 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv

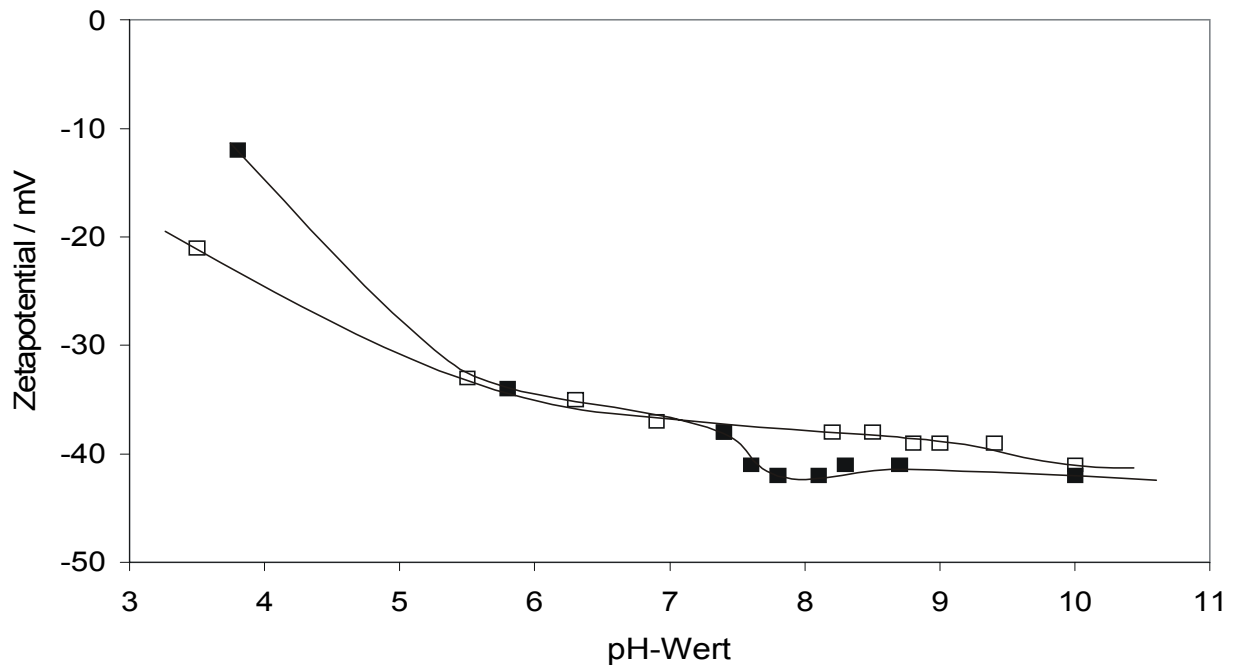


Abb. 6.33: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 3 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 9e, 31):
 □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 3; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 3 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv

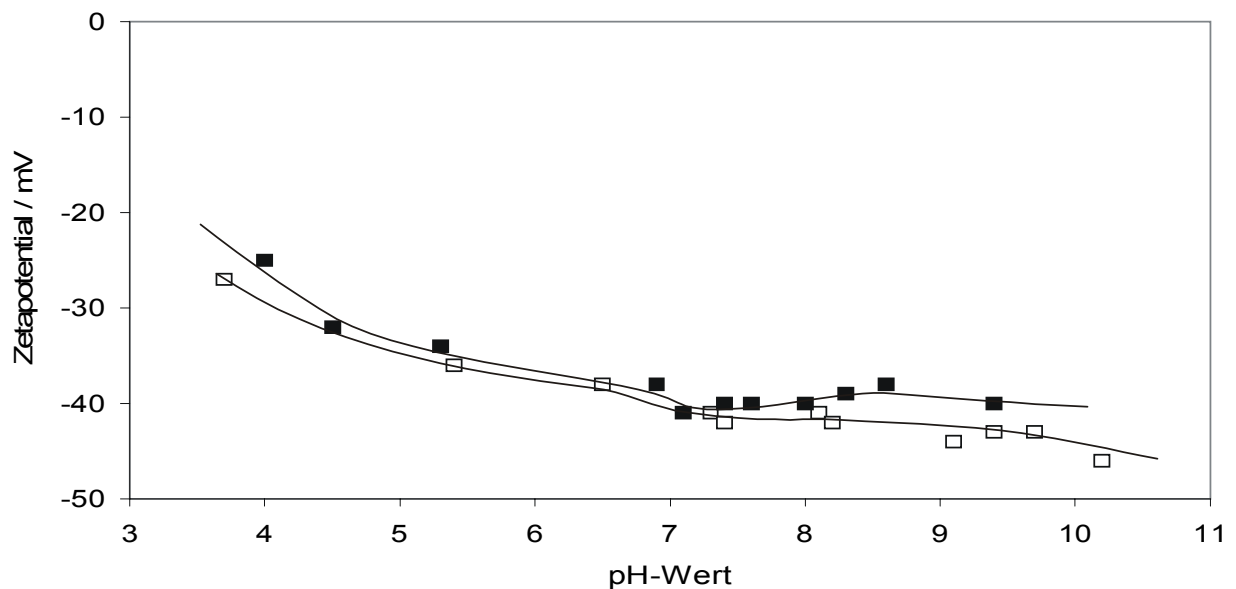


Abb. 6.34: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 2 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 11d, 29):
 □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 2; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 2 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv

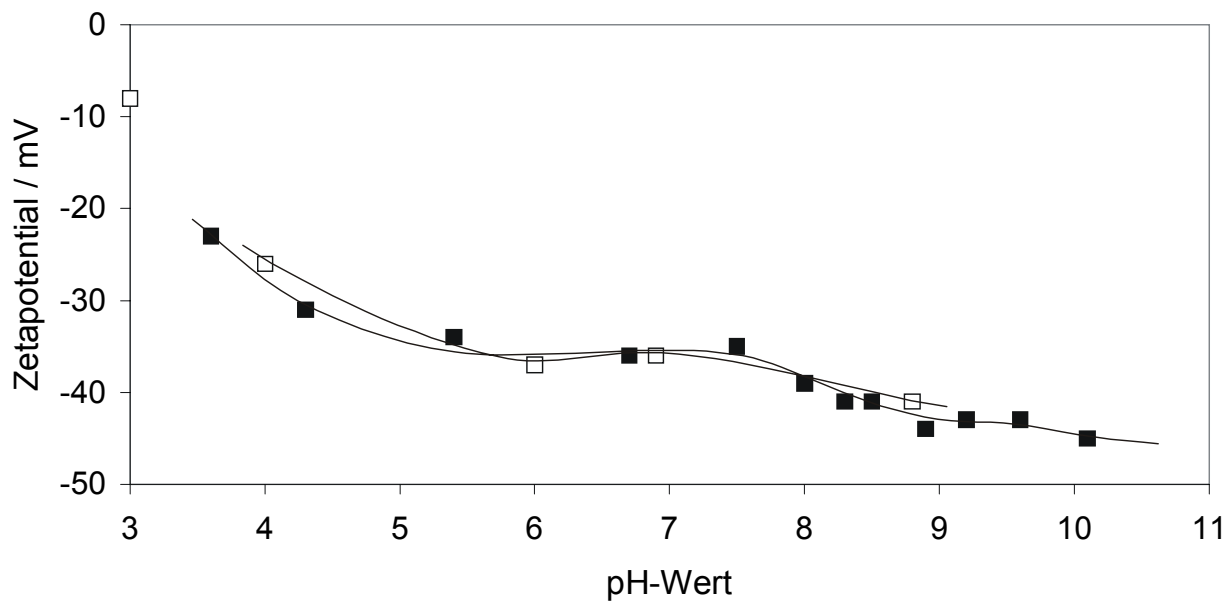


Abb. 6.35: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 3 mit Dispergieradditiv 2 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 10d, 30):
 □: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 2; ■: 2 mg/m^2 Dispergieradditiv 2 + 1 mg/m^2 Verdickungsadditiv

von den TiO_2 -Pigmenten 2 oder 3 mit dem Dispergieradditiv 2 durch das Verdickungsadditiv (Abb. 6.34 und Abb. 6.35). Ein Einfluß der anorganischen Oberflächenbehandlung der TiO_2 -Pigmente wurde nicht festgestellt.

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen der Polymerdispersion 1 und dem Verdickungsadditiv wurde eine gleichmäßige Änderung des Zetapotentials der Polymerteilchen über den untersuchten pH-Bereich beobachtet (Abb. 6.36). Die Polymerdispersion 1 zeigte aufgrund ihrer Sulfonatstabilisierung über den Bereich von pH 3 -11 ein praktisch konstantes Zetapotential, das im sauren pH-Bereich nicht zunahm. In Gegenwart des Verdickungsadditivs nahm das Zetapotential der Polymerdispersion 1 zu. Diese Wechselwirkung ist erwünscht und führt in den formulierten Systemen zur Beeinflussung der Viskosität. Das Adsorptionsverhalten von Assoziativverdickern auf Polymerlatices und ihr Einfluß auf die Viskosität der Systeme wurde in der Literatur beschrieben [57], [116].

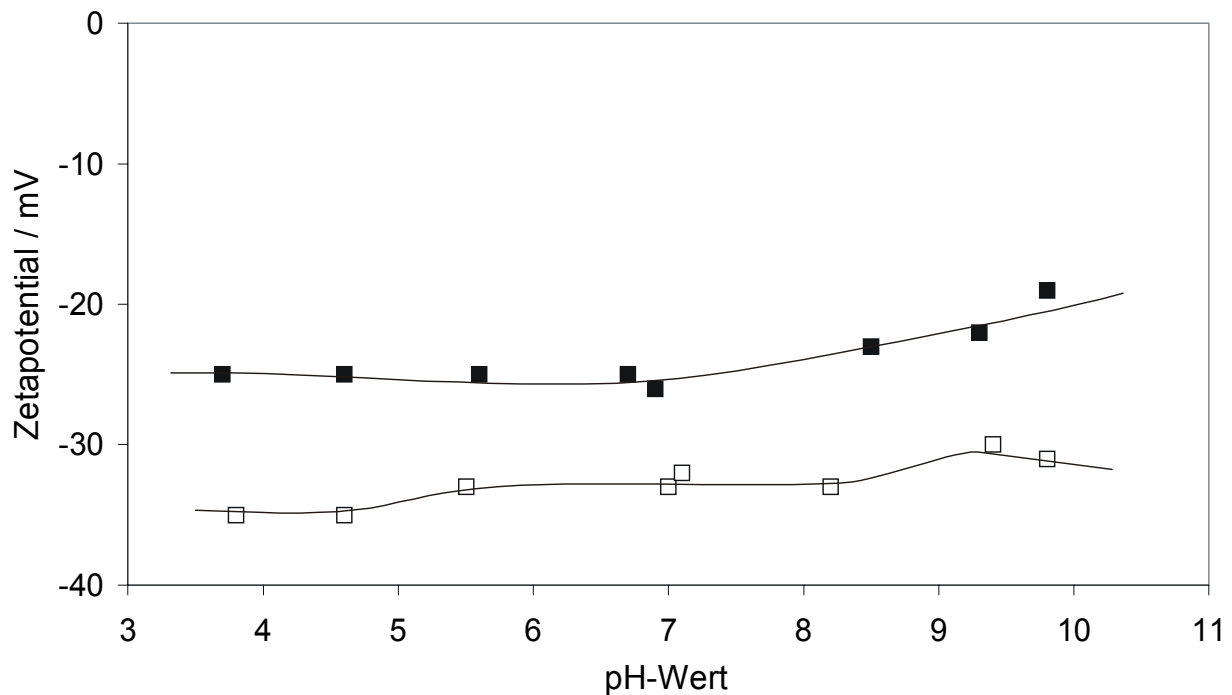


Abb. 6.36: Änderung des Zetapotentials der Polymerdispersion 1 in Gegenwart des Verdickungsadditivs (Messungen 51, 52): □: Polymerdispersion 1; ■: Polymerdispersion 1 + 1 mg/m² Verdickungsadditiv

6.5 Zetapotentialmessungen beim Zusatz von Dispergier- und Verdickungsadditiven zu den Meßproben

Das Verdickungsadditiv bildete in Wasser Agglomerate, die im Meßgerät als große, unregelmäßig geformte streuaktive Zentren sichtbar waren, die sich nicht im elektrischen Feld bewegten. Das Dispergieradditiv 1 war im Meßgerät unsichtbar. Die unregelmäßig geformten Agglomerate des Verdickungsadditivs zeigten in Verbindung mit dem Dispergieradditiv 1 eine geringe Teilchenmobilität über den untersuchten pH-Bereich (Abb. 6.37). Damit war eine pH-unabhängige Wechselwirkung zwischen dem Verdickungsadditiv und dem Dispergieradditiv 1 nachgewiesen. Die Teilchenmobilitäten wurden nach Smoluchowski in Zetapotentiale umgerechnet, um einen Vergleichswert für nachfolgende Messungen zu erhalten, auch wenn die Umrechnung in diesem Fall fraglich ist.

Bei dem Verdickungsadditiv in wäßriger Suspension handelte es sich um ein Netzwerk aus mehreren unterschiedlich großen Mizellen, die miteinander verknüpft waren. Es gab also genau genommen gar keine harten Teilchen mit definierter Oberfläche, zu denen in einem bestimmten Abstand eine Scherebene vorhanden wäre. Durch die assoziative Verknüpfung der Mizellen war keine separate Bewegung der Mizellen im elektrischen Feld möglich, sondern nur eine Bewegung eines Mizellennetzwerkes, die nicht unabhängig von der Lösungsmittelwanderung in der Meßzelle gewesen sein konnte.

Das Dispergieradditiv 1 könnte sich im Netzwerk des Verdickungsadditivs unabhängig vom pH-Wert des Systems verhaken. Damit stellt sich jedoch die Frage, warum die Wechselwirkung des Verdickungsadditivs mit den TiO_2 -Pigmenten 1-3 in Gegenwart des Dispergieradditivs 1 nur unterhalb des Ladungsnullpunkts der Pigmente auftrat. Welcher Mechanismus wäre hierfür denkbar? Kann die pH-abhängige Wechselwirkung des Verdickungsadditivs mit den TiO_2 -Pigmenten 1-3 plus Dispergieradditiv 1 durch das Verhaken überlagert werden? Daher wurden Zetapotentialmessungen der Pigmente durch Zusatz von Additiven in der Meßprobe durchgeführt.

In Messung 41 wurde das Zetapotential des TiO_2 -Pigments 1 bei Gegenwart des Dispergieradditivs 1 und des Verdickungsadditivs bestimmt. Zum Vergleich wurde auch das Zetapotential des Pigments bei alleiniger Gegenwart des Dispergieradditivs 1 gemessen (Abb. 6.38). Das negative Zetapotential des TiO_2 -Pigments 1 blieb in Gegenwart des Dispergieradditivs 1 über den untersuchten pH-Bereich unverändert. Nach Zusatz des Verdickungsadditivs wurden zwei verschiedene Partikelarten nebeneinander sichtbar, die dem Pigment und den Agglomeraten aus dem Verdickungsadditiv mit dem Dispergiermittel 1 zugeordnet werden konnten. Bei $\text{pH} < 8$ zeigten das Pigment und die Additivagglomerate gleiche Zetapotentiale, die Pigmentdispersion war mit dem Verdickungsadditiv verhakt. Oberhalb $\text{pH} 8$ sank das Zetapotential des TiO_2 -Pigments 1 sprunghaft ab.

Die Messung zeigte, daß die Wechselwirkung des Verdickungsadditivs mit der Pigmentdispersion oberhalb des Ladungsnullpunkts deutlich schwächer war. Die Pigmentteilchen konnten sich noch unabhängig von den Additivagglomeraten im elektrischen Feld bewegen. Es könnte sich um eine schwache, reversible Wechselwirkung handeln, da sie oberhalb des Ladungsnullpunktes bei der Messung in additivfreier Meßprobe (Abb. 6.24) nicht beobachtet wurde.

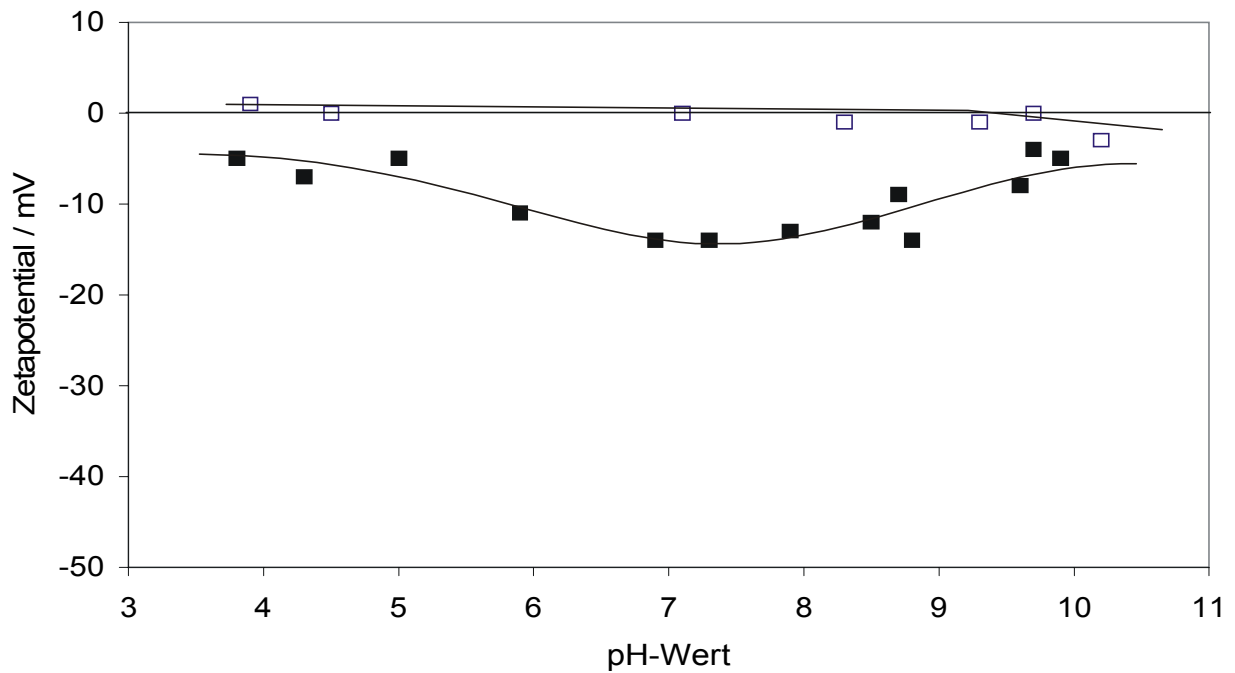


Abb. 6.37: „Zetapotentiale“ des Verdickungsadditivs in Kombination mit dem Dispergieradditiv 1 (Messungen 39, 40): □: 0,1 % Verdickungsadditiv; ■: 0,1 % Verdickungsadditiv + 0,05 % Dispergieradditiv 1.

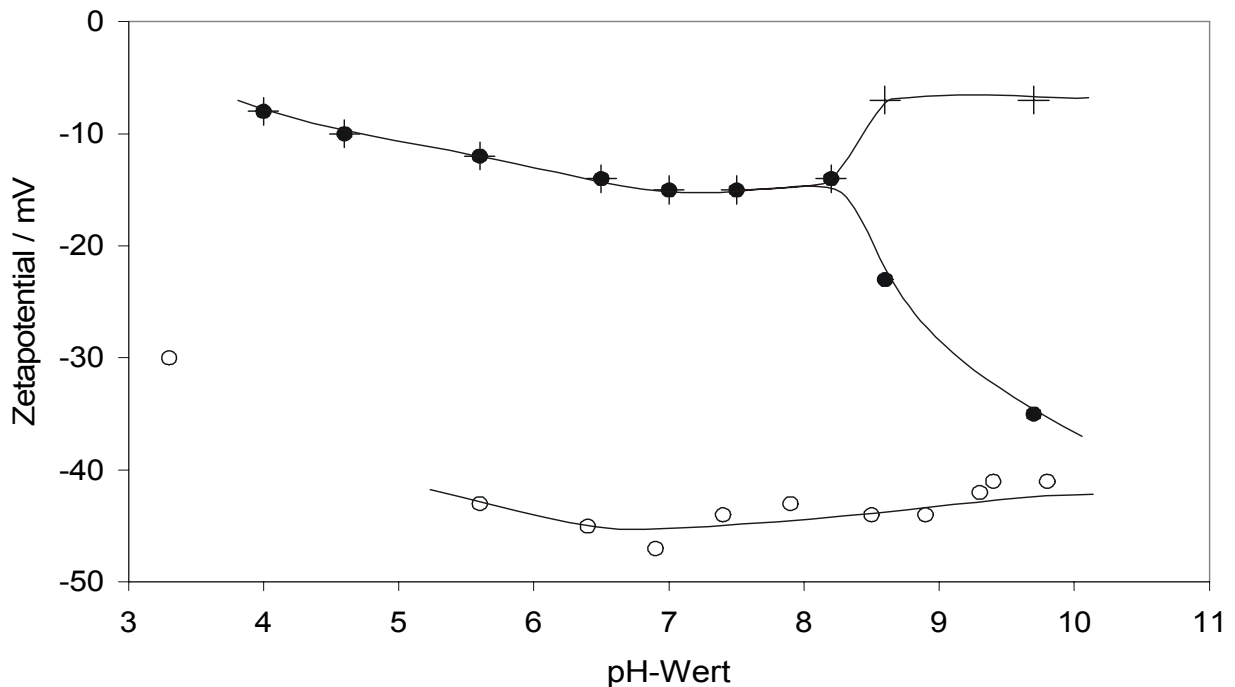


Abb. 6.38: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 1 durch Additive in der Meßprobe (Messungen 23, 41): +: 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 1 ohne Pigment; ●: Pigment mit 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 1; ○: Pigment mit 0,05 % Dispergieradditiv 1.

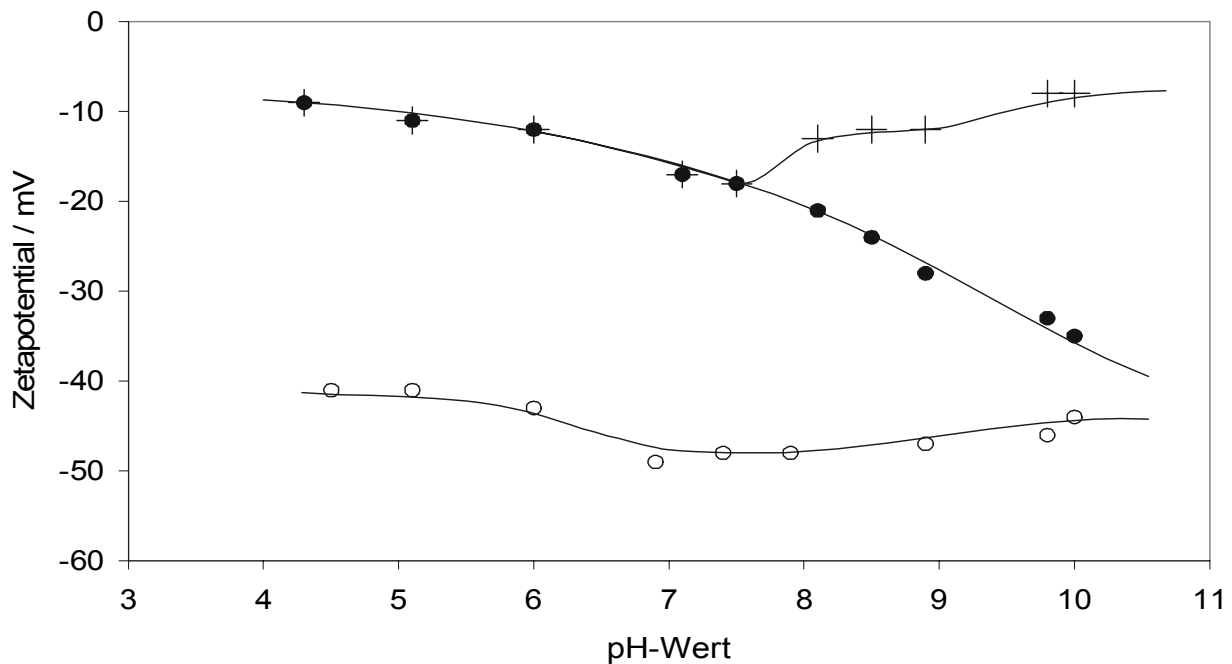


Abb. 6.39: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 3 durch Additive in der Meßprobe (Messungen 24, 42): +: 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 1 ohne Pigment; ●: Pigment mit 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 1; ○: Pigment mit 0,05 % Dispergieradditiv 1.

Eine Dispersion von TiO_2 -Pigment 3 mit Dispergieradditiv 1 zeigte bei Zusatz von Dispergieradditiv 1 in der Meßprobe ebenfalls ein vom pH-Wert unabhängiges konstantes Zetapotential (Abb. 6.39). Nach Zusatz des Verdickungsadditivs waren wieder zwei verschiedene Partikelarten nebeneinander sichtbar, die dem Pigment und den Agglomeraten aus dem Verdickungsadditiv mit dem Dispergiermittel 1 zugeordnet werden konnten. Der Verlauf der Zetapotentiale war fast identisch mit dem System aus TiO_2 -Pigment 1 in Gegenwart des Dispergieradditivs 1 und des Verdickungsadditivs, lediglich der pH-Wert, unterhalb dessen die Zetapotentiale des Pigments und der Additivagglomerate den gleichen Betrag annahmen, lag etwas verschoben bei ca. pH 7,5. Diese Abweichung von 0,5 pH-Punkten könnte an einer Meßungenauigkeit liegen. Die Oberflächenbehandlung des TiO_2 -Pigments 1 mit Trimethylolpropan beeinflusste die Wechselwirkung zwischen den TiO_2 -Pigmenten 1 und 2 mit dem Dispergieradditiv 1 und dem Verdickungsadditiv wahrscheinlich nicht.

Bei einer Dispersion von TiO_2 -Pigment 2 in Gegenwart des Dispergieradditivs 1 und des Verdickungsadditivs wurden gleiche Zetapotentiale des Pigments und der Additivagglomerate erst im Bereich $\text{pH} < 6$ beobachtet (Abb. 6.40). Eine Wechsel-

wirkung zwischen den Pigmentteilchen mit Dispergieradditiv 1 und dem Verdickungsadditiv trat also nur unterhalb vom Ladungsnullpunkt des Pigments auf.

