

Trocknen nach Rezept

Quelle: wolffound011 - stock.adobe.com



TROCKNUNGSVERHALTEN // DURCH EINE DETAILIERTE AUSARBEITUNG DER MOLEKÜLEIGENSCHAFTEN VON AMPHIPHILEN ADDITIVEN LASSEN SICH DIE LACKEIGENSCHAFTEN, WIE OPEN TIME ODER VISKOSITÄT, GEZIELT VARIIEREN.

Dariusz Bebej, Jesus Pitarch-Lopez und
Jörg Rüger, Clariant

Dispersionen stellen einen etablierten Anteil im Alltag einer modernen Gesellschaft dar [1, 4]. Ob im Bereich von Baufarben [2], Automobillacken [3] oder Holzbeschichtungen [4] – eine Welt ohne Dispersionen wäre heutzutage schwer denkbar. Sie dienen meist nicht nur zu optischen Zwecken, sondern auch zum Schutz, beispielsweise gegenüber Umwelteinflüssen [1, 2, 5]. So können verschiedene Materialien mithilfe von angepassten Beschichtungen, Resistenzen gegen äußere Einflüsse, wie UV-Strahlung [4, 5], Korrosion [4, 5] oder das Eindringen von Wasser [2] erhalten.

2010 legte die Europäische Union einen Grenzwert von 300 g/l für die maximale Konzentration von flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) in lösemittelbasierten Lacken fest. Aufgrund der strengen Limitierung mussten viele Unternehmen ihre bisherige Produktion auf wässrige Systeme umstellen [6]. Um die Umstellung zu ermöglichen, bedarf es spezieller Additive, welche gezielt die benötigten Eigenschaften einstellen können.

Aktuell ist der Einfluss amphiphiler Additive auf das Trocknungsverhalten von Dispersionen noch wenig erforscht. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, neue Erkenntnisse im Bereich des Trocknungsverhaltens zu gewinnen, um die physikalischen und mechanistischen Eigenschaften, wie z. B. Open time, der Dispersionen gezielter anpassen zu können.

Experimente

Um nähere Erkenntnisse über Trocknungsprozesse zu gewinnen, wurden invasive als auch zerstörungsfreie Methoden verwendet. Eine der Methoden stellt die Rheologie dar, die es ermöglicht, die physikalischen sowie mechanistischen Eigenschaften von viskoelastischen Stoffen zu untersuchen. Ebenfalls können mit ihrer Hilfe Trocknungsvorgänge mittels modifizierter Geometrien [8] in Echtzeit untersucht werden. Ergänzt wurden die Untersuchungen von ASII (Adaptive Speckle Imaging Interferometry), welche die Brownsche Bewegung während der Trocknung veranschaulicht [9, 10]. Schließlich wurden die Messungen mittels Gravimetrie geprüft.

Bei den untersuchten Netz- und Dispergieradditiven handelt es sich um insgesamt sieben kurzkettenige Polymere, die sich in ihrer Struktur sowie den Moleküleigenschaften voneinander unterscheiden (Abb. 1). So wurden Additive untersucht, die ionische, aromatische sowie klassische Alkylanteile tragen. Bei den ionischen Vertretern handelt es sich um anionische Tenside, wie Alkylpolyglycolcarboxylat (1) oder

