

## Colloïdchemische aspecten van pigmentdispersies gestabiliseerd met polyacrylzuren

**Citation for published version (APA):**

Heijman, S. G. J. (1990). Colloïdchemische aspecten van pigmentdispersies gestabiliseerd met polyacrylzuren. *Verfkroniek*, 63(11), 463-468.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1990

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.



# Colloïdchemische aspecten van pigmentendispersies gestabiliseerd met polyacrylzuren

## Inleiding

Polyacrylzuur is een veel gebruikte hulpstof bij het dispergeren van oxidepigmenten in waterig milieu. Dispergeermiddelen geven over het algemeen een hogere glans en een beter dekkend vermogen aan waterverdunbare verf. Deze twee verbeteringen van de kwaliteit van de verf vinden hun oorzaak in de hogere dispersiegraad van het pigment. Polyacrylzuur zorgt ervoor dat bij botsingen tussen pigmentdeeltjes geen coagulatie (=aggregaatvorming) plaatsvindt; de botsingen leiden in die gevallen niet tot een verkleving. We spreken dan van een pigmentdispersie die gestabiliseerd is tegen coagulatie. Polyacrylzuur kan in principe op twee manieren stabiliseren tegen coagulatie: De polyacrylzuren zijn negatief geladen, bij adsorptie op het deeltje zal de totale lading van het deeltje toenemen en de repulsie ten gevolge van de diffuse dubbellaag dus ook. We spreken hier van elektrostatische stabilisatie. Aan de andere kant zijn polyacrylzuren ook polymeren en van polymeren is bekend dat ze onder bepaalde omstandigheden zodanig kunnen adsorberen aan het oppervlak dat er ook nog lussen en staarten in de oplossing uitsteken. Deze lussen en staarten zorgen dan voor een zogenaamde sterische stabilisatie.

Over het algemeen wordt aangenomen dat de elektrostatische stabilisatie het belangrijkste of zelfs het enige mechanisme is dat zorgdraagt voor een beter resultaat in de uiteindelijke verf. In de literatuur zijn er enkele aanwijzingen hiervoor te vinden:

A) Er is een verband tussen de zetapotential van enerzijds en de viscositeitsmetingen van een 50 gew% pigmentdispersie anderzijds als de concentratie van het

dispergeermiddel gevarieerd wordt<sup>1</sup>. De viscositeitsmetingen worden dan gebruikt als indicatie voor de flocculatiegraad van de oxide-suspensie.

B) Van geladen polymeren als polyacrylzuur is bekend dat ze vrij vlak aan een oppervlak adsorberen, zeker in vergelijking met ongeladen wateroplosbare polymeren<sup>2</sup>. Ook is er bij ongeladen polymeren een verband tussen de lengte van de keten en de dikte van de beschermende polymeerlaag op het deeltje (hydrodynamische laagdikte). Bij geladen polymeren blijkt de geadsorbeerde hoeveelheid nauwelijks afhankelijk te zijn van de ketenlengte.

C) In waterverdunbare verfsystemen worden relatief laagmoleculaire polyacrylzuren gebruikt als dispergeermiddel. Bij dit soort polymeren is dus geen beschermende laag te verwachten. Hoewel het duidelijk moge zijn dat de elektrostatische stabilisatie inderdaad zeer belangrijk is, rest de vraag waardoor de verschillen veroorzaakt worden tussen diverse adsorberende stoffen als polyfosfaten en polyacrylzuur. Indien deze stoffen de zetapotential op eenzelfde manier zouden beïnvloeden als polyacrylzuur dan zou er op grond van een puur elektrostatische stabilisatie geen verschil mogen zijn tussen de verschillende dispergeermiddelen. In de literatuur<sup>3</sup> wordt een experiment beschreven waarbij de

zetapotential van een  $Al_2O_3$ -gecoat pigment door toevoeging van polyacrylzuur van +60 mV wordt verlaagd tot -40 mV. Op grond van zuiver electrostatische repulsie zou verwacht mogen worden dat het pigment zonder polyacrylzuur-toevoeging beter beschermd is tegen flocculatie dan het pigment waarop polyacrylzuur geadsorbeerd is. Toch blijken pigmenten behandeld met polyacrylzuur in de praktijk superieur. Dit betekent dat er waarschijnlijk een additioneel mechanisme een rol speelt. Een dergelijk additioneel mechanisme kan belangrijk zijn bij het optimaliseren van de verfsamenstelling. Wij stellen ons tot doel, dit additionele mechanisme op te helderen.

## Materialen

Pigment A is een pigment van Tiofine dat sterk lijkt op het commerciële preparaat R-80. Het verschil is dat er bij pigment A geen organische nabehandeling is toegepast. Het specifiek oppervlak is hoog in verband met het amorf karakter van  $Al_2O_3$ . Pigment B is geen commercieel preparaat, het B.E.T.-oppervlak is vrijwel gelijk aan het oppervlak dat berekend wordt uitgaande van bolletjes met een diameter van 200 nm. Pigment C is zeer zuiver rutiel en is door zijn zuiverheid uitermate geschikt als modelsysteem voor colloïdchemische experimenten. Een

## Gebruikte pigmenten:

	Bron	proces	nabehandeling	B.E.T. opp.	I.E.P.
A	Tiofine	sulfaat	$Al_2O_3$	22.2 m <sup>2</sup> /g	8.0
B	Tiofine	chloride	geen	7.7 m <sup>2</sup> /g	5.0
C	eigen synthese	chloride	geen	28.3 m <sup>2</sup> /g	5.7

nadeel bij dit preparaat is echter dat de kristallen naaldvormig (15-200 nm) zijn en daardoor nog moeilijker te dispergeren dan bolvormige deeltjes.

Als polyacryluren werden gebruikt  
**PA 1:** SER-AD FX-504 (M.W.  $\pm 10000$ ) en  
**PA 2:** Janssen Chemica (18.499.69, M.W.  $\pm 2000$ ).