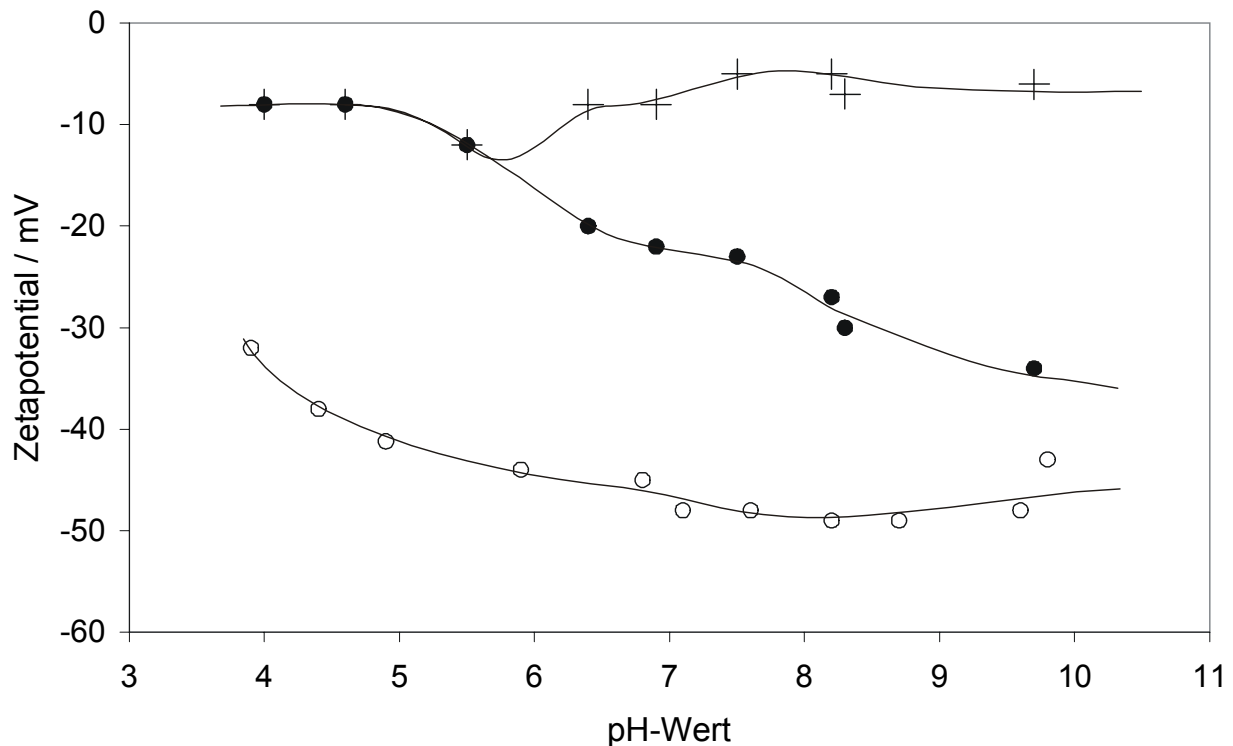


Abb. 6.40: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 durch Additive in der Meßprobe (Messungen 22, 43): +: 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 1 ohne Pigment; ●: Pigment mit 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 1; ○: Pigment mit 0,05 % Dispergieradditiv 1.

Bei der Untersuchung von $\alpha-Al_2O_3$ in Gegenwart des Dispergieradditivs 1 und des Verdickungsadditivs in der Meßprobe wurde nur eine Partikelsorte im untersuchten pH-Bereich beobachtet (Abb. 6.41). Der Unterschied in der Streuaktivität des $\alpha-Al_2O_3$ und der Additivagglomerate war zu gering, um die Teilchenarten voneinander zu unterscheiden. Die positiv geladenen $\alpha-Al_2O_3$ Teilchen (Abb. 6.1) konnten sich nicht unabhängig vom Netzwerk des Verdickungsadditivs im elektrischen Feld bewegen. SiO_2 , das über den untersuchten pH-Bereich negativ geladen war, zeigte dagegen im gleichen pH-Bereich keine Wechselwirkung mit den Additivagglomeraten. Die SiO_2 Partikel besaßen vom Verdickungsadditiv weitgehend unabhängige Zetapotentiale (Abb. 6.42). Diese beiden Messungen bestätigten, daß ein Verhaken der Dispersionen von Pigmenten 1-5 mit dem Dispergieradditiv 1 im Netzwerk des Verdickungsadditivs vom positiven Ladungsvorzeichen des Pigmentes abhängig war.

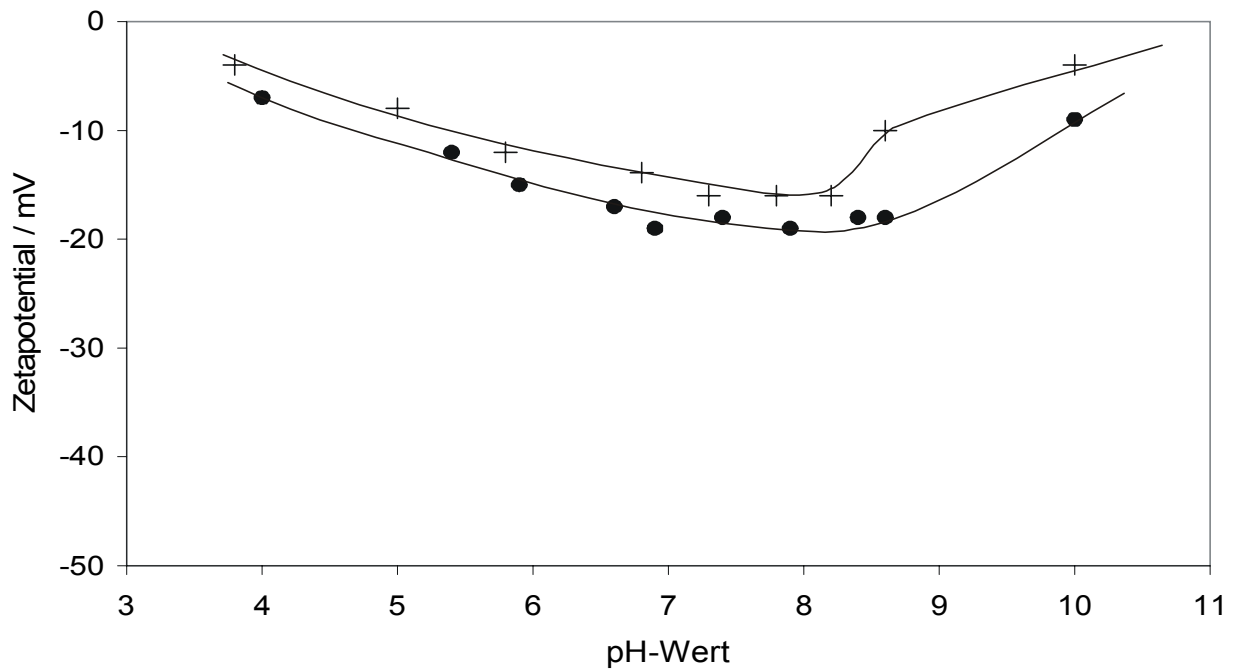


Abb. 6.41: Änderung des Zetapotentials von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Additive in der Meßprobe (Messung 45): +: 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 1 ohne $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; ●: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit 0,1 % Verdickungsadditiv + 0,05 % Dispergieradditiv 1.

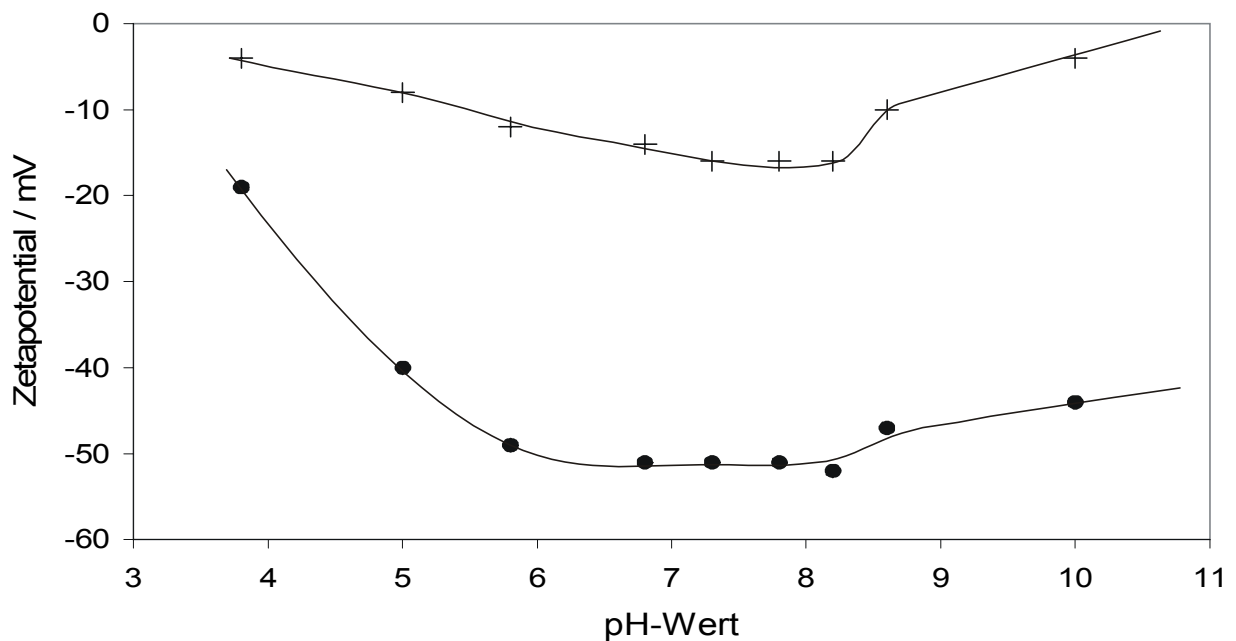


Abb. 6.42: Änderung des Zetapotentials von SiO_2 durch Additive in der Meßprobe (Messung 46): +: 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 1 ohne SiO_2 ; ●: SiO_2 mit 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 1.

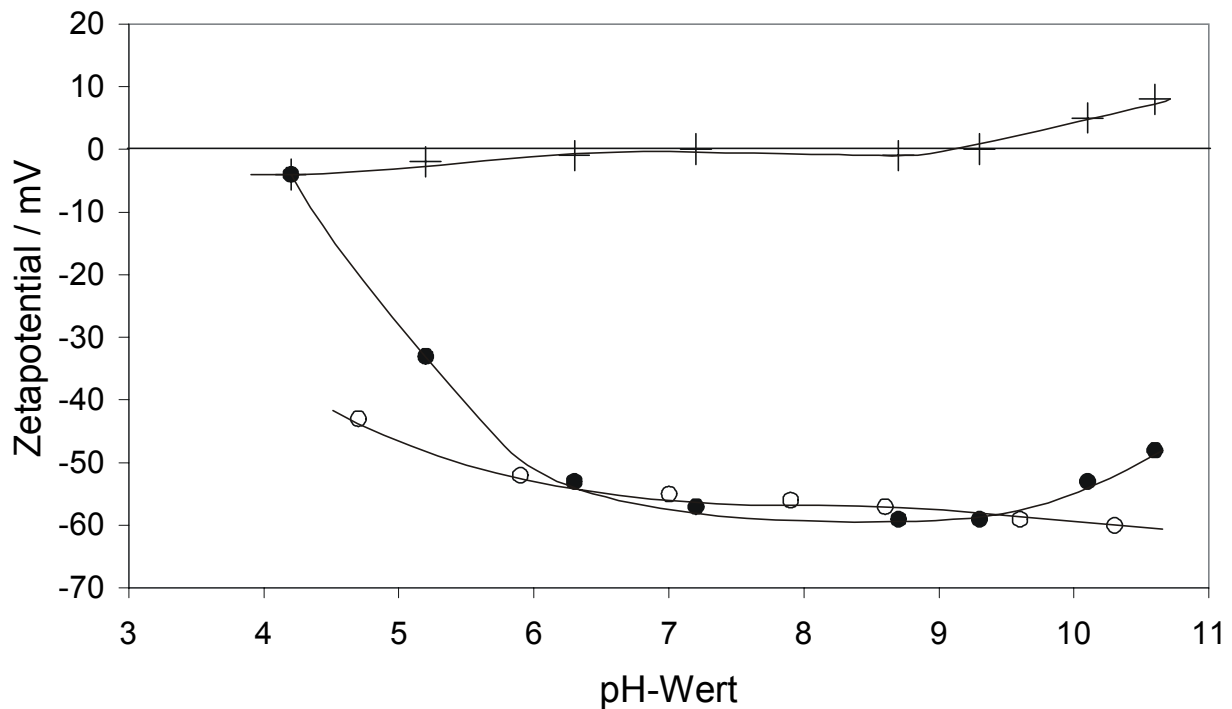


Abb. 6.43: Änderung des Zetapotentials des TiO_2 -Pigments 2 durch Additive in der Meßprobe (Messungen 21b, 44): +: 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 2 ohne Pigment; ●: Pigment mit 0,1 % Verdickungsadditiv und 0,05 % Dispergieradditiv 2; ○: Pigment mit 0,05 % Dispergieradditiv 2.

Beim TiO_2 -Pigment 2 wurde in Gegenwart des Dispergieradditivs 2 und des Verdickungsadditivs im Bereich $\text{pH} < 5,5$ die Teilchenbewegung der Pigmentdispersion durch das Verdickungsadditiv gebremst und ein Verhaken und der Pigmentdispersion bei $\text{pH} 4$ beobachtet. Bei $\text{pH} > 5,5$ wurden voneinander unabhängige Zetapotentiale der Pigmentteilchen und des Verdickungsadditivs beobachtet (Abb. 6.43). Hier trat keine Wechselwirkung zwischen dem Verdickungsadditiv und dem Dispergieradditiv 2 auf, da das Zetapotential der sichtbaren Additivagglomerate Null war. Es handelte sich bei diesem Signal daher um das ungeladene Verdickungsadditiv. Bei $\text{pH} > 5,5$ trat auch kein Verhaken der Pigmentdispersion im Netzwerk des Verdickungsadditivs auf, da das Zetapotential des Pigments in Gegenwart des Dispergieradditivs 2 nach Zugabe des Verdickungsadditivs unverändert blieb. Für die Ausbildung einer Wechselwirkung zwischen dem Verdickungsadditiv und der Teilchen dispersion war daher nicht nur der Ladungszustand der Pigmente, sondern auch der chemische Aufbau des Dispergieradditivs von Einfluß.

6.6 Zusammenfassung

Die Wechselwirkungen der Rezepturbestandteile miteinander wurden durch Messungen der Zetapotentialen untersucht. Dabei wurde deutlich, daß sowohl die Oberflächeneigenschaften der Pigmente als auch das verwendete Dispergieradditiv die Wechselwirkung mit dem Verdickungsadditiv beeinflussen. Es ist daher nicht möglich, aus der Kenntnis der Wechselwirkung des Verdickungsadditivs mit dem Dispergiermittel das Verhalten der Pigmentteilchen vorherzubestimmen. Die Oberflächeneigenschaften des Pigments in dem Dreistoffsystem Pigment, Dispergiermittel und Verdickungsadditiv lassen sich also nicht immer einfach auf eine Hülle aus dem Dispergieradditiv zurückführen. Die chemische Zusammensetzung des Dispergieradditivs kann eine wichtige Rolle spielen.

Die Dispergieradditive 1 – 7 werden auf der Oberfläche der TiO_2 -Pigmentteilchen über den untersuchten Bereich von pH 3 – 11 adsorbiert. Die Pigmentoberflächen sind aufgrund der anorganischen Nachbehandlung mit Aluminium- und Siliciumoxiden mit Funktionalitäten belegt, die mit den Ankergruppen der Dispergieradditive wechselwirken. Neben direkten elektrostatischen Kräften zwischen entgegengesetzt geladenen funktionellen Gruppen der Additive und der Pigmentoberfläche sind z. B. Wasserstoffbrücken zwischen (Si-OH)- oder (Al-OH)-Gruppen der Pigmentoberfläche und Säureamidgruppen [91], Lewis-Säure-Base Reaktionen zwischen Aluminiumoxid und Carboxylatgruppen [92], [100] oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polyethylenoxidketten, Amino- oder Hydroxylgruppen und SiO_2 auf der Pigmentoberfläche [8], [70] möglich. Auch die Adsorption anionischer Dispergieradditive auf den Pigmenten oberhalb des isoelektrischen Punkts (IEP) kann erfolgen [75]. Alle Dispergieradditive laden die Pigmente über den untersuchten pH-Bereich negativ auf.

Das Verdickungsadditiv zeigt eine schwache, konzentrationsabhängige Wechselwirkung mit den TiO_2 -Pigmenten 1 und 2 nur unterhalb des isoelektrischen Punkts (IEP) der Pigmente. Mit dem Dispergieradditiv 1 verhakt sich das Verdickungsadditiv unabhängig vom pH-Wert des Systems, da beide Additive sowohl hydrophile als auch hydrophobe Molekülteile enthalten. Zwischen den stark anionischen, hydrophilen Dispergieradditiven 1 oder 3 und dem Verdickungsadditiv tritt keine Wechselwirkung auf.

Die auf der Oberfläche des TiO_2 -Pigments 2 adsorbierten hydrophilen, stark anionischen Dispergieradditive 2 und 3 treten nicht in Wechselwirkung mit dem Verdickungsadditiv.

Bei Dispersionen von TiO_2 -Pigmenten 1 oder 2 mit Dispergieradditiv 1 treten pH-abhängige Wechselwirkungen mit dem Verdickungsadditiv auf. Oberhalb des pH-Werts, der dem IEP des eingesetzten TiO_2 -Pigments entspricht, kommt es zu einer schwachen Wechselwirkung, die nur bei hohen Einsatzkonzentrationen des Verdickungsadditivs durch Zetapotentialänderungen der Pigmentdispersionen sichtbar wird. Unterhalb des IEP ist diese Wechselwirkung deutlich stärker. Die Konformation des adsorbierten Dispergieradditivs 1 auf der Teilchenoberfläche der TiO_2 -Pigmente kann sich ändern, da unterhalb des IEP direkte elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Carboxylatgruppen des Dispergieradditivs 1 und der positiv geladenen Oberfläche der TiO_2 -Pigmente stattfinden. Dies verringert die Gesamtladung der vom Dispergieradditiv umgebenen Teilchen. Da das Dispergieradditiv 1 hydrophile und hydrophobe Molekülsegmente enthält, nimmt daher bei $\text{pH} < \text{IEP}$ der Einfluß der hydrophoben Bereiche auf der Pigmentoberfläche zu, die dann als Ankergruppen für das Verdickungsadditiv dienen.

Zwischen den Polymerdispersionen, Dispergieradditiv 1 und TiO_2 -Pigment 1 kommt es zu Wechselwirkungen, die bereits in einer vorausgegangenen Arbeit [6] untersucht wurden. Hierbei wurde festgestellt, daß Molekülnäuel der Polymerdispersion 2 auf der Oberfläche des TiO_2 -Pigments 1 adsorbieren. Wird jedoch die Pigmentoberfläche zuerst durch Dispergieradditiv 1 belegt, bleibt eine Wechselwirkung der Pigmentdispersion mit den Polymerdispersionen 1 oder 2 aus.

Die Untersuchung der Polymerdispersion 1 in Kombination mit dem Verdickungsadditiv zeigt, daß das Verdickungsadditiv auf dem Teilchen der Polymerdispersion 1 adsorbiert wird. Da die Polymerdispersion 1 durch einen einpolymerisierten Emulgator stabilisiert ist, wird ein Austausch des Emulgators durch das Verdickungsadditiv auf der Teilchenoberfläche ausgeschlossen. Die Adsorption des Verdickungsadditivs kann daher nicht zu einer Koagulation führen.

7 Bedeutung der Zetapotentialmessungen für die Farbtonstabilität

In Kapitel 6 wurden die Eigenschaften von Pigmentdispersionen durch die Zetapotentiale charakterisiert. Die Änderungen der Zetapotentiale bei der Zugabe von Additiven zu den Dispersionen wurden ausgewertet, um die Wechselwirkungen der Systemkomponenten miteinander zu beschreiben. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die aus den kolloidchemischen Messungen erhaltenen Ergebnisse eine konkrete Bedeutung in der Praxis für die Herstellung und Anwendung von Lacken haben.

Diese Frage sollte beantwortet werden. Dazu wurde die Farbtonstabilität eines Lacksystems mit den Ergebnissen der kolloidchemischen Messungen verglichen.

Im industriellen Prozeß wird ein Wasserlack auf Basis einer Polyurethandispersion verarbeitet, wobei das Lackierergebnis stets einer gleichbleibenden Qualität entsprechen muß. Beim Verarbeitungsprozeß wird der Lack in einer Versorgungsringleitung in der Lackiererei mit einer Doppelmembranpumpe im Kreis gepumpt. Die Lackierroboter sind über Materialdruckregler an die Ringleitung angeschlossen. Als Lackieraggregat wird ein Druckluftsprühzerstäuber im Roboter verwendet. Während eines Lackierungsprozesses wird das der Ringleitung entnommene Lackmaterial direkt dem Roboter zugeführt und sofort appliziert. Bei Lackierpausen werden die Versorgungsleitung des Roboters und das Lackieraggregat mit Wasser gespült, das Lackmaterial in der Ringleitung jedoch weiterhin im Kreis gepumpt. Eine genaue Beschreibung dieser Anlagen findet sich in der Literatur [31]. Neben den anwendungstechnischen Eigenschaften, denen die fertige Lackierung nach der Aushärtung genügen muß, soll jede Liefercharge das gleiche Lackierergebnis liefern. Um dies zu erreichen, wird ein gleichbleibender Produktionsprozeß unter Verwendung von Rohstoffen mit konstanter Lieferspezifikation eingehalten. In der Lackieranlage werden ebenfalls die Applikationsparameter für die Lackqualität konstant gehalten.

Trotzdem ergaben sich Probleme, indem Abweichungen der Helligkeit des Farbtons beobachtet wurden, die auch bei Einsatz der gleichen Liefercharge des Lackmaterials auftraten. Fehler in der Anlagenführung oder Probleme mit der Sauberkeit der Ringleitung konnten nach eingehender Prüfung der Anlage ausgeschlossen werden. Qualitätsschwankungen des Lackmaterials durch Einsatz von unterschiedlichen Lieferchargen waren zwar nicht ganz auszuschließen, jedoch trat das Problem auch bei Verwendung ein und derselben Liefercharge auf bzw. nicht auf. Nach genauer Prüfung stellte sich heraus, daß ein Zusammenhang zwischen der

Helligkeit des Farbtons und der Pumpzeit des Stammlacks in der Ringleitung bestand. Die Helligkeitsverschiebung war besonders auffällig nach Arbeitspausen aufgetreten, in denen die Ringleitung nicht geleert und gereinigt wurde, sondern der Wasserlack im Kreis gepumpt wurde. Daher wurden die Ursachen in der Zusammensetzung der Rezeptur vermutet.

7.1 Pumpversuche in einer Laborringleitung

Im Labor wurde der Wasserlack in einer Ringleitung im Kreis gepumpt, die aus einer 10 m langen Rohrleitung mit 12,5 mm Durchmesser, Membranpumpe, Lackvorratsgefäß und Auslaßventil bestand. An einem in die Ringleitung eingebauten Manometer konnte der Materialdruck in der Leitung abgelesen werden, der um einen Wert von 5 Bar schwankte. Der maximale Druck in der Leitung lag bei 6 Bar.

Tab. 7.1: Rezeptur von Lack 1 und Lack 2

Inhaltsstoff	% Massenanteil	
	Lack 1	Lack 2
Polymerdispersion 1	25	25
Polymerdispersion 2	25	25
Entschäumer	0,2	0,2
Dispergieradditiv 1	0,7	0,7
TiO ₂ -Pigment 1	4	-
TiO ₂ -Pigment 2	-	4
Ruß-Pigment 6	0,5	0,5
Mattierungsmittel	5	5
Verdickungsadditiv	0,6	0,6
VE-Wasser	38,5	38,5
2-Amino-2-methyl-propanol (AMP)	0,5	0,5

Von dem gemäß der Rezeptur zusammengesetzten Lack 1 wurden jeweils 25 kg aus der Produktion entnommen und in der Ringleitung im Kreis gepumpt. Zu Beginn und nach 12, 24 oder 48 Stunden Pumpzeit wurde jeweils ein Farbmuster auflackiert. Die Musterplatten wurden farbmétrisch gegen das Startmuster nach ihrer Helligkeit verglichen. Die Grundlagen der Farbmétrik und ihrer Meßmethoden sind in der Literatur beschrieben [99]. Als Resultat erhält man die Änderung der Farbkoordinaten im

CIELAB-System (Δa , Δb) und die Änderung der Helligkeit (ΔL) gegenüber dem Startmuster. Die Lacke 1 und 2 zeigten nach dem Pumpen lediglich Änderungen der Helligkeit ΔL . Die Farbkoordinaten blieben konstant.

Tab. 7.2: Pumpversuch 1

Pumpzeit	0 Stunden	12 Stunden	24 Stunden	48 Stunden
Lack 1 (pH 7,2): ΔL	0	-0,8	-1,5	-2,5
Lack 2 (pH 8,5): ΔL	0	-0,2	-0,5	-

Anhand der farbmetrischen Vergleiche der Lacke wurde deutlich, daß Lack 1 beim Pumpen in der Ringleitung erheblich nachdunkelte, Lack 2 dagegen deutlich weniger. Eine höhere Einstellung des pH-Werts konnte die Tendenz des Nachdunkelns zwar erheblich verringern, war aber als Lösung in der Praxis nicht einsetzbar, da die Polyurethandispersion Esterbausteine enthielt und die Hydrolyse des Bindemittels durch zu hohe pH-Werte begünstigt wurde, was zu verringerter Beständigkeit der fertigen Beschichtungen geführt hätte. Außerdem wurde durch einen hohen pH-Wert die Rheologie des Lackmaterials beeinflusst, was neue Einstellungen der Lackierroboter erforderlich gemacht hätte. Daher wurde nach einer anderen Lösung gesucht.

7.2 Scherversuche

Für die Klärung der Ursachen des Nachdunkelns gab es bei gleicher Pigmentierungshöhe der Lacke zwei grundsätzliche Möglichkeiten:

1. Durch das Pumpen auf der Ringleitung könnte es zu einer weiteren Scherung des Lackmaterials gekommen sein, was zu einer Nachdispersion der Pigmente im Lack führte. Da der Lack dunkler wurde, muß angenommen werden, daß bei der Herstellung des Lacks das Weißpigment vollständiger ausdispersioniert wurde als der Ruß. Nur so könnte die schwarze Farbstärke bei Nachscherung des Materials auf der Ringleitung durch eine zusätzliche Dispersionierung des Rußes zunehmen.
2. Durch das Pumpen auf der Ringleitung könnte es zu einer Flockung oder Agglomeration der im Lack enthaltenen Pigmente gekommen sein. Da ein Nachdunkeln beobachtet wurde, müßte es zur Agglomeration nur oder überwiegend des Weißpigmentes gekommen sein.

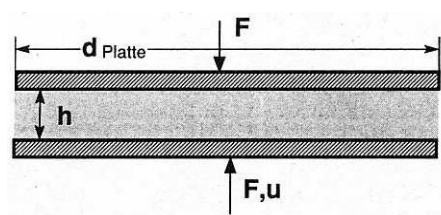
Um abzugrenzen, ob es sich um eine Nachdispergierung oder eine Agglomeration handelte, wurde ein Scherversuch durchgeführt, bei dem das Lackmaterial mit der Dissolverscheibe nachgeschert wurde.

Tab. 7.3: Scherung von Lack 1 mit der Dissolverscheibe (Umfangsgeschwindigkeit 15 m/s)

Scherzeit	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden
Lack 1 (pH 7,2): ΔL	0	-0,1	0

Jeweils nach 1, 2 oder 3 Stunden wurde eine Lackprobe auflackiert und die Helligkeit der Lackierung mit einer auflackierten Probe ohne Scherbelastung verglichen. Es wurden keine Änderungen der Helligkeit des Lackmaterials beobachtet, weshalb auch keine Nachdispergierung der Pigmente vermutet wurde.