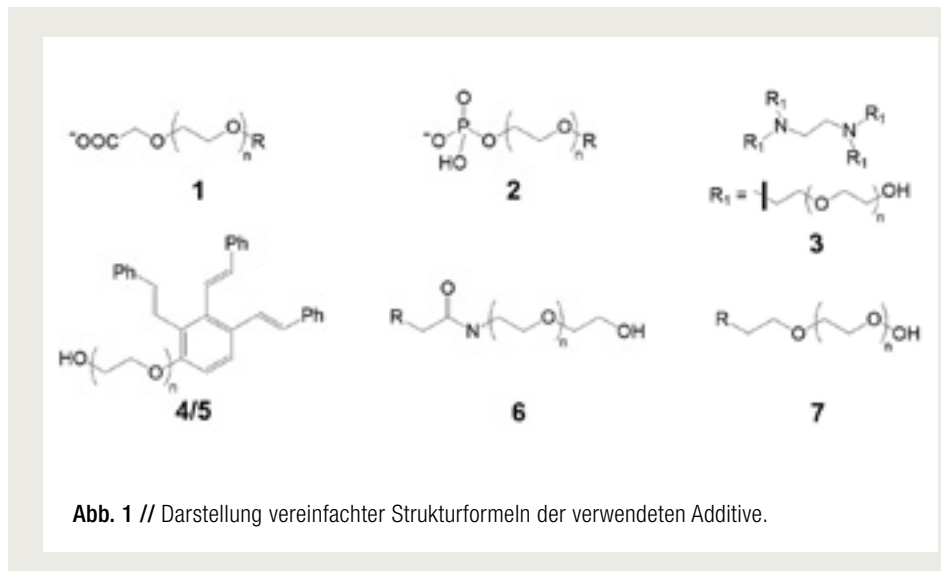


Abb. 1 // Darstellung vereinfachter Strukturformeln der verwendeten Additive.

Alkylpolyglycolphosphatester (2). Ionische Dispergieradditive besitzen oft die Eigenschaft, neben dem Bindemittel auch Pigmente stabilisieren zu können. Dabei können diese eine Hülle um die Partikel ausbilden und erhöhen somit die positive bzw. negative Ladung auf der Pigmentoberfläche, was zu einem erhöhten Schutz gegenüber Agglomerieren führt [12]. Ein weiteres Additiv, welches vermutlich kationisch vorliegt (Vergleich mit pKs-Wert von Triethylamin 10,76 [11]), stellt das EDTA-Derivat (3) dar. Diese Verbindung ist hinsichtlich ihrer denkbaren positiven Ladung sowie sterischen Größe interessant. Zudem ist eine Wechselwirkung der Amineinheiten mit der Pigmentoberfläche des Titandioxids nicht auszuschließen. Zu Additiven mit aromatischen Anteilen gehören die Additive (4) und (5). Diese besitzen jeweils einen aromatischen Grundkörper und unterscheiden sich nur in der Größe des Ethoxylierungsgrads voneinander. So trägt das Additiv (4) eine doppelt so lange Polyglykolkette wie das Additiv (5). Die Polyglykolkette ist für die

Ausbildung von Dipol- sowie Wasserstoffbrückenbindungen zuständig, wobei der aromatische Grundkörper für die Verträglichkeit mit unpolaren Partikeln sorgt. Untersucht wurde ebenfalls ein Fettsäureamidethoxylat, welches Additiv (6) darstellt. Zuletzt wurde der Einfluss eines klassischen Polyethylenglykolethers (7) auf den Trocknungsverlauf überprüft, welches oft als Tensid in vielerlei industriellen Bereichen verwendet wird. Als Grundlage für die Untersuchungen diente eine Dispersionsfarbe mit niedriger Pigmentvolumenkonzentration. Die Additive wurden in einer Konzentration von 1 % beigemischt.

Ergebnisse

Um einen Bezug der rheologisch untersuchten physikalischen Eigenschaften auf den Trocknungsverlauf zu erhalten, wurden ASII-Messungen mit dem Rheolaser durchgeführt. Die ASII-Messungen zeigten dabei ein bereits literaturbekanntes Verhalten (Abb. 2) [9, 10]. So

Ergebnisse auf einen Blick

- Additive haben einen großen Einfluss auf die Viskosität der Dispersionen sowie die Beweglichkeit von Feststoffpartikeln, wie Bindemittel und Pigmente.
- Ionische Additive weisen viskositätssenkende Eigenschaften auf, wohingegen Additive mit aromatischen Anteilen einen viskositätserhöhenden Effekt hervorrufen.
- Abhängig vom Ethoxylierungsgrad der Additive kann die Viskosität und darauffolgend die Beweglichkeit der Teilchen des Dispersionen variiert werden.
- Die Zusammenhänge zwischen physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften, wie Open Time, wurden erfolgreich erforscht.

Abb. 2 //
Beispiel einer
ASII-Rheolaser-
Messung mit
120 µm Nass-
schichtdicke.

