

Het colloïdchemisch gedrag van titaandioxide in watergedragen verf

Citation for published version (APA):

Heijman, S. G. J. (1991). Het colloïdchemisch gedrag van titaandioxide in watergedragen verf. *Verfkroniek*, 64(9), 350-352.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1991

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

Take down policy

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

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Het colloïdchemisch gedrag van titaandioxide in watergedragen verf

Ir. S.G.J. Heijman

Vakgroep Colloïdchemie en Thermodynamica, Technische Universiteit Eindhoven.

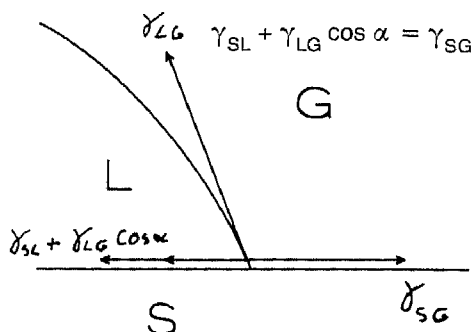
Inleiding

Glans en dekkend vermogen van verf zijn sterk afhankelijk van de dispersiegraad van het anorganische pigment in de verf. De pigmentdeeltjes hebben een voor lichtverstrooiing optimale grootte en de beste eigenschappen heeft die verf met een zo hoog mogelijke dispersiegraad van de pigmentdeeltjes in de uiteindelijke verffilm. Er zijn, in de lange weg van grondstoffen naar uiteindelijke droge verffilm, nogal wat gebeurtenissen aan te wijzen die coagulatie van pigmentdeeltjes kunnen bevorderen en daarmee de kwaliteit van de uiteindelijke verffilm kunnen verminderen. Als we specifiek kijken naar waterverdunbare dispersieverven, dan kunnen in dit verband genoemd worden:

- de bevochtiging van het pigment door de waterfase voor en tijdens het dispergeerproces;
- het stabiliseren van het pigment tegen coagulatie tijdens het dispergeerproces;
- coagulatie door brugvorming;
- coagulatie onder invloed van Brownse beweging tijdens de bewaarperiode van de verf;
- coagulatie tijdens het drogen van de verffilm.

a) Bevochtiging van het pigment

In een beschouwing over de bevochtiging van een vaste stof door twee andere fasen speelt de contacthoek altijd een centrale rol. In ons geval moet het droge pigment (S) bevochtigd worden door de waterfase (L). Voor de grenslijn tussen de drie fasen kan een eenvoudige krachtenbalans opgesteld worden (figuur 1) voor de horizontale componenten van de grensvlakspanningen.



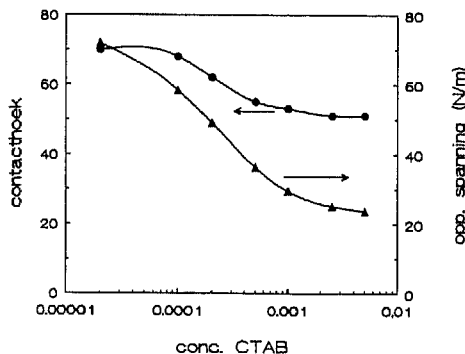
figuur 1: Krachten balans in de grenslijn tussen de drie fasen

Dit leidt dan tot de wet van Young:

$$\cos \alpha = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

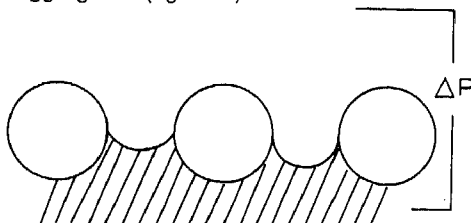
Binnen deze beschouwing kan een traditionele surfactant de contacthoek op twee manieren verkleinen: adsorptie in het LG-grensvlak vermindert de oppervlaktespanning (gLG) en adsorptie in het SL-grensvlak vermindert de grensvlakspanning (gSL). Een voorbeeld van het effect van een surfactant (CTAB) op de contacthoek lucht/oplossing/rutiel is gegeven in figuur 2.