Energetische Gründe sprechen auch gegen eine Nachdispergierung des Lacks in der Ringleitung. Zur Dispergierung von Pigmenten ist die Übertragung von Kräften auf die Agglomerate notwendig. Die Kraft kann über das Dispersionsmedium unter laminaren Strömungsverhältnissen auf die Pigmente übertragen werden. Dabei sind zur Ausbildung von Scherkräften hohe Strömungsgeschwindigkeiten und Strömungsgradienten wie beim Dissolvrührer [134] oder hohe Verdrängungskräfte bei einer Quetschströmung zwischen Mahlkörpern wie in einer Rührwerkskugelmühle nötig. Nach Landau [63] gilt für die Kraft F einer Verdrängungsströmung zwischen zwei sich annähernden Platten:



$$F \propto \frac{\eta u d^4}{h^3}$$

Abb. 7.1: Verdrängungsströmung zwischen Platten

Entspricht h dem Rohrdurchmesser der Ringleitung (großes h) oder dem Abstand zwischen zwei Mahlkörpern in einer Rührwerkskugelmühle (kleines h), sind in der Ringleitung daher rein qualitativ gesehen das Auftreten von höheren Kräften bei Verdrängungsströmungen oder höheren Strömungsgradienten als in einer Dispergierma-

schine nicht zu erwarten. Da das Lackmaterial mit einer Rührwerkskugelmühle hergestellt wurde, war eine Nachdispergierung auf der Ringleitung praktisch auszuschließen. Nachscherungen sind jedoch bei mit Zahnradpumpen betriebenen Ringleitungen aufgrund der starken Scherbelastung in der Pumpe möglich und insbesondere für Metalliclacke in der Literatur beschrieben [10].

7.3 Modifizierung der Lackrezeptur

Als Ursache für die Helligkeitsverschiebung kommt daher eher die Agglomeration des TiO_2 -Pigments 1 während des Pumpens in der Ringleitung infrage. Hierbei treffen Pigmentteilchen nicht nur aufgrund der Brownschen Molekularbewegung aufeinander. Durch den verstärkten Teilchenfluß kann es zur orthokinetischen Aggregation der Teilchen kommen. Aufgrund der Messungen 1 und 34a konnte gezeigt werden, daß die Teilchenoberfläche des TiO_2 -Pigments 1 bei pH 7,2 und pH 8,5 mit dem Dispergieradditiv 1 belegt war. Bei der Koagulation spielten also nicht nur die Anziehungskräfte zwischen den Titandioxidteilchen und die hydrodynamischen Kräfte eine Rolle, sondern der Koagulationsvorgang war auch von den Wechselwirkungen des Dispergieradditivs auf der Teilchenoberfläche mit weiteren Rezepturbestandteilen abhängig.

In der Literatur wurde die Förderung der orthokinetischen Koagulation von Dispersionen durch Tenside beschrieben [77], [130]. Daß eine weitere Komponente bei der Agglomeration eine Rolle spielte, wurde dadurch ersichtlich, daß das mit Dispergieradditiv 1 belegte TiO_2 -Pigment 1 bei pH 7,2 und pH 8,5 zwar gleiche Zetapotentiale zeigte, im Pumpversuch 1 in der Ringleitung jedoch nur bei pH 7,2 eine signifikante Helligkeitsverschiebung auftrat. In Messung 34b wurde nun der Einfluß des Verdickungsadditivs auf das Zetapotential der Dispersion von TiO_2 -Pigment 1 mit Dispergieradditiv 1 untersucht. Hierbei wurde deutlich, daß es bei pH 7,2 bereits zu einer erkennbaren Zunahme des Zetapotentials der Titandioxidteilchen kam, bei pH 8,5 jedoch das Potential konstant blieb. In der Tabelle sind die Werte für die Zetapotentiale an beiden pH-Werten zusammengestellt. Dabei muß bemerkt werden, daß es sich hier zwar nur um die Gegenüberstellung einzelner Werte handelt, die aber eindeutig dem Potentialverlauf der Messungen 34 und 26 entsprechen.

Tab. 7.4: Änderungen des Zetapotentials des TiO₂-Pigments 1 (Ladungsnullpunkt bei pH ~ 8,2) bei pH 7,2 und pH 8,5

pH-Wert	7,2	8,5
Zetapotential des TiO ₂ -Pigments 1 in 10 ⁻³ M KCl (Messung 1)	+20	-12
Zetapotential von TiO ₂ -Pigment 1 mit Dispergieradditiv 1 (Messung 34a)	-30	-31
Zetapotential von TiO ₂ -Pigment 1 mit Dispergieradditiv 1 und Verdickungsadditiv (Messung 34b)	-25	-30

Vermutlich kommt es zur orthokinetischen Aggregation der TiO₂-Teilchen, wenn durch das Verdickungsadditiv das Zetapotential angehoben wird. Pigment 1 zeigte einen Ladungsnullpunkt bei pH ~ 8,2 (Messung 1). Daraus leitete sich die Idee ab, einen Lack mit einem Titandioxidpigment zu formulieren, dessen Ladungsnullpunkt unterhalb von pH 7,2 lag. Zetapotentialmessungen des TiO₂-Pigments 2 ergaben, daß es erst deutlich unterhalb von pH 7,2 zu einer Wechselwirkung zwischen der Dispersion von TiO₂-Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 und dem Verdickungsadditiv kam. Bei pH 7,2 und pH 8,5 blieben die Potentiale dieser Pigmentdispersion bei der Anwesenheit des Verdickungsadditivs praktisch unverändert.

Ergänzend zu den Messungen an Titandioxiden im experimentellen Teil wurde untersucht, inwieweit das Zetapotential einer Rußdispersion durch das Verdickungsadditiv beeinflusst wurde.

Tab. 7.5: Änderungen des Zetapotentials des TiO₂-Pigments 2 (Ladungsnullpunkt bei pH ~ 6,4) bei pH 7,2 und pH 8,5

pH-Wert	7,2	8,5
Zetapotential des TiO ₂ -Pigments 2 in 10 ⁻³ M KCl (Messung 2)	-22	-35
Zetapotential von TiO ₂ -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 (Messung 35a)	-36	-37
Zetapotential von TiO ₂ -Pigment 2 mit Dispergieradditiv 1 und Verdickungsadditiv (Messung 35b)	-35	-35

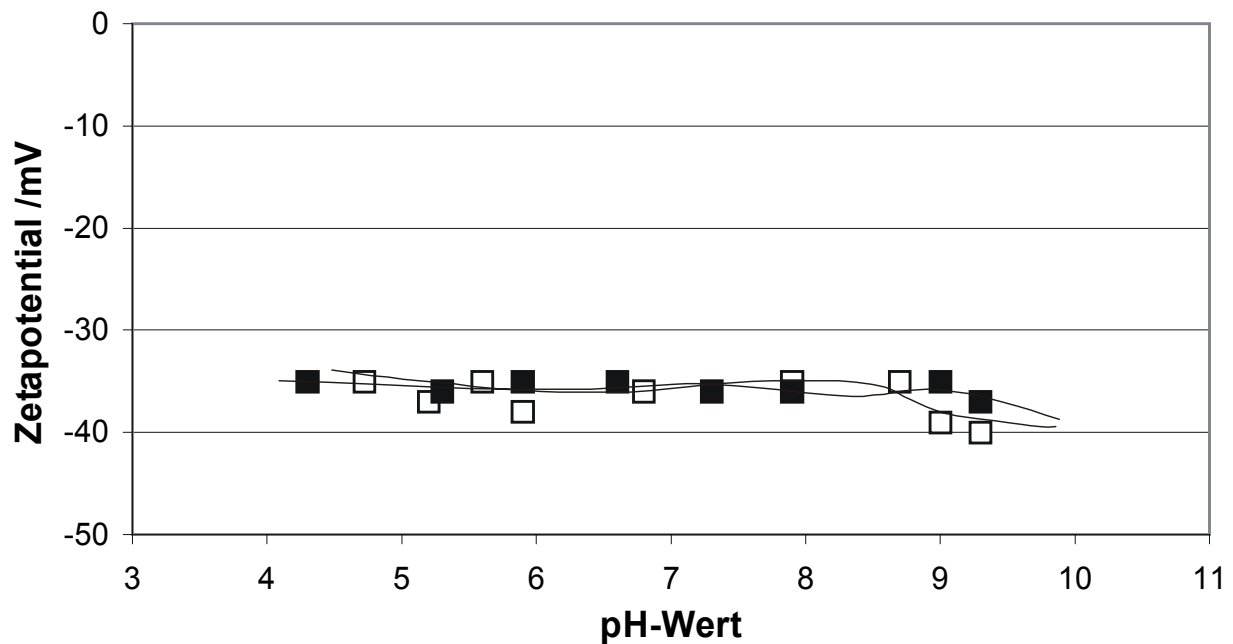


Abb. 7.1: Änderung des Zetapotentials einer Dispersion von Pigment 6 (Ruß) mit Dispergieradditiv 1 durch Zugabe des Verdickungsadditivs (Messungen 53, 54):
 □: 2 mg/m² Dispergieradditiv 1; ■: 2 mg/m² Dispergieradditiv 1 + 1 mg/m² Verdickungsadditiv

Anhand der Potentialverläufe wurde deutlich, daß es praktisch zu keiner Beeinflussung des Zetapotentials der Rußteilchen durch das Verdickungsadditiv über den untersuchten pH-Bereich kam. Eine starke Wechselwirkung zwischen der Rußdispersion und dem Verdickungsadditiv im Lacksystem wurde daher nicht vermutet. Dies bestätigte die Annahme, daß die Helligkeitsverschiebung des Lackmaterials auf der Ringleitung auf eine Agglomeration der Titandioxidteilchen zurückzuführen war.

Da die TiO₂-Pigmente die gleiche BET-Oberfläche aufwiesen, lag eine sehr einfache Modifizierung der Rezeptur nahe. Es wurde lediglich TiO₂-Pigment 1 durch TiO₂-Pigment 2 in der gleichen Einsatzkonzentration ersetzt. Aufgrund der gleichen BET-Oberfläche der Pigmente mußten die Additivmengen nicht angepaßt werden.

Gemäß der Rezeptur in Tab. 7.6 wurde in der Produktion eine Versuchscharge Lack 3 von 500 kg gefertigt und 25 kg dieses Materials in der Ringleitung gepumpt.

Tab. 7.6: Rezeptur von Lack 3

Inhaltsstoff	Gew. %
Polymerdispersion 1	25
Polymerdispersion 2	25
Entschäumer	0,2
Dispergieradditiv 1	0,7
TiO ₂ -Pigment 2	4
Ruß-Pigment 6	0,5
Mattierungsmittel	5
Verdickungsadditiv	0,6
VE-Wasser	38,5
2-Amino-2-methyl-propanol (AMP)	0,5

Tab. 7.7: Pumpversuch 2

Pumpzeit	0 Stunden	12 Stunden	24 Stunden	48 Stunden
Lack 3 (pH 7,2): ΔL	0	-0,1	-0,2	-0,1

Diesmal kam es zu keiner Verschiebung der Helligkeit des Lacks. Mit den Ergebnissen des Pumpversuchs wurde der Einfluß des Ladungsnullpunktes des TiO₂-Pigments auf die Wechselwirkung der Pigmentdispersion mit dem Verdickungsadditiv bestätigt. Gleichzeitig stellte Lack 3 eine sehr elegante Rezepturmodifizierung dar, die das Problem der mangelnden Ringleitungsstabilität des Lacks 1 bei pH 7,2 beseitigte. Dabei war nicht mit einer Änderung der Eigenschaften der fertigen Beschichtung zu rechnen, da das TiO₂-Pigment 2 ein Hochleistungspigment (Rutil-Typ, empfohlen für Anwendungen in Automobildecklacken) war, und an den Additiv- und Bindemittelkonzentrationen oder dem pH-Wert der Rezeptur keine Änderungen vorgenommen wurden. Einbußen in der Glanzhaltung oder im Glanz der Systeme konnten erfreulicherweise unberücksichtigt bleiben, da das System matt eingestellt wurde (Glanz 2 bei 60° Beobachtungswinkel). Für die Produktionsumstellung waren lediglich kleinste Anpassungen der Tönschritte notwendig.

8 Optimierung der Farbstärke des Lacksystems

In Kapitel 6 wurde gezeigt, daß zwischen den TiO₂-Pigmenten 1 und 2 sowohl mit dem Dispergieradditiv 1 als auch dem Verdickungsadditiv Wechselwirkungen auftraten. Sie waren abhängig von der Konzentration der Additive und der Partikel in der Dispersion, und zwar beim Verdickungsadditiv deutlich stärker als beim Dispergieradditiv 1. Weiterhin wurde gezeigt, daß eine sehr starke Wechselwirkung zwischen Verdickungsadditiv und Dispergieradditiv 1 besteht. Durch geeignete Oberflächenbehandlung des Pigments und die Berücksichtigung des pH-Werts müßte die Wechselwirkung zwischen der Dispersion von TiO₂-Pigment 2 + Dispergieradditiv 1 mit dem Verdickungsadditiv bei pH 7,2 zu minimieren bzw. unterdrücken sein, um die Farbstabilität in der Ringleitung zu erhöhen.

Aufgrund der Eigenschaft von Dispergieradditiv 1, die Zetapotentiale der Pigmente zu modifizieren und die Dispersion zu stabilisieren, muß dieses Additiv bei der Lackproduktion auf die Pigmentoberfläche aufgebracht werden. Die Wechselwirkung zwischen Dispergieradditiv 1 und Verdickungsadditiv muß während des Produktionsprozesses vermieden werden, da durch sie die Wirkungsweise des Dispergieradditivs 1 beeinträchtigt werden könnte und u. U. bereits an der Pigmentoberfläche adsorbierte Moleküle des Verdickungsadditivs nicht durch Dispergieradditiv 1 zu verdrängen sind. Wegen der an das Lacksystem gestellten Eigenschaften bei der Verarbeitung ist es z. Zt. nicht möglich, auf chemische Verbindungen zu verzichten, die zusammen mit dem Verdickungsadditiv eingebracht werden. Daher besteht vom kolloidchemischen Standpunkt aus gesehen die Notwendigkeit, das Verdickungsadditiv in einem anderen Prozeßschritt zuzugeben und nicht während der Dispergierung des Pigments. Diese Forderung ist allerdings produktionstechnisch nicht ganz einfach umzusetzen, da die Viskosität des Mahlguts durch die Zugabe vom Verdickungsadditiv zum Mahlansatz auf die für die Dispergiermaschine erforderliche Höhe eingestellt wird. Daher wurden praxisnahe Experimente durchgeführt, um neue Konzepte für die Produktion zu entwickeln.

8.1 Zielsetzung von Dispergiertechniken

Die Oberflächen der Pigmente sind oft modifiziert, um ihre Eigenschaften zu steuern. Diese Oberflächenbelegung darf beim Dispergierprozeß nicht entfernt oder beschädigt werden. Im pulverförmigen Zustand, in dem die Pigmente geliefert werden, sind

die Partikel agglomeriert. Aufgabe des Dispergierprozesses in der Lackproduktion ist es, die Pigmente zu benetzen, die an der Teilchenoberfläche adsorbierte Luft und Feuchtigkeit durch Tenside oder Polymere zu verdrängen, die Pigmente zu deagglomerieren und die Pigmentdispersion zu stabilisieren. Dabei müssen die Primärkornverteilung und die Oberflächenmodifizierung der Pigmente erhalten bleiben. Je nach Pigmenttyp erfordert der Dispergierprozeß unterschiedlich hohen Energieeintrag oder die Anwendung unterschiedlicher Geräte.

Titandioxid ist aufgrund der Oberflächenmodifizierung ein relativ leicht dispergierbares Pigment, das mit einem Dissolver schnell und leicht dispergiert werden kann, ohne die Oberflächenmodifizierung zu verändern [95]. Eine Verarbeitung des Pigments auf Perlmühlen könnte die Oberflächenmodifizierung zerstören und ist aufgrund der leichten Dispergierbarkeit nicht notwendig. Ruß dagegen ist aufgrund der Herstellung und des kleinen Primärkorns ein stark agglomeriertes und je nach Typ unterschiedlich hoch strukturiertes Pigment, das für seine Dispergierung sehr hohe Scherkräfte benötigt, die auf einem Dissolver nicht erreicht werden [29].

8.2 Probleme der Anwendung konventioneller Dispergiertechniken

Dispergiergeräte sind so konstruiert, daß im Mahlraum hohe Schubspannungen über das Dispergiermedium auf die Pigmentagglomerate übertragen werden. Dies wird erreicht, indem laminare Strömungsverhältnisse in der Mühle erzeugt werden, die die Übertragung von hohen Leistungsdichten auf die Pigmentagglomerate erlauben [31]. Neben dem spezifischen Energieeintrag sind auch das auf die Agglomerate ausgeübte Drehmoment, die Winkelgeschwindigkeit und die Verweilzeit wichtige Geräteparameter [114]. In einer Rührwerkskugelmühle erfolgt die Dispergierung der Agglomerate zwischen Mahlkügelchen, die im Mahlraum der Mühle bewegt werden [27]. Das Mahlgut wird durch die Mühle gepumpt und muß so eingestellt sein, daß es zwar noch gepumpt werden kann, aber auch viskos genug ist, damit möglichst hohe Schubspannungen auf die Pigmentagglomerate übertragen werden und in der Mühle ein zu starker gegenseitiger Abrieb der Mahlperlen vermieden wird. Außerdem werden die Agglomerate in der Mühle statistisch beansprucht, weshalb das Dispergierergebnis in Bezug auf Korngrößenverteilung oder maximale Korngröße sehr von den Betriebsparametern der Mühle abhängt [113].

Vom produktionstechnischen Standpunkt aus betrachtet ist eine möglichst hohe Viskosität des Dispergiergutes anzustreben [89]. Eine statistische Beanspruch-

ung des Materials, die auch noch von seiner Viskosität abhängt, ist allerdings nicht ideal, um eine konstante Prozeßführung mit reproduzierbaren Produktionsergebnissen zu gewährleisten. Die Viskositätseinstellung des Materials kann noch so sorgfältig vorgenommen werden, sie ändert sich während des Mahlvorgangs in der Mühle, da die benetzten Oberflächen der Pigmentteilchen im Mahlgut zunehmen. Dies kann zu Schwierigkeiten in der Produktion führen. Leider sind die Mahlgutzusammensetzungen oft zu flüssig für eine Verarbeitung auf der Rührwerksmühle. Daher wird häufig ein Verdickungsmittel z. B. vom Typ des Verdickungsadditivs zugegeben. Die damit verbundenen Wechselwirkungen mit den Dispergiermitteln in der Dispersion werden dabei aber nicht berücksichtigt.

Vom kolloidchemischen Standpunkt aus betrachtet ist eine hohe Viskosität des Dispergiermediums nachteilig, da dies die Geschwindigkeit der Benetzung der Pigmentagglomerate verringert. Betrachtet man die Hohlräume in den Agglomeraten als Kapillaren mit dem Radius r , läßt sich die Benetzungsgeschwindigkeit abschätzen, wobei t die Zeit ist, die eine Flüssigkeit der Viskosität η und Oberflächenspannung σ benötigt, um eine Länge L in poröses Material mit dem durchschnittlichen Porendurchmesser r einzudringen. θ ist der Kontaktwinkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit. [131]:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\sigma r \cos\theta}{4\eta L} \quad (8.1)$$

Aus der Gleichung wird deutlich, daß für eine rasche Benetzung neben einer niedrigen Viskosität η eine hohe Oberflächenspannung σ des Dispergiermediums erforderlich ist. Damit die Teilchen aber benetzt werden, ist gerade bei organischen, hydrophoben Pigmenten die Zugabe eines Netzmittels zur Senkung der Oberflächenspannung nötig. Durch richtige Dosierung (keine Überdosierung) der Netzmittel muß ein optimaler Kompromiss aus Oberflächenspannung und Kapillaraktivität des Dispergiermediums gefunden werden. Viskositätserhöhende Zusätze sind im Mahlgut aber zu vermeiden.

Wirtschaftliche Interessen erfordern Mahlgutzusammensetzungen, die einen möglichst hohen Pigmentgehalt aufweisen, damit ein hoher Nutzgrad der Maschinen erreicht wird. Die Ermittlung von Mahlgutrezepturen ist in der Literatur genau beschrieben [88]. Eine wichtige Methode ist die Fließpunktmethode nach Daniel [16].

Hierbei wird eine bestimmte Menge Pigment solange jeweils mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen von Dispergiermittel versetzt, bis der Fließpunkt erreicht wird. Dabei ergibt sich beim Auftragen des Verbrauchs der Dispergiermittellösung gegen ihre Konzentration (Fließpunktkurve) ein Minimum. Die Zusammensetzung der Pigmentanreicherung am Minimum entspricht dann der optimalen Mahlgutzusammensetzung. Gegebenenfalls kann je nach Pigment oder Dispergiergerät noch ein empirischer Korrekturfaktor berücksichtigt werden [36].

Interessanterweise wurde bei eigenen Fließpunktexperimenten im Labor festgestellt, daß das Verhältnis von Dispergieradditiv 1 zu TiO_2 -Pigment 1, bei dem in Messung 6c ein Zetapotentialminimum des Pigments vorlag, fast genau dem Verhältnis Dispergieradditiv 1 zu TiO_2 -Pigment 1 am Minimum der Fließpunktkurve entsprach. Dies ist im Prinzip auch zu erwarten, da bei kleineren Verhältnissen Dispergieradditiv zu Pigment noch Pigment-Pigment Kontakte im Mahlgut vorhanden sind, die zu einer höheren Viskosität führen, und daher mehr Wasser zum Erreichen des Fließpunktes notwendig ist. Umgekehrt ist bei größeren Verhältnissen das Pigment bereits benetzt, und das überschüssige Additiv bindet Wasser zu seiner Solvatisierung, was einen Viskositätsanstieg der Pigmentanreicherung bewirkt und somit ebenfalls mehr Wasser zum Erreichen des Fließpunktes nötig ist. Der Anstieg der Fließpunktkurve oberhalb des optimalen Dispergiermittelgehaltes wird besonders bei Polyacrylsäurederivaten, jedoch nicht bei allen Dispergiermitteln beobachtet [13].

8.3 Neue Dispergiertechnik und Anwendungsversuche

Es wurde ein Homogenisator für Dispergierversuche getestet, der auf einem neuartigen Funktionsprinzip basierte [123]. Das Material wird in diesem Gerät mit hohem Druck durch eine Düse gepumpt und durchläuft anschließend einen Reaktionskanal, durch den das Material wieder entgegen der Einströmrichtung zurückläuft, um dann seitlich auszutreten. Je nach Düsen- oder Kanaldurchmesser, Länge des Reaktionskanals oder Materialdruck wirken dabei auf die Dispersion hohe Druck-, Scher- oder Kavitationskräfte. Vorteilhaft an der Geometrie ist, daß es im Reaktionskanal zu hohen Scherkräften zwischen hin- und rückströmendem Produkt kommt. Dabei bleibt die Wechselwirkung zwischen Produkt und Mahlraum gering.

Ein ganz besonderer Vorteil dieses Homogenisators im Vergleich zu Rührwerkskugelmöhlen ist, daß auch die Verarbeitung von dünnflüssigem Material möglich ist und auf die Zugabe von Verdickungsmitteln verzichtet werden kann. Das Ma-

terial wird unabhängig von seiner Viskosität im Gegensatz zu einer Rührwerkskugelmühle einer Zwangsbeanspruchung unterzogen.

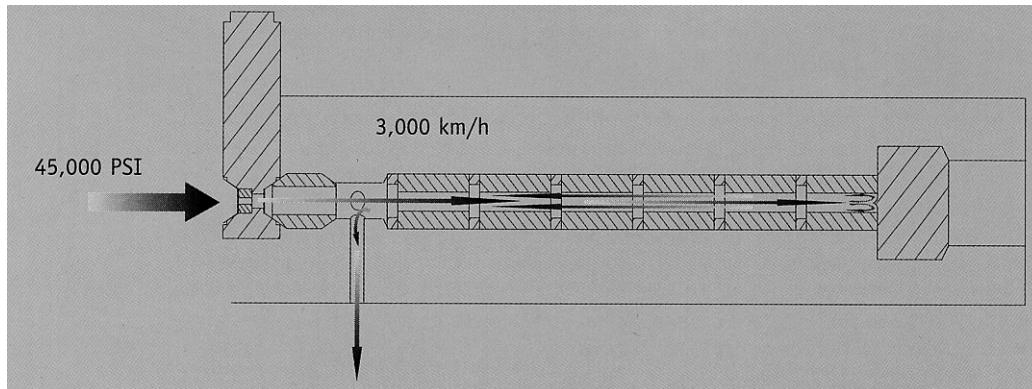


Abb. 8.1: Konstruktionsprinzip des Homogenisators

Tab. 8.1: Rezeptur der Pigmentpaste S

Pigment 6 (Ruß)	20,5 g
Dispergieradditiv 1	59 g
2-Amino-2-Methyl-Propanol	1,5 g
VE-Wasser	18,9 g
Konservierungsmittel	0,1 g

Die Rezepturbestandteile wurden lediglich kurz miteinander verrührt. Eine Vordispersion des Materials wurde nicht durchgeführt. Die Suspension enthielt noch einige Klümpchen von ca. 5 mm Durchmesser. Die Konsistenz war leicht dickflüssig. Das Material wurde direkt in den Homogenisator gegeben.

Der Homogenisator war für eine Durchsatzleistung von max. 60 l/h ausgelegt und mit zwei gekoppelten Kolbenpumpen ausgestattet, damit eine hohe Materialdruckkonstanz während des Dispergierens gewährleistet war. Über ein angeschlossenes Manometer wurde der Materialdruck in der Maschine während der Dispergierung angezeigt und die Druckänderungen qualitativ beobachtet. Verschiedene Düsenmaterialien und Durchmesser wurden getestet. Als Reaktoreinheit wurden 11 mm lange Reaktionsraumeinheiten mit 1 mm Durchmesser eingebaut mit zwölf 2,6 mm breiten Edelstahldichtungen. Vor die Düse wurde eine Zuführungseinheit für laminare Strömungsgeschwindigkeit eingebaut. Die Durchsatzleistung lag bei etwa 24 l/h.

Tab. 8.2: Dispergierversuche

Charge	Passage	Düsendurchm., Material	Arbeitsdruck (bar), Druckverlauf ¹⁾	pH-Wert Produkt	Mittlerer Teilchendurchmesser
1	1	0,2 mm Keramik	1000, konstant	8,2	86-95 nm
1.1	2	0,13 mm Diamant	3000, konstant	8,3	76-97 nm
2	1	0,2 mm Keramik	2000, konstant	8,2	90-101 nm
2.1	2	0,13 mm Diamant	3000, konstant	8,2	79-96 nm
3	1	0,25 mm Keramik	1100, konstant	8,2	93-106 nm
3.1	2	0,17 mm Keramik	3000, sinkend	8,1	78-88 nm
3.2	2	0,17 mm Keramik	2400, leicht sinkend	8,1	72-96 nm
3.3	2	0,13 mm Diamant	3000, konstant	8,4	69-89 nm

¹⁾ Änderung während des Dispergierens

Bemerkungen zum Dispergierverlauf

Bei der Verwendung einer Keramikdüse mit 0,17 mm Durchmesser wurde ein Abfall des Arbeitsdrucks während des Dispergierens in der Maschine beobachtet. Dies wurde auf Düsenabrieb und eine dadurch bedingte Vergrößerung des Düsendurchmessers zurückgeführt. Bei der Verwendung einer Diamantdüse blieb der Arbeitsdruck konstant.

Verstopfungen der Düse wurden bei Proben 1, 2 und 3 beobachtet. Da sie jeweils bei der 1. Passage auftraten, wurde dies auf die im Material vorhandenen Klumpen zurückgeführt. Eine Vordispergierung mit dem Dissolver erscheint daher sinnvoll, um große Agglomerate zu zerteilen und Düsenverstopfungen zu vermeiden. Eine andere Ursache der Düsenverstopfung ist die geringe Durchsatzleistung des verwendeten Gerätes. Bei Produktionsgeräten mit hohen Durchsatzleistungen (bis

6000 l/h möglich) werden auch größere Düsendurchmesser eingesetzt. Dadurch sei laut Hersteller die Gefahr einer Verstopfung der Düse wesentlich geringer bzw. auszuschließen. Eine Verwendung von Entschäumern war für den Betrieb des Homogenisators nicht nötig.

