

FARBE UND LACK EDITION



Jochen Winkler

# Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen



Vincentz Network GmbH & Co KG

Jochen Winkler

# **Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen**

Umschlagbild: Evonik Degussa GmbH, Essen

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek  
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen  
Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet  
über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Jochen Winkler  
Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen  
Hannover: Vincentz Network, 2010  
FARBE UND LACK EDITION  
ISBN 3-86630-909-0  
ISBN 978-3-86630-909-8

© 2010 Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover  
Vincentz Network, P.O. Box 6247, 30062 Hannover, Germany  
Das Werk einschließlich seiner Einzelbeiträge aus Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede  
Verwendung außerhalb der engen Grenzen des Urhebergesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages  
unzulässig und strafbar.  
Dies gilt insbesondere für die Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Ein-  
speicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Das Verlagsverzeichnis schickt Ihnen gern:  
Vincentz Network, Plathnerstr. 4c, 30175 Hannover, Germany  
Tel. +49 511 9910-033, Fax +49 511 9910-029  
E-mail: [buecher@farbeundlack.de](mailto:buecher@farbeundlack.de), [www.farbeundlack.de](http://www.farbeundlack.de)

Satz: Vincentz Network, Hannover  
Druck: Quensen Druck + Verlag GmbH & Co. KG, Hildesheim, Germany

ISBN 3-86630-909-0  
ISBN 978-3-86630-909-8



## Auf ein Wort

Seit jeher haben Werkstoffe das Leben der Menschen bestimmt. Und das in solchem Ausmaß, dass sogar geschichtliche Epochen, wie Steinzeit, Eisenzeit und Bronzezeit nach ihnen benannt sind. Unser Zeitalter wird seit etwa hundert Jahren von polymeren Werkstoffen geprägt. So ermöglicht erst der Autoreifen die Mobilität, ohne die eine moderne Gesellschaft nicht denkbar wäre. Polymere Werkstoffe werden immer mehr als Ersatz

von Metallen herangezogen oder tragen, wie im Fall von Beschichtungssystemen, wesentlich zum Erhalt wertvoller Ressourcen bei.

Fast allen Werkstoffen ist gemeinsam, dass sie ihre Eigenschaften erst durch Pigmente und Füllstoffe erhalten. In der Regel stellt man fest, dass diese ihren segensreichen Einfluss nur dann entfalten können, wenn sie im Werkstoff homogen verteilt vorliegen. Die meisten Pigmente und Füllstoffe fallen bei ihrer Herstellung als trockene Pulver an, die aufgrund von Anziehungskräften „agglomeriert“ sind, d.h. zu größeren, annähernd kugelförmigen Gebilden assoziiert vorliegen. Die mechanische Zerstörung dieser Kügelchen in flüssigen Polymersystemen (Lösungen oder Schmelzen) unter Freisetzung der einzelnen Pigment- oder Füllstoffteilchen und die Verteilung dieser Teilchen in der Polymermatrix nennt man „Dispergieren“. Das Dispergieren ist also der elementare Schritt bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen aller Art, insbesondere von Beschichtungsstoffen.

Trotz der fundamentalen Bedeutung des Dispergierprozesses in der Verbundwerkstofftechnik wird das Dispergieren vielerorts eher als Kunst verstanden und nicht als fundierte, wissenschaftlich belegte Technik. Ursache hierfür ist die Tatsache, dass beim Dispergieren mehrere Teilschritte, nämlich die Benetzung der Feststoffoberfläche, die mechanische Zerteilung der Pigmentagglomerate und die Stabilisierung der entstehenden Teilchen gegen Flockung nebeneinander her laufen. Diese Zusammenhänge erscheinen kompliziert und unübersichtlich. Keiner der drei Einzelschritte ist ohne weiteres quantitativ zu erfassen. Es gibt durchaus fundiertes Wissen zu den physikalisch-chemischen Hintergründen der drei Einzelschritte. Und wenn auch quantitative Vorhersagen sehr schwierig sind, so liefern diese Erkenntnisse und Theorien doch ein sehr gutes Verständnis der Einflussparameter. Mithilfe dieses Verständnisses lassen sich Modelle entwickeln, die es dem

kundigen Anwender ermöglichen, von Fall zu Fall die Ursachen für Störungen gezielt aufzuspüren und schnell Abhilfe zu schaffen. Dabei geht es nicht ohne die Hilfe mathematischer Formeln, sie machen die Zusammenhänge auf einem Blick verständlich. Eine Formel besagt im einfachsten Fall, welche Einflussgrößen einen Prozess beschleunigen oder unterstützen, und welche Einflussgrößen einen Prozess behindern oder verzögern.