Duidelijk is te zien dat het kleiner worden van de contacthoek samenhangt met het dalen van de oppervlaktespanning (gLG) van de vloeistof.



figuur 2: Invloed van de concentratie CTAB op de contacthoek en de oppervlaktespanning

Als de contacthoek kleiner is dan 90° ($\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$), verloopt de bevochtiging in principe spontaan en het pigment zal goed bevochtigd worden door de waterfase. In al onze metingen was de contacthoek kleiner dan 90°. Als we echter naar de verdringing van lucht uit de aggregaten gaan kijken, dan is de drijvende kracht de Laplace druk van het grensvlak in de poriën van de pigment aggregaten (figuur 3).



figuur 3: Capillaire druk in de poriën van een aggregaat
De Laplace druk voor een rond capillair kan worden berekend met:

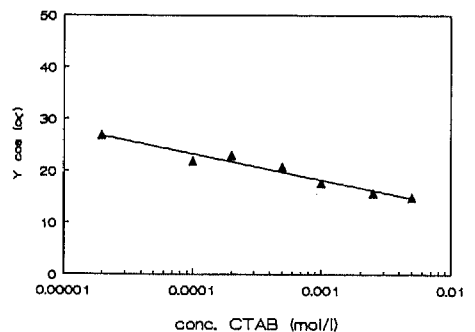
$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LG} \cos \alpha}{r} \quad (2)$$

Invullen van formule 1 in 2 levert:

$$\Delta P = \frac{2(\gamma_{LG} - \gamma_{SL})}{r} \quad (3)$$

Uit formule 3 is af te leiden dat de drijvende kracht onafhankelijk is van de oppervlaktespanning gLG. Een traditionele surfactant verlaagt weliswaar de oppervlaktespanning (gLG) en daardoor de contacthoek, maar de penetratiesnelheid van de vloeistof in het aggregaat zal hierdoor niet toenemen.

Als $\gamma_{LG} \cos \alpha$ uitgezet wordt tegen de concentratie CTAB (figuur 4) is er geen stijging waar te nemen van de capillaire druk.



figuur 4: $\gamma_{LG} \cos \alpha$ als functie van de concentratie CTAB

Aan traditionele surfactants kleeft bovendien het bezwaar dat ze de schuim-stabiliteit aanzienlijk verhogen en dus in waterverdunbare verven vermeden dienen te worden. De enige manier om het dispergeerproces te bevorderen door middel van het verbeteren van de bevochtiging is het verlagen van de grensvlakspanning tussen vaste fase en waterige oplossing (gSL). Aan deze mogelijkheid is in ons onderzoek dan ook aandacht besteed. De contacthoek TiO₂/lucht/waterige-oplossing is onder andere

gemeten op een éénkristal van TiO_2 al dan niet gecoat met Al_2O_3 . Onderzocht werd de invloed van polyacrylzuur op de contacthoek en op de oppervlaktespanning van de oplossing. De coating met Al_2O_3 geeft de mogelijkheid de gemeten contacthoeken te vergelijken met commercieel pigment gecoat met Al_2O_3 . Uit dit onderzoek kan geconcludeerd worden dat Polyacrylzuur geen significante invloed heeft op de bevochtiging van het pigment door de waterfase (zie tabel 1).

Een verlaging van de contacthoek als gevolg van de adsorptie van polyacrylzuur in het SL grensvlak is dus experimenteel niet waar te nemen.

PA-conc g/l	α	γ_{LG} N/m
----------------	----------	----------------------

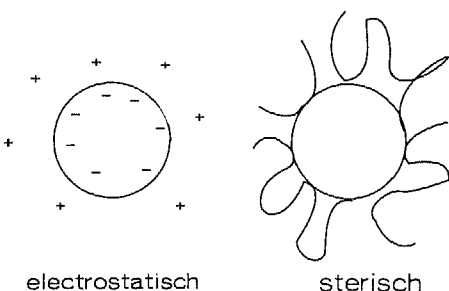
niet gecoat rutiel	0	68 ± 2	72
niet gecoat rutiel	0.01	68 ± 4	63
Al_2O_3 gecoat rutiel	0	60 ± 10	72
Al_2O_3 gecoat rutiel	0.01	64 ± 10	63