Die Dispersionen wurden qualitativ bewertet. Der mittlere Teilchendurchmesser wurde durch Photonenkorrelationsspektroskopie bestimmt. Hierzu wurde ein Tropfen der Dispersion auf ca. 100 ml VE-Wasser verdünnt und sofort die Teilchengröße bestimmt. Die Messungen wurden 5 mal wiederholt. Das Intervall der Messungen ist in der Tabelle angegeben. Auffallend ist, daß unabhängig von der Betriebsweise des Homogenisators Teilchengößen zwischen 80 und 100 nm erhalten wurden und bereits eine Passage bei 1000 bar ausreicht, Partikelgrößen <100 nm zu erhalten. Die pH-Werte wurden mit einer ISFET-Elektrode in den Dispersionen bestimmt. Die Dispersionen waren dünnflüssig wie Milch. Die Lagerstabilität war gut. Nach 11 Monaten Lagerung bei RT zeigten sich kein Bodensatz, Phasenseparation oder Eindicken.

8.4 Optimierung der Farbstärke des Lacksystems

Es sollte geklärt werden, ob sich durch den Einsatz eines Homogenisators zur Dispergierung von Ruß bei gleicher Rußkonzentration im Lacksystem höhere Farbstärken erreichen lassen als durch Verwendung einer Rührwerksmühle.

Der Vergleich wurde an einem System mit der Zusammensetzung gemäß Lack 3 (Tab. 7.6) durchgeführt. Hierzu wurden Lack 3 und ein weiterer nur mit Titan-dioxid 2 in gleicher Höhe pigmentierter Lack in der Produktion auf einer Rührwerkskugelmühle gefertigt und auf gleichen Festkörper eingestellt. Lacke 4 - 11 wurden durch Einrühren der unter unterschiedlichen Geräteparametern hergestellten Pigmentpaste S in den weißen Lack hergestellt. Dabei wurde die Pigmentdispersion S in der Menge zugegeben, daß Lacke 4 – 11 die gleiche Pigmentierungshöhe wie Lack 3 erhielten (Die durch die Zugabe der Rußdispersionen zusätzlich eingebrachte Wassermenge blieb unberücksichtigt). Alle Lacke wurden auf Karton aufgerakelt und die Farbtiefe der Muster farbmtrisch bestimmt. Aufgrund der gleichen Pigmentierungshöhe der Lacke entsprachen Unterschiede in der Farbtiefe verschiedenen Farbstärken, wobei die Farbtiefe des Lack 3 als 100% gesetzt wurde.

Anhand der Lackmuster und der relativen Farbstärken wird deutlich, daß die mit dem Homogenisator hergestellten Lacke bei gleicher Pigmentkonzentration

signifikant farbstärker sind als das konventionell produzierte Vergleichsmuster. Ein Zugewinn von 50% Farbstärke bedeutet grob, daß die Pigmentierungshöhe um 30% gesenkt werden könnte. Hieraus können sich wirtschaftliche Vorteile ergeben. Weiterhin ist erkennbar, daß alle Lacke praktisch gleiche relative Farbstärken zum Kontrollack aufweisen. Ein Einfluß der Betriebsparameter auf die Farbstärke ist nicht erkennbar. Dies war auch aufgrund der gleichen Partikelgrößen der Rußdispersionen (80-100 nm) zu erwarten.

Tab. 8.3: Übersicht über die Farbstärken der verschiedenen Lacke ¹⁾

	Lack 3	Lack 4	Lack 5	Lack 6	Lack 7	Lack 8	Lack 9	Lack 10	Lack 11
Feststoff	42%	42%	42%	42%	42%	42%	42%	42%	42%
TiO ₂	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
Ruß	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
rel.Farb- stärke	100%	152%	152%	151%	151%	148%	150%	153%	151%

¹⁾ Lack 3: Kontrolle, Lacke 4 – 11: Mit Homogenisator bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen

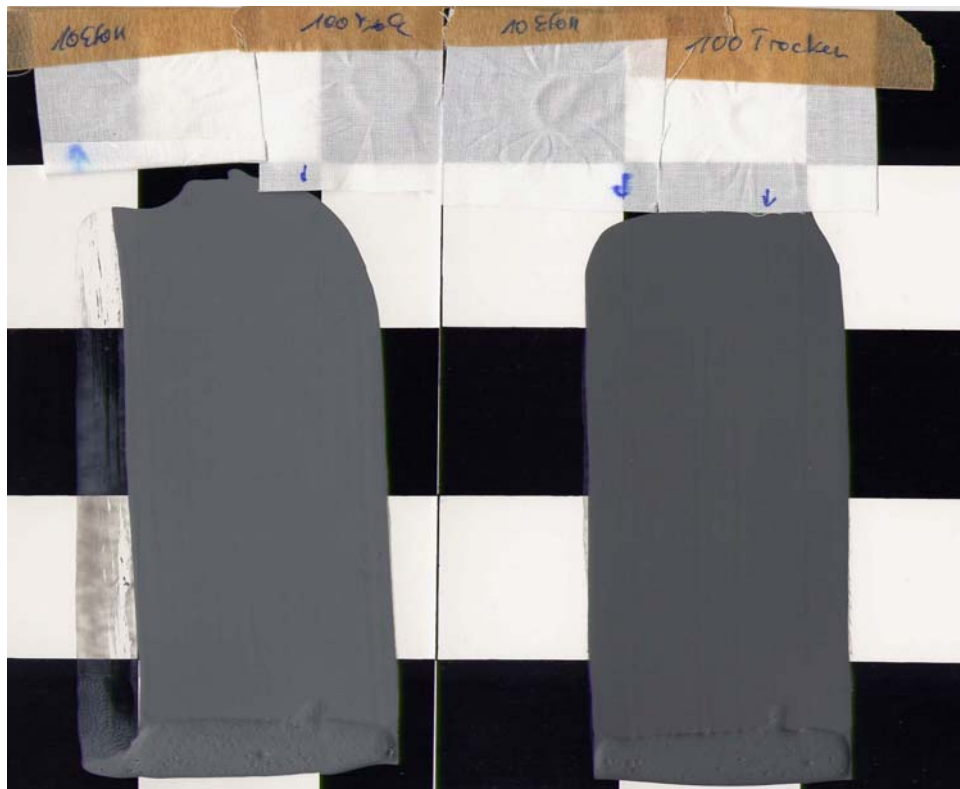


Abb. 8.2: Aufgerakelte Proben von Lack 3 und Lack 4

8.5 Zusammenfassung

Durch die Verwendung des beschriebenen Homogenisators neuartiger Bauweise zur Pigmentdispergierung wird die Übertragung von sehr hohen Scherkräften auf niedrigviskoses Mahlgut möglich, wobei das Material einer Zwangsbeanspruchung ausgesetzt wird. Die im Prozeß eingebrachte Scherenergie ist hauptsächlich vom Düsendurchmesser und der Pumpgeschwindigkeit abhängig. Da mit zwangsfördernden Pumpen gearbeitet wird, beeinflußt die Mahlgutviskosität die übertragene Scherenergie nur wenig. Dies sind im Gegensatz zur Rührwerkskugelmühle technische Vorteile. Insbesondere die Mahlgutviskosität ist für den Betrieb der Rührwerkskugelmühle ein wichtiger Parameter, da es zur Beanspruchung der Mahlkörper untereinander kommt, wenn sie zu niedrig ist. Da in der Rührwerkskugelmühle nur eine statistische Beanspruchung des Mahlguts auftritt, und sich die Mahlgutviskosität während des Dispergierens ändern kann, bietet der Homogenisator gegenüber der Rührwerkskugelmühle eine höhere Prozeßkonstanz.

Es wurde die Farbstärke eines mit dem Homogenisator hergestellten Lacks mit der Farbstärke eines mit konventioneller Technik produzierten Lacks gleicher Zusammensetzung verglichen. Dabei zeigt sich, daß durch die Verwendung des Homogenisators zur Pigmentdispergierung eine deutlich höhere Farbstärke des Lacks erzielt werden kann, ohne die Pigmentierungshöhe im System zu ändern. Dies ist auf die bessere Dispergierung des Pigments im Homogenisator zurückzuführen, der gegenüber der Rührwerkskugelmühle nicht nur höhere Scherkräfte sondern auch zusätzlich noch Kavitationskräfte in das Mahlgut einbringt. Aufgrund der höheren erreichbaren Farbstärke des Lacks kann durch den Einsatz des Homogenisators in der Produktion die Pigmentmenge in der Lackrezeptur gesenkt werden.

Durch die Verwendung des Homogenisators kann außerdem eine höhere Farbtonstabilität des Lacks erreicht werden. Da die Dispergierung des Mahlguts mit dem Homogenisator unabhängig von seiner Viskosität ist, kann auf die Zugabe von Verdickungsadditiv zum Mahlansatz aus Pigment, Wasser und Dispergieradditiv verzichtet werden. Hierdurch wird in einem separaten Prozeßschritt eine ungestörte Wechselwirkung der Pigmentoberfläche mit dem Dispergieradditiv möglich. Die Polymerdispersion wird anschließend nur mit der Pigmentdispersion pigmentiert und das Verdickungsadditiv kann zu einem späteren Zeitpunkt dem System zugegeben werden, wodurch eine direkte Beeinflussung der Stabilität der Pigmentdispersion durch das Verdickungsadditiv vermieden wird.

9 Analyse und Modifikation des Produktionsprozesses

Im Produktionsprozeß der Lacke traten Probleme beim Sieben des fertigen Lacks auf. Als Siebe wurden Rüttelsiebe mit 80 µm Maschenweite verwendet. Diese Siebe haben sich auffallend oft zugesetzt, wodurch der Prozeß deutlich verlangsamt wurde. Bei Untersuchung der Produktion wurde festgestellt, daß das Problem grundsätzlich auftrat und unabhängig vom Farbton der Lacke beobachtet wurde. Zusätzliche Kosten entstanden z. B. beim Farbton Schwarz, da dieses Material in besonders großen Mengen gefertigt wurde. Technisch wurde das Problem gelöst, indem statt der Rüttelsiebe sog. Ringspaltsiebe verwendet wurden. Diese Siebe bestehen aus einem Siebzylinder, durch den das Material von innen nach außen durchgepumpt wird. Im Siebzylinder reinigt ein rotierender Abstreifer die Sieboberfläche kontinuierlich. Die Grobfraction fällt nach unten und kann unterhalb des Siebzylinders bei Reinigungsvorgängen entfernt werden. Diese Siebtechnik war vorteilhaft, da es kaum zu Prozeßunterbrechungen wegen verstopfter Siebe kam.

Die Prüfung des Produkts auf Stippenfreiheit nach dem Siebvorgang erfolgt durch eine Siebprobe. Hierzu wird ein Becher, dessen Boden herausgetrennt und durch ein Nylonsiebgewebe mit 80 µm Maschenweite ersetzt worden ist, mit ca. 200 ml abgesiebtem Lackmaterial gefüllt und der Lack mit Wasser durch das Sieb gespült. Der Rückstand auf dem Sieb im Becher wird visuell beurteilt. Hierbei zeigte sich, daß der über ein Rüttelsieb abgesiebte Lack kaum Rückstände im Siebbecher zeigte, jedoch das über ein Ringspaltsieb gepumpte Material zahlreiche Stippen im Becher hinterließ. Die Textur des Rückstandes war gummiartig und weich, weshalb angenommen wurde, daß die Stippen durch das Ringspaltsieb durchgedrückt und daher nicht aus dem System entfernt wurden.

Aufgrund einer Prüfung der Fertigungshygiene konnte ein Schmutzeintrag in relevanten Mengen während der Produktion ausgeschlossen werden. Zur Sicherheit wurde noch eine unter Aufsicht mit minimal möglichem Schmutzeintrag gefertigte Testpartie durch die Siebprobe untersucht, wobei ebenfalls reichlich Gummipartikel festgestellt wurden. Ein Schmutzeintrag während der Produktion war daher als Stippenursache auszuschließen. Es war notwendig, die Ursachen für die Gummistippen im Lack grundsätzlich zu klären und einen neuen Produktionsprozeß vorzuschlagen.

9.1 Stippenbildung: Produktionsprozess und Ursachenanalyse

Die Rezeptur des Lacks war gemäß Tabelle 7.6 zusammengesetzt, mit dem Unterschied, daß hier ein lediglich mit Ruß pigmentiertes System untersucht wurde. Im Fertigungsprozeß wurde zunächst das Pigment in einem besonders zusammengesetzten Mahlansatz auf einer Rührwerksmühle dispergiert und dann das Lackmaterial durch Zugabe der weiteren Bestandteile gemäß der Rezeptur vervollständigt. Danach wurden Festkörper, pH-Wert, Viskosität und Farbton des Lacks geprüft und eingestellt.

- Inhaltsstoffe des Mahlansatzes:
Ruß, Polymerdispersion 1, Entschäumer, Dispergieradditiv 1, VE-Wasser, AMP, Verdickungsadditiv,
- Zusatzstoffe zur Komplettierung:
Polymerdispersion 2, Mattierungsmittel, VE-Wasser, AMP, Verdickungsadditiv

Zur Klärung der Ursache der Agglomeratbildung im Produktionsprozess wurden einige Problemquellen vermutet, die qualitativ anhand von Siebproben (Siebbecher mit 80 µm Maschenweite) überprüft bzw. widerlegt wurden und nachfolgend aufgelistet sind. Anhand der Stippenform, die im Stereomikroskop sichtbar wurde, handelte es sich wahrscheinlich um eine Agglomeration der Bindemittel, da die Stippen im wesentlichen klar waren, und die Pigmente an den Außenflächen der Stippen hafteten. Die Gummistippen hatten eine Größe von etwa 0,5 mm Durchmesser. Im Labor wurde weiterhin festgestellt, daß sie sich auch in Titandioxidweiß- oder Eisenoxidgelb-pigmentierten Lacken bildeten. Daher wurde angenommen, daß es sich um einen Agglomerationsmechanismus handeln könnte, der unabhängig von der Pigmentierung war.

1. Überprüfung der Zwischenprodukte auf Agglomerate

- a) Siebprobe vom Mahlansatz: n.i.O., schwarze Rückstände auf dem Sieb.
- b) Siebprobe Mischung der weiteren Bestandteile: i.O., keine Rückstände
- c) Siebprobe vom fertigen Lack: n.i.O., schwarze Gummistippen.

Die schwarzen Rückstände der Probe a) unterschieden sich optisch deutlich von den Gummistippen. Es waren nur dünne Beläge, die am Siebgewebe hafteten. Auch im

Mikroskop zeigten sich nur schwarze Krusten auf dem Sieb. Diese Krusten könnten Rückstände des Entschäumers mit Pigmenteinschlüssen sein.

2. Überprüfung des fertigen Lackmaterials auf Stabilität gegen Agglomeratbildung

Die unter Kontrolle hergestellte Testcharge wurde im Labor durch einen Siebbecher abgesiebt, um gummistippenfreies Material zu erhalten.

- a) Erneute Siebprobe des Lackmaterials nach 4 Tagen Lagerung bei RT: i.O., keine Stippen.
- b) Erneute Siebprobe des Lackmaterials nach 7 Tagen Lagerung bei RT: i.O., keine Stippen.
- c) Zugabe von 15% VE-Wasser zum Lackmaterial, nach 3 Tagen Standzeit bei RT Siebprobe: n.i.O., schwarze Gummistippen.

Fazit: Das abgesiebte Lackmaterial war offenbar lagerstabil. Bei Zugabe von Wasser trat Stippenbildung auf. Das System befand sich nur in einem metastabilen Zustand. Der Fertigungsprozeß führte nicht zu einem stabilen Zustand.

3. Einfluß der Beanspruchung der Dispersion 1 in der Rührwerkskugelmühle auf die Agglomeratbildung, Zeitabhängigkeit der Agglomeration

Aus produktionstechnischen Gründen wird das Pigment in der Polymerdispersion 1 dispergiert. Dies vergeudet teure Maschinenkapazitäten, da die Polymerdispersion nicht in der Rührwerksmühle gemahlen werden muß. Es könnte sogar zu einer Beschädigung ihrer Oberflächenbelegung kommen, die eine mögliche Ursache für die Agglomeration im Lackmaterial sein könnte. Zur Prüfung, ob es durch die Scherung der Polymerdispersion 1 zu Veränderungen am System kam, wurde der Mahlansatz durch Mischen der Polymerdispersion 1 mit der Pigmentpaste S nachgestellt. Mischung 2 war analog zusammengesetzt, lediglich ohne Entschäumer.

Tab. 9.1: Rezeptur von Mischung 1 und Mischung 2:

Inhaltsstoff	% Massenanteile	
	Mischung 1	Mischung 2
Polymerdispersion 1	50	50
Entschäumer	0,2	0
Pigmentpaste S	4,9	4,9
VE-Wasser	38,8	40
2-Amino-2-methyl-propanol	0,6	0,6

- a) Siebprobe von Mischung 1: n.i.O., schwarze Rückstände wie bei 1 a)
- b) Siebprobe nach Komplettierung von a): n.i.O., schwarze Gummistippen.
- c) Siebprobe von Mischung 2: i.O., keine Rückstände.
- d) Siebprobe von Lack aus Mischung 2, unmittelbar nach Komplettierung: i.O., keine Rückstände.
- e) Siebprobe von Lack aus Mischung 2, 10 Min. nach Komplettierung: n.i.O., schwarze Gummistippen.

Fazit: Da die Agglomeratbildung nach der Fertigstellung des Lacks sowohl bei Verwendung des Mahlansatzes (mit scherbelteter Polymerdispersion 1) als auch bei Verwendung von Mischung 1 oder Mischung 2 (mit ungescherteter Polymerdispersion 1) auftrat, war ein Einfluß der Scherung der Polymerdispersion 1 auf die Stippenbildung unwahrscheinlich. Die schwarzen Rückstände bei a) ließen sich auf den in Mischung 1 enthaltenen Entschäumer zurückführen, da Mischung 2 in der Siebprobe rückstandsfrei war. Interessant war, daß die Stippenbildung abhängig von der Zeit war. Ein frisch zusammengerührtes System war noch stippenfrei (Siebprobe d), kurze Zeit später bildeten sich aber bereits Gummistippen (Siebprobe e). Die Stippenbildung lag daher vermutlich in der Wechselwirkung von Rezepturbestandteilen begründet. Der Entschäumer hatte keinen Einfluß auf die Bildung der Gummistippen.

4. Agglomeratbildung durch Rohstoffverträglichkeit

Um zu prüfen, ob die Agglomeratbildung auf eine Unverträglichkeit der Polymerdispersionen 1 und 2 zurückzuführen war, wurden beide Dispersionen zunächst separat und anschließend in Mischung miteinander durch die Siebprobe geprüft.

- a) Siebprobe von Polymerdispersion 1: i.O., keine Rückstände
- b) Siebprobe von Polymerdispersion 1, 1h offen gerührt: i.O. keine Rückstände
- c) Siebprobe von Polymerdispersion 2: i.O., keine Rückstände
- d) Siebprobe der Mischung beider Dispersionen (1:1): i.O., keine Rückstände
- e) Siebprobe der Mischung beider Dispersionen (1:1), 12h alt: i.O. keine Rückstände

Keine der Siebproben zeigte Rückstände, weshalb eine Unverträglichkeit der Dispersionen ausgeschlossen wurde.

5. Ergebnis

- Im Fertigungsprozess wird ein agglomeratfreies Halbprodukt mit weiteren agglomeratfreien Rohstoffen zu einem Produkt komplettiert, in dem Gummistippen entstehen.
- Die Stippenbildung erfolgt nach Zugabe der weiteren Rohstoffe zum Halbprodukt innerhalb kurzer Zeit.
- Das System befindet sich nach der Fertigstellung in einem metastabilen Zustand, da nach dem Absieben auf Zusatz von Wasser erneut Stippenbildung auftritt.
- Eine Mischung der Polymerdispersionen 1 und 2 miteinander war stippenfrei
- Es erscheint unmöglich, die Stippenbildung bei bestehendem Produktionsprozess ohne Rezepturmodifikationen zu unterdrücken.

9.2 Umgestaltung des Fertigungsprozesses

In Kapitel 10 wurde deutlich, daß es sich bei der Polymerdispersion 1 um sphärische weiche Teilchen handelte, wogegen Polymerdispersion 2 den Charakter in Knäuelform vorliegender linearer Polymerketten aufwies. Bei steigendem pH-Wert weiteten sich die Knäuel auf und die Streuintensität der Knäuel im Laserlicht nahm stark ab. Daher wäre es denkbar, daß zwischen den Dispersionen eine Wechselwirkung erfolgt, indem sich die linearen Moleküle der Polymerdispersion 2 auf der Teilchenoberfläche von Polymerdispersion 1 anordnen. In einem geänderten Produktionsprozess sollten daher beide Polymerdispersionen zunächst gemischt werden, damit

eine Wechselwirkung zwischen den Polymerketten mit den Polymerteilchen erfolgen kann.

Gemäß den Mengenverhältnissen in Tab. 7.6 wurde ein Probelack in der nachfolgend aufgeführten Reihenfolge hergestellt. Die Pigmentierung erfolgte mit der Pigmentpaste S.

- Inhaltsstoffe der Ausgangsmischung:
Polymerdispersionen 1 und 2, VE-Wasser, AMP
- Zusatzstoffe zur Komplettierung:
Entschäumer, Pigmentpaste S (Tab. 8.1), Mattierungsmittel,
VE-Wasser, Verdickungsadditiv

Test auf Gummistippen im Probelack (Siebprobe)

- a) Ausgangsmischung: i.O., keine Rückstände
- b) Ausgangsmischung mit Pigmentpaste S: i.O., keine Rückstände
- c) Ausgangsmischung mit Pigmentpaste S, 24h Standzeit: i.O., keine Rückstände
- d) Probe c) mit 15% VE-Wasser, 6 Tage Standzeit: i.O., keine Rückstände
- e) Ausgangsmischung mit allen weiteren Zusatzstoffen komplettiert, nach 10 Min Standzeit: i.O., keine Rückstände

Ergebnis

- Durch eine geänderte Fertigungsreihenfolge läßt sich die Bildung der Gummistippen unterdrücken, ohne die Rezeptur zu modifizieren.
- Also Zugabe in der Reihenfolge: Polymerdispersion 1, Polymerdispersion 2, VE-Wasser, AMP, Entschäumer, Pigmentpaste S, Mattierungsmittel, VE-Wasser, Verdickungsadditiv
- Nach Zugabe von VE-Wasser erfolgt keine Stippenbildung im Fertigungsprozeß.
- Im Fertigungsprozeß sollte nach Einstellung von Festkörper, pH-Wert und Farbton als letzter Schritt durch Zugabe des Verdickungsadditivs die Viskosität eingestellt werden.

10 Kolloidchemische Untersuchung der Polymerdispersionen

Die Polyurethandispersionen stellen einen Hauptbestandteil des Lacks dar. Für die Kontrolle der Qualität von Rohstofflieferungen und die Formulierung des Systems sind möglichst genaue Informationen über die Zusammensetzung und die Stabilisierung der Dispersionen erforderlich, um das Verhalten des Lacksystems richtig einschätzen zu können. Signifikante Rohstoffkontrollen zur Qualitätsprüfung der Einkaufsware sind mühsam durchzuführen, aber notwendig. Dabei ist die Zielinformation keine Charakterisierung des Rohstoffes, sondern nur eine Identitätsprüfung von verschiedenen Lieferchargen. Idealerweise sollte in anwendungstechnischen Prüfungen eine Rohstoffcharge mit der optimalen Qualität ermittelt werden. In der Eingangsprüfung wären die weiteren Lieferchargen nach Identität zu dem ermittelten Standard auszuwählen. Diese Identitätsprüfung ist kaum realisierbar. Daher hängt die Lieferqualität der Rohstoffe sehr von dem Geschäftsverhältnis zwischen Hersteller und Verbraucher ab und ist oft Vertrauenssache. Mit dem Hersteller werden meist nur Festkörper, pH-Wert, Auslaufzeit aus 4 mm DIN-Becher und evtl. Teilchengrößen (allerdings in einem breiten Intervall) in der Lieferspezifikation vereinbart. Insbesondere ist die Auslaufzeit eine Meßgröße, die sich gut in der Lackfabrik überprüfen läßt, deren Informationsgehalt jedoch praktisch gleich Null ist, da es sich bei den Dispersionen um nicht-newtonische Flüssigkeiten handelt [31].

Der pH-Wert ist als Bewertungskriterium für die Polymerdispersion 1 völlig ungeeignet, da es zu Veränderungen des pH-Wertes der Dispersion kommt. Laut Spezifikation wird ein pH-Wert zwischen 7,0 und 7,2 vereinbart. Im Rührtest im Labor wurde für sämtliche Lieferchargen der Dispersion 1 ein Anstieg des pH-Werts auf pH 8,4 beim Stehen oder langsamen Rühren der Dispersion im offenen Gefäß beobachtet. Als Ursache für den pH-Anstieg könnte ein nachträgliches Verdunsten von Aceton aus der Dispersion von Bedeutung sein. Die Lieferform der Dispersion roch noch deutlich nach Aceton. Nach dem Rührtest hatte sich der Geruch weitgehend verflüchtigt.

Tab. 10.1: pH-Anstieg beim Rühren der Polymerdispersion 1 im offenen Becherglas

Rührzeit (h)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	12	24
pH-Wert	7,1	7,4	7,8	7,9	8	8	8,2	8,4	8,3	8,4	8,4

10.1 Teilchengrößenmessungen der Polymerdispersion 1

Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers der Dispersionen wurde für verschiedene Chargen der Dispersion 1 durch Photonenkorrelationsspektroskopie durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte durch Verdünnen der gut durchgeschüttelten Dispersion mit VE-Wasser, das durch Zusatz von AMP auf pH 7,2 eingestellt wurde. Die verdünnten Dispersionen wurden auf zwei Proben aufgeteilt, von denen jeweils eine Probe durch Ultraschall (10s mit 7mm Sonotrode, 300Watt Geräteleistung) vor der Messung dispergiert wurde. Die Teilchengrößen wurden sofort nach der Probenvorbereitung bestimmt.

Tab. 10.2: Mittlerer Teilchendurchmesser verschiedener Chargen der Polymerdispersion 1

Liefercharge	Mittlerer Teilchendurchmesser / Polydispersität	
	Ohne Ultraschalldispergierung	Mit Ultraschalldispergierung
1	109 nm / 0,104	135 nm / 0,049
2	122 nm / 0,112	87 nm / 0,161
3	240 nm / 0,039	209 nm / 0,025
4	90 nm / 0,178	80 nm / 0,156
5	113 nm / 0,152	136 nm / 0,102
6	106 nm / 0,135	186 nm / 0,005
7	146 nm / 0,14	115 nm / 0,146

Es wurde deutlich, daß der mittlere Teilchendurchmesser verschiedener Lieferchargen erheblich schwankte. Ein deutlicher Einfluß der Probenvorbereitung auf das Meßergebnis war zu beobachten. Interessant war, daß Proben 1, 5 und 6 eine Zunahme des mittleren Teilchendurchmessers aufgrund der Ultraschallbehandlung zeigten, wogegen der Teilchendurchmesser der anderen Proben abnahm. Die Änderung der mittleren Teilchengröße durch Ultraschall war bei Probe 6 am größten.

Anhand von Bestimmungen der Teilchengrößen ließ sich keine sichere Aussage treffen, welche Dispersion für den Produktionsprozeß am besten geeignet war. Außerdem treten zu große Schwankungen zwischen den Lieferchargen auf, daß sich hieraus keine eindeutige Eingangskontrolle ableiten läßt.