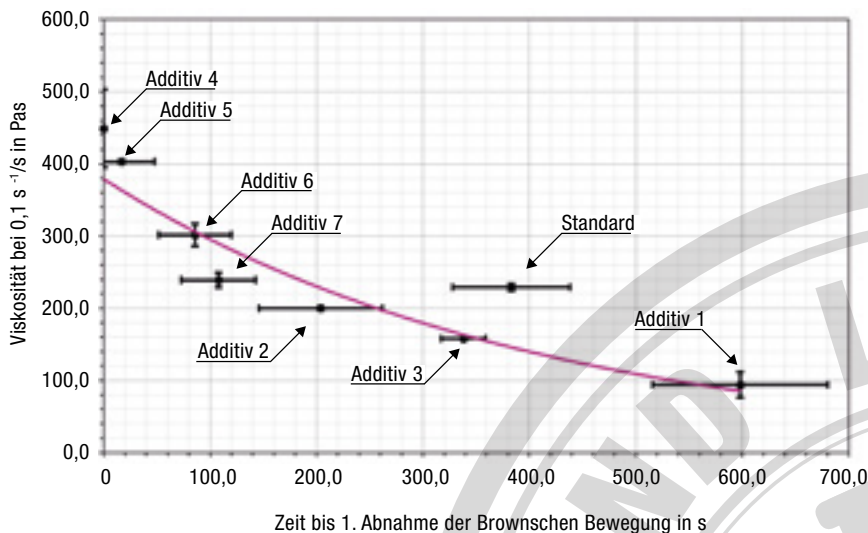
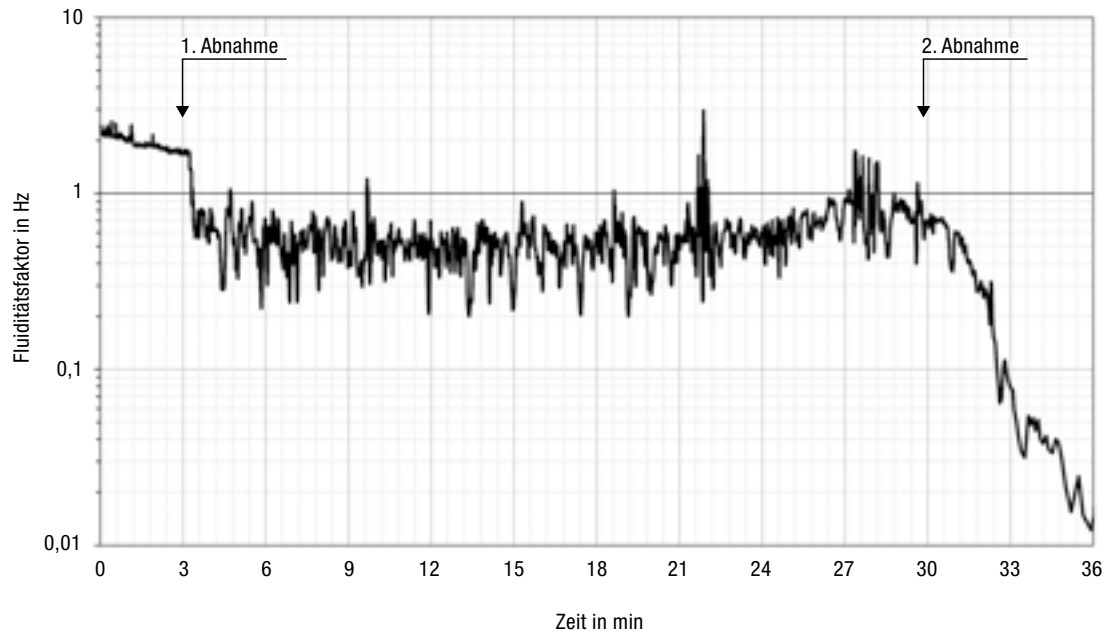


Abb. 3 // Darstellung der exponentiellen Beziehung zwischen der Scherviskosität und der Rheolaser-Zeitspanne bis zur ersten Abnahme der Brownschen Bewegung.

ist die Brownsche Bewegung der Partikel am Anfang der Messungen meist hoch, zwischen ~2 und ~6 Hz und nimmt im ersten Abschnitt der Messungen bis zur ersten Abnahme linear ab. Am Punkt der ersten Abnahme findet eine Verlangsamung der gemessenen Brownschen Bewegung um das 8–10-Fache statt. Ab diesem Punkt fängt ein Bereich an, der durch eine schnelle Bewegungsänderung (Zusammenstoßen der Teilchen) charakterisiert ist [9, 10]. Die-

ser endet mit der zweiten Abnahme der Brownschen Bewegung. Ab diesem Punkt nimmt die Brownsche Bewegung exponentiell ab, bis ein Plateaubereich erreicht wird, der einem vollständig trockenen Farbfilm entspricht.