tabel 1

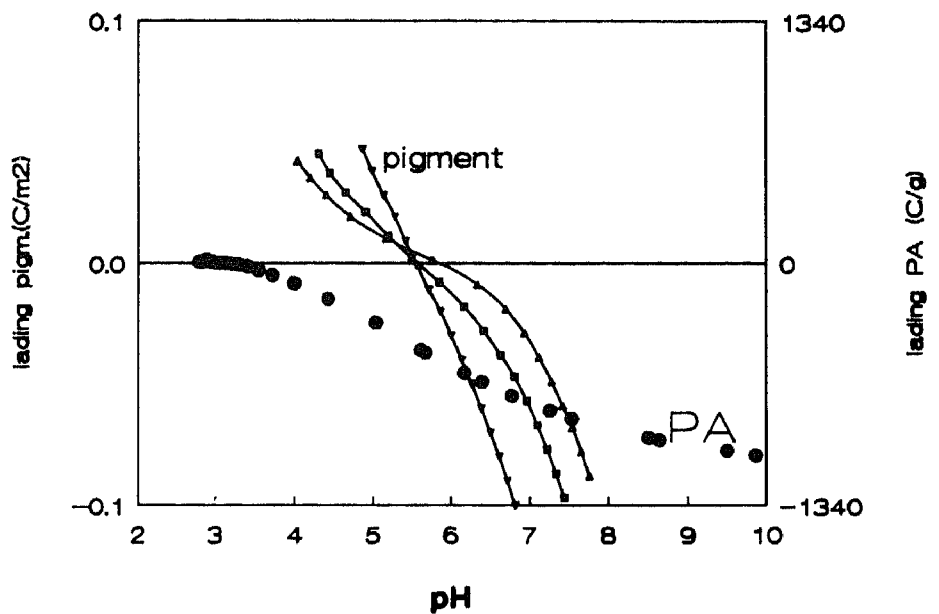
Invloed van de concentratie polyacrylzuur op de bevochtiging. Contacthoek gemeten met de liggende druppel-methode op een éénkristal. De oppervlaktespanning is gemeten met een Wilhelmy plaat. De coating is aangebracht door een oplossing van natriumaluminaat te neutraliseren.

b) Stabiliseren van het pigment tegen coagulatie

Het dispergeren van pigment gebeurt in de verfindustrie in een of andere vorm van een kogelmolen waar de aggregaten worden blootgesteld aan een zeer hoge afschuif-snelheid. Een dispergeer-proces heeft echter altijd twee kanten: aan de ene kant worden aggregaten uit elkaar geslagen onder invloed van de afschuifkracht, maar aan de andere kant worden ook aggregaten gevormd. De botsingsfrequentie is bij de zogenaamde maalpasta's zeer hoog, omdat de volumefractie pigmentdeeltjes zeer groot is (20-30 vol% = 50-63 gew%). Niet elke botsing hoeft echter tot een verkleving te leiden. Het is daarvoor belangrijk dat de pigmentdeeltjes gestabiliseerd worden zodra ze uit elkaar geslagen zijn. Er bestaan twee manieren om te stabiliseren: electrostatische en sterische stabilisatie (figuur 5).



figuur 5: Mogelijke stabiliseringsmechanismen



Als een polyacrylzuur gebruikt wordt als dispergeermiddel, dan zijn in principe beide mechanismen mogelijk. In dit onderzoek is dan ook gekeken naar het belang van beide mechanismen tijdens het dispergeerproces. Voor beide mechanismen is het echter belangrijk dat het polyacrylzuur in voldoende mate wordt geadsorbeerd. De ladingen van zowel het polyacrylzuur als van het pigment spelen een grote rol bij deze adsorptie. In figuur 6 is de lading van het vrije polyacrylzuur en het zuivere rutiel weergegeven als functie van de pH.