Als Möglichkeit der Identitätsprüfung von Lieferchargen würde sich noch anbieten, eingetrocknete Filme der Dispersion durch NIR-Spektroskopie zu

charakterisieren. Hierzu wäre zunächst die Kalibration des Meßgerätes durch viele Proben erforderlich. NIR-Messungen an den Dispersionen lassen sich auf Unterschiede zwischen Festkörper oder Teilchengrößen der Proben kalibrieren, jedoch kaum auf chemische Identitäten [4], [58], [96].

10.2 Mobilitätsmessungen der Polymerdispersion 1

Es wurden zwei verschiedene Lieferchargen der Polymerdispersion 1 durch Messung der Teilchenmobilität in CaCl_2 -Lösung und Cetylpyridiniumbromid-Lösung (CPC) untersucht. Damit sollte geprüft werden, ob sich die zwei Dispersionen unterscheiden lassen. Die Lieferchargen hatten unterschiedliche Viskosität. Charge a war dünnflüssig und Charge b bei gleichem Feststoffgehalt dickflüssig. Für die Messungen wurden die gelieferten Dispersionen 1:10 mit VE-Wasser verdünnt und jeweils 100 μl zu 100 ml $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ NaCl-Lösung gegeben.

a) Polymerdispersion 1 in $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der CaCl_2 -Konzentration in der Meßprobe.

Bei beiden Chargen der Polymerdispersion 1 wurde ein identischer Mobilitätsverlauf gemessen (Tab. 10.3). Die Teilchenmobilität nahm mit zunehmender CaCl_2 -Konzentration ab und blieb ab einer Konzentration von 0,25 mmol/l konstant. Es wird also ein endlicher Wert der Teilchenmobilität erreicht, woraus deutlich wird, daß es sich hierbei um weiche Dispersionspartikel handelt, deren Teilchenmobilität nicht von einem Zetapotential gesteuert wird. Eine Auswertung der Mobilitäten nach den Gleichungen von Smoluchowski oder Hückel ist daher nicht zulässig. Die Mobilität ist für Polyelektrolytteilchen abhängig von der Verteilungsdichte der ladungstragenden Gruppen der Makromoleküle, vom Reibungskoeffizient und der Viskosität des Lösungsmittels und der reziproken Debye-Hückel-Länge. Für die Auswertung der Mobilität weicher Teilchen sind darüber hinaus noch das Donnan-Potential, das Potential an der Grenze zwischen Polyelektrolytschicht und Lösung und Funktionen der Ladungsdichteverteilung, der Konzentration und Wertigkeit der Ionen in der Lösung zu berücksichtigen. Oshima hat diese Zusammenhänge abgeleitet und Gleichungen zur Berechnung der Mobilitäten aufgestellt [83], [84], [85].

Tab. 10.3: Übersicht der gemessenen Teilchenmobilitäten von Dispersion 1 in Abhängigkeit von der CaCl_2 -Konzentration, Pufferung mit Tris auf pH 6,5-7,0

CaCl ₂ -Konzentration	0 M/l	0,05 mmol/l	0,075 mmol/l	0,1 mmol/l	0,15 mmol/l	0,25 mmol/l	0,35 mmol/l	5 mmol/l	10 mmol/l
Mobilität Charge a / $(\mu\text{m/s})(\text{V/cm})^{-1}$	-3,0	-2,5	-2,2	-2,2	-2,1	-1,9	-1,9	-1,9	----
Mobilität Charge b / $(\mu\text{m/s})(\text{V/cm})^{-1}$	-2,9	-2,5	----	-2,2	----	-1,9	----	-1,8	-1,9

b) Polymerdispersion 1 in $4 \cdot 10^{-4}$ M NaCl-Lösung in Abhängigkeit der CPC-Konzentration in der Meßprobe.

Bei pH = 8 wurde nach einem Anstieg der Teilchenmobilitäten auf Zusatz von CPC zur Meßprobe mit steigender CPC-Konzentration eine kontinuierliche Abnahme der Teilchenmobilität beobachtet, bis nach einem Nulldurchgang die Mobilität in umgekehrter Richtung wieder zunahm (Tab. 10.4). Die Abnahme der Teilchenmobilität auf Zusatz eines kationischen Tensids ist für Teilchen mit anionischen Gruppen auf der Oberfläche zu erwarten. Durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen Tensid und Teilchen kommt es zu einer Kompensation der elektrischen Ladungen und die Hydrophobizität der Teilchen nimmt soweit zu, daß im Anschluß kationisches Tensid durch Van der Waals Kräfte auf der Teilchenoberfläche adsorbiert und die Dispersion umgeladen wird.

Bei pH 6,5 - 7 kam es nach Zusatz von CPC zur Meßprobe zu einer Zunahme der Teilchenmobilität, anschließend mit steigender CPC-Konzentration in der Messprobe zunächst zu einer Abnahme der Teilchenmobilität, die bei der Konzentration von $6 \cdot 10^{-6}$ M/l sprunghaft zunahm (Tab. 10.5). Dieser unerwartete Verlauf der Mobilität konnte nicht erklärt werden, da die genaue Zusammensetzung der Dispersion und der Aufbau der Polymere unbekannt waren. Möglich wäre, daß es nicht nur zu elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Tensid CPC und den Dispersionsteilchen kommt, sondern auch Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Gruppen des CPC und den Teilchen auftreten. Die Anwesenheit von Aminfunktionen im Polymermolekül könnte ebenfalls eine Rolle spielen.

Zwischen den zwei Chargen a) und b) konnten in beiden Experimenten keine Unterschiede festgestellt werden.

Tab. 10.4: Teilchenmobilität von Polymerdispersion 1 in Abhängigkeit von der CPC-Konzentration, Pufferung mit Tris auf pH 8

CPC-Konzentration (M/l)	Mobilität Charge a / ($\mu\text{m/s})(\text{V/cm})^{-1}$)	Mobilität Charge b / ($\mu\text{m/s})(\text{V/cm})^{-1}$)
0	-2,2	-2,2
10^{-6}	-3,5	-3,5
2×10^{-6}	-2,8	-3,0
$2,5 \times 10^{-6}$	-2,8	-2,9
3×10^{-6}	-2,8	-2,7
4×10^{-6}	-1,3	-1,3
5×10^{-6}	-0,9	-1,0
6×10^{-6}	-0,6	-0,7
7×10^{-6}	-0,4	-0,4
9×10^{-6}	-0,1	-0,1
10^{-5}	+0,1	+0,1
$1,5 \times 10^{-5}$	+0,7	+0,7

Tab. 10.5: Teilchenmobilität von Polymerdispersion 1 in Abhängigkeit von der CPC-Konzentration, Pufferung mit Tris auf pH 6,5-7,0

CPC-Konzentration (M/l)	Mobilität Charge a / ($\mu\text{m/s})(\text{V/cm})^{-1}$)	Mobilität Charge b / ($\mu\text{m/s})(\text{V/cm})^{-1}$)
0	-2,7	-2,5
10^{-6}	-3,1	-2,8
2×10^{-6}	-1,7	-1,8
$2,5 \times 10^{-6}$	-1,3	-1,8
3×10^{-6}	-2,1	-1,3
4×10^{-6}	-1,9	-0,8
5×10^{-6}	-0,4	-0,6
6×10^{-6}	-2,7	-1,6
7×10^{-6}	-4,0	-3,7

10.3 Ladungstitrations der Polymerdispersion 1

Die beiden Chargen der Polymerdispersion 1 wurden mit dem Partikelladungsdetektor (PLD) untersucht, um Möglichkeiten ihrer Unterscheidung zu finden. Der PLD besteht aus einer zylindrischen Teflonmeßzelle mit zwei Elektroden, in der ein Teflonstößel mit konstanter Frequenz auf und ab bewegt wird. Zwischen Stößel und Küvette ist ein Spalt von 0,1 mm, in dem sich die Probe befindet. Durch die Kolbenbewegung werden die Ionen der elektrischen Doppelschicht, die sich an der Kunststoffoberfläche ausbildet, abgeschert. Hierdurch wird ein Ionenfluß induziert, der mit den in der Meßzelle angebrachten Elektroden gemessen werden kann. Über eine Elektronik wird das elektrische Signal verarbeitet und in willkürlichen Einheiten ausgegeben. Da die Höhe des Signals kaum ausgewertet werden kann, erfolgt die Auswertung von PLD Messungen durch Beobachtung von Signaländerungen der Probe bei Zutitration eines entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten.

Liegt lediglich eine Salzlösung, z. B. KNO_3 , in der Küvette vor, entspricht das PLD-Signal dem Strömungspotential der Meßzelle, das bei $\text{pH} > 3$ nicht durch das Anion beeinflusst wird, da in diesem pH-Bereich die Kunststoffoberfläche negativ geladen ist. Durch Zusatz von Polyelektrolyten oder Dispersionsteilchen in der Probe setzt sich das gemessene Potential aus den Beiträgen der Meßzelle, des Stößels und der an der Zellenwand adsorbierten kolloidalen Teilchen zusammen. Anionische Teilchen verweilen aufgrund des identischen Ladungsvorzeichens nur zeitweise an der Küvetteninnenwand, was jedoch ausreicht, um das Signal zu beeinflussen. Die Einflußfaktoren der Signalausbildung, ihre Interpretation und der Vergleich der PLD-Signale mit dem Zetapotential der Teilchen wurden von Barron durchgeführt [3].

Mit dem Partikelladungsdetektor lassen sich der Ladungsgehalt von Polyelektrolytlösungen und die Oberflächenladungsdichte von kolloidalen Dispersionen bestimmen. Da sowohl geladene Partikel als auch Polyelektrolyte zur Ausbildung des PLD-Signals beitragen, können durch Titration mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten die Ladungen in der Dispersion kompensiert werden. Das PLD-Signal geht dann auf Null. Bei bekanntem Titer des zugesetzten Polyelektrolyten läßt sich der Ladungsgehalt der Probe, bzw. bei bekannter Teilchengröße der kolloidalen Partikel deren Oberflächenladungsdichte berechnen. Damit die Ladungsneutralisation erreicht wird, müssen Polyelektrolyte mit hohen Ladungsdichten verwendet werden. Als anionisches Agens wird Natriumpolyethylensulfonat (Na-PES), als kationisches Poly(diallyl-dimethylammonium)chlorid (Poly-DADMAC) verwendet.

a) Gesamtladungsmenge der Polymerdispersion 1

Poly-DADMAC liegt in wäßriger Lösung im Bereich von pH 1-13 dissoziiert vor [76] und wurde für die Titration der negativ geladenen Dispersion 1 verwendet.

Probenparameter

Dispersion a und b: je auf 0,04 g/ml Festkörper verdünnt

Probenvolumen: 10 ml VE-Wasser, 50 µl verdünnte Dispersion a) oder b)

Poly-DADMAC: 0,001 N, Faktor 1,1136

Nullprobe in VE: 10 µl Verbrauch Poly-DADMAC bis PLD-Signal 0 mV

Verbrauch Probe a: 160 µl Poly-DADMAC bis PLD-Signal 0 mV

Verbrauch Probe b: 160 µl Poly-DADMAC bis PLD-Signal 0 mV

Ergebnisse

Verbrauchte Ladungsmenge: $0,15 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0011136 \text{ Mol Ladungen}$
 $= 1,67 \cdot 10^{-7} \cdot 96485 \text{ C} = 0,0161 \text{ C}$

Ladungsgehalt Probe a und b: $0,0161 \text{ C}/50 \text{ µl} = 0,322 \text{ C/ml} = 8,05 \text{ C/g}$

Der Ladungsgehalt war für beide Dispersionen gleich. Dies bedeutet, daß bei der Herstellung der Chargen a und b jeweils die gleiche Menge Sulfonatgruppen im Reaktionsansatz verwendet wurden.

b) Gelöste Ladungsmengen der Polymerdispersion 1

Bei der Produktion der Dispersionen tritt als entscheidender Herstellungsschritt die Überführung der acetonhaltigen Polymerlösung in die wäßrige Phase auf, bei der sich die Dispersionsteilchen bilden. Es wäre denkbar, daß unterschiedliche Anteile der Polymere sich zu den Dispersionsteilchen zusammenlagern und Anteile mit ladungstragenden Gruppen in der wäßrigen Phase gelöst bleiben, da sie möglicherweise zu geringe Molekulargewichte aufweisen bzw. nicht hydrophob genug sind, um Teilchen zu bilden. Daher wurde geprüft, ob sich Unterschiede der Ladungsverteilung in den beiden Chargen nachweisen lassen, obwohl beide Proben den gleichen Gesamtladungsgehalt aufweisen. Hierzu wurden die auf 0,04 g/ml Festkörper verdünnten Dispersionen abzentrifugiert, wobei die Latexteilchen nach unten sanken,

und aus dem Überstand wurde eine Probe pipettiert, die mit dem PLD untersucht wurde. Das Verdünnen der Dispersionen, das Abzentrifugieren und die PLD-Titration wurden mit beiden Proben zweimal durchgeführt.

Farbe des Serums vor schwarzem Hintergrund

Probe a: ganz leicht bläulich, klar

Probe b: farblos, klar

Probenparameter Messung 1

Dispersion a und b: je auf 0,04 g/ml Festkörper verdünnt

Zentrifugieren: 15 min bei 18000g

Probenvolumen a: 10 ml VE-Wasser, 400 µl verdünnte Dispersion

Probenvolumen b: 10 ml VE-Wasser, 400 µl verdünnte Dispersion

Poly-DADMAC: 0,001 N, Faktor 1,1136

Nullprobe in VE: 10 µl Verbrauch Poly-DADMAC bis PLD-Signal 0 mV

Verbrauch Probe a: 220 µl Poly-DADMAC bis PLD-Signal 0 mV

Verbrauch Probe b: 300 µl Poly-DADMAC bis PLD-Signal 0 mV

Ergebnisse Messung 1

Verbrauchte Ladungsmenge: $0,21 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0011136$ Mol Ladungen

Probe a = $2,34 \cdot 10^{-7} \cdot 96485$ C = 0,0226 C

Ladungsgehalt Serum a: 0,0226 C/400 µl = 0,057 C/ml

Verbrauchte Ladungsmenge: $0,29 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0011136$ Mol Ladungen

Probe b = $3,23 \cdot 10^{-7} \cdot 96485$ C = 0,0312 C

Ladungsgehalt Serum b: 0,0312 C/400 µl = 0,078 C/ml

Probenparameter Messung 2

Dispersion a und b: je auf 0,04 g/ml Festkörper verdünnt

Zentrifugieren: 15 min bei 20000 g

Probenvolumen a: 10 ml VE-Wasser, 800 µl verdünnte Dispersion

Poly-DADMAC: 0,001 N, Faktor 1,1136

Nullprobe in VE: 10 µl Verbrauch Poly-DADMAC bis PLD-Signal 0 mV

Verbrauch Probe a: 360 µl Poly-DADMAC bis PLD-Signal 0 mV

Verbrauch Probe b: 560 µl Poly-DADMAC bis PLD-Signal 0 mV

Ergebnisse Messung 2

Verbrauchte Ladungsmenge: $0,35 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0011136$ Mol Ladungen

Probe a = $3,89 \cdot 10^{-7} \cdot 96485$ C = 0,0375 C

Ladungsgehalt Serum a: $0,0375$ C/800 µl = 0,047 C/ml

Verbrauchte Ladungsmenge: $0,55 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0011136$ Mol Ladungen

Probe b = $6,12 \cdot 10^{-7} \cdot 96485$ C = 0,059 C

Ladungsgehalt Serum a: $0,059$ C/800 µl = 0,074 C/ml

Tab. 10.5: Ladungsmengen von Polymerdispersion 1

	Ladungsmenge Gesamt	Ladungsmenge Serum, Messung 1	Ladungsmenge Serum, Messung 2	Ladungsmenge Serum Mittelwert
Charge a	0,322 C/ml	0,057 C/ml	0,047 C/ml	0,052 C/ml
Charge b	0,322 C/ml	0,078 C/ml	0,074 C/ml	0,074 C/ml

Von einer Gesamtladungsmenge von 0,322 C/ml in Chargen a und b entfallen auf das Serum 0,052 C/ml für Charge a und 0,074 C/ml für Charge b. Charge b enthält also ca. 32% mehr Ladungen im Dispersionsserum als Charge a.

Wahrscheinlich ist, daß Charge a einen höheren Anteil feiner Partikel enthält als Charge b. Die feinen Partikel wurden durch das Zentrifugieren vermutlich nicht vollständig aus dem Dispersionsserum abgetrennt, worauf auch der Blaustich des Serums hinwies. Das Serum von Charge b war hingegen völlig klar. Die Ladungen im Serum b könnten daher auf niedermolekulare geladene Anteile im Serum zurückzuführen sein. Dies bedeutet bei gleichen Gesamtladungsgehalt beider Polymerdispersionen, daß in Charge b weniger Ladungen auf die Dispersionsteilchen verteilt sind als in Charge a. Daher könnte die anziehende Wechselwirkung zwischen den Teilchen in Charge b stärker sein, was auch als Ursache für die höhere Viskosität von Charge b in Frage käme.

Welche Auswirkungen die löslichen geladenen Anteile in der Charge b auf den Produktionsprozeß haben, ist nicht bekannt. Auch kann keine Aussage getroffen werden, ob eine der beiden Chargen als n. i. O. bewertet werden müßte. Hierzu müssten für sämtliche Lieferchargen die Ladungstitrationsen durchgeführt werden und praktische Produktions- und Qualitätserfahrungen mit den Dispersionen vorliegen.

10.4 Trübungsmessungen der Polymerdispersion 1

Sollten zwischen den Dispersionsteilchen unterschiedlich starke Wechselwirkungskräfte vorliegen, müssten die Dispersionen unterschiedlich hohe Stabilitäten aufweisen. Um dies zu prüfen, wurden die verdünnten Dispersionen mit CaCl_2 -Lösung versetzt. Die Änderung der Trübung mit der Zeit wurde gemessen.

Verfahren 1

- a) Verdünnung mit VE-Wasser der Chargen a und b auf Extinktion 0,4 im Photometer bei 650 nm mit 10 mm Schichtdicke.
- b) Zugabe von 10 ml 0,1 M CaCl_2 -Lösung auf 90 ml Probenlösung unter Rühren und Messung der Extinktion mit einer Phototrode bei einer Wellenlänge von 660 nm, 20 mm Wegstrecke im Intervall von 2 s.
- c) Normierung der unmittelbar nach Elektrolytzugabe gemessenen Extinktion auf 1
- d) Wiederholung der Messung

Verfahren 2

- a) Verdünnung mit VE-Wasser der Chargen a und b auf gleichen Feststoffgehalt (0,1 % bezogen auf Masse der Dispersion)
- b) Zugabe von 10 ml 0,1 M CaCl_2 -Lösung auf 90 ml Probenlösung unter Rühren und Messung der Extinktion mit einer Phototrode bei einer Wellenlänge von 660 nm, 20 mm Wegstrecke im Intervall von 2 s
- c) Normierung der unmittelbar nach Elektrolytzugabe gemessenen Extinktion auf 1
- d) Wiederholung der Messung

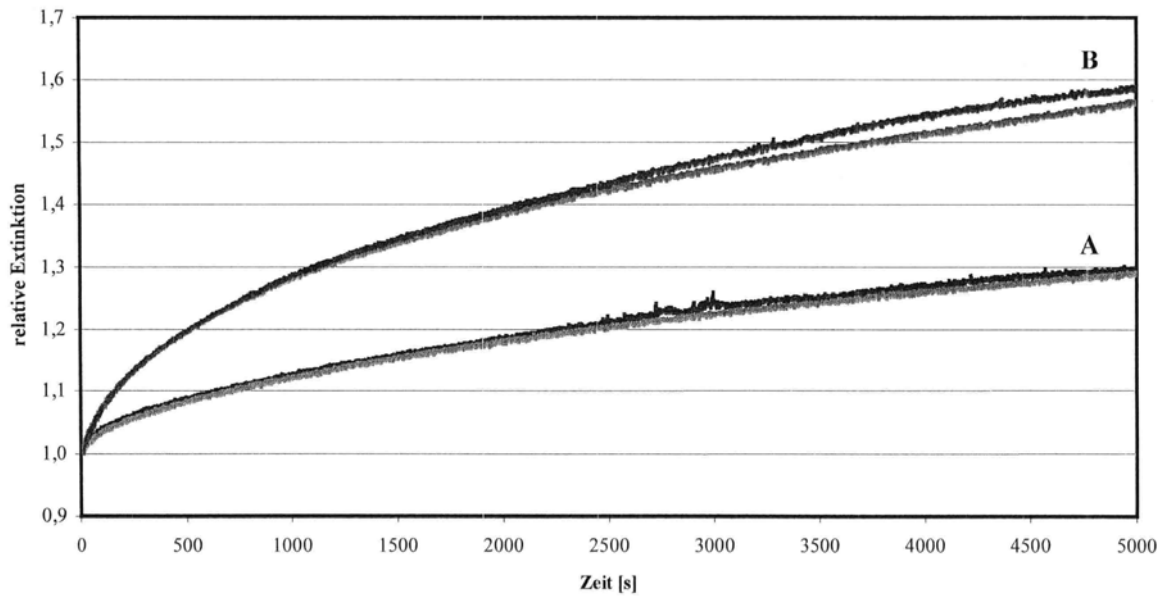


Abb. 10.2: Zeitliche Änderung des Trübungsverhaltens der Polymerdispersion 1 bei 10 mmol/l CaCl_2 (Messung 1: Verdünnung auf gleiche Extinktion)

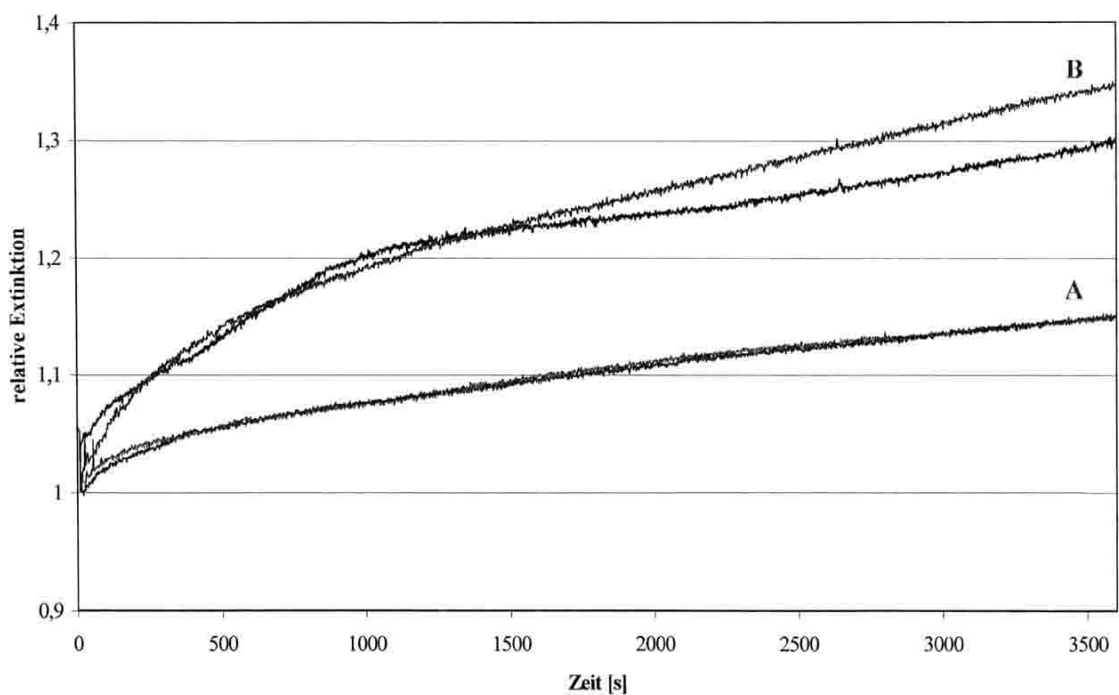


Abb. 10.3: Zeitliche Änderung des Trübungsverhaltens der Polymerdispersion 1 bei 10 mmol/l CaCl_2 (Messung 2: Verdünnung auf gleichen Feststoffgehalt)

Charge b zeigt eine schnellere Koagulation nach Zugabe von CaCl₂-Lösung als Charge a. Die geringere Stabilität von Charge b könnte auf die in Kap. 10.3 gezeigte unterschiedliche Verteilung ladungstragender Gruppen in den Chargen zurückzuführen sein. Charge a wäre in der Produktion der Charge b vorzuziehen. Die Trübungsmessung erlaubt eine deutliche Differenzierung der Chargen. Auf Grundlage von Trübungsmessungen können Wareneingangsprüfungen im Betrieb durchgeführt werden.

10.6 Mobilitätsmessungen der Polymerispersion 2

Probenvorbereitung

Verdünnung der Polymerdispersion 2 in VE-Wasser auf 8 % Feststoffgehalt

Meßmedium

4·10⁻⁴ M NaCl-Lösung, eingestellt mit NaOH oder HCl

Teilchenkonzentration

20 µl Teilchensuspension/100 ml Meßmedium

Tab. 10.6: Teilchenmobilität der Polymerdispersion 2
(Probenmenge je Meßprobe 50 ml)

pH-Wert	Teilchenmobilität / (µm/s)(V/cm) ⁻¹	Teilchenzahl ¹⁾
8,7	-3,9	62
8,0	-4,2	125
7,6	-4,2	247
6,8	-3,6	297
4,4	+0,3	383
3,5	+1,3	>400

¹⁾ Zahl sichtbarer Teilchen im Bildfeld

Im alkalischen pH-Bereich wurden negative Teilchenmobilitäten beobachtet, die mit fallendem pH-Wert abnahmen, bei ca. pH 4,5 Null erreichten und bei noch kleineren

pH-Werten mit entgegengerichtetem Vorzeichen wieder zunehmen. Dieser Verlauf kann dadurch erklärt werden, daß die im Polymer enthaltenen Carboxylgruppen im sauren pH-Bereich protoniert werden, wodurch die negative Ladung der Partikel abnimmt. Das Auftreten positiver Mobilitäten im sauren pH-Bereich läßt sich durch die Anwesenheit von Aminfunktionen oder quartären Aminen im Polymermolekül erklären. Interessant war auch die durch die Bildanalyse des Meßgeräts beobachtete Zunahme der Zahl der beobachteten Teilchen in der Meßprobe je Messung mit sinkendem pH-Wert, die bei gleicher Polymerkonzentration in der Meßprobe beobachtet wurde. Daraus wird deutlich, daß es sich bei Dispersion 2 um lineare, carboxylatgruppenhaltige Polymere handelt, die in Knäuelform in wäßriger Lösung vorliegen müssen. Im alkalischen Bereich sind die Knäuel durch die hohe Zahl der Carboxylatgruppen und die hierdurch entstehende elektrostatische Abstoßung zwischen benachbarten Gruppen stark aufgeweitet und gering streuaktiv, so daß sie kaum von der Optik des Meßgerätes erfaßt werden. Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Zahl der protonierten Carboxylgruppen im Molekül zu, die Knäuel ziehen sich zusammen, die Streuaktivität steigt und das Meßgerät kann deutlich mehr Partikel wahrnehmen, obwohl in beiden Fällen die gleiche Polymerkonzentration in der Meßzelle vorliegt. Im sauren pH-Bereich sind schließlich ab ca. pH 4 alle Carboxylgruppen protoniert und der kationische Anteil im Polymer verursacht eine positive Teilchenladung.