Die Untersuchung der Dispersionslacke mithilfe der Rheologie sowie die Veranschaulichung des Trocknungsverlaufs mittels ASII erlaubt es, Korrelationen zwischen den physikalischen Eigenschaften sowie der Brownschen Bewegung

während der Trocknung zu untersuchen. Im Rahmen der Studie ist es gelungen, eine Korrelation zwischen der Scherviskosität sowie der Zeit bis zur ersten Abnahme der Brownschen Bewegung zu finden (Abb. 3). Hierbei ist erkennbar, dass die Additive einen großen Einfluss auf die Scherviskosität aufweisen. Die Scherviskosität kann je nach Wahl der Additive erhöht oder erniedrigt werden. Dabei neigen ionische Additive zur Absenkung der Viskosität der dispersen Systeme. Additive mit aromatischen Einheiten zeigen eine Erhöhung der Viskosität des Systems. Die Erhöhung des Ethoxylierungsgrades weist dabei eine viskositätsabsinkende Wirkung auf. Nicht zu vernachlässigen ist der Einfluss der Additive auf die Dauer der hohen Brownschen Bewegung der Partikel bis zur ersten Abnahme. So weisen ionische Additive die größte Verlängerung des linearen Bereiches bis zur ersten Abnahme der Brownschen Bewegung auf. Additive mit aromatischen Anteilen zeigen wiederum eine starke Verkürzung dieser Zeit.

Zusammenhängend lässt sich spekulieren, dass ionische Additive die Partikel innerhalb des Dispersionslacks verstärkt benetzen, was zufolge hat, dass die Scherviskosität abnimmt und die hohe Beweglichkeit der Partikel länger erhalten bleibt. Dies beruht auf der Annahme, dass durch die hohe Benetzung mit Additiven die Wechselwirkung zwischen den Partikeln innerhalb der Lösung abnimmt, was eine niedrigere Scherviskosität zufolge hat. Aufgrund der Benetzungs- und Dispergierfähigkeit der Additive sowie der daraus folgenden Abnahme der Wechselwirkungen innerhalb des Systems lässt sich ebenfalls die verlängerte Zeit

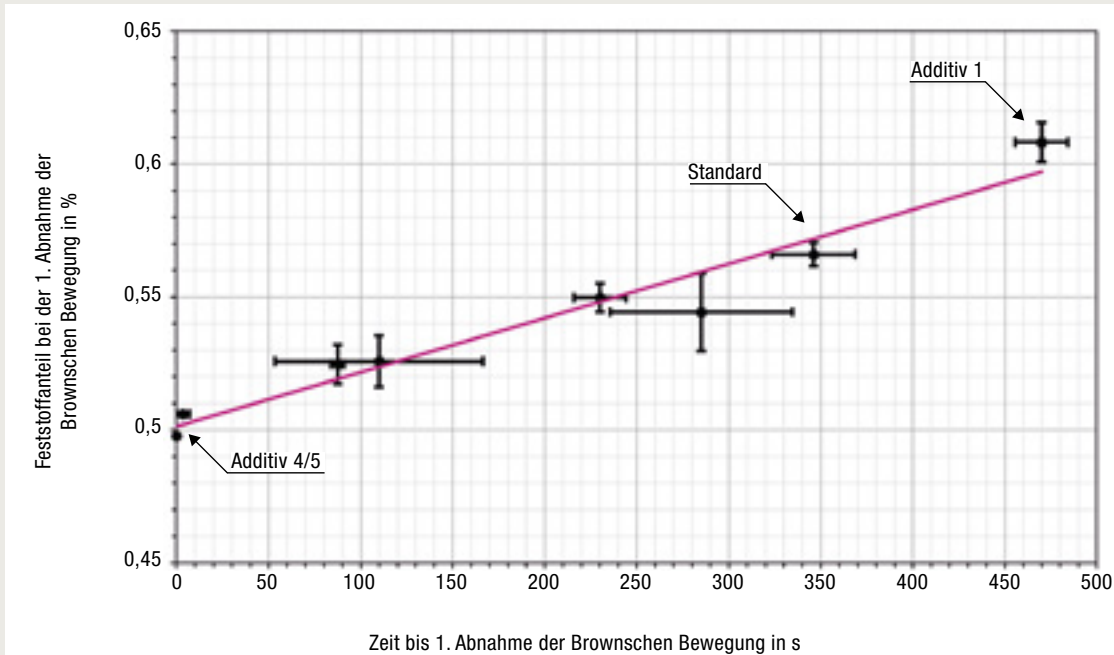


Abb. 4 // Darstellung der linearen Beziehung zwischen dem Feststoffgehalt und Zeit bei der ersten Abnahme der Brownschen Bewegung.