Um dem Ziel, ein grundlegendes Verständnis für Dispergierprozesse zu vermitteln, gerecht zu werden, werden zunächst einmal die Wechselwirkungen von Atomen und Molekülen prinzipiell behandelt. So erhalten manche Vokabeln ihren Sinn, die bei kolloidchemischen Wechselwirkungen in den eigentlich interessierenden Verbundwerkstoffen eine Rolle spielen.

Danach folgen Kapitel, die sich mit den einzelnen Teilschritten der Dispergierung beschäftigen. Es sind dies:

- die Benetzung der Pigment (Füllstoff-) Oberfläche durch flüssige Bestandteile des Dispergieransatzes
- die mechanische Zerteilung der Pigmentagglomerate
- die Stabilisierung der entstehenden Primärteilchen und kleineren Agglomerate gegen Flockung.

Der Anspruch des Buches ist im Titel zusammengefasst: „Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen“. Es soll sowohl dem erfahrenen Praktiker als auch dem Neuling als Lehrbuch und als Informationsquelle dienen.

Klingenberg, im Juli 2010  
Jochen Winkler

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen .....</b>	<b>9</b>
1.1	Periodensystem der Elemente .....	9
1.1.1	Kovalente und ionische Bindungen .....	11
1.1.2	Elektronegativitäten .....	12
1.1.3	Ionischer Anteil einer Bindung .....	14
1.2	Physikalische Wechselwirkungen .....	15
1.2.1	Dielektrika im Kondensator .....	15
1.2.2	Verschiebungspolarisation .....	18
1.2.3	Orientierungs- und Molpolarisation .....	19
1.3	Anziehungsenergien und -kräfte .....	21
1.3.1	Dipol/Dipol-Wechselwirkung .....	21
1.3.2	Induzierte Dipol-Wechselwirkung .....	22
1.3.3	London-Wechselwirkung .....	22
1.3.4	Born-Wechselwirkung .....	24
1.3.5	Gesamtwechselwirkungsenergie .....	24
1.3.6	Lennard Jones-Potenzial .....	25
1.4	Wasserstoffbrückenbindungen .....	26
1.5	Größenordnung physikalischer Wechselwirkungsenergien .....	27
1.6	Zwischenmolekulare Wechselwirkungen an Grenzflächen .....	29
	Literaturhinweise .....	31
<b>2</b>	<b>Pigment- und Füllstoff-Oberflächen .....</b>	<b>32</b>
2.1	Dispergieren und Mahlen .....	32
2.2	Teilchengrößenbestimmung von Pigmenten .....	34
2.3	Wechselwirkungen zwischen Pigmentteilchen .....	40
2.4	Van der Waals-Anziehungsenergie zwischen Teilchen .....	41
2.5	Oberflächenbehandlungen von Pigmenten .....	45
2.6	Einatz von organischen und anorganischen Pigmente .....	53
	Literaturhinweise .....	57

<b>3</b>	<b>Benetzung von Pigmentoberflächen .....</b>	<b>58</b>
3.1	Bedeutung der Benetzung für den Dispergierprozess .....	58
3.2	Oberflächenspannung .....	59
3.3	Young-Gleichung.....	63
3.3.1	Kritische Oberflächenspannung nach Zisman .....	66
3.3.2	Ansatz nach Good und Girifalco .....	67
3.3.3	Ansatz nach Fowkes .....	67
3.3.4	Ansatz nach Owens und Wendt.....	70
3.3.5	Ansatz nach Wu .....	71
3.3.6	Grenzflächenspannung im Spreitungsfall .....	74
3.4	Benetzung von Pigmentagglomeraten.....	74
3.4.1	Messung der freien Oberflächenenergie von Pigmenten .....	78
3.4.2	Kinetik und Thermodynamik der Pigmentbenetzung.....	84
3.4.3	Benetzungsvolumen .....	85
3.5	Mahlpastenrheologie und Mahlpastenoptimierung .....	88
3.5.1	Mahlpastenrheologie .....	93
3.5.2	Mahlgutoptimierung für Perlmühlen und Bestimmen der Bindemittelbedarfszahl .....	96
	Literaturhinweise .....	97
<b>4</b>	<b>Dispergiergeräte .....</b>	<b>101</b>
4.1	Dissolver.....	101
4.2	Walzenstühle (Dreiwalzen).....	105
4.3	Knetter und Extruder .....	106
4.4	Rührwerkskugelmühlen .....	109
4.4.1	Mahlperlen .....	112
4.5	Bestimmung der Dispergierdauer .....	117
	Literaturhinweise .....	120
<b>5</b>	<b>Mechanisches Zerteilen von Agglomeraten.....</b>	<b>121</b>
5.1	Dispergierzustandsbestimmung .....	121
5.2	Prinzip des mechanischen Zerteilens: Hammer-Walnuss-Prinzip...	125
5.3	Wahrscheinlichkeitsgleichung der mechanischen Zerteilung.....	128
5.3.1	Stresswahrscheinlichkeit.....	128
5.3.2	Bruchwahrscheinlichkeit.....	130
5.3.3	Gesamtwahrscheinlichkeit .....	131
5.3.4	Bestimmung der Energiedichte.....	134