Diese kationischen Funktionen im Polymermolekül könnten auch Ursache für die Wechselwirkungen zwischen den Polymerdispersionen 1 und 2 sein, die bei falscher Zugabereihenfolge der Rohstoffe in der Lackproduktion Gummistippen erzeugen. Werden zunächst beide Dispersionen miteinander gemischt, könnte es z. B. zur Ausbildung von Hüllen der Polymerdispersion 2 um die Partikel der Polymerdispersion 1 kommen. Wird jedoch die Polymerdispersion 2 zu einem späteren Zeitpunkt einer Lackformulierung zugegeben, könnte es zu Verbrückungen zwischen unterschiedlichen Partikeln durch Polymerdispersion 2 kommen, was die Ursache für die in der Produktion beobachteten Gummistippen sein könnte.

10.6 GPC-Messung der Polymerdispersion 2

- Probenvorbereitung

Trocknung der Dispersion 2 im Ofen 2 h bei 80°C, Lösen in THF mit Konzentration 1 mg/ml. Injektionsvolumen 20 µl.

- Geräteparameter
Säule linear im Bereich 300000-200 g/Mol, Flußrate 0,983 ml/Min,
Druck 105 bar, RI – Detektor.
- Kalibration
Aufnahme der Retentionszeiten von Polystyrolstandards, charakterisiert durch M_W und M_P (Molmasse am Peakmaximum).

Tab. 10.7: Retentionszeiten der Polystyrolstandards

Molmassen Polystyrol	Retentionszeit / s
M_W 2250, M_P 2240	1005
M_W 23800, M_P 24300	834
M_W 78100, M_P 80700	741
M_W 243000, M_P 25000	677

Da die Säule in diesem Molmassenbereich eine lineare Abhängigkeit zwischen dem $\log M$ und der Retentionszeit (t_{ret}) aufweist, wurden aus den Retentionszeiten der Peakmaxima eine Geradengleichung durch lineare Regression berechnet.

$Y = -6,14346 \cdot 10^{-3} + 9,51247$ mit $x = t_{ret}$ und $y = \log M$ (Korrelationskoeff.: -0,9989)

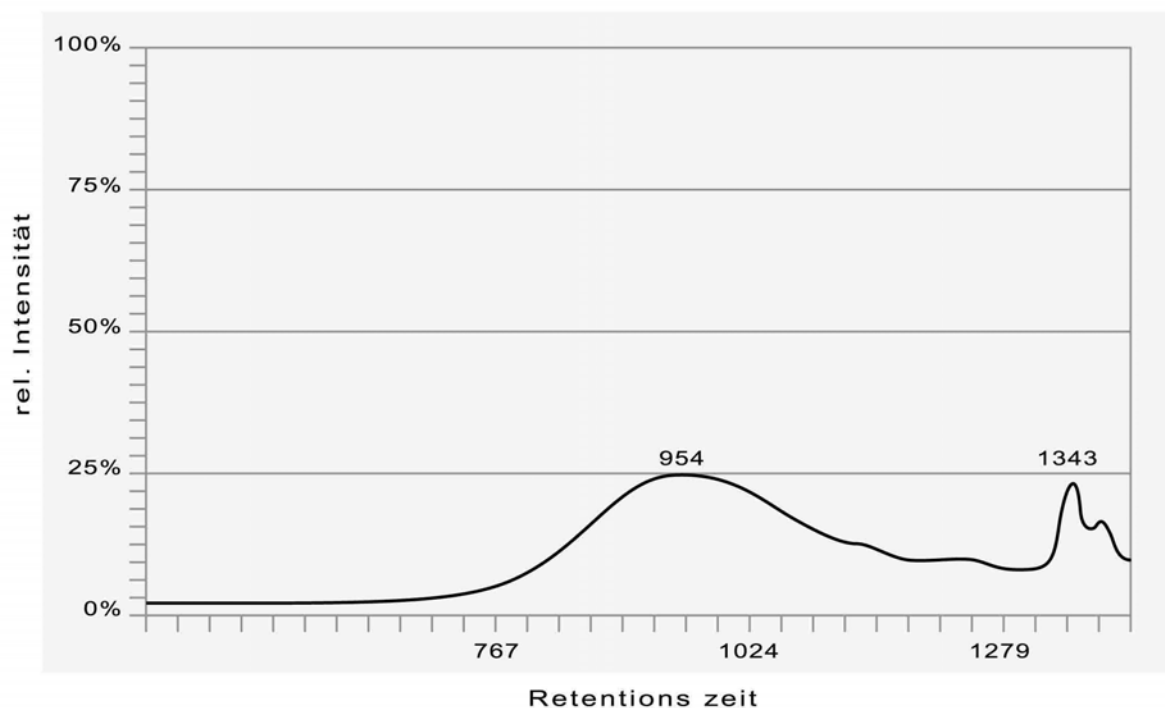


Abb. 10.5: Elutionsdiagramm der Polymerdispersion 2

Es wurde lediglich ein sehr breiter Peak bei einem Peakmaximum von etwa 954 s Retentionszeit beobachtet. Dies entsprach einem polystyrolanalogen Molekulargewicht von $M_p = 4500$. Am Ende der Messung wurden niedermolekulare Anteile mit $M_p < 200$ beobachtet. Es handelt sich bei Polymerdispersion 2 um niedermolekulare Polymere in wäßriger Dispersion. Für eine genauere Auftrennung der Fraktion im Rahmen von Analytik oder Wareneingangskontrollen wäre eine Säule für Molekulargewichte < 40000 einzusetzen.

10.7 Mobilitätsmessungen des Entschäumers

Im Sommer trat in der Produktion ein Problem mit einem Entschäumer auf. Das Produkt war eine Emulsion von Silikonem und Ölen in Wasser, die milchig und dickflüssig aussah. Ein Faß war bereits etwas ausgeflockt. Es waren deutliche weiße Flocken im klaren Medium erkennbar. Diese Probe wurde mit dem nicht geflockten Rückstellmuster der Charge verglichen.

In Schnelltest-Kulturröhrchen wurden beide Proben aufgestrichen und 3 Tage bei 30°C gelagert. Anschließend wurden die Kulturen anhand einer Vergleichstafel visuell beurteilt. Die geflockte Probe zeigte starken Befall durch Bakterien, die homogene Probe war bakterienfrei.

Beide Proben wurden verdünnt und jeweils die Teilchenmobilitäten der Emulsionströpfchen in 10^{-3} M NaCl-Lösung bestimmt.

Tab. 10.8: Probe 1 (geflockt, pH 7,7)

pH-Wert	Teilchenmobilität / $(\mu\text{m/s})(\text{V/cm})^{-1}$
3,8	-2,2
5,6	-2,7
10,1	-3,3

Tab. 10.9: Probe 2 (homogen, pH 7,0)

pH-Wert	Teilchenmobilität / $(\mu\text{m/s})(\text{V/cm})^{-1}$
3,7	-0,3
5,6	-0,3
10,0	-2,6

Der Entschäumer flockte aufgrund von Bakterienbefall aus. Da die homogene Probe nur im alkalischen pH-Bereich negative, im sauren Bereich jedoch keine Teilchenmobilitäten aufweist, ist es möglich, daß die Entschäumeremulsion mit einem aminogruppenhaltigen Emulgator hergestellt wird. Im sauren pH-Bereich liegen die Aminogruppen protoniert vor, wobei die entstehenden positiven Ladungen die negative Ladung der anionischen Gruppen kompensieren und ein ungeladenes Tröpfchen entsteht. Durch den Bakterienbefall könnte es zu einem Abbau der Aminogruppen im Emulgator gekommen sein, wodurch nun eine auch im sauren pH-bereich negative Teilchenmobilität der Tröpfchen resultierte.

11 Umsetzung der kolloidchemischen Messungen in Produktion und Anwendung

Im Rahmen der Arbeit wurden kolloidchemische Messungen an einem Lacksystem für industrielle Autoserienanwendung durchgeführt. Dabei konnten die Eigenschaften der Rohstoffe und ihre Wechselwirkungen miteinander charakterisiert und ihre Bedeutung für die Produktion und Anwendung aufgezeigt werden. Es konnten anwendungstechnische Eigenschaften des Lacks auf kolloidchemische Wechselwirkungen bestimmter Rezepturbestandteile miteinander zurückgeführt werden. Mit diesen Informationen aus den kolloidchemischen Messungen konnte die Rezeptur des Lacks und der Produktionsprozeß optimiert werden, was zu einer deutlichen Steigerung der Prozeßsicherheit bei der Verarbeitung des Lacks ohne Verringerung der Qualität der fertigen Beschichtung führte.

Da die Produktion und Anwendung des Lacks von den kolloidchemischen Eigenschaften der Rohstoffe abhängen, werden zunächst wichtige experimentelle Ergebnisse über die Eigenschaften der Pigmente und ihrer Wechselwirkungen mit den Rezepturbestandteilen zusammengefaßt und anschließend die Bedeutung der kolloidchemischen Messungen für die Farbtonstabilität bei der Anwendung des Lacks erläutert. Abschließend wird der Einfluß der kolloidchemischen Wechselwirkungen der Rohstoffe miteinander auf die Farbstärke des Lacks, die Filmeigenschaften der fertigen Beschichtungen und den Produktionsprozeß dargestellt und eine optimale Prozeßführung erläutert.

Wechselwirkungen der Pigmente mit Rezepturbestandteilen

Durch Zetapotentialmessungen wurden zwei TiO_2 -Pigmente untersucht, die gleiche BET-Oberflächen hatten. Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbeschichtung der Pigmente trat eine Änderung des Zetapotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert auf, wobei sich die Pigmente durch die Lage des Ladungsnullpunkts unterschieden. Durch Zusatz von anionischen Dispergieradditiven zu den Pigmentdispersionen wurden die Pigmente negativ geladen, und der Ladungsnullpunkt verschwand. Durch die Adsorption eines Dispergieradditivs auf den Pigmentoberflächen ergab sich für beide Pigmente eine fast gleiche Abhängigkeit des Zetapotentials vom pH-Wert der Dispersionen und die Pigmente waren nicht mehr voneinander unterscheidbar.

Bei der Untersuchung der Wechselwirkungen der Pigmentdispersionen mit Dispergieradditiven und weiteren Rezepturbestandteilen zeigte sich, daß das Auftreten von Zetapotentialänderungen von der Zusammensetzung des Dispergieradditivs abhing. Interessant war die Wechselwirkung der Pigmente mit dem Dispergieradditiv 1 und dem Verdickungsadditiv. Hier wurden Zetapotentialänderungen beobachtet, die in Abhängigkeit vom pH-Wert der Dispersionen auftraten. Bemerkenswert war, daß nur unterhalb des isoelektrischen Punkts (IEP) der Pigmente eine Wechselwirkung zwischen den TiO_2 -Pigmenten, dem Dispergieradditiv 1 und dem Verdickungsadditiv auftrat. So konnten die Dispersionen der beiden TiO_2 -Pigmente mit dem Dispergieradditiv 1 durch Zetapotentialmessungen voneinander unterschieden werden.

Farbtonstabilität bei der Anwendung des Lacks

Während des Lackierprozesses wird der Lack in einer Ringleitung gepumpt. Dabei traten Änderungen des Farbtons der fertigen Beschichtungen in Abhängigkeit von der Pumpzeit des Lacks auf. In anwendungstechnischen Versuchen wurde die Farbtonverschiebung auf eine pH-abhängige Agglomeration der im Lack enthaltenen TiO_2 -Pigmente zurückgeführt. Die Agglomeration des Pigments wurde auf die Wechselwirkung zwischen den TiO_2 -Pigmenten, dem Dispergieradditiv 1 und dem Verdickungsadditiv zurückgeführt. Dabei konnte die Bedeutung der Zetapotentialmessungen für die Farbtonstabilität im Lack eindrucksvoll verdeutlicht werden.

Aufgrund seiner hydrophil-hydrophoben Blockstruktur und den vorhandenen Carboxylatgruppen stabilisiert Dispergieradditiv 1 die Dispersionen der TiO_2 -Pigmente durch eine Überlagerung von elektrostatischer und sterischer Stabilisierung. Die sterische Stabilisierung wird von der Blockstruktur des Polymeren auf der Teilchenoberfläche beeinflusst. Gut mit dem Lösungsmittel verträgliche Gruppen z. B. Polyethylenoxidketten oder die hydrophilen Blöcke wirken als stabilisierender Teil des Moleküls. Die hydrophoben Blöcke können sich als Ankergruppe auf der Pigmentoberfläche anlagern.

Im Pumpversuch in der Ringleitung zeigte sich, daß das Lackmaterial nur oberhalb des isoelektrischen Punkts (IEP) der eingesetzten Titandioxide farbtonstabil war. In diesem pH-Bereich wurde durch Zetapotentialmessungen keine Wechselwirkung zwischen dem TiO_2 -Pigment, dem Dispergieradditiv 1 und dem Verdickungsadditiv beobachtet. Die Pigmentdispersionen sind in diesem pH-Bereich mit dem

zusätzlichen elektrostatischen Einfluß der Stabilisierung so stabil, daß bei dem in der Ringleitung eingestellten Leitungsdruck keine druckinduzierte Agglomeration erfolgt. Der Farbton des Lackmaterials bleibt auf der Ringleitung konstant.

Unterhalb des IEP kommt es durch die Ladungsneutralisation der Carboxylgruppen zu einer Abnahme der Ladungen auf der Pigmentoberfläche. Aufgrund der zu erzielenden Wasserfestigkeit der Lackierungen sind möglichst wenig Carboxylatgruppen im Additivmolekül enthalten [17]. Die Stabilisierung der Dispersion verschiebt sich zu Gunsten des sterischen Mechanismus. Durch die Zunahme der Hydrophobie des Dispergieradditivs 1 kommt es zu einer stärkeren Adsorption des Verdickungsadditivs auf der Partikeloberfläche, die nicht nur die Blockstruktur des Additivs und somit die sterische Stabilisierung beeinflusst, sondern auch durch die Verschiebung der Scherebene den Einfluß der elektrostatischen Stabilisierung über das durch die Ladungskompensation hervorgerufene Maß hinaus weiter verringert. Die nun überwiegend sterisch stabilisierte Dispersion wird druckempfindlich und agglomeriert bei dem in der Ringleitung vorhandenen Leitungsdruck.

Da eine Änderung des pH-Werts des Lacks sowohl die Lagerstabilität als auch die anwendungstechnischen Eigenschaften beeinflusst hätte, wurde durch einen Austausch des TiO_2 -Pigments 1 durch TiO_2 -Pigment 2 die Rezeptur sehr elegant optimiert, um die Farbtonstabilität des Lacks zu gewährleisten, ohne die Qualität der fertigen Beschichtung zu beeinflussen.

Optimierung der Farbstärke des Lacks

Die Einhaltung einer optimalen Produktionsreihenfolge und die Anwendung eines neuen Dispergiervfahrens führten zu einer signifikanten Zunahme der Farbstärke des Lacks bei gleicher Pigmentierungshöhe. Da zwischen den Pigmenten, dem Dispergieradditiv 1 und dem Verdickungsadditiv eine unerwünschte Wechselwirkung auftreten kann, sollte im Dispergierprozeß die Verarbeitung einer Mischung der drei Komponenten miteinander vermieden werden. Wird lediglich das Pigment mit dem Dispergieradditiv vermahlen, kann das Dispergieradditiv 1 auf der Oberfläche der Pigmente unbeeinflusst adsorbiert werden. Das hierdurch entstehende flüssige Mahlgut ist auf einer Rührwerkskugelmühle nur schlecht verarbeitbar, kann aber durch den Einsatz eines Düsenstrahl-Homogenisators neuer Bauart dispergiert werden. Durch Zugabe der übrigen Rezepturbestandteile zur Pigmentdispersion wird der Lack anschließend fertiggestellt. Dabei wurde das Verdickungsadditiv als letzte

Komponente dem Lack zugegeben. Im Vergleich zur konventionellen Fertigungsweise auf einer Rührwerkskugelmühle lieferte der Düsenstrahl-Homogenisator bei der Verarbeitung von Pigmentruß eine um 50 % höhere Farbstärke im Lack bei gleicher Pigmentierungshöhe.

Abhängigkeit der Filmeigenschaften von der Produktionsreihenfolge

Bei der Anwendung des Lacks konnten Filmstörungen der fertigen Beschichtungen durch eingelagerte Stippen auftreten. Die Stippen waren gummiartig weich und konnten durch Sieben des Lacks nur unzureichend entfernt werden, da sie durch das Sieb teilweise durchgedrückt wurden. Zur Klärung der Ursachen wurden die eingesetzten Polymerdispersionen durch kolloidchemische Messungen (Zetapotentialmessungen, Trübungsmessungen, GPC) untersucht. Aufgrund der Zetapotentialmessungen konnte ein Teilchencharakter der Polymerdispersion 1 identifiziert werden. Unterschiedliche Lieferchargen der Polymerdispersion 1 ließen sich durch CaCl_2 -Titration mit Trübungsmessungen voneinander unterscheiden. Polymerdispersion 2 zeigte dagegen den Charakter von knäueförmig aggregierten niedermolekularen linearen Molekülen. Die Größe der Knäuel war abhängig vom pH-Wert.

In anwendungstechnischen Versuchen konnte gezeigt werden, daß die Bildung der Gummistippen durch eine Aggregation der Rezepturbestandteile entsteht. Sie wird auf eine von der Pigmentdispersion unabhängige Wechselwirkung zwischen den beiden enthaltenen Polymerdispersionen zurückgeführt. Durch Mischen beider Polymerdispersionen vor der Zugabe weiterer Rezepturbestandteile kann die Stippenbildung vermieden werden. Dabei kommt es zu einer Umhüllung der weichen Teilchen der Polymerdispersion 1 durch die Molekülketten der Polymerdispersion 2. Wird Polymerdispersion 2 zu einem späteren Zeitpunkt dem System zugegeben, wirken die Molekülketten der Polymerdispersion 2 agglomerierend. Dies zeigt, daß durch kolloidchemische Untersuchungen wichtige Informationen über die eingesetzten Rohstoffe erhalten, Formulierungsschritte verständlich und Produktionsabläufe optimiert werden können.

12 Zusammenfassung

Am Beispiel eines wäßrigen Lacksystems, das beim Pumpen in einer Ringleitung während der Verarbeitung ungewünschte Änderungen des Farbtons zeigte, wurden kolloidchemische Untersuchungen zur Problemanalyse durchgeführt und mit den Ergebnissen die Formulierung und der Produktionsprozeß optimiert.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Rezepturbestandteile wurden analysiert: die Pigmente durch BET- und Zetapotentialmessungen; die Polymerdispersionen durch GPC-, PCS-, PLD-, Zetapotential- und Trübungsmessungen; die Dispergier- und Verdickungsadditive durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Die kolloidchemischen Wechselwirkungen der Pigment- und Polymerdispersionen in der Lackrezeptur mit den Additiven wurden durch Zetapotentialmessungen bei unterschiedlichen Additivkonzentrationen untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Eigenschaften der Pigmentdispersionen von einer Wechselwirkung mit dem Verdickungsadditiv bestimmt werden, deren Ausbildung von den Oberflächeneigenschaften des Pigments und der chemischen Zusammensetzung des Dispergieradditivs abhängen. Im Fall des in der Lackrezeptur verwendeten Dispergieradditivs trat nur unterhalb des isoelektrischen Punkts (IEP) der Pigmente eine Wechselwirkung des Verdickungsadditivs mit den Pigmentdispersionen auf. In diesem pH-Bereich wird durch Ladungsneutralisation und Adsorption des Verdickungsadditivs ein sterischer Mechanismus der Stabilisierung begünstigt.

Durch Bestimmung der Farbtonänderung des Lacks während Scher- und Pumpversuchen wurde eine druckinduzierte Agglomeration des TiO_2 -Pigments unterhalb des IEP nachgewiesen. Oberhalb des IEP trat wegen der zusätzlichen elektrostatischen Abstoßung keine Agglomeration auf. Die Rezeptur konnte durch einen Pigment austausch sehr elegant optimiert werden, ohne die Einsatzkonzentrationen der Rohstoffe und den pH-Wert des Lacksystems zu verändern.

Eine Modifizierung der Reihenfolge in der Produktion aufgrund der Eigenschaften der Polymerdispersionen und der Additive und die Verwendung eines neuartigen Düsenstrahl-Homogenisators zur Pigmentdispersion konnten Produktionsstörungen effektiv minimieren und die Farbstärke des Lacks bei gleicher Pigmentierungshöhe um 50 % steigern, woraus sich auch wirtschaftliche Vorteile ergeben.

13 Literaturverzeichnis

- [1] Banash MA, Croll SG (1999) A quantitative study of polymeric dispersant adsorption onto oxide-coated titania pigments. *Prog.Org.Coat.* 35: 37-44
- [2] Barni A, Leri M, Cerra M (2002) Aqueous polyurethane dispersions: A comparative study of polymerisation processes. *Polyurethanes. European Coatings Conference 16.-17.3.2002, Berlin*
- [3] Barron W, Murray BS, Scales PJ, Healy TW, Dixon DR, Pascoe M (1994) The streaming current detector: a comparison with conventional electrokinetic techniques. *Colloids Surfaces A88:* 129-139
- [4] Basener N (1998) NIR zur Qualitätskontrolle in der Lackindustrie 14. FATIPEC Kongress, 8.-11.6.1998, Interlaken
- [5] Benzing G (1992) *Pigmente und Farbstoffe für die Lackindustrie. 2. Aufl., Expert Verlag, Ehningen*
- [6] Betten P (2000) Stabilisierung von Pigmenten in wäßrigen Polyurethansystemen. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität, Kiel
- [7] Bieleman JH (1998) *Lackadditive. Wiley-VCH, Weinheim*
- [8] Bjelopavlic M, Singh PK, El-Shall H, Moudgil BM (2000) Role of surface molecular architecture and energetics of hydrogen bonding sites in selective adsorption of polymers and surfactants. *J.Coll.Interf.Sci* 226: 159-165
- [9] Bock M (2001) *Polyurethane, Vincentz Verlag, Hannover*
- [10] Brock T, Groteklaes M, Mischke P (1998) *Lehrbuch der Lacktechnologie. Vincentz Verlag, Hannover*
- [11] Chaplain V, Janex ML, Lafuma F, Graillat C, Audebert R (1995) Coupling between polymer adsorption and colloidal particle aggregation. *Coll.Polym. Sci.* 273: 984-993.
- [12] Chapman DL (1913) A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh and Dublin Phil.Mag and J of Sci* 6. Ser. 25: 475-481.
- [13] Conley RF (1996) *Practical Dispersion. Wiley-VCH, New York*
- [14] Cowie JMG: *Polymers. Chemistry and physics of modern materials. 2.ed., Chapman & Hall, London*
- [15] Creutz S, Jerome R, Kaptijn GMP, van der Werf AW, Akkerman JM (1998) Design of polymeric dispersants for waterborne coatings, *J.Coat.Tech.* 70: 41-46

- [16] Daniel FK (1966) Determination of millbase composition for high speed dispersers. *J.Coat.Techn.* 38: 535-542
- [17] DE Patent 2840739 C2
- [18] DE Patent 3542308 A1
- [19] DE Patent 4101527
- [20] DE Patent 4101697
- [21] DE Patent 2938623
- [22] DE Patent 19705470 A1
- [23] DE Patent 19836253 C1
- [24] Derjaguin B, Landau L (1941) A theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the coalescence of strongly charged particles in electrolyte solution. *Acta Phys-Chim.USSR* 14: 633 ff. (Originalarbeit in russischer Sprache)
- [25] Dieterich D, Rieck JN (1981) Aqueous polyurethane systems and their possible uses. *Prog.Org.Coat.* 9: 281
- [26] Dukhin SS, Derjaguin BV (1974) *Electrokinetic phenomena. Surface and Colloid Science Series 7*, Wiley, New York
- [27] Engels K (1965) *Dispergieren in der Industrie der Farben und Lacke mit besonderer Berücksichtigung der schnellaufenden Rührwerkskugelmühlen Farbe & Lack* 71: 375-385, 464-472
- [28] Esumi K, Ueno M (1997) *Structure-performance relationships in surfactants. Surfactant Science Series 70*, Dekker, New York
- [29] Ferch H (1995) *Pigmentruße*. Vincentz Verlag, Hannover
- [30] Flier GJ (1993) *Adsorption of polymers at interfaces*. Chapman & Hall, London
- [31] Goldschmidt A, Streitberger HJ (2002) *BASF Handbuch Lackiertechnik*. Vincentz Verlag, Hannover
- [32] Goren SL (1971) The hydrodynamic forces on touching spheres along the line of centers exerted by a shear field. *J.Coll.Interf.Sci.* 36: 94-96
- [33] Gouy G (1910) Sur la constitution de la charge électrique la surface d'une électrolyte. *J.Phys.* 4. Ser. 9: 457-467
- [34] Gregg SJ, Sing KSW (1991) *Adsorption, Surface Area and Porosity. 2.ed.*, Academic Press, London
- [35] Gregory J (1988) Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. *Coll.Surf.* 31: 231-253

- [36] Guggenheim F (1958) Data on pigment dispersion with high speed impeller equipment. Official Digest: 729-735
- [37] Hamaker HC (1937) The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* 4: 1058-1072.
- [38] Hamieh T, Siffert B (1992) Calcul du potentiel et de la densite de charge de surface d`une sphere chargee en presence d`electrolytes dissymetriques. *J.Chim Phys* 89: 1799-1834
- [39] Henry DC (1931) The cataphoresis of suspended particles Part 1. The equation of cataphoresis. *Proc.Roy.Soc.London A* 133: 106-129.
- [40] Hidalgo-Alvarez R et.al. (1996) Electrokinetic properties, colloidal stability and aggregation kinetics of polymer colloids. *Adv.Coll.Interf.Sci.* 67: 1-118.
- [41] Holmberg K (2002) Speciality Surfactants. in: Holmberg K, Handbook of applied surface and colloid chemistry. Wiley, New York
- [42] Holmberg K (2002) Surface chemistry in paints. In: Holmberg K, Handbook of applied surface and colloid chemistry. Wiley, New York
- [43] Hoogeveen NG, Stuart MAC, Flier GJ (1996) Can charged block copolymers act as stabilizers and flocculants of oxides. *Coll.Surf.* 117: 77-88.
- [44] Hückel E (1924) Die Kataphorese der Kugel. *Phys.Z.* 25: 204 ff.
- [45] Hulden M, Sjöblom E (1990) Adsorption of some common surfactants and polymers on titanium dioxide pigments. *Prog.Coll.Polym.Sci.* 82: 28-37
- [46] Hummel DO, Scholl FK (1968) Atlas der Kunststoffanalyse, IR-Spektrum Nr.2000, Hanser Verlag, München
- [47] Hunter RJ (1981) Zeta potential in colloid science. Academic Press, New York
- [48] Hunter RJ (2001) Foundations of colloid science. 2. ed., University Press, Oxford
- [49] James RO, Wiese GR, Healy TW (1977) Charge reversal coagulation of colloidal dispersions by hydrolysable metal ions, *J.Coll.Interf.Sci.* 59: 381-385.
- [50] James RO, Parks GA (1982) Characterisation of aqueous colloids by their electrical double layer and intrinsic surface chemical properties. *Surface and Colloid Science Vol. 12*, Wiley, New York
- [51] Jang HM, Furstenau DW (1986) The specific adsorption of alkaline earth cations at the rutil/water interface. *Coll.Surf.* 21: 235-257.
- [52] Janusz W: Electrical double layer at the metal oxide-elektrolyte interface. in: Hsu JP (1999) *Interfacial forces and fields*. Dekker, New York