### Methoden

Zetapotential metingen werden uitgevoerd op een Malvern zetasiser III met een AZ4 cel. De evenwichtstijd na pH instelling was 90 minuten. De titratiescurven werden bepaald door in een automatische titratie-opstelling een titratie uit te voeren van een pigmentdispersie of van een polyacrylzuuroplossing en deze dan te corrigeren met een titratie van een blanco oplossing zonder pigment of polyacrylzuur. De aan het pigment geadsorbeerde hoeveelheid polyacrylzuur werd berekend door de gemeten evenwichtsconcentratie van de initiële concentratie af te trekken. De evenwichtsconcentratie polyacrylzuur werd gemeten door na een schudproef van 24 uur de suspensie te centrifugeren en in de bovenstaande vloeistof het organische koolstofgehalte te bepalen (T.O.C.-analyzer model 700, OIC-analytical instruments). Reologische experimenten werden uitgevoerd met een rotatieviscosimeter (Contraves rheomat 115, concentrische cilinder geometry, DIN 145). Stabiliteiten van dispersies werden gemeten door het volgen van de coagulatie via de transmissie van licht ( $\lambda = 450$  nm) in een Vitatron spectofotometer. De stabiliteitscoëfficiënt W wordt berekend door elke gemeten coagulatesnelheid te delen door de hoogste coagulatesnelheid (= de snelheid bij afwezigheid van enige vorm van stabilisatie).

Heel belangrijk bij de weergave van de resultaten van deze metingen is de manier waarop de concentratie van het polyacrylzuur wordt berekend. Op de eerste plaats is het belangrijk rekening te houden met het positieve tegenion van het polyacrylzuur. Als een concentratie van polyacrylzuur met  $\text{Na}^+$  als tegenion wordt opgegeven in grammen dan is deze zelfde hoeveelheid met  $\text{H}^+$  als tegenion 23% lager in massa. Alle polymeer-concentraties in dit artikel zijn daarom teruggerekend naar grammen polymeer met  $\text{H}^+$  als tegenion. De door de fabrikant opgegeven concentraties zijn gecontroleerd door het TOC-gehalte te meten.

Een belangrijk nadeel van de in de vulliteratuur gebruikelijke concentratie-aanduiding voor de polyacryluren is dat experimenten met een verschillende pigment-volume-concentratie (P.V.C.) moeilijk onderling vergeleken kunnen worden. Bovendien hebben pigmenten vaak een totaal verschillend specifiek oppervlak en de toe te voegen hoeveelheid

polymeer is juist erg afhankelijk van dit specifieke oppervlak. In dit artikel is daarom gekozen voor de volgende concentratie-aanduiding: de *initiële concentratie* polymeer (grammen) wordt gedeeld door het totale oppervlak aan pigment (vierkante meter) in de dispersie. Voorbeeld: Bij een dispersie met 50 gew% van pigment A (specifiek oppervlak = 22.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ) wordt 0.2 gew% polyacrylzuur toegevoegd. De concentratie per oppervlakte-eenheid pigment is dan

$$\frac{0.2}{50 \times 22.2} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ gram polyacrylzuur/m}^2 \text{ pigment.}$$

De initiële concentratie is een praktische maat om mee te werken. Maar vaak is de *evenwichtsconcentratie* van polyacrylzuur nodig om een bepaald verband te zien. Bij een evenwichtsconcentratie wordt er immers een onderscheid gemaakt tussen het geadsorbeerde polyacrylzuur en het polyacrylzuur dat in de oplossing achterblijft. De evenwichtsconcentratie wordt gemeten in het supernatant van een suspensie. Bij pH 5.3 en pH 6.5 zijn daarom adsorptie-isothermen gemeten. De evenwichtsconcentratie in een ander experiment bij dezelfde pH kan nu berekend worden door middel van iteratieve interpolatie in de adsorptie-isotherm.

### Elektrostatiche stabilisatie.

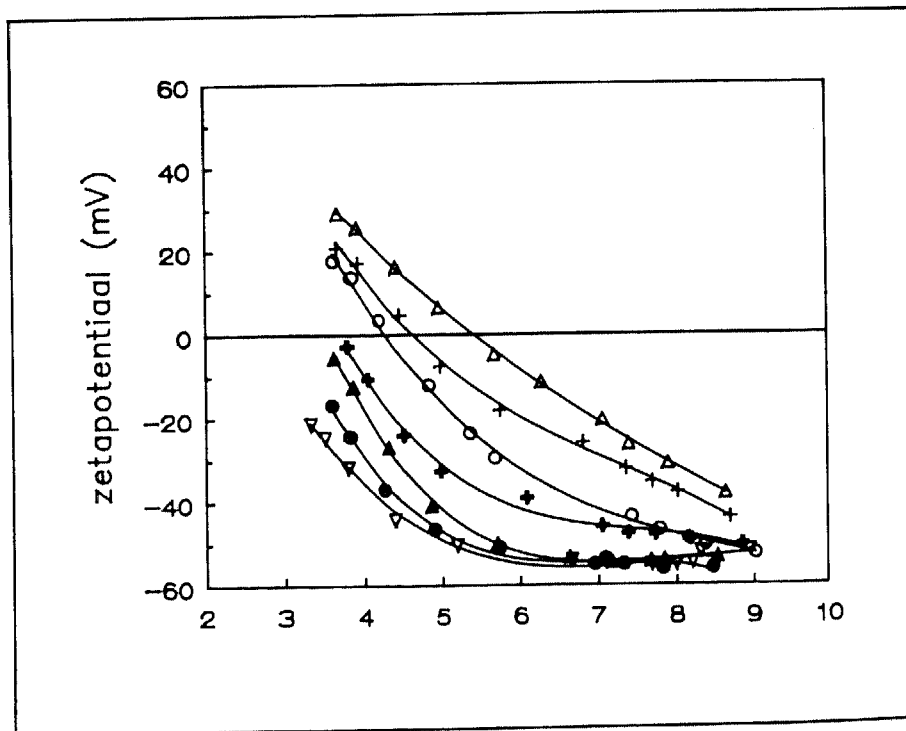
Stabilisatie van colloïdale deeltjes als gevolg van een ladingsopbouw aan het oppervlak van de deeltjes is een goed onderzocht deelgebied van de colloïdchemie. Een algemeen geaccepteerde maat voor de elektrostatiche stabiliteit van suspensie is de zetapotential van de deeltjes in de suspensie. De zetapotential wordt gemeten door de snelheid in een elektrisch veld te meten van gesuspendeerde deeltjes. Omdat de zetapotential