5.3.5	Farbstärkeentwicklungsformel .....	136
5.3.6	Experimentelle Befunde und Anwenden der Dispergiergleichung ..	139
5.3.6.1	Dispergierexperiment: Variieren des Mahlperlenfüllgrads .....	139
5.3.6.2	Dispergierexperiment: Variatieren der Dispergierdauer bei unterschiedlichen Leistungen .....	140
5.3.6.3	Dispergieren von Nanoteilchen .....	141
5.4	Rührleistung und Dispergiererfolg bei Perlmühlen .....	144
	Literaturhinweise .....	145
<b>6</b>	<b>Flockungsstabilisierung .....</b>	<b>146</b>
6.1	Flockungskinetik.....	146
6.1.1	Kinetik der Flockung ohne Verzögerung.....	146
6.1.2	Messung der Flockungsgeschwindigkeit.....	149
6.1.3	Verzögerte Flockung.....	149
6.2	Sedimentation.....	150
6.3	Potenzialkurven .....	152
6.4	Elektrostatische Stabilisierung.....	155
6.4.1	Ursachen für elektrostatische Aufladungen von Pigmenten .....	155
6.4.2	Grundlagen der Elektrostatik.....	161
6.4.3	Potenzialverlauf an einem elektrostatisch geladenen Teilchen .....	162
6.4.4	Zetapotenzial.....	165
6.4.5	Elektrostatische Abstoßungsenergie .....	167
6.5	Sterische Stabilisierung.....	170
6.5.1	Makromoleküle in Lösung.....	173
6.5.2	Makromoleküle an Pigmentoberflächen .....	178
6.6	Lösemittelparameter .....	183
6.7	Adsorption von Polymeren an Pigmentoberflächen.....	189
6.8	Auflacken.....	192
6.9	Flockungsstabilisierung durch Rheologiesteuerung .....	193
	Literaturhinweise .....	194
	<b>Anhang 1.....</b>	<b>197</b>
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>199</b>
	<b>Index .....</b>	<b>200</b>
	<b>Marktübersicht .....</b>	<b>208</b>

## 2 Pigment- und Füllstoff-Oberflächen

Beim Dispergieren werden Pigmentagglomerate bzw. Füllstoffagglomerate in die Primärteilchen überführt. Hierbei müssen die Anziehungskräfte der Pigmentpartikel überwunden werden. Pigmente werden durch dispersive London-van der Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Anorganische und organische Oberflächenbehandlungen verändern die Anziehungskräfte der Pigmentpartikel untereinander, so dass bereits der Agglomerataufbau durch sie beeinflusst wird. Der Zusammenhang zwischen der Hamakerkonstanten der Oberflächenbehandlung, der Agglomeratstruktur und der Dispergierbarkeit der Pigmentagglomerate werden in diesem Kapitel erklärt, dabei gelten folgende wichtige Aussagen:

1. Im vorliegenden Buch wird zwischen **Pigmenten und Füllstoffen** kein Unterschied gemacht. Nach DIN EN ISO 4618 unterscheiden sich Pigmente und Füllstoffe lediglich dadurch, dass Pigmente aufgrund ihrer „optischen, schützenden und/oder dekorativen Eigenschaften“ eingesetzt werden, während Füllstoffe verwendet werden, um „bestimmte physikalische Eigenschaften zu erreichen oder zu beeinflussen“. Ansonsten sind beide aus Teilchen bestehende Stoffe, die in dem Anwendungsmedium unlöslich sind. Allein das ist aus kolloidchemischer Sicht von Interesse.
2. Es muss strikt unterschieden werden zwischen **Dispergierprozessen**, bei denen lediglich physikalische Wechselwirkungen von Teilchen untereinander überwunden werden müssen, bzw. eine Rolle spielen, und **Mahlprozessen**. Bei letzteren werden chemische Bindungen gebrochen, was ganz andere mechanische Leistungseinträge erfordert, als Dispergierprozesse. Man muss mindestens etwa das Zehnfache an Arbeit aufbringen, um chemische Bindungen zu brechen.

### 2.1 Dispergieren und Mahlen

Bei der Herstellung von polymeren Verbundwerkstoffen wie Lacken und Farben, Kunststoffen, Elastomeren und Synthesefasern werden fast immer Pigmente und Füllstoffe eingesetzt, so dass das Dispergieren nötig wird. Pigmente und Füllstoffe bestehen zumeist aus submikroskopischen Teilchen mit mittleren Durchmessern („Größen“) zwischen wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern.

Bei der Herstellung fallen sie gewöhnlich als trockene, pulverförmige Materialien an. Im kolloidchemischen Sinne unterscheiden sie sich eigentlich nicht. Während man Pigmente einsetzt, um den Werkstoffen Farbe zu verleihen oder um bestimmte Eigenschaften, wie z.B. Korrosionsschutz, zu erzielen, werden Füllstoffe verwendet, um Applikationseigenschaften oder mechanische Werkstoffeigenschaften zu verbessern, oder, schlicht, nur um den Preis der Werkstoffe zu verringern. Letzteres ist natürlich nur möglich, wenn der auf das Volumen bezogene Preis des Füllstoffs geringer ist, als die Kosten für das gleiche Volumen an Bindemittelfestkörper.

Nach der Norm DIN 53206 unterscheidet man zwischen Primärpartikeln, Agglomeraten und Aggregaten (Abbildung 2.1). **Primärpartikel** sind die kleinsten, vereinzelbaren Bestandteile von Pigmenten und Füllstoffen. Sie können aus mehreren Kristalliten bestehen, z.B. wenn ein Pigment durch Glühen eines Fällproduktes entsteht. Dies ist beispielweise bei Titandioxid-Pigmenten der Fall. Aus einem Titanoxidhydrat ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ) wird durch Glühen bei Temperaturen von mehr als  $800\text{ }^\circ\text{C}$  Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ). Wenn die Kristallisation zugleich von unterschiedlichen Stellen des Vorproduktes ausgeht, dann besteht das resultierende Titandioxid Primärpartikel aus mehreren Bereichen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Kristallgitter. Dies sind die Kristallite. Beim Glühen können durch Sinterprozesse auch einzelne Primärpartikel zusammenwachsen, so dass sie durch chemische Bindungen zusammengehalten werden. Diese Gebilde werden als **Aggregate** bezeichnet. Im Gegensatz dazu sind Agglomerate Ansammlungen von Partikeln, die nicht durch chemische Bindungen, sondern nur durch physikalische Wechselwirkungen zusammengehalten werden. **Agglomerate** haben eine Oberfläche, die so groß ist, wie die Summe der Oberflächen der einzelnen Primärteilchen, aus denen sie bestehen. Aggregate hingegen haben eine niedrigere Oberfläche, weil die Primärteilchen in ihnen flächig miteinander verwachsen sind. Außer bei Glühprozessen, was für anorganische Pigmente meistens ein wesentlicher Herstellschritt ist, können auch bei Kristallisationsprozessen, die eher für organische Pigmente typisch sind, Aggregate entstehen.

Beim **Dispergieren** werden Agglomerate in Primärteilchen und kleinere Agglomerate zerteilt. Dabei werden nur physikalische Bindungen gebrochen. In Kapitel 1.5 wurde dargelegt, dass diese in der Größenordnung von maximal bis zu 40 oder  $50\text{ kJ/mol}$  liegen. Das heißt, dass ein Mol ( $= 6,02 \cdot 10^{23}$ ) Bindungen einen Energieinhalt von  $40.000$  bis  $50.000\text{ Joule}$  haben, bzw., dass man diese Menge an Energie aufbringen muss, um die genannte Anzahl an Bindungen zu trennen. Werden Aggregate zerkleinert, werden also chemische Bindungen gebrochen, dann ist ein Energieaufwand von ca.  $500$  bis  $1000\text{ kJ/mol}$  erforderlich, also mehr als das Zehnfache. In diesem Fall spricht man aber von „**Mahlen**“.