bis zur ersten Abnahme der Brownschen Bewegung erklären. Die Zugabe von Additiven mit guter Dispergierfähigkeit kann die während der Trocknung steigenden Wechselwirkungen kompensieren, sodass die hohe Beweglichkeit länger erhalten bleibt. Die Dispergierfähigkeit kann über Absorption der Additive an Bindepartikel oder durch Ausbildung von Hüllen um Pigmentpartikeln erklärt werden [6, 7, 12]. Somit besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Scherviskosität sowie der Rheolaserzeit bis zur ersten Abnahme der Brownschen Bewegung. Dieser Zusammenhang weist einen bemerkbaren Ausreißer auf, bei dem es sich um die Standardformulierung ohne Additive handelt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Standardformulierung 1 % weniger Feststoffanteil besitzt als die Formulierungen mit Additiven.

Um die Annäherung der Partikel zu beurteilen, wurde die Wasserdiffusion während der Trocknung untersucht. Die in *Abb. 4* dargestellte Zeit unterscheidet sich von den Werten in *Abb. 3*. Der Grund dafür liegt in einer veränderten Messdurchführung (zusätzliches Wiegen). Die Untersuchung zeigt, dass die ionischen Additive die hohe Beweglichkeit der Teilchen auch bei höheren Feststoffgehalten aufrechterhalten können. So ermöglicht das Additiv (1) eine hohe Beweglichkeit der Partikel bei einem Feststoffgehalt von über 60 % gegenüber der Standardformulierung ohne Additive mit ~ 56 %. Zusätzlich ist eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Feststoffgehalt und der Zeit am Punkt der ersten Abnahme der Brownschen Bewegung erkennbar. Das lässt auf eine, additivunabhängige, konstante Was-

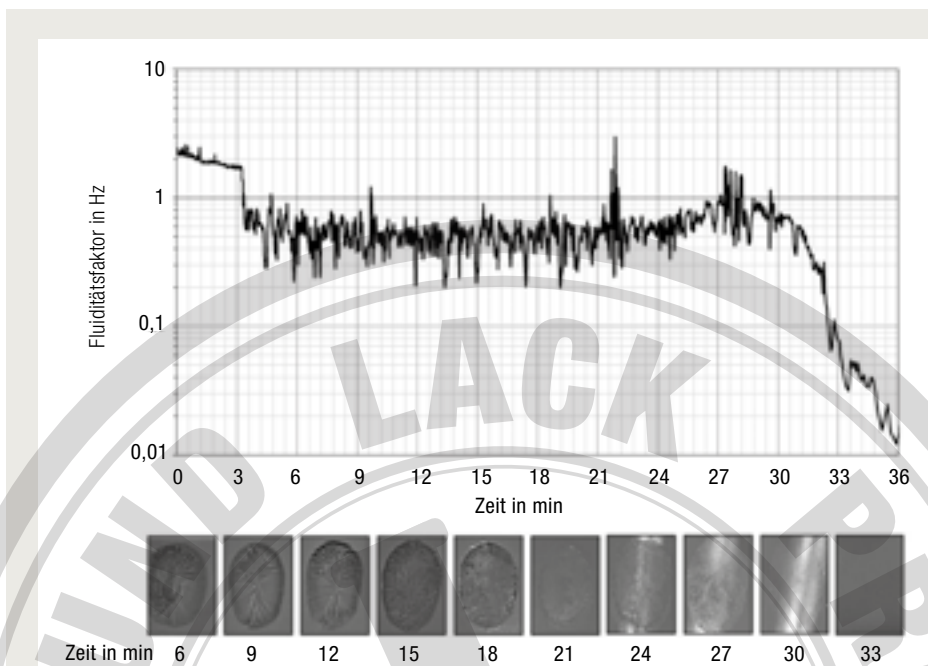


Abb. 5 // Parallel durchgeführte ASII- sowie Fingerprint-Untersuchung.