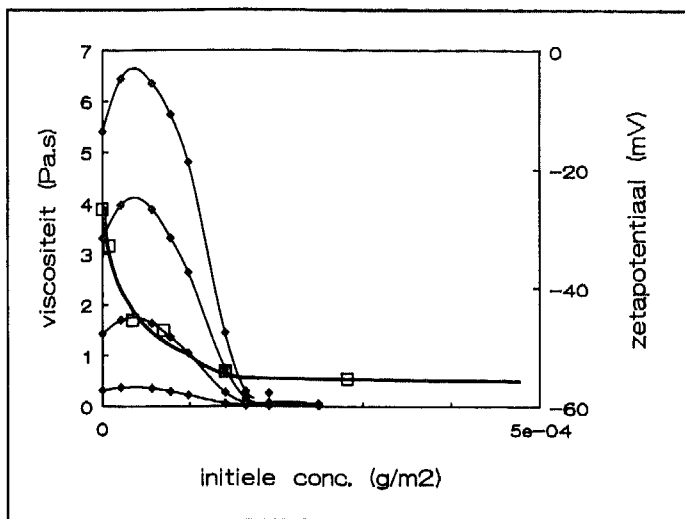
gemeten wordt op enige afstand (bijv 5 Å) van het oppervlak van het deeltje is deze potentiaal het resultaat van de oppervlakte-lading en van geadsorbeerde lading van bijvoorbeeld geladen verontreinigingen of geadsorbeerde geladen hulpstoffen. Omdat de zetapotential dus het gevolg is van de "overall" lading van het deeltje is dit een goede maat voor de elektrostatiche stabilisatie. In figuur 1 zien we de zetapotential van pigment C als functie van de pH gemeten bij verschillende initiële concentraties polyacrylzuur PA-1.

Zonder polyacrylzuur is het titaandioxide positief geladen beneden de pH 5.7 en negatief geladen boven deze pH. We zien dat polyacrylzuur de zetapotential in alle gevallen sterker negatief maakt. Het polyacrylzuur adsorbeert dus ook aan een oppervlak met een (licht) negatieve lading. Dit betekent dat de adsorptie van polyacrylzuur op het oxide-oppervlak niet uitsluitend veroorzaakt wordt door een coulombse interactie. Boven een initiële concentratie van ongeveer  $2 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2$  neemt de zetapotential niet verder af in het gebied van pH 6 tot pH 9. De initiële concentratie bij een curve is weliswaar gelijk maar de evenwichtsconcentratie zal tijdens het experiment wel verschillen. Bij een lage pH zal de adsorptie over het algemeen hoger zijn dan bij een hoge pH eenvoudig omdat aan een positief oppervlak meer negatief geladen

### Figuur 1

De zetapotential van pigmentdeeltjes als functie van de pH bij verschillende concentraties polyacrylzuur. De concentraties zijn gedeeld door het totale oppervlak aan pigment tijdens het experiment. Gebruikt zijn: pigment C en polyacrylzuur 2. Concentraties:  $\Delta 0$ ,  $+0.35$ ,  $0.71$ ,  $+1.41$ ,  $\blacktriangle 2.82$ ,  $\nabla 10$  ( $\times 10^{-4} \text{ g/m}^2$ )





**Figuur 2**

De schijnbare viscositeit van een 50 gew% pigmentdispersie als een functie van de initiële polyacrylzuur concentratie. Afschuifsnellheden van hoge naar lage viscositeiten: 9.5, 19.5, 57.2, 343.5 s<sup>-1</sup>. Gebruikt werden: pigment A en polyacrylzuur 1, pH 7.0 De afname van de viscositeit wordt vergeleken met het sterker negatief worden van de zetapotential (geïnterpoleerd in figuur 1) bij dezelfde initiële concentratie PA

polyacrylzuur adsorbeert. Het is bekend dat desorptiesnelheden van polymeren in de orde van uren en zelfs dagen kunnen liggen, afhankelijk van de grootte van het polymeermolecuul en de hechting aan het oppervlak. Deze experimenten zijn dan ook altijd uitgevoerd vanaf een hoge pH richting lage pH. Op deze manier hebben we altijd te maken met een adsorptie gedurende het experiment en niet met een desorptie.

De resultaten van de zetapotentialmetingen kunnen we vergelijken met viscositeitsmetingen van een 50 gew% pigmentdispersie, als we derdegraads polynomen door de meetpunten in figuur 1 berekenen (getrokken lijnen) en met behulp van deze polynomen de zetapotential bij één pH berekenen.

In de figuren 2 en 3 zien we het voordeel van het berekenen van de initiële concentratie in gram polyacrylzuur per m<sup>2</sup> oppervlak pigment.

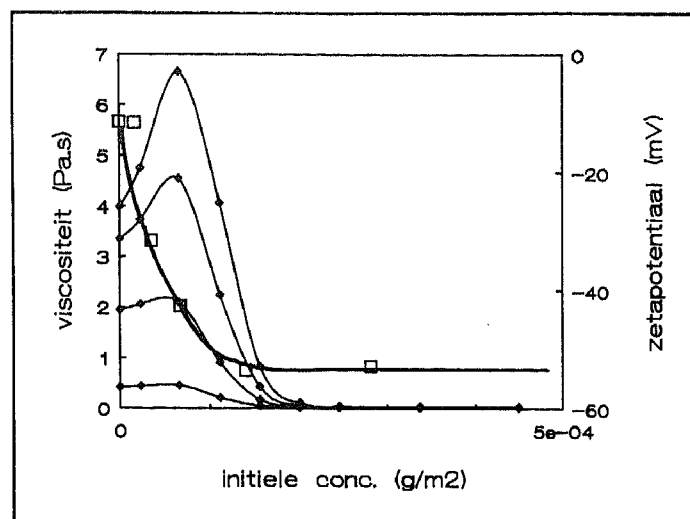
De B.E.T.-oppervlakken van de pigmenten A en B verschillen een factor 3. Als hier eenvoudig het gew% polyacrylzuur in deze experimenten was uitgezet tegen de viscositeit dan was de viscositeitsdaling bij pigment A bij een drie keer zo hoge concentratie gevonden als in het experiment met pigment B. Ook het maximum in viscositeit in beide experimenten valt samen. Dit maximum wordt veroorzaakt door brugvorming van de polyacrylzuurmoleculen tussen twee pigmentdeeltjes waardoor een verhoging van de viscositeit wordt waargenomen ten gevolge van een toename in coagulatie. Deze brugvorming treedt alleen op bij lagere concentraties polymeer omdat bij lagere concentraties het oppervlak onvolledig bedekt is en een polymeermolecuul dat geadsorbeerd is aan een pigmentdeeltje ook kan adsorberen aan