Bij lage pH is het rutiel positief geladen en zal het negatief geladen polyacrylzuur goed adsorberen. Bij hoge pH is het polyacrylzuur negatief geladen en adsorbeert het polyacrylzuur in mindere mate. Dit verklaart direct waarom Al_2O_3 gecoate pigmenten veel betere resultaten geven in combinatie met polyacrylzuur dan SiO_2 gecoate pigmenten: een Al_2O_3 -coating

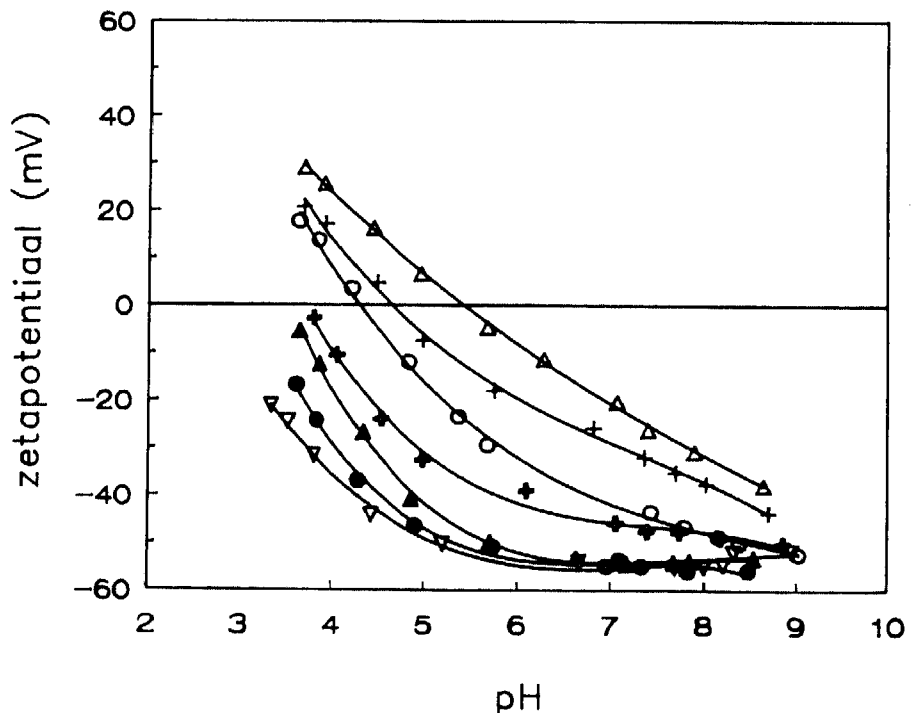
geeft het pigment een positieve lading bij pH 7 en polyacrylzuur zal dus goed adsorberen. Een SiO_2 -gecoat pigment heeft een negatieve lading bij pH 7 en polyacrylzuur zal dit pigment dus minder stabiliseren tegen coagulatie.