- [53] Jasmund K, Lagaly G (1993) Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steinkopff Verlag, Darmstadt
- [54] Jönsson B et.al. (1998) Surfactants and polymers in aqueous solution. Wiley, New York
- [55] J Patent 2001220196 AA
- [56] J Patent 2000015078 AA
- [57] Karunasena A, Brown RG, Glass JE Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane Architecture. In: Glass JE (1989) Polymers in Aqueous Media, Advances in Chemistry series 223, ACS, Wilmington
- [58] Knecht J (1997) Design and application of a near-infrared polarization interferometer for industrial use. *Microchimica Acta (Suppl.)* 14: 769-771
- [59] Kubelka P, Munk F (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für techn. Physik* 11a: 593-601
- [60] Kwak JCT (1998) Polymer surfactant systems. *Surfactant Science Series* 77, Dekker, New York
- [61] Lagaly G, Schulz O, Zimehl R (1997) Dispersionen und Emulsionen. Steinkopff Verlag, Darmstadt
- [62] Lagaly G, Zimehl R (2000) Kompendium zur Kolloidchemie. Stabilität von Dispersionen und Emulsionen. Christian-Albrechts-Universität, Kiel
- [63] Landau LD, Lifschitz EM (1978) Lehrbuch der theoretischen Physik. Band 4, Akademie Verlag, Berlin
- [64] Lehmann K, Stüttgen A (2002) APE Alternativen für universelle Pigmentkonzentrate. *Farbe & Lack* 108
- [65] Leong YK, Boger DV, Scales PJ, Healy TW (1996) Interparticle forces arising from adsorbed surfactants in colloidal suspensions. *J.Coll.Interf.Sci.* 181: 605-612
- [66] Lovell PA, El-Aasser MS (1997) Emulsion-Polymerization. Wiley, New York
- [67] Lyklema J, Fokkink LGJ, Keizer A (1990) Interfacial electrochemistry of oxides: recognition of common principles. *Progr.Coll.Polym.Sci.* 83: 46-51.
- [68] Lyklema J (1991-2000) Fundamentals of interface and colloid science. Vol. 1-3, Academic Press, London
- [96] Martens H, Naes T (1989) Multivariate Calibration. Wiley, New York
- [70] Mathur M, Singh PK, Moudgil BM (2000) Advances in selective flocculation technology for solid-solid separations. *Int.J.Min.Proc.* 58: 201-222

- [71] Matijevic E (1973) Colloid stability and complex chemistry. *J.Coll.Interf.Sci.*43: 217-245.
- [72] Mie G (1908) Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* 25: 377-445
- [73] Morgans WM (1990) *Outlines of Paint Technology*. Edward Arnold, London
- [74] Morrison ID, Ross S (2002) *Colloidal Dispersions*. Wiley, New York
- [75] Morrison WH (1984) Aqueous adsorption of anions onto oxides at pH levels above the point of zero charge: *J.Coll.Interf.Sci.* 100: 121 ff.
- [76] Müller RH (1996) *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart
- [77] Murphy DD, Spears DR, Bakker MG (1995) The role of micellar structures in shear flocculation. *I.Colloids and Surfaces* A96:143-154
- [78] Nakao Y, Kaeriyama K (1986) Preparation of noble metal sols in the presence of surfactants and their properties. *J.Coll.Interf.Sci.* 110: 82-87.
- [79] Napper DH (1983) *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. Academic Press, London
- [80] O'Brien RW, White LR (1978) Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *J.Chem.Soc.Farad.Trans. 2*, 74: 1607-1628.
- [81] O'Brien RW, Cannon DW, Rowlands WN (1995) Electroacoustic determination of particle size and zeta potential. *J.Coll.Interf.Sci.* 173: 406-418
- [82] Oshima H, Healy TW, White LR (1983) Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute solutions. *J.Chem.Soc.Farad.Trans. 2*, 79: 1613-1628.
- [83] Oshima H (1994) Electrophoretic mobility of soft particles. *J.Coll.Interf.Sci.* 163: 474-483
- [84] Oshima H (1995) Electrophoretic mobility of soft particles. *Electrophoresis* 16: 1360-1363.
- [85] Oshima H (1995) Electrophoresis of soft particles. *Adv.Coll.Interf.Sci.* 62:189-235
- [86] Oshima H, Furusawa K (1998) *Electrical phenomena at interfaces: fundamentals, measurement and applications*. *Surfactant Science* Vol. 76, Dekker, New York

- [87] Overbeek JTG, Bijsterbosch BH: The electrical double layer and the theory of electrophoresis. in: Righetti PG, van Oss CJ, Vanderhoff JW (1979) Electrokinetic separation methods. Elsevier, Amsterdam
- [88] Oyarzun JM (1998) Handbuch der Pigmentverarbeitung. Vincentz Verlag, Hannover
- [89] Patton TC (1979) Paint flow and pigment dispersion. Wiley, New York
- [90] Parfitt, Adsorption from solution at solid liquid interface, Academic Press 1983
- [91] Pefferkorn E, Jean-Chronberg AC, Chauveteau G, Varoqui R (1990) Adsorption of hydrolyzed polyacrylamides onto amphoteric surfaces. J.Coll.Interf.Sci. 137: 66-74
- [92] Pefferkorn E, Ringenbach E (1998) Polyelectrolyte complexation at oxide-water interfaces influence on colloidal stability. Polymers and Surfaces. A versatile combination. 235-255
- [93] Pham QT (1991) Proton and carbon NMR spectra of polymers. Penton Press, London
- [94] Piculell L (1996) Binding of surfactants to hydrophobically modified Polymers. Adv.Coll.Interf. Sci. 63: 1 ff.
- [95] Pigmente in Industrielacken (1998), Firmenschrift Kronos, Leverkusen
- [96] Reimann H, Joos-Müller B, Dirnberger K, Eisenbach CD (2002) Assoziativverdickern auf der Spur, Farbe & Lack, 108: 44-55
- [97] Reuss FF (1809) Sur un nouvel effect de l'electricite galvanique. Memoires de la Societe Imperiale de Naturalistes de Moskou 2: 327 ff.
- [98] Reuter E, Silber S (2000) Pigmente stabilisieren in full mixing systemen. Farbe & Lack 106
- [99] Richter (1980) Einführung in die Farbmeterik. Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- [100] Ringenbach E, Chauveteau G, Pefferkorn E (1993) Adsorption of polyelectrolytes on soluble oxides induced by polyion complexation with dissolution species. J.Coll.Interf.Sci 161: 223-231
- [101] Rosen MJ (1989) Surfactants and interfacial phenomena. Wiley, New York
- [102] Rosthauser JW, Nachtkamp K (1986) Wasserverdünnbare Polyurethane. J.Coated Fabrics 16: (7) 39-79
- [103] Rubingh DN, Holland PM (1991) Interaction between polymers and cationic surfactants. In: Cationic Surfactants. Surfactant Science Series 37: 189-248, Dekker, New York

- [104] Russel WB, Saville DA, Schowalter WR (1989) Colloidal dispersions. University Press, Cambridge
- [105] Schmitz J et.al. (1998) Oleochemisch versus polyfunktionell. Farbe & Lack 104
- [106] Schmitz J et.al. (2000) Optimal formulieren mit variablen Bausteinen. Farbe & Lack 106
- [107] Serra T, Colomer J, Casamitjana X (1997) Aggregation and breakup of particles in a shear flow. J.Coll.Interf.Sci. 187: 466-473.
- [108] Shaw DJ (1980) Introduction to colloid and surface chemistry. 3.ed., Butterworths Heinemann, London
- [109] Shook CA (1993) Slurry pipeline flow. In: Ayazi-Shamlou P: Processing of solid-liquid suspensions. Butterworth-Heinemann, Oxford
- [110] Simms JA (1999) A new graft polymer pigment dispersant synthesis. Prog.Org.Coat. 35: 205-214
- [111] Sjöblom E, Hultén M, Boström P (1993) Neue Verdicker für Dispersionslacke, Farbe & Lack 99: 766-772
- [112] Smoluchowski M von (1918) Elektrische Endosmose und Strömungsströme. In: Graetz L, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Band 2: 366-428.
- [113] Stadler R, Polke R, Schwedes J, Vock F (1990) Nassmahlung in Rührwerksmühlen. Chem.-Ing.-Tech. 62: 907-915
- [114] Stehr N, Schwedes J (1983) Zerkleinerung in Rührwerksmühlen. Aufbereitungstechnik 23: 597-604
- [115] Stern O (1924) Theorie der elektrischen Doppelschicht. Z.Elektrochem. 30: 508-516
- [116] Svanholm T, Molenaar F, Toussaint A (1997) Associative thickeners, their adsorption behaviour onto latexes and the rheology of their solutions: Prog.Org.Coat. 30: 159-165
- [117] Svanholm T, Kronberg B, Molenaar F (1997) Adsorption studies of associative interactions between thickener and pigment particles. Prog.Org.Coat. 30: 167-171
- [118] Tadros TF (2002) Polymeric surfactants. In: Holmberg K: Handbook of applied surface and colloid chemistry. Wiley, New York
- [119] Tovar A (2000) Untersuchung und Weiterentwicklung einer Prüfmethode zur Prüfung der Scherstabilität von Automobillacken. Diplomarbeit. Universität-Gesamthochschule Paderborn.
- [120] US Patent 3770684

- [121] US Patent 4079028
- [122] US Patent 4155892
- [123] US Patent 5720551
- [124] US Patent 5973203
- [125] Verwey ELW, Overbeek JTG (1948) Theory of the stabilization of lyophobic colloids. The interaction of sol particles having an electrical double layer. Elsevier, Amsterdam
- [126] Völz H (1990) Industrielle Farbprüfung, Verlag Chemie, Weinheim
- [127] Volpert E, Selb J, Candau F (1998) Adsorption of hydrophobically associating polyacrylamides on clay. Langmuir 14: 1870-1879
- [128] Wall S: Solid Dispersions. In: Holmberg K (2002) Handbook of applied surface and colloid chemistry. Wiley, New York
- [129] Wang Q (1992) A study on shear coagulation and heterocoagulation. J.Coll.Interf.Sci. 150: 418-427
- [130] Warren LJ (1975) Shear flocculation of ultrafine sheelite in sodium oleate solutions. J.Coll.Interf.Sci. 50: 307-318
- [131] Washburn E (1921) The dynamics of capillary flow. Phys.Rev.18, Ser.2: 273-283
- [132] Weber HH (1961) Über das optische Verhalten von kugeligen, isotropen Teilchen in verschiedenen Medien. Kolloid Zeitschrift 174: 66 ff.
- [133] Wiersema PH, Loeb AL, Overbeek JTG (1966) Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. J.Coll.Interf.Sci. 22: 78-99
- [134] Zlokarnik M (1999) Rührtechnik. Springer, Berlin

Anhang

A: Übersicht der durchgeführten Zetapotentialmessungen

Messung Nr.	Zusammensetzung Stammprobe	Zusammensetzung Meßprobe
1 (Abb. 6.1)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
2 (Abb. 6.1)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
3 (Abb. 6.1)	2g P3, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
4 (Abb. 6.1)	2g P4, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
5 (Abb. 6.1)	6g P5, 94g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 10 ⁻³ M KCl, 200µl Stammprobe
6a (Abb. 6.2)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,5ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
6b (Abb. 6.2)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 1ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
6c (Abb. 6.2)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
6d (Abb. 6.2)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 3ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
6e (Abb. 6.2)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 4ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
6f (Abb. 6.2)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 6ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
7a (Abb. 6.3)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,5ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
7b (Abb. 6.3)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 1ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
7c (Abb. 6.3)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
7d (Abb. 6.3)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 3ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
7e (Abb. 6.3)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 4ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
7f (Abb. 6.3)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 6ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
8a (Abb. 6.7)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,1ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
8b (Abb. 6.7)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,5ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
8c (Abb. 6.7)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 1ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe

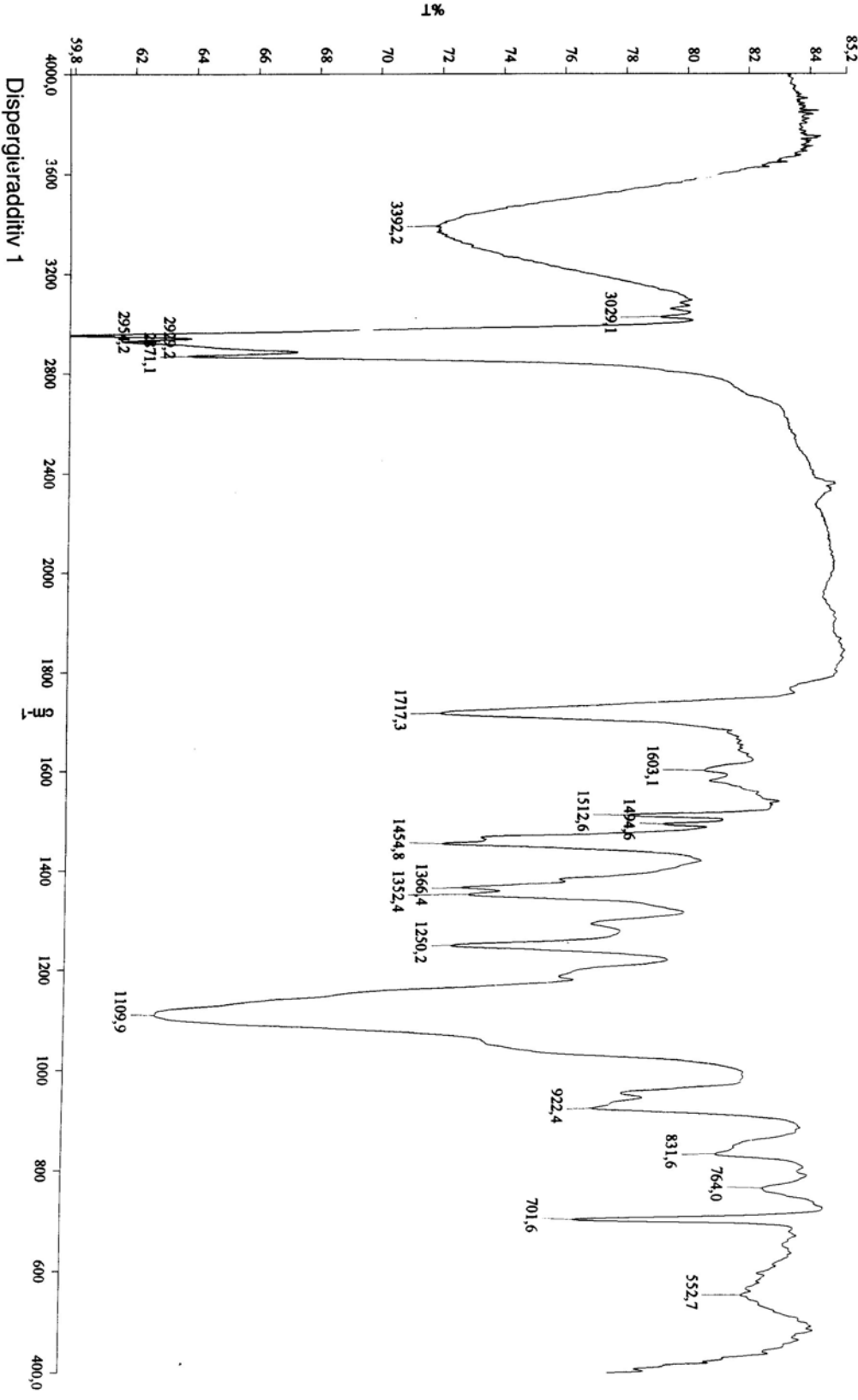
Messung Nr.	Zusammensetzung Stammprobe	Zusammensetzung Meßprobe
8d (Abb. 6.7)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
8e (Abb. 6.7)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 3ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
8f (Abb. 6.7)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 4ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
9a (Abb. 6.8)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,1ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
9b (Abb. 6.8)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,3ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
9c (Abb. 6.8)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,5ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
9d (Abb. 6.8)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 1ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
9e (Abb. 6.8)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
9f (Abb. 6.8)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 3ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
9g (Abb. 6.8)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 6ml 3,5 % FK A3	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
10a (Abb. 6.5)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,1ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
10b (Abb. 6.5)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,5ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
10c (Abb. 6.5)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 1ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
10d (Abb. 6.5)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
10e (Abb. 6.5)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 6ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
11a (Abb. 6.6)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,1ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
11b (Abb. 6.6)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 0,5ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
11c (Abb. 6.6)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 1ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
11d (Abb. 6.6)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
11e (Abb. 6.6)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 3ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
11f (Abb. 6.6)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 6ml 3,5 % FK A2	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
12 (Abb. 6.12)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 1ml 3,5 % FK A6	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
13 (Abb. 6.12)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A7	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe

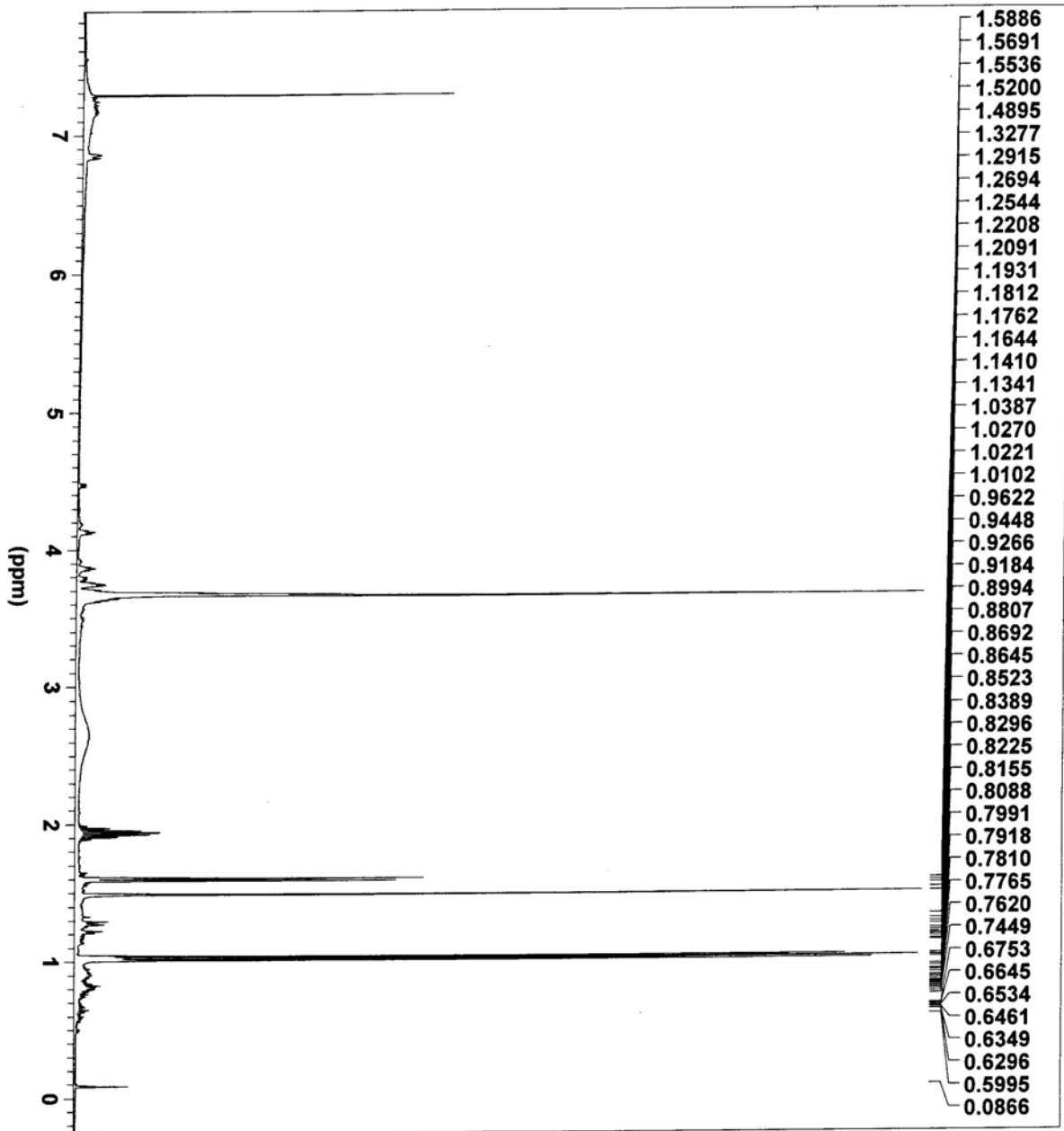
Messung Nr.	Zusammensetzung Stammprobe	Zusammensetzung Meßprobe
14 (Abb. 6.11)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A7	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
15 (Abb. 6.12)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 4 % FK A4	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
16 (Abb. 6.12)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A5	100ml 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
17 (Abb. 6.11)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A5	100ml 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
18 (Abb. 6.4)	2g P3, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
19 (Abb. 6.9)	2g P4, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
20 (Abb. 6.10)	6g P5, 94g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 200µl Stammprobe
21a (Abb. 6.16)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,01% FK A2 in 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
21b (Abb.16)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,05% FK A2 in 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
21c (Abb. 6.16)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,1% FK A2 in 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
21d (Abb. 6.16)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,5% FK A2 in 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
22 (Abb. 6.14)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,05% FK A1 in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
23 (Abb. 6.13)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,05% FK A1 in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
24 (Abb. 6.15)	2g P3, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,05% FK A1 in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
25 (Abb. 6.17)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,05% FK A4 in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
26a (Abb. 6.23)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
26b (Abb. 6.23)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
27a (Abb. 6.27)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
27b (Abb. 6.27)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
28 (Abb. 6.26)	2g P3, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
29 (Abb. 6.34)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A2, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
30 (Abb. 6.35)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A2, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
31 (Abb. 6.33)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A3, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe

Messung Nr.	Zusammensetzung Stammprobe	Zusammensetzung Meßprobe
32a (Abb. 6.32)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A5	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
32b (Abb. 6.32)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A5, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
33a (Abb. 6.31)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A5	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
33b (Abb. 6.31)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A5, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
34a (Abb. 6.24)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
34b (Abb. 6.24)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
35a (Abb. 6.28)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
35b (Abb. 6.28)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
36a (Abb. 6.25)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1; 0,1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
36b (Abb. 6.25)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1; 0,6 ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
36c (Abb. 6.25)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1; 1,2 ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
36d (Abb. 6.25)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1; 2,4 ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
36e (Abb. 6.25)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1; 4,8 ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
37 (Abb. 6.29)	2g P4, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
38 (Abb. 6.30)	6g P5, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5% FK A1, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
39 (Abb. 6.37)	0,1% FK AV	100ml Stammprobe, 10 ⁻³ M KCl
40 (Abb. 6.37)	0,1% FK AV; 0,05% FK A1	100ml Stammprobe, 10 ⁻³ M KCl
41 (Abb. 6.38)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1	100ml 0,05% FK A1; 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
42 (Abb. 6.39)	2g P3, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1	100ml 0,05% FK A1; 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
43 (Abb. 6.40)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1	100ml 0,05% FK A1; 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe

Messung Nr.	Zusammensetzung Stammprobe	Zusammensetzung Meßprobe
44 (Abb. 6.43)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,05% FK A2; 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
45 (Abb. 6.41)	2g P4, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1	100ml 0,05% FK A1; 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
46 (Abb. 6.42)	6g P5, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 2ml 3,5 % FK A1	100ml 0,05% FK A1; 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 200µl Stammprobe
47a (Abb. 6.19)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 1ml 3,5% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
47b (Abb. 6.19)	2g P1, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
48a (Abb. 6.20)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 1ml 3,5%FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 30µl Stammprobe
48b (Abb. 6.20)	2g P2, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
49 (Abb. 6.21)	2g P4, 98g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 20µl Stammprobe
50 (Abb. 6.22)	6g P5, 94g H ₂ O, 100µl 1M KOH	100ml 0,1% FK AV in 10 ⁻³ M KCl, 200µl Stammprobe
51 (Abb. 6.36)	90g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 10g 40% FK H1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
52 (Abb. 6.36)	66g 4% FK H1, 100µl 1M KOH, 4ml 35% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
53 (Abb. 7.1)	2g P6, 92g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 6g 35% FK A1	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe
54 (Abb. 7.1)	2g P6, 92g H ₂ O, 100µl 1M KOH, 6g 35% FK A1, 3ml 35% FK AV	100ml 10 ⁻³ M KCl, 10µl Stammprobe

B: IR- und ¹H-NMR-Spektren der Additive



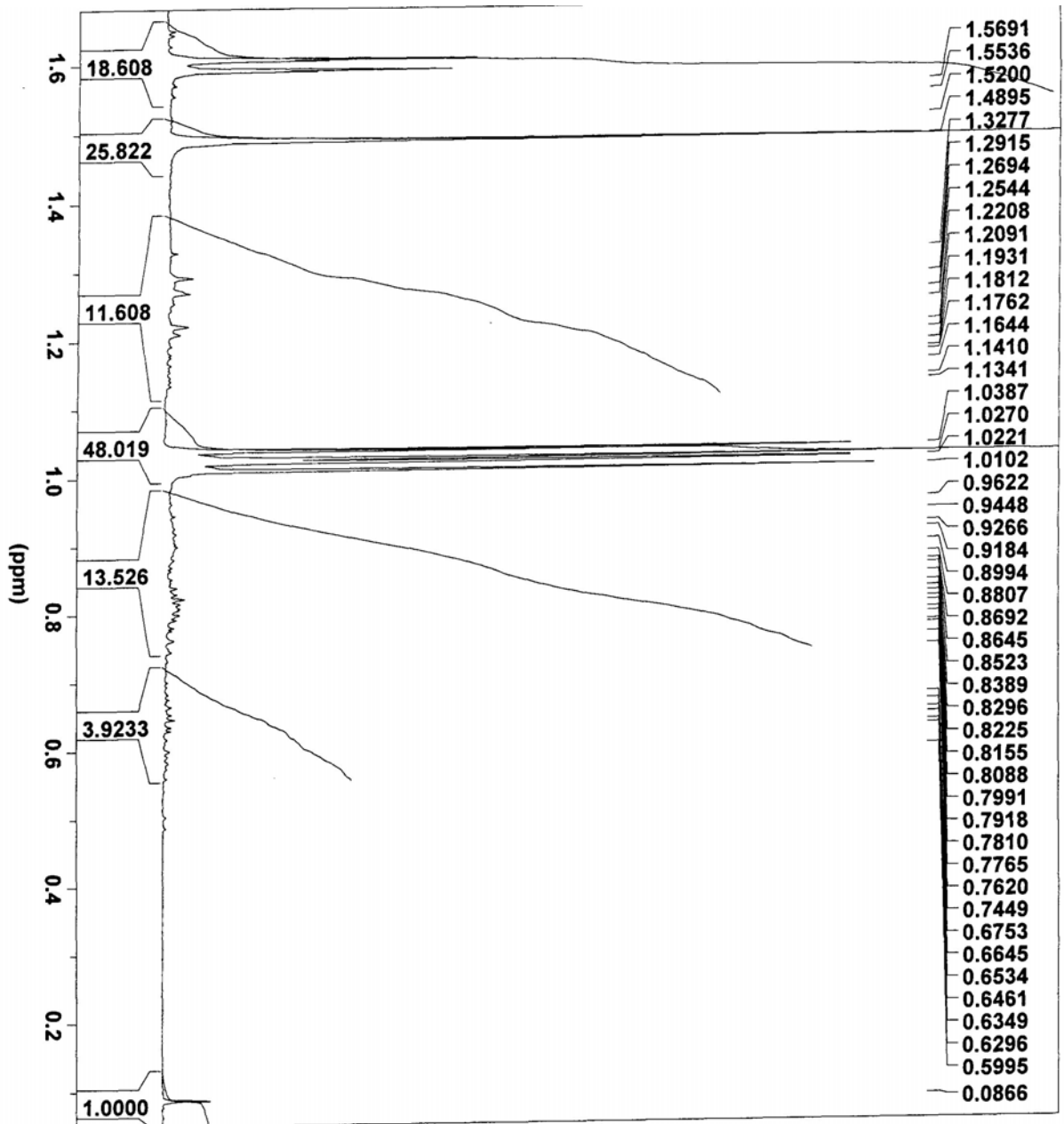


Dispergieradditiv 1

Betten Probe 3 (A1, FR3) 10.4 mg in CDCl3,
 1H Av400,300K,10.07.2002

```

*** Current Data Parameters ***
NAME      :  betten-2
EXPNO    :  3
PROCNO   :  1
*** Acquisition Parameters ***
BF1      :  400.1300000 MHz
DF1      :  2.0000000 sec
DATE_#   :  00:46:07
DATE_D   :  Jul 10 2002
DS       :  4
NS       :  32
NUC1     :  1H
O1       :  1600.62 Hz
PI1      :  8.0 usec
PI2      :  16.0 usec
PULPROG  :  zg30
SFO1     :  400.1316006 MHz
SOLVENT  :  CDCl3
SW       :  11.9692 pp m
SW_h     :  4789.272 Hz
TD       :  65636
TE       :  300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB       :  0.0000000
LB       :  0.00 Hz
OFFSETE :  9.986 pp m
SF       :  400.1300000 MHz
SI       :  65636
WDW      :  no
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Start    :  7.88 pp m
Stop     :  -0.26 pp m
SR       :  0.00 Hz
SOLVENT  :  ?
  