een ander deeltje. Als de viscositeitsmetingen vergeleken worden met de zetapotentialmetingen dan blijkt de afname van de viscositeit samen te vallen met het negatief worden van de zetapotential. Het is opvallend dat deze twee experimenten zo goed met elkaar vergeleken kunnen worden zeker als we bedenken dat de P.V.C. van beide experimenten een factor 3000 verschilt. Dat de viscositeitstoename in figuur 2 en 3 het gevolg is van coagulatie volgt ook uit het reologisch karakter van een dispersie met bijvoorbeeld 1x10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup> polyacrylzuur. De dispersie is dan duidelijk shear-thinning. De viscositeit van een dispersie wordt dan lager bij hogere afschuifsnellheden doordat de aggregaten opbreken als gevolg van de hogere shear.

#### Lading van polyacrylzuur en titaandioxide.

Een van de moeilijkste punten van de combinatie van polyacrylzuur en titaandioxide in een systeem is dat de lading van beide componenten variabel is. De lading van zowel polyacrylzuur als van het oxide kan variëren met de pH, zoutconcentratie, adsorptiegraad en temperatuur. In figuur 4 zijn de ladingen van polyacrylzuur 2 en pigment C weergegeven als functie van de pH. Deze ladingen zijn in afzonderlijke experimenten gemeten en er is hierbij dus geen sprake van adsorptie van polyacrylzuur aan het pigment.

De lading van het oxide heeft een grote invloed op de hoeveelheid polyacrylzuur dat maximaal geadsorbeerd wordt<sup>4</sup>. Bij een zwak negatief geladen oxide adsorbeert een kleine hoeveelheid polyacrylzuur en naarmate de oppervlaktelading positiever wordt neemt de maximale adsorptie evenredig toe. In figuur 5 zien we een adsorptie-isotherm van polyacrylzuur op



**Figuur 3**

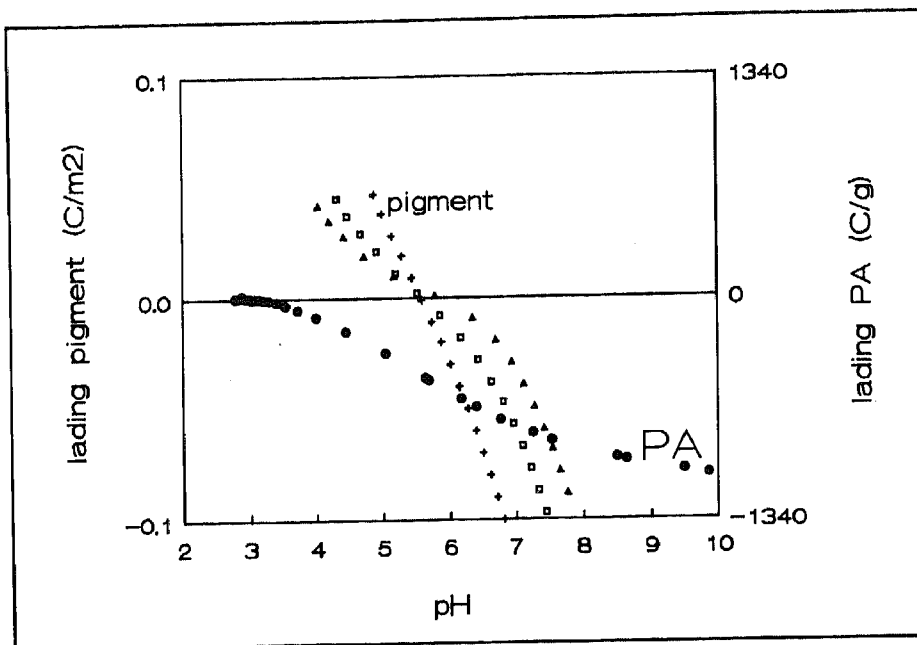
Dezelfde metingen als figuur 2 maar dan met pigment B en polyacrylzuur 1 bij pH 6.1

een zwak negatief geladen oxide (pH 6.5) en een adsorptie-isotherm op een zwak positief geladen oppervlak (pH 5.3). De maximaal geadsorbeerde hoeveelheid polyacrylzuur is bij het positief geladen pigment beduidend groter. We kunnen de adsorptie-isotherm verdelen in een "high affinity" gedeelte, de evenwichtsconcentratie in de vloeistof is hier vrijwel nul, en een "low affinity" gedeelte waar naast geadsorbeerd polyacrylzuur ook nog polyacrylzuur in de oplossing aanwezig is. Als we deze adsorptie-isothermen vergelijken met de zetapotentialen van de pigmentdeeltjes bij precies dezelfde experimentele condities (figuur 6), dan zien we dat de zetapotential sterker negatief wordt in het high affinity gedeelte van de adsorptie-isotherm en constant blijft in het low affinity gedeelte. Dit is een verrassend resultaat omdat in het low affinity gedeelte van de adsorptie-isotherm nog veel negatief geladen polyacrylzuur adsorbeert.