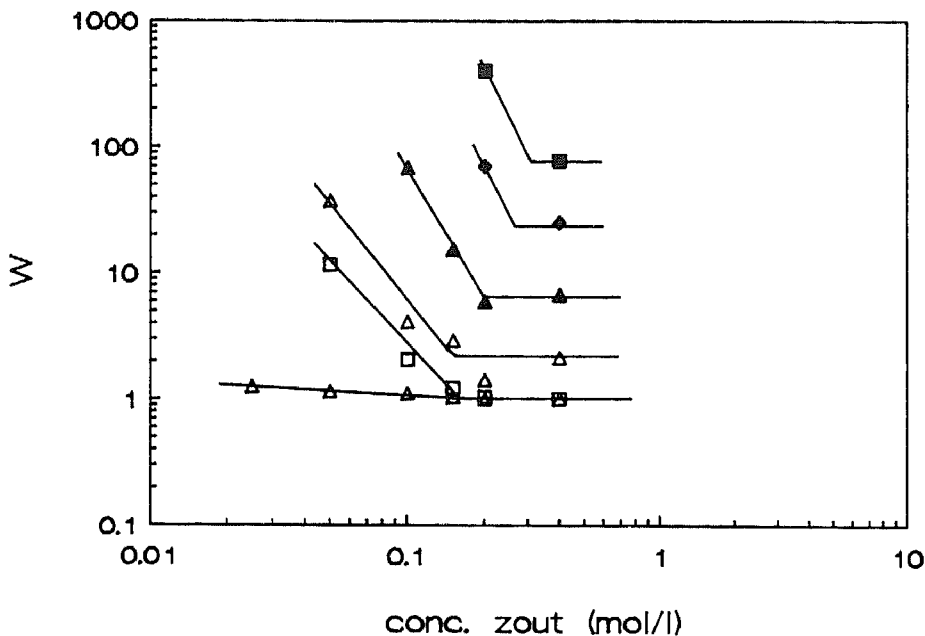
Electrostatistische stabilisatie

Een goede en snelle indicatie voor de electrostatische stabilisatie is de zeta-potentiaal. De positieve lading van het pigment wordt overgecompenseerd door de negatieve lading van het polyacrylzuur (figuur 7). Een pigmentdeeltje bedekt met polyacrylzuur is in feite een negatief deeltje (zeta-potentiaal -50 tot -60 mV) met als oppervlaktegroepen de carboxyl groepen van het polyacrylzuur.

Sterische stabilisatie

Sterische stabilisatie kan onderscheiden worden van electrostatische stabilisatie door de zoutconcentratie te verhogen. Boven 0.15 M KNO_3 is electrostatische





figuur 8: Invloed van de polyacrylzuurtoevoeging op de stabiliteit bij hogere zoutconcentraties

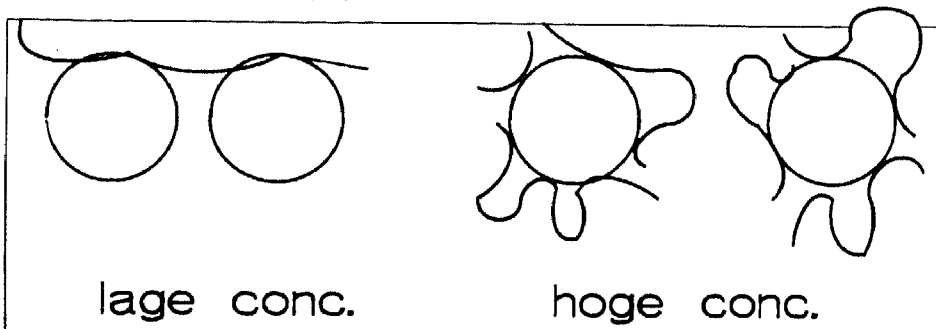
stabilisatie in theorie niet mogelijk. De in figuur 8 waargenomen stabilisatie moet dan ook toegeschreven worden aan een vorm van sterische stabilisatie.

c) Coagulatie door brugvorming

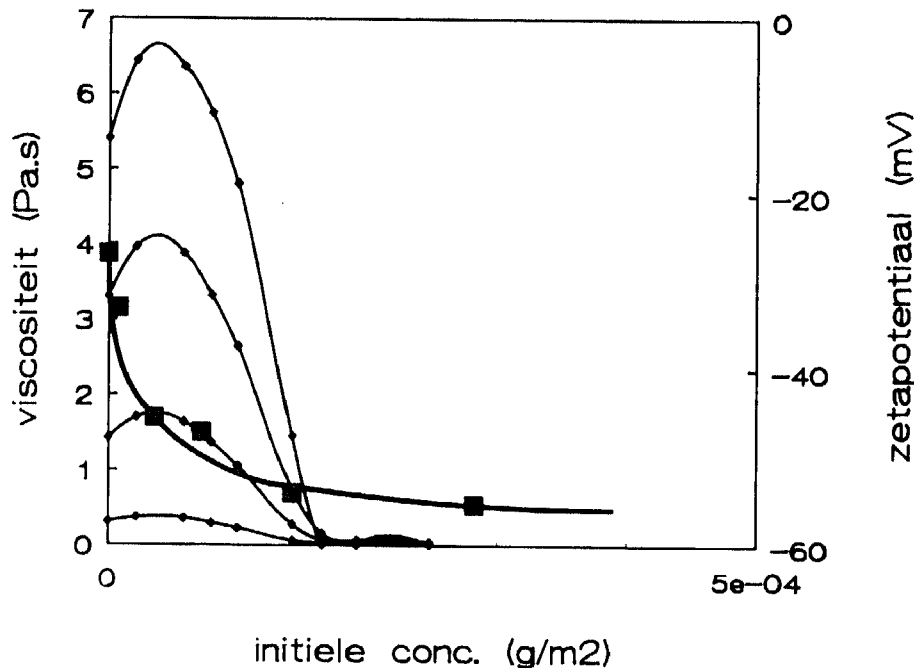
Polyacrylzuren worden niet alleen gebruikt om pigmenten te stabiliseren, maar ook voor een tegengesteld proces, namelijk het bevorderen van vlokking. De polymeren worden hiervoor gebruikt in lage concentraties en de ketenslengte is groter (moleculmassa 10 miljoen). De vlokking wordt in deze gevallen bevorderd door de bruggen die gevormd worden door een polymeerketen tussen twee deeltjes (figuur 9). Bij hogere concentraties wordt het oppervlak volledig bedekt met polymeer en is de kans dat een polymeer op twee deeltjes tegelijkertijd adsorbeert veel kleiner.