## 2.2 Teilchengrößenbestimmung von Pigmenten

Wie die Abbildung 2.1 nahelegt, sind Pigment- und Füllstoffpartikel in der Regel nicht kugelsymmetrisch, sondern weisen einen „Formfaktor“ auf. Das bedeutet, sie sind irregulär geformt und können z.B. auch stäbchen- oder plättchenförmig sein. Trotzdem hat es sich eingebürgert, den Pigmenten eine „mittlere Teilchengröße“ zuzusprechen. Man spricht oft auch von einem „Äquivalentdurchmesser“ und meint damit den Durchmesser einer Kugel, die dasselbe Volumen hat, bzw. dieselben Eigenschaften (etwa die Sedimentationsgeschwindigkeit), wie das „typische“ Pigmentteilchen. Selbstverständlich sind die Primärpartikel eines Pigments hinsichtlich ihrer Größe nicht einheitlich, sondern weisen eine Größenverteilung auf. Pigment-Größenverteilungen lassen sich auf verschiedene Weisen erfassen. Die früher üblichen Verfahren der **Sedimentationsanalyse**, entweder im Schwerfeld der Erde oder im Zentrifugalfeld, sind im Alltag weitgehend abgelöst worden durch **Laser-Lichtstreuverfahren** und **Laser-Lichtbeugungsverfahren**. Lichtstreuverfahren eignen sich besonders für sehr kleine Teilchen mit mittleren Teilchendurchmessern von weniger als 200 nm, während Beugungsverfahren eher für größere Partikel geeignet sind. Der Vorteil beider Verfahren ist die Schnelligkeit der Messung. Nachteilig ist hingegen, dass sie speziell im Falle breiter Durchmesserverteilungen oder, wenn die mittlere Teilchengröße außerhalb des Optimums des Messverfahrens liegt, wenig genau sind. Alternative Messtechniken beruhen auf der Bestimmung der Massenträgheit

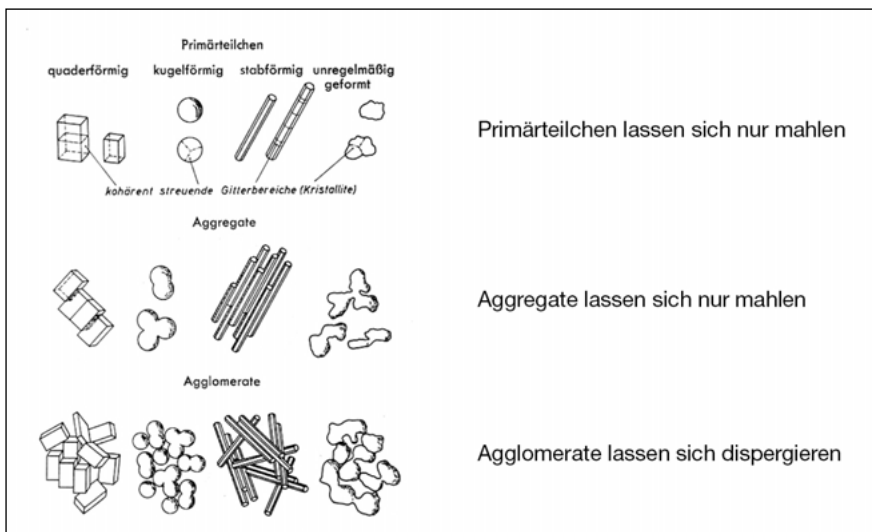


Abbildung 2.1: Pigmentmodell nach DIN 53 206

der Teilchen (**elektroakustische Verfahren**), der Verdrängung von Elektrolytlösung beim Passieren eines elektrischen Feldes („Electronic Zone Sensing“ beim „Coulter Counter“) oder einer Berechnung der mittleren Teilchengröße aus der spezifischen Oberfläche der Teilchen. Die spezifische Oberfläche der Teilchen lässt sich durch Stickstoff-Adsorptionsmessungen nach der Einpunktmethode von Haul und Dümbgen<sup>[1]</sup> bestimmen („**BET-Bestimmung**“).