Er zijn meerdere verklaringen mogelijk voor deze elkaar schijnbaar tegensprekende resultaten. Om een uitspraak hierover te kunnen doen berekenen we voor beide experimenten een lading per m<sup>2</sup> pigmentoppervlak. In een eerste benadering gaan we ervan uit dat de lading van het pigment en de lading van het polyacrylzuur niet veranderen bij adsorptie. De totale lading op het oppervlak is dus de som van de lading van het oxide en van de lading van het geadsorbeerde polyacrylzuur bij een bepaalde pH. Omdat de lading op het oppervlak en de lading in de diffuse dubbellaag samen elektrisch neutraal moeten zijn is de diffuse lading absoluut gezien even groot maar tegengesteld van teken. In formulevorm:

$$\sigma_{\text{dif-fuus}} = -\sigma_{\text{total-oppervlak}} = -\sigma_{\text{pig-ment}} - \sigma_{\text{poly-acrylzuur}}$$

Uit de zetapotential kan met de Gouy-Chapman theorie<sup>5</sup>  $\sigma_{\text{diffuus}}$  achter het afschuifvlak berekend worden. Het afschuifvlak is de grens tussen de met een



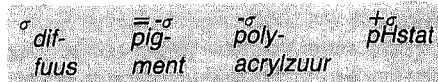
**Figuur 4**

△ □ + lading van pigment C met 0.003, 0.01 en 0.1 M KNO<sub>3</sub>  
 ● lading van polyacrylzuur bij 0.01 M KNO<sub>3</sub>

deeltje meebewegende vloeistof moleculen en met de bulkvloeistof meebewegende moleculen. In dit vlak wordt de zetapotential gemeten. In figuur 7 vertegenwoordigt het gearceerde gedeelte de lading achter het afschuifvlak. In figuur 8 is het resultaat van deze eerste benadering te zien. Het is duidelijk dat de lading berekend uit de adsorptie-isothermen steeds toeneemt bij hogere evenwichtsconcentraties. Dit is natuurlijk een gevolg van de toename van de

geadsorbeerde hoeveelheid polyacrylzuur. De lading berekend uit de zetapotential neemt toe bij zeer lage evenwichtsconcentraties en wordt constant bij hogere evenwichtsconcentraties. De grote discrepantie tussen de twee berekende ladingen is terug te voeren op de aanname dat de ladingen van zowel polyacrylzuur als van het oxide oppervlak niet veranderen ten gevolge van de adsorptie van de polyacrylzuur op het pigment. De som van de ladingveranderingen ten gevolge van

adsorptie kan gevolgd worden in een zogenaamd pH-stat experiment. In dit experiment wordt polyacrylzuur (pH 5.3) toegevoegd aan een pigmentdispersie (pH 5.3). De pH verandert dan ten gevolge van de adsorptie van polyacrylzuur aan het pigment. De hoeveelheid zuur of base die nodig is om de pH terug te brengen op pH 5.3 wordt gemeten. Het blijkt dat er altijd zuur nodig is om de pH constant te houden. Dit tekort aan H<sup>+</sup>-ionen wordt veroorzaakt door associatie van negatieve groepen van zowel polyacrylzuur als het oxide oppervlak ten gevolge van adsorptie. Er kan met dit experiment dus geen uitspraak gedaan worden over de absolute lading van een van beide componenten. In formulevorm:



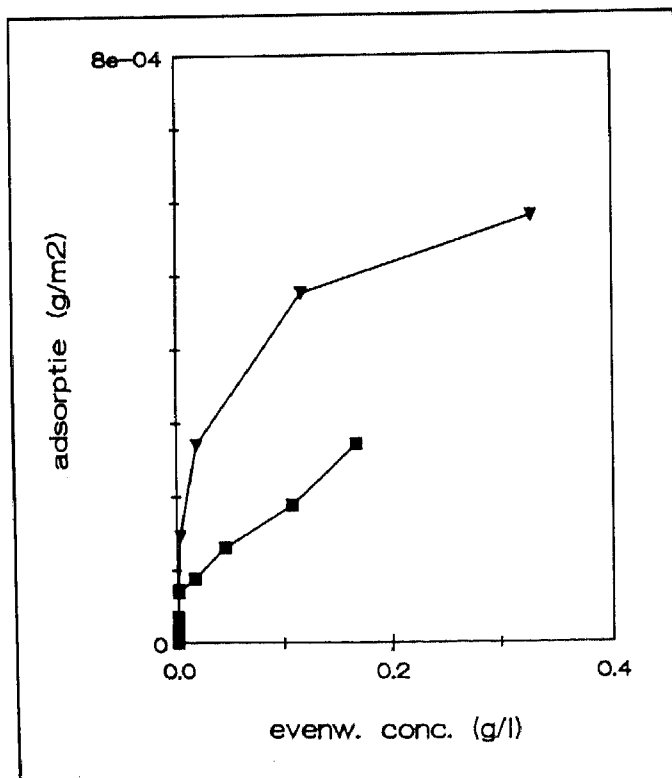
In figuur 9 is het gevolg van deze correctie op de berekening te zien: De totale lading op het oppervlak blijkt door de adsorptie van negatief geladen polyacrylzuur toe te nemen tot een bepaalde waarde. Bij hogere concentraties polyacrylzuur neemt de adsorptie nog wel toe maar wordt de totale lading op het oppervlak niet groter door de associatie van geladen negatieve groepen (Ti-O<sup>-</sup> en COO<sup>-</sup>).

**Stabiliteit van een pigmentdispersie**

Een methode om coagulatie van deeltjes in de tijd te volgen is door de toename in lichttransmissie te meten. Pigmentdeeltjes