serdiffusion während der Trocknung schließen. Die zweite Abnahme der Brownschen Bewegung, die durch Zugabe von Additiven ebenfalls verändert wird, stellt einen anwendungswichtigen Zeitpunkt dar. So ist es gelungen, die Zeit der zweiten Abnahme der Brownschen Bewegung mit einer Fingerprint-Untersuchung in Verbindung zu setzen. Hierzu wurden die

ASII-Messung sowie Fingerprint-Untersuchung gleichzeitig durchgeführt. Der Zeitpunkt, zu dem die Fingerabdrücke nach dem Berühren nicht mehr erkennbar waren (berührungstrockene Beschichtung), entspricht dem Zeitpunkt der zweiten Abnahme der Brownschen Bewegung (*Abb. 5*). Die zweite Abnahme der Brownschen Bewe-

Abb. 6 // Darstellung der parallel durchgeführten ASII- sowie Gravimetriemessung.

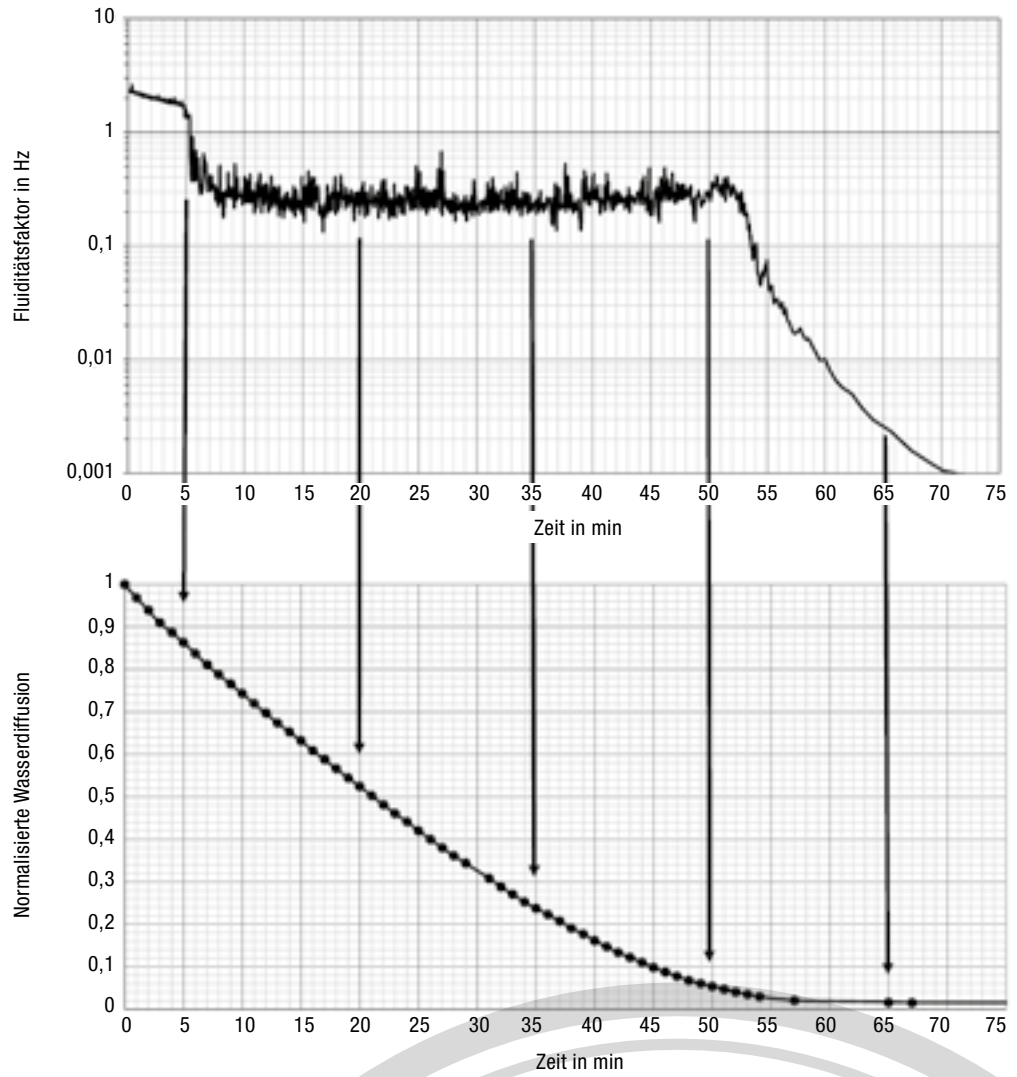
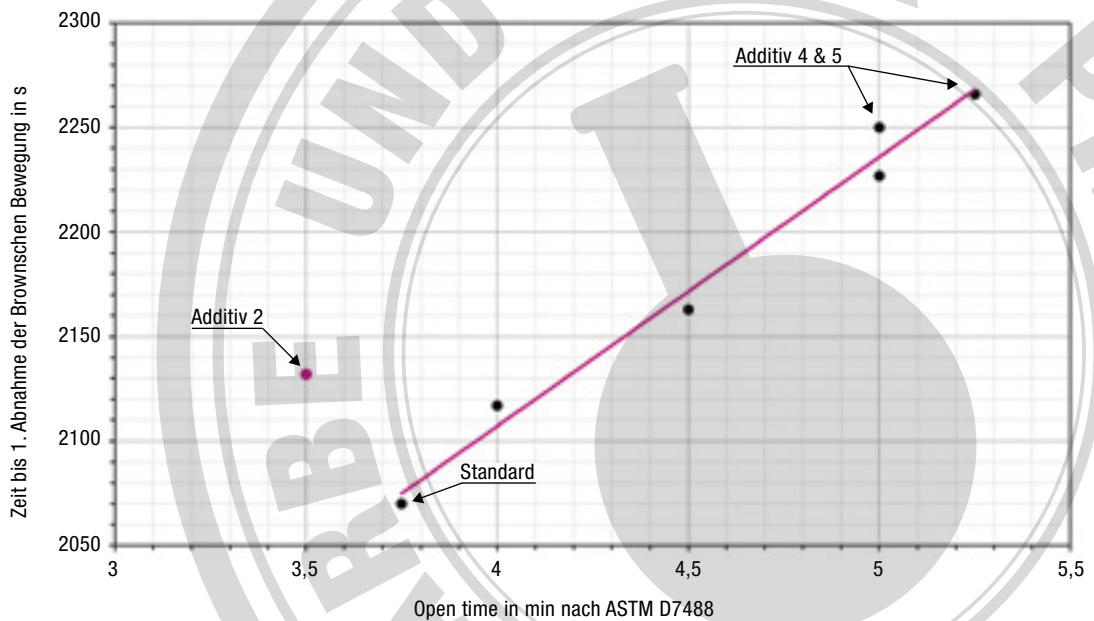