```

Dispergieradditiv 1

Betten Probe 3 (A1, FR3)

10.4 mg in CDCl3, 1H AV400, 300K 10.07.2002

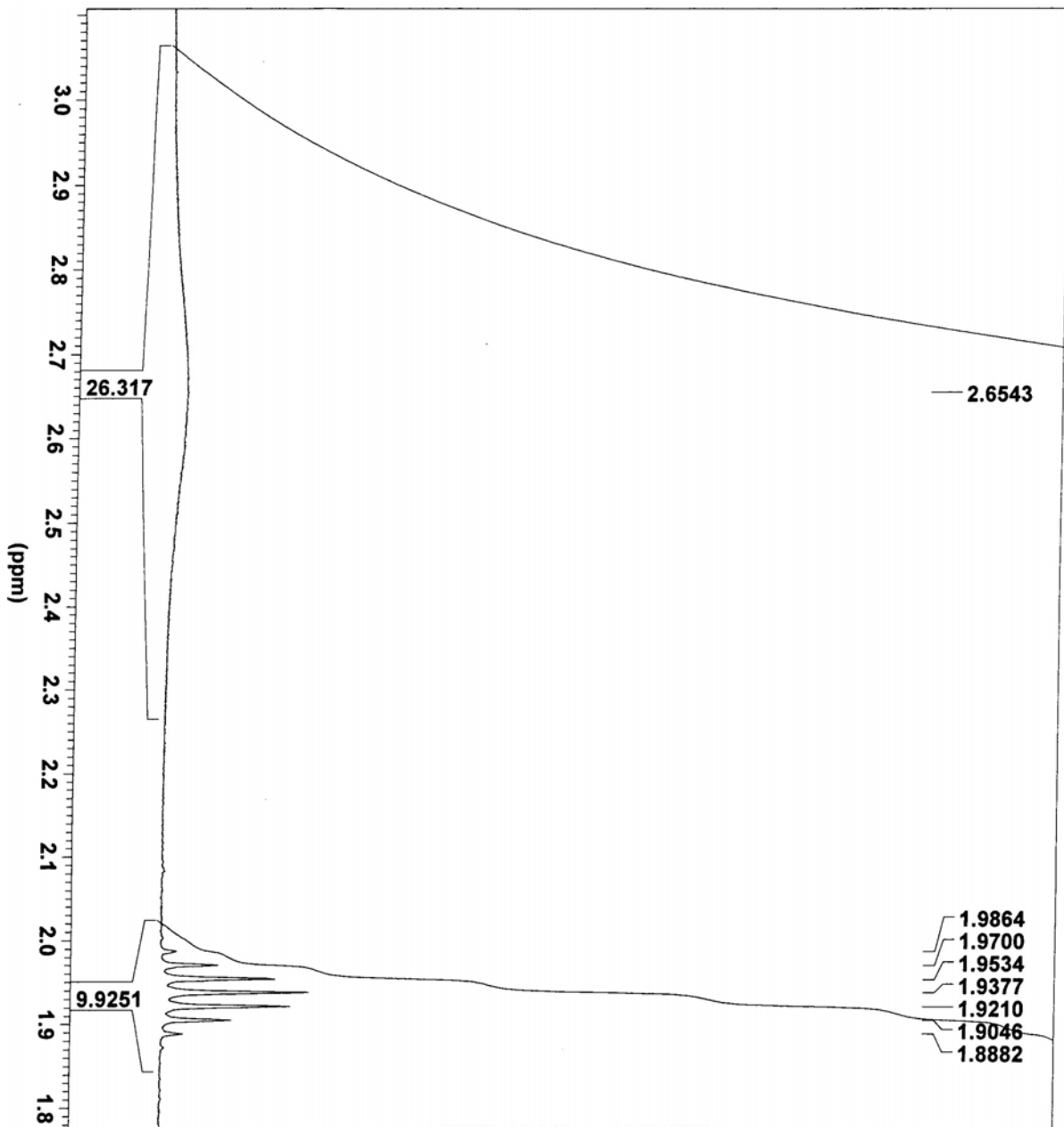
```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : betten-2
EXPNO    : 3
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
BF1      : 400.1300000 MHz
DT1      : 2.0000000 sec
DATE_1   : 00:46:07
DATE_2   : Jul 10 2002
DS        : 4
NS        : 32
NUC1     : 1H
O1        : 1800.52 Hz
PT1      : 8.0 us/c
PT2      : 16.0 us/c
PULPROG  : zg30
SFO1     : 400.1316006 MHz
SOLVENT  : CDCl3
SIW      : 11.9692 pp n
SIW_h    : 4789.272 Hz
TD        : 65536
TE        : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB        : 0.0000000
LB        : 0.00 Hz
OFFSE1   : 9.986 pp n
SF        : 400.1300000 MHz
SI        : 65536
WDW       : no
*** 1D NMR P10k Parameters ***
Start     : 1.68 ppm
Stop      : 0.06 ppm
SR        : 0.00 Hz
SOLVENT  : 7
  
```

Dispergieradditiv 1

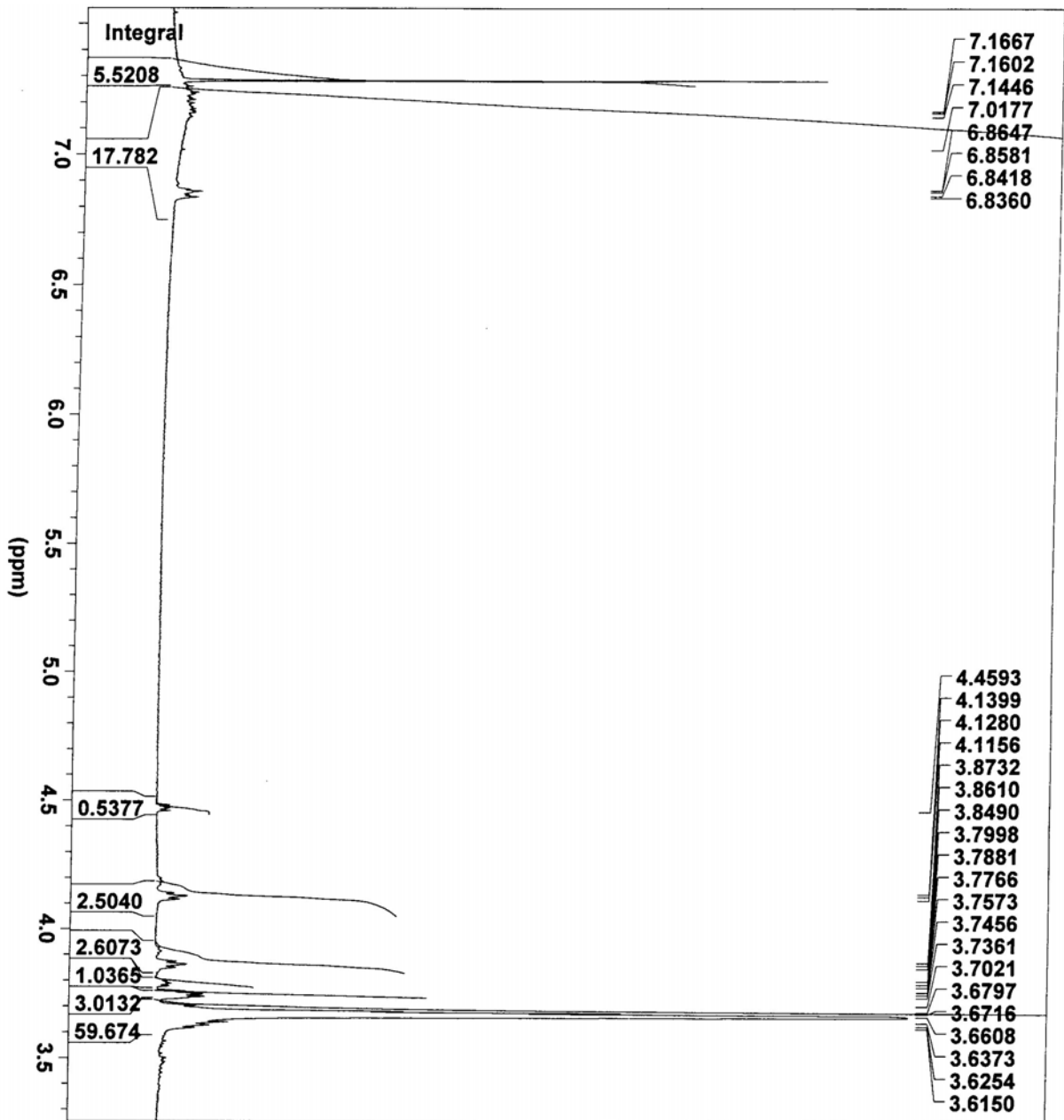
Betten Probe 3 (A1, FR3),

10.4 mg in CDCl3, 1H AV400, 300K, 10.07.2002



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      :      betten-2
EXPNO    :      3
PROCNO   :      1
*** Acquisition Parameters ***
BF1      :      400.1300000 MHz
D[1]     :      2.0000000 s
DATE_1   :      00:46:07
DATE_d   :      Jul 10 2002
DS       :      4
NS       :      32
NUC1     :      1H
O1       :      1600.62 Hz
P[1]     :      8.0 use s
P[2]     :      16.0 use s
PULPROG  :      zg30
SF01     :      400.1316006 MHz
SOLVENT  :      CDCl3
SW       :      11.9692 pp 1
SW_H     :      4789.272 Hz
TD       :      65536
TE       :      300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB       :      0.0000000
LB       :      0.00 Hz
OFFSETE :      9.385 pp
SF       :      400.1300000 MHz
SI       :      65536
WDW      :      no
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Start    :      3.11 ppm
Stop     :      1.77 ppm
SR       :      0.00 Hz
SOLVENT  :      7
    
```



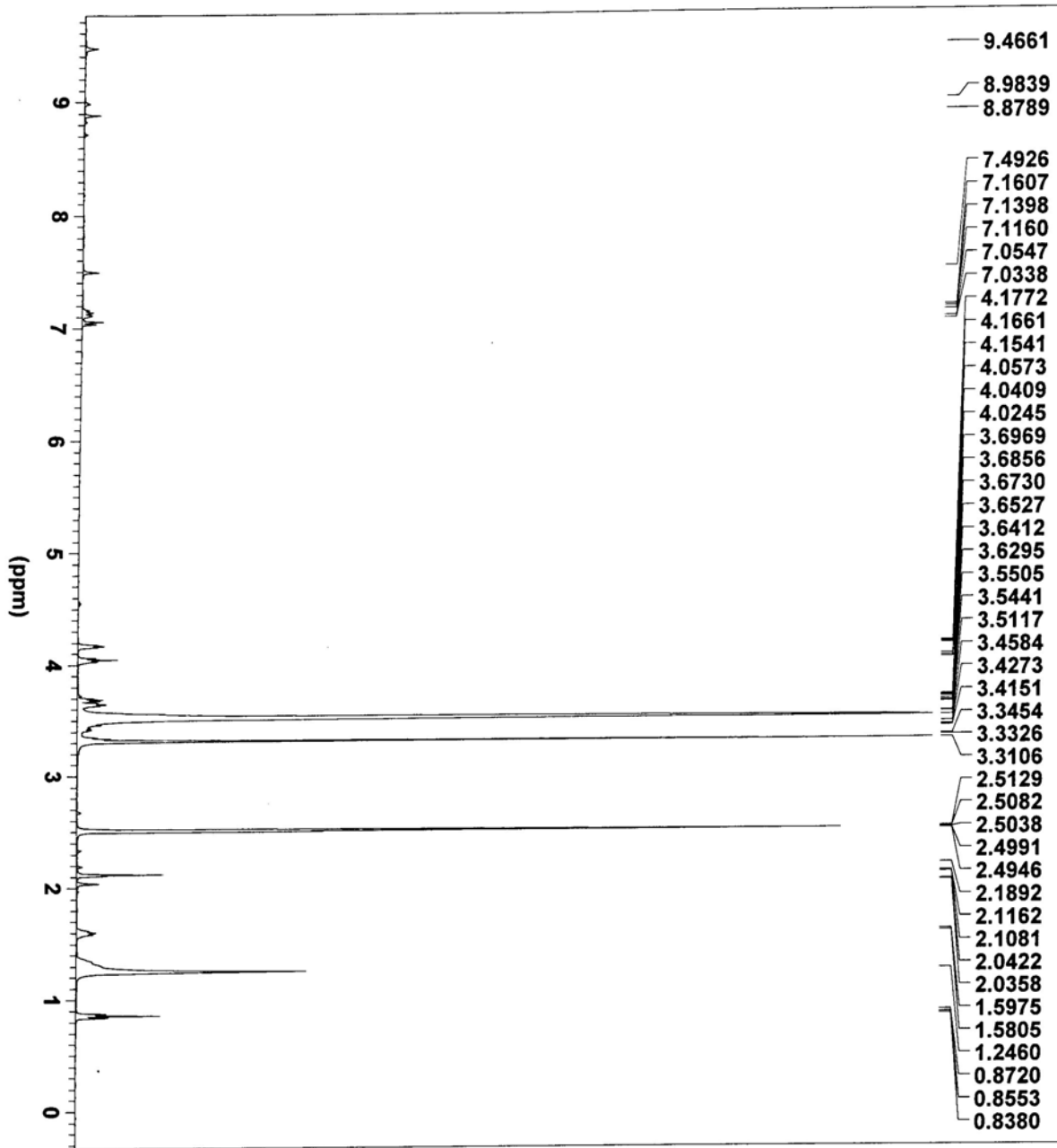
Dispersieradditiv 1

Becken Probe 3 (A1, FR3)

10.4 mg in CDCl3, 1H AV400, 300k, 10.07.2002

```

*** Current Data Parameters ***
NAME      :      better-2
EXPNO     :      3
PROCNO    :      1
*** Acquisition Parameters ***
BF1       :      400.1300000 MHz
DQ1       :      2.0000000 s/c
DATE_1    :      00:46:07
DATE_2    :      Jul 10 2002
DS        :      4
NS        :      32
NUC1      :      1H
O1        :      1800.62 Hz
P1[1]     :      8.0 u:ac
P2[2]     :      16.0 u:ac
PULPROG   :      zg30
SF01      :      400.1316008 MHz
SOLVENT   :      CDCl3
SW        :      11.8692 F/m
SW_h      :      4789.272 Hz
TD        :      65536
TE        :      300.0 F
*** Processing Parameters ***
GB        :      0.0000000
LB        :      0.00 F z
OFFSET    :      9.986 F/m
SF        :      400.1300000 MHz
SI        :      65536
WDW       :      NO
*** 1D NMR P104 Parameters ***
Start     :      7.56 ppm
Stop      :      3.25 ppm
SR        :      0.00 Hz
SOLVENT   :      7
  
```



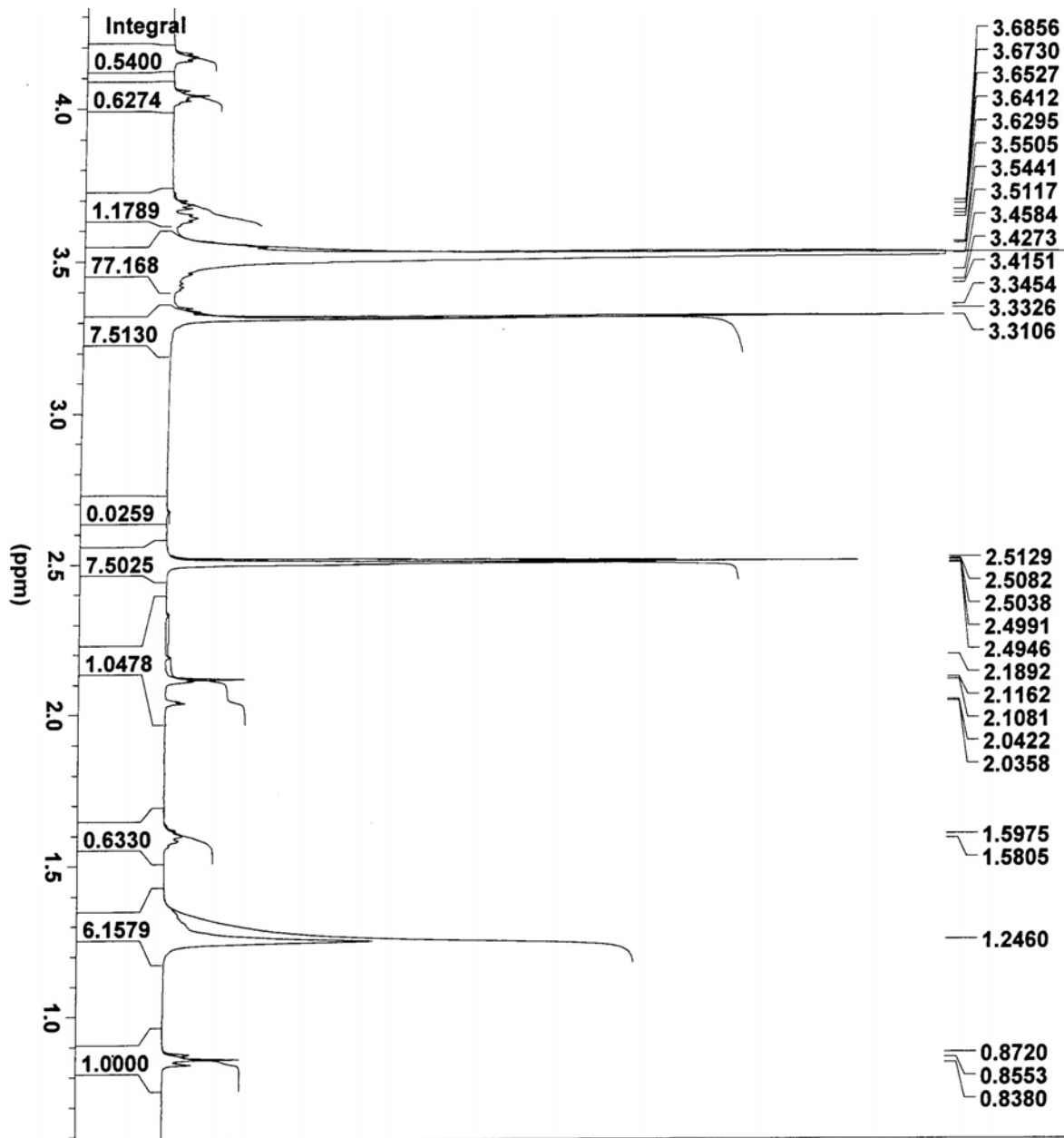
Verdickungsadditiv
 Betten Probe 4 (AV), 12.4 mg in DM 30-05,
 1H AV400.300K, 10.07.2002

```

*** Current Data Parameters ***
NAME      :   betten-2
EXPNO    :   4
PROCNO   :   1
*** Acquisition Parameters ***
BF1      :   400.1300000 MHz
D[1]     :   2.0000000 sec
DATE_1   :   01:24:02
DATE_2   :   Jul 10 2002
DS        :   4
NS        :   32
NUC1     :   1H
O1        :   2003.72 Hz
P[1]     :   8.0 usec
P[2]     :   16.0 usec
PULPROG  :   zg30
SFO1     :   400.1320037 MHz
SOLVENT  :   DMSO
SW       :   13.9776 ppm
SW_H     :   6592.841 Hz
TD        :   66536
TE        :   300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB        :   0.0000000
LB        :   0.30 Hz
OFFSETE  :   11.986 ppm
SF        :   400.1300000 MHz
SI        :   65536
WDW       :   EM
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Start     :   9.76 ppm
Stop      :   -0.33 ppm
SR        :   -0.00 Hz
SOLVENT   :   ?
  
```

Verdickungsadditiv

Betten Probe 4 (AV),
12.4 mg in DMSO-D6, 1H AV400,300 K, 10.07.2002



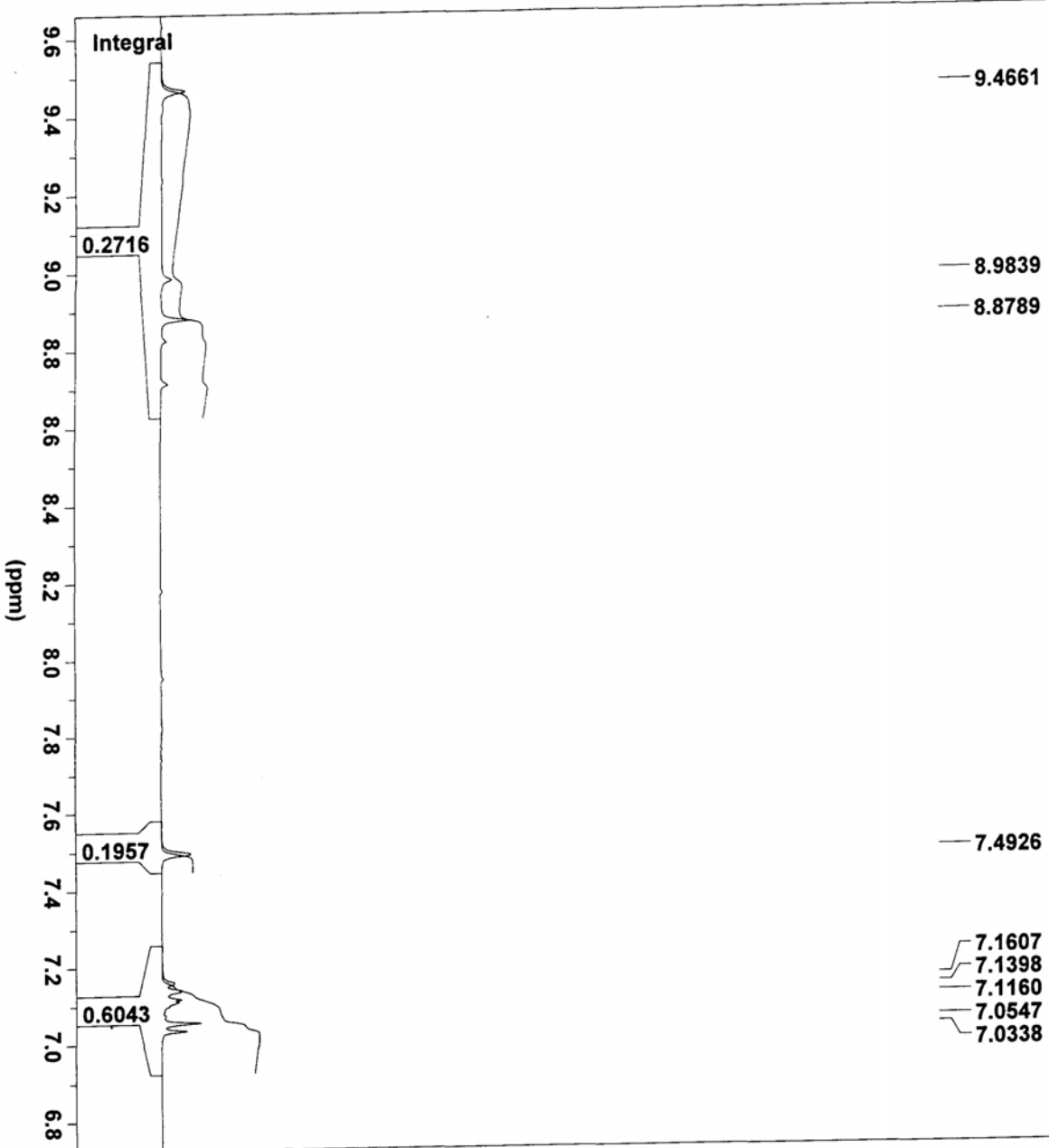
```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : betten-2
EXPNO    : 4
PROCNO   : 1
*** Acquisition Parameters ***
BF1      : 400.1300000 MHz
DT1      : 2.0000000 sec
DATE_1   : 01:24:02
DATE_2   : Jul 10 2002
DS       : 4
NS       : 32
NUC1     : 1H
O1       : 2003.72 Hz
PT1      : 8.0 us/c
PT2      : 16.0 us/c
PULPROG  : zg30
SFO1     : 400.1320037 MHz
SOLVENT  : DMSO
SW       : 13.9775 ppm
SW_H     : 6592.841 Hz
TD       : 65536
TE       : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB       : 0.0000000
LB       : 0.30 Hz
OFFSETE : 11.996 ppm
SF       : 400.1300000 MHz
SI       : 65536
WDW      : EM
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Start    : 4.35 ppm
Stop     : 0.69 ppm
SR       : -0.00 Hz
SOLVENT  : ?
    
```

Verdickungsadditiv

Betten Probe 4 (AV),

12.4 mg in DMSO-D6, 1H AV400, 30 K, 10.07.2002



```

*** Current Data Parameters ***
NAME      : Betten-2
EXPNO     : 4
PROCNO    : 1
*** Acquisition Parameters ***
BF1       : 400.1300000 MHz
D[1]     : 2.0000000 sec
DATE_1   : 01:24:02
DATE_2   : Jul 10 2002
DS        : 4
NS        : 32
NUC1     : 1H
O1        : 2003.72 Hz
P[1]     : 8.0 us/c
P[2]     : 16.0 us/c
PULPROG  : zg30
SFO1     : 400.1320037 MHz
SOLVENT  : DMSO
SW       : 13.9775 p/m
SW_H     : 6592.841 Hz
TD        : 65536
TE        : 300.0 K
*** Processing Parameters ***
GB        : 0.0000000
LB        : 0.30 Hz
OFFSETE  : 11.986 p/m
SF        : 400.1300000 MHz
SI        : 65536
WDW       : EM
*** 1D NMR Plot Parameters ***
Start     : 9.66 p/m
Stop      : 6.72 p/m
SFR       : -0.00 Hz
SOLVENT   : ?
    
```

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Philip Betten
Geburtsdatum, -ort: 24.11.1970, Tübingen
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung:

1977-1980: Grundschule
1980-1990: Gymnasium: „Kieler Gelehrtenschule“, *Abitur*

Wehrdienst:

1990-1991: „Marinemusikkorps Ostsee“, Kiel

Studium:

1991-1994: Studium an der Universität Ulm: Chemie, *Vordiplom*
1994-1998: Studium an der Albert-Ludwigs-Universität-Freiburg: Makromolekulare Chemie
1998-2000: Studium an der Universität-Gesamthochschule-Paderborn: Chemie und Technologie der Beschichtungsstoffe, *Diplom-Chemie-Ingenieur*
Seit 2000: Promotionsstudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Auszeichnung:

2000: „Mankiewicz Förderpreis 2000“ für meine Diplomarbeit „Stabilisierung von Pigmenten in wäßrigen Polyurethansystemen“.