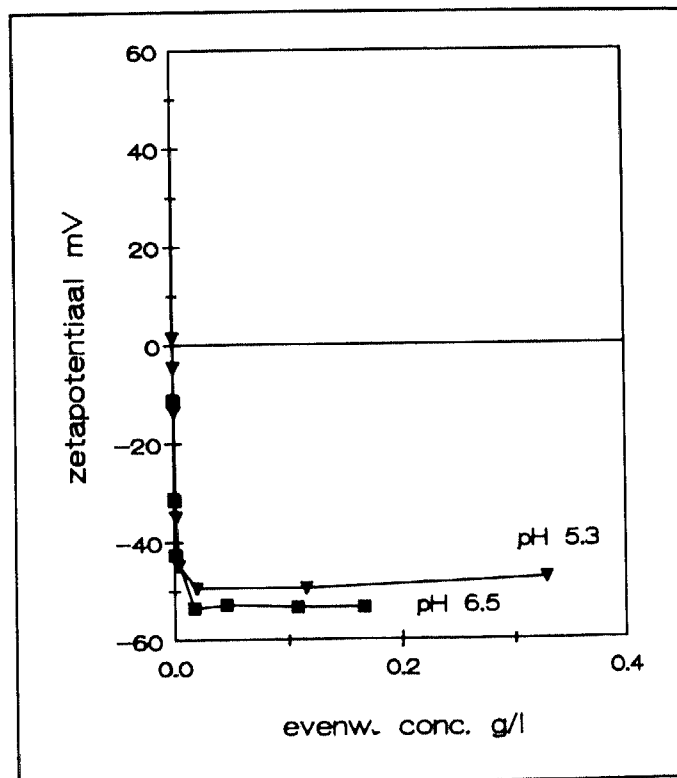
**Figuur 5**

De hoeveelheid geadsorbeerd polyacrylzuur per m<sup>2</sup> pigment oppervlak. pH 5.3 en 6.5, polyacrylzuur 2, pigment C, 0.01 M KNO<sub>3</sub>.



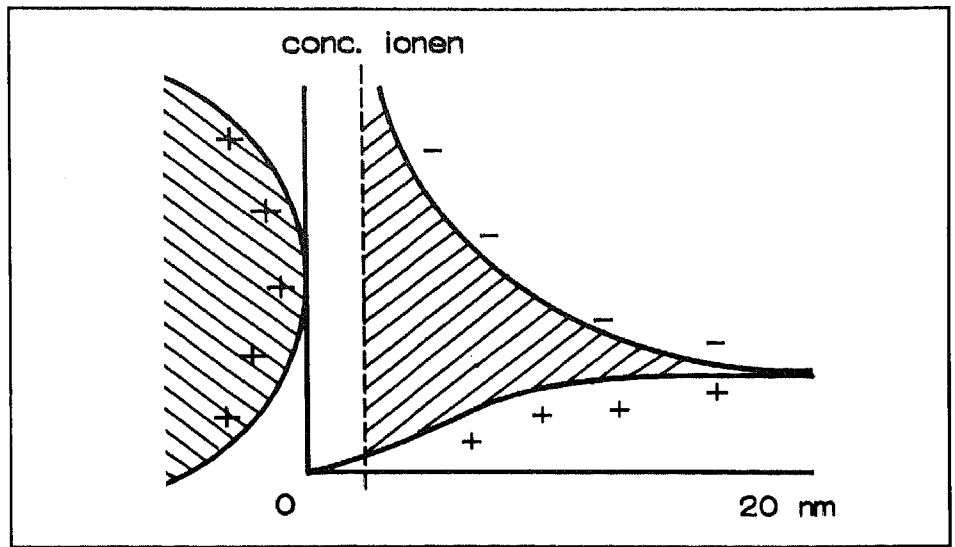
**Figuur 6**

Zetapotentialen van pigmentdeeltjes bij dezelfde evenwichtsconcentraties polyacrylzuur en dezelfde evenwichtsomstandigheden als in figuur 5.



zijn geoptimaliseerd wat betreft de diameter: deeltjes van deze grootte geven een maximale verstrooiing<sup>6</sup>. Als deeltjes coaguleren neemt de verstrooiing af en de transmissie van licht door een oplossing dus toe. Helaas is het niet mogelijk om op deze manier de coagulatie in een met polyacrylzuur gestabiliseerde suspensie onder normale (verf-) condities te volgen.

Het aantal coagulaties per tijdseenheid is in een goed gestabiliseerde suspensie te laag zodat andere effecten gaan overheersen. Toch zijn coagulatie-experimenten belangrijk als we meer informatie willen hebben betreffende de werking van polyacrylzuur als dispergeermiddel. In figuur 10 is de stabiliteitscoëfficiënt uitgezet als functie van de zoutconcentratie. Het experiment is uitgevoerd bij verschillende concentraties polyacrylzuur. Op de eerste plaats zien we dat een pigmentdispersie zonder enige toevoeging nauwelijks gestabiliseerd is. Dit is ook niet te verwachten bij een pH van 6.5 waar het oxide slechts een geringe netto oppervlakte lading heeft ( $\zeta = 15$  mV). Bij hogere concentraties polyacrylzuur zien we dat de stabiliteit van de dispersie toeneemt bij lagere zoutconcentraties als gevolg van een elektrostatische stabilisatie. Deze elektrostatische stabilisatie is boven een concentratie van 0.15 M  $KNO_3$  afwezig. In de literatuur wordt de zoutconcentratie waarboven elektrostatische stabilisatie geen rol meer speelt de "critical coagulation concentration" (c.c.c.) genoemd. De c.c.c. voor een 1-1 elektrolyet is 0.15 M. Bij hogere concentraties



**Figuur 7** Concentratie-verdeling van eenwaardige ionen in de diffuse dubbellaag. (berekend voor: 0.01 M  $KNO_3$  en een oppervlakte potentiaal van 0.1 Volt). De onderbroken lijn markeert het afschuifvlak. Het gearceerde gedeelte is de berekende lading achter het afschuifvlak.

polyacrylzuur zien we boven de c.c.c. nog wel een vorm van stabilisatie. Aangezien electrostatische repulsie erg onwaarschijnlijk is, moet hieruit geconcludeerd worden dat bij deze hogere concentraties polyacrylzuur ook een vorm van sterische stabilisatie aanwezig is. In figuur 11 is de stabiliteitsfactor  $W$  bij 0.4 M  $KNO_3$  uitgezet als functie van de polyacrylzuur-concentratie. Ter vergelijking is tevens het verloop van de zetapotential uitgezet bij dezelfde concentraties polyacrylzuur maar bij 0.01 M  $KNO_3$ . We zien nu dat bij lage concentraties het polymeer blijkbaar vlak