Abb. 7 // Darstellung der Korrelation zwischen der Open time und der zweiten Abnahme der Brownschen Bewegung.



gung wird durch die Beigabe der meisten Additive verlängert und könnte einen Zeitpunkt darstellen, an dem die Koaleszenz der Bindemittelpartikel beginnt. Um den Sachverhalt genauer zu prüfen, wurde der Feststoffgehalt am Punkt der zweiten Abnahme untersucht. Hierfür wurden eine ASII- sowie eine Gravimetrie-messung parallel durchgeführt (Abb. 6). Die Auswertung der Messungen hat gezeigt, dass sich der Gesamtwassergehalt der untersuchten Lacke zum Zeitpunkt der zweiten Abnahme der Brownschen Bewegung auf 1 bis 3% beläuft. Zum Zeitpunkt der zweiten Abnahme ist also bereits fast das gesamte Wasser diffundiert. Dies stellt eine mögliche Erklärung für die Tatsache dar, dass am Punkt der zweiten Abnahme keine Fingerabdrücke mehr hinterlassen werden können. Eine weitere Korrelation, die in Verbindung mit der zweiten Abnahme der Brownschen Bewegung untersucht wurde, beschreibt die lineare Abhängigkeit mit der Open time (gemäß ASTM D7488) (Abb. 7). Als Open time wird allgemein ein Zeitraum bezeichnet, indem es möglich ist, nach Applikation des Lacks Veränderungen an dessen Oberfläche vorzunehmen, ohne dass diese erkennbar werden. Mit Ausnahme von Additiv (2) bewirken sämtliche Additive eine Verlängerung der Open time im Vergleich zu Standardlack ohne Additive. Eine ausgeprägte Open time-Verlängerung ist beim Additiv (5) und (6) erkennbar. Daraus kann abgeleitet werden, dass sterisch anspruchsvolle Additive eine stärkere Verlängerung der Open time verursachen. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Annäherung der Bindemittel- und Pigmentpartikel – durch Additive hervorgerufene sterische und elektrostatische Abstoßung – ausgebremst wird.