De brugvorming wordt bij hogere concentraties polyacrylzuur dus steeds minder belangrijk en de stabilisatie van het pigment krijgt de overhand. Als de viscositeit van een maalpasta gemeten wordt bij verschillende concentraties polyacrylzuur is de brugvorming waar te nemen als een stijging in de viscositeit bij

figuur 9: Brugvorming en stabilisatie bij verschillende concentraties polymeer



lage concentraties. De stabilisatie heeft een verlaging van de viscositeit tot gevolg bij hogere polyacrylzuur-concentraties (zie figuur 10).



Bij hogere polyacrylzuur-concentraties worden de grotere aggregaten in ieder geval afgebroken, maar de mogelijkheid bestaat dat kleinere clusters van deeltjes intact blijven. Bij een primaire deeltjesgrootte van 0.3 μm heeft een cluster van 30 deeltjes een doorsnede van 1 μm .

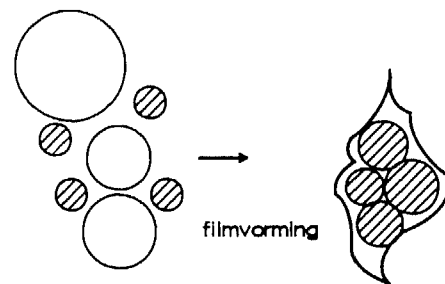
d) Coagulatie onder invloed van Brownse beweging.

Voor een compleet verfsysteem is een bewaartijd van enkele jaren niet ongewoon. Tijdens deze periode moet coagulatie van het pigment onder invloed van Brownse beweging voorkomen worden. De coagulatie wordt tegengegaan door beide stabilisatie-mechanismen, zoals besproken bij b) en door de aanwezigheid van bindmiddel-deeltjes in de verf (niet iedere botsing is er een tussen pigment-deeltjes). In ons onderzoek is slechts het driecomponenten systeem water/pigment/dispergeermiddel onderzocht. Niet onderzocht is of één van de 13 componenten die worden toegevoegd om een complete waterverdunbare verf te maken, invloed heeft op de stabiliteit van het pigment.

e) Coagulatie tijdens de filmvorming

Als de pigmentdeeltjes slecht "bevochtigd" worden door de apolaire fase van het bindmiddel, is het mogelijk dat tijdens de filmvorming de pigmentdeeltjes alsnog coaguleren. Het is dan energetisch gezien gunstiger om het contactoppervlak

pigment/bindmiddel zo klein mogelijk te maken (figuur 10). Deze mogelijke oorzaak van de vorming van pigmentclusters is in ons onderzoek niet aan bod gekomen. Maar voor de toekomst is dit zeker een interessant onderwerp. Zeker in combinatie met het filmvormingsonderzoek van de TU Delft.



figuur 11: Coagulatie tijdens de filmvorming