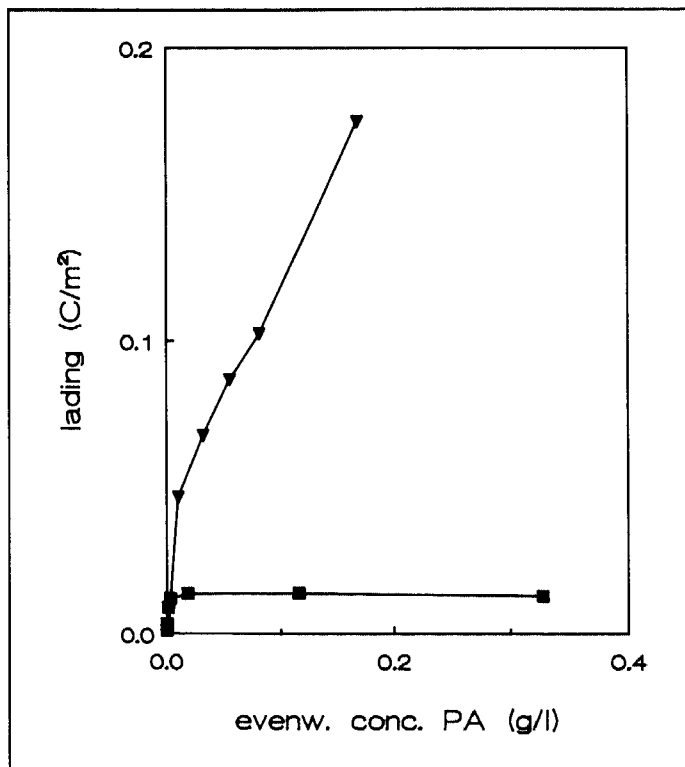
adsorbeert aan het oppervlak. Bij hogere concentraties waar de zetapotential constant is geworden neemt de sterische stabilisatie toe. De stabilisatie wordt ten gevolge van deze sterische stabilisatie nog zo groot dat de coagulatesnelheid niet meer meetbaar is ( $W > 1000$ ).

#### Discussie

Uit de hierboven beschreven experimenten blijkt dat we bij hogere polyacrylzuurconcentraties naast een elektrostatische stabilisatie ook rekening moeten houden met een sterische stabilisatie. De

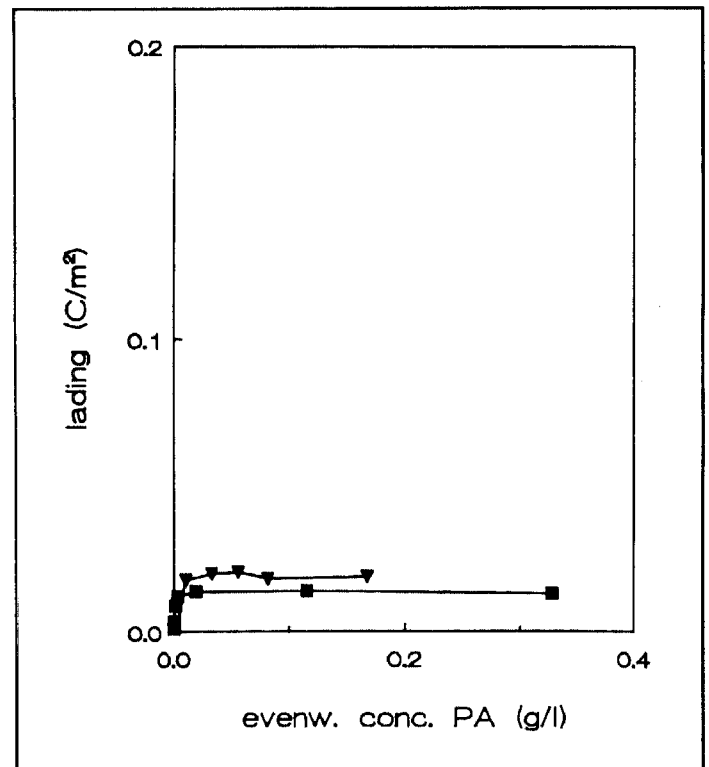
**Figuur 8**

▼ Berekende totale lading op het pigment oppervlak.  
■ Berekende lading achter het afschuifvlak. pH 5.3 pigment C, polyacrylzuur 2.



**Figuur 9**

▼ Berekende totale lading op het oppervlak inclusief de geadsorbeerde lading gemeten met het pH-stat experiment.  
■ Berekende lading achter het afschuifvlak. pH 5.3.



concentratie waarbij de sterische stabilisatie een rol gaat spelen ligt hoger dan de optimale concentratie zoals bepaald wordt door middel van de viscositeitsmetingen in 50 gew% pigmentdispersies. De elektrostatische stabilisatie wordt aanzienlijk verbeterd in een groot pH-gebied doordat het geadsorbeerde polyacrylzuur de zetapotential sterker negatief maakt. De zetapotential blijkt een bovengrens (in absolute zin) te hebben van -50 mV. Deze zetapotential kan niet sterker negatief worden omdat een hogere adsorptie van polyacrylzuur gepaard gaat met een gelijktijdige adsorptie van  $H^+$ -ionen zodanig dat de totale lading op het oppervlak constant blijft.

Op dit moment wordt nog gewerkt aan een aantal vragen waarop op grond van de huidige gegevens nog geen antwoord mogelijk is:

1) Over het algemeen wordt bij geladen polymeren als polyacrylzuur een zeer geringe geadsorbeerde laagdikte gevonden (eigen experimenten  $\pm 3$  nm). Hoe kan er dan toch sprake zijn van sterische stabilisatie? Heeft de molecuulmassa van het polymeer invloed op deze sterische stabilisatie?

2) De beginglans is bij een acrylaatverf over het algemeen lager dan bij alkydharverf. Dit kan veroorzaakt worden door:

- Eigenschappen van het bindmiddel.
- Coagulatie tijdens het drogen van de verf-film.
- Aanwezigheid of afwezigheid van een "clear layer".
- Het dispergeerproces.

De eerste drie mogelijke oorzaken vallen buiten het kader van dit onderzoek. Wat betreft het dispergeerproces kan de mogelijke oorzaak weer onderverdeeld worden in de mogelijkheid dat de primaire deeltjes weer coaguleren tijdens het dispergeerproces en de mogelijkheid dat het opbreken van de agglomeraten moeilijker is in waterverdunbare systemen dan in alkydverven. Het opbreken van agglomeraten kan worden verhinderd door enerzijds een slechte bevochtiging van de agglomeraten door water en anderzijds door brugvorming van geadsorbeerde polyacrylzuurmoleculen. De bevochtiging is te verbeteren door de contacthoek te beïnvloeden en brugvorming kan worden tegengegaan door een andere manier van toevoegen van het polyacrylzuur tijdens het dispergeerproces.