Fazit

Es konnten mehrere Korrelationen zwischen den physikalischen Eigenschaften wässriger Dispersionslacke und ihrem Trocknungsverlauf erfolgreich nachgewiesen werden. So ist es gelungen eine exponentielle Proportionalität zwischen der Brownschen Bewegung, von Pigment- sowie Bindemittelpartikel, und der Viskosität zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Korrelation ermöglicht die ASII-Messmethode die Betrachtung der Viskositätsentwicklung während der Trocknung. Das stellt eine fundamental wichtige Erkenntnis für die Untersuchung von Trocknungseffekten, wie Ablauf und Verlauf von Lacken, dar. Zudem können mittels Entwicklungsbetrachtung der Brownschen Bewegung Aussagen über die Open time getroffen werden. So konnte eine lineare Korrelation zwischen der Open time (nach ASTM D7488) sowie der zweiten Abnahme der Brownschen Bewegung ermittelt werden. Dies stellt, im Hinblick auf die bisherige Untersuchungsmethode (ASTM D7488),

eine vielversprechende Zukunftsanalytik dar, um Open time von Lacken unter kontrollierbaren Bedingungen mit exzellenter Reproduzierbarkeit zu prüfen.

Kontakt // simon.aben@clariant.com

Literatur

- [1] H. Kwaambwa: A review of current and future challenges in paints and coatings chemistry, *Progress Multidisciplinary Research Journal*, 2013, 3, 75–101
- [2] D. Stoye: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1. Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000
- [3] H.-J. Streitberger, K.-F. Dössel: *Automotive Paints and Coatings*, 2. Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008
- [4] J. Bentley: *Composition, manufacture and use of paint*, 1. Edition, CRS Press, 2001
- [5] T. Estlander, R. Jolanki, L. Kanerva: *Handbook of Occupational Dermatology*, 1. Edition, Springer Verlag, 2000
- [6] P. Zarras, M. Soucek, A. Tiwari: *Handbook of Waterborne Coatings*, 1. Edition, Elsevier, 2020.
- [7] A. Overbeek, F. Bückmann, E. Martin, P. Steenwinkel, T. Annable: *New generation decorative paint technology*, *Progress in Organic Coatings*, 2003, 48, 125–139
- [8] J. Pitarch, J. Rueger, C. C. M. Sproncken, M. Graven-deel, C. Küchenmeister, K. Oldörp: *Rheological investigations on the drying of polymer dispersions and paint films*, *Paint and Coatings Industry*, 2018, 60–64
- [9] A. Brun, L. Brunel, P. Snabre: *Adaptive speckle imaging interferometry (ASII): New technology for advanced drying analysis of coatings*, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 2006, 89, 251–254
- [10] A. Brun, H. Dhang, L. Brunel: *Film formation of coatings studied by diffusing-wave spectroscopy*, *Progress in Organic Coatings*, 2008, 61, 181–191
- [11] K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Höke: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, 2000
- [12] E. Reuter, S. Silber, C. Psior: *The use of new blockcopolymeric dispersing agents for waterborne paints—theoretical and practical aspects*, *Progress in Organic Coatings*, 1999, 37, 161–167

DARIUSZ BEBEJ

war für den Abschluss seines Masterstudiengangs als Masterrand bei Clariant beschäftigt. Seit Januar 2023 ist er bei Clariant als Application Development Manager für das Segment



Coatings tätig. Sein Verantwortungsbereich umfasst die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Additive auf die physikalischen sowie mechanistischen Eigenschaften von Formulierungen, wie beispielsweise wässrige Lacke und Farben.



DR. JESUS PITARCH LOPEZ

kam nach seiner Promotion an der Universität Erlangen und einem Postdoc am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung 2005 zu Clariant und ist seitdem an zahlreichen Innovationsprojekten beteiligt gewesen. Derzeit ist er als Scientist im globalen Forschungsteam tätig.



JÖRG RÜGER

hatte verschiedene Funktionen in der Produktentwicklung, Produktherstellung und Qualitätskontrolle sowie in der Integration modularer Farbenherstellung inne. Im Oktober 2014 nahm er seine Tätigkeit als Manager Global Application Development für das Segment Farben und Beschichtungen auf. Derzeit leitet er Clariants Kompetenzzentrum Farben und Beschichtungen im Global Application Development.



Mehr zum Thema!



28 Ergebnisse für Open time!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360