3) In apolaire media wordt vaak gebruik gemaakt van block-copolymeren. Hierbij fungeren stukken polymeer als ankergroep doordat ze goed op het oppervlak adsorberen. Het andere deel van het copolymeer is juist goed oplosbaar in het oplosmiddel en zorgt voor de sterische stabilisatie. Onderzocht zal worden of wateroplosbare block-copolymeren van polyacrylzuur een verbetering

geven van de sterische en de elektrostatische stabilisatie.

Over de bovenstaande drie onderwerpen zal in een vervolgartikel nog nader bericht worden.

#### Acknowledgement

Op deze plaats willen we het Philips Natlab bedanken voor het gebruik van de TOC-analyser (bepaling evenwichts concentratie polyacrylzuur).

<sup>1</sup> N. Moriyama, The marked viscosity depressions of 50 wt% titaniumdioxide suspensions by additions of aionic surfactants. *Colloid and Polymer Science* vol 255, no 1 (1977).

<sup>2</sup> J. Lyklema, G. J. Fleer, *Electrical Contributions to the effect of macromolecu-*

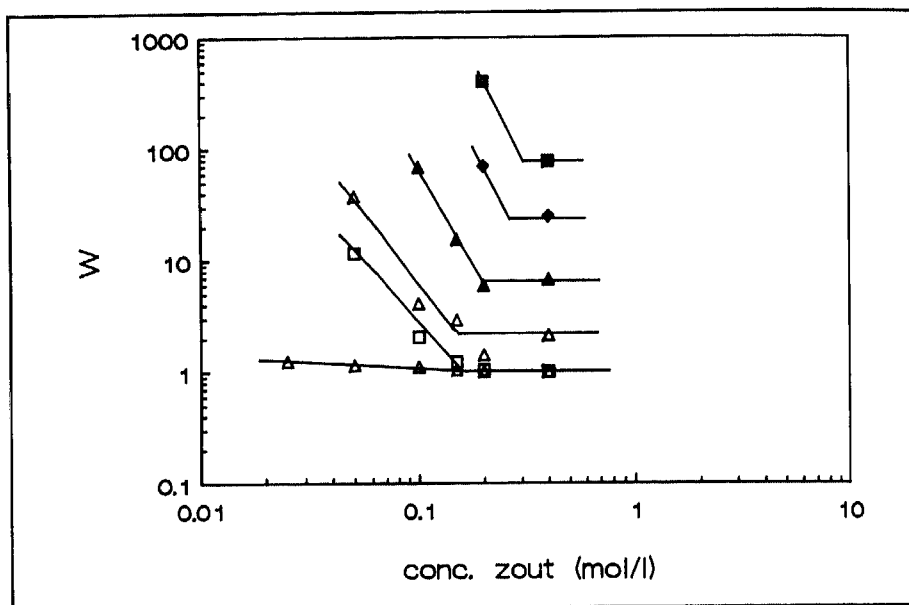
*les on colloid stability, Colloids and Surfaces*, 25 (1987) 357-368.

<sup>3</sup> Makinen P.O., Stability of aqueous dispersions of titanium dioxide, 12th Congress of the federation of Scandinavian Paint and Varnish Technologists 12 SLF Kongressen, Helsingfors, 9-11.5.88.

<sup>4</sup> Adsorption of polyacrylic acid at oxide/water interfaces. J. E. Gebhardt, D. W. Fuerstenau, *Colloids and Surf.* 1983, 7 (3) 221-31.

<sup>5</sup> Kruyt, H. R. *Colloid Science. Part I, Irreversible systems, Ch. II.* Elsevier, Amsterdam (1952)

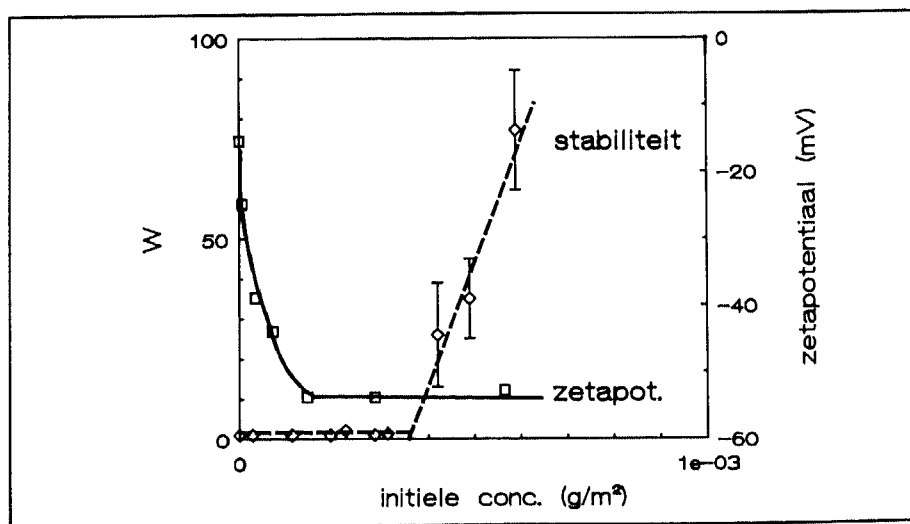
<sup>6</sup> H. N. Stein, Het dekkend vermogen van pigmenten, *Verfkroniek* 59°.



**Figuur 10**

Stabiiiteitsfactor  $W$  als functie van de zoutconcentratie.

De opeenvolgende lijnen zijn oplopende concentraties polyacrylzuur. Pigment C, polyacrylzuur 2, pH 6.5



**Figuur 11**

Stabiiiteitsfactor  $W$  als functie van de initiële concentratie polyacrylzuur. Pigment C, polyacrylzuur 2, pH 6.5, 0,4 m  $KNO_3$ . Ter vergelijking is tevens de zetapotential bij dezelfde initiële concentraties weergegeven.