Unter der Annahme von kugelförmigen, nicht porösen Teilchen ist der mittlere Durchmesser  $d$  nach Gleichung 2.1 aus der spezifischen Oberfläche  $A_{spez}$  und der Dichte  $\rho$  der Teilchen leicht zu errechnen.

$$\text{Gleichung 2.1} \quad d = \frac{6}{A_{spez} \cdot \rho}$$

Im Falle nanoskaliger Pigmente und Füllstoffe, die aufgrund ihrer Feinheit aus nur einem Kristalliten bestehen, ist die Bestimmung der Kristallitgröße mit Hilfe der **Röntgendiffraktometrie** eine sehr günstige Methode. Nach der Scherrer-Gleichung (Gleichung 2.2) errechnet sich die mittlere Kristallitgröße  $\tau$  aus der Wellenlänge  $\lambda$  des Röntgenstrahls, dem Streuwinkel  $\theta$  und der Breite des Röntgenpeaks in halber Peakhöhe, der so genannten „Halbwertsbreite“  $\beta$ .

$$\text{Gleichung 2.2} \quad \tau = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Die Abbildung 2.2 zeigt als Beispiel das Röntgenbeugungsspektrum eines Titandioxidpigments in der Rutilmodifikation. Die Scherrer-Auswertung erfolgt meistens automatisch durch die Software des Messgerätes. Zur Auswertung wird ein möglichst gut ausgeprägter Peak bei kleinen Streuwinkeln herangezogen. Bei der Berechnung der Teilchengröße aus der spezifischen Oberfläche oder mithilfe der Scherrer-Gleichung fällt nur ein Mittelwert der Teilchendurchmesser an, und keine Teilchengrößenverteilung. Dafür sind die Messwerte unabhängig vom Verteilungszustand der Pigmente in einem Prüfmedium, weil die Messungen am reinen Pulver erfolgen.

Gleichartige Pigmente oder unterschiedliche Herstellchargen ein und desselben Pigments können sich sowohl in ihrer mittleren Teilchengröße, als auch in ihrer

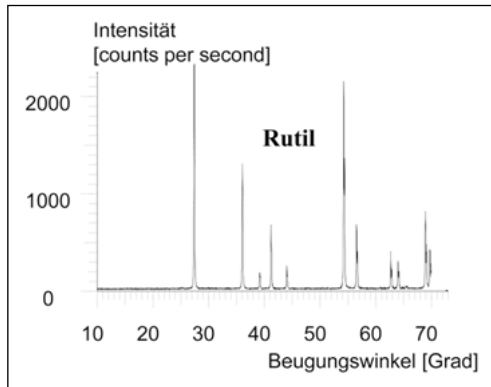


Abbildung 2.2: Röntgenbeugungsspektrum eines Titandioxidpigments in der Rutilmodifikation

Teilchengrößenverteilung unterscheiden. Sind die Partikel stark „anisotrop“<sup>1</sup>, d.h., dass sie nicht rundlich, sondern stäbchenförmig oder plättchenförmig sind, dann müsste man zu ihrer Charakterisierung die Verteilungen ihrer Längen, ihrer Durchmesser, ihrer Höhen etc. bestimmen. Das geht nur sehr aufwendig durch Auswertung elektronenmikroskopischer oder lichtmikroskopischer Aufnahmen.

Bei „isotropen“ Pigmenten oder Füllstoffen lassen sich Teilchendurchmesser-Verteilungen mit Hilfe einer logarithmischen Normalverteilung beschreiben. Logarithmische Normalverteilungen sind typisch für Merkmale, die nach unten hin durch den Wert Null begrenzt sind, und bei denen die Zufallsgrößen, die zu der Verteilung führen, multiplikativ zusammenwirken. Damit ist gemeint, dass die Änderung einer Größe jeweils proportional zu der zuvor bestehenden Größe ist. Dies ist offensichtlich für viele Pigmente der Fall<sup>[2]</sup>.

Die „Summenkurve“ der logarithmische Normalverteilung hat die allgemeine Form:

$$\text{Gleichung 2.3} \quad H_{(d)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \ln \sigma} \cdot \int_0^d \frac{1}{d} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln d - \ln \mu}{\ln \sigma} \right)^2} \cdot dd$$

Hierin sind  $H_{(d)}$  die kumulierte Häufigkeit der Eigenschaft  $d$ ,  $\mu$  der Medianwert und  $\sigma$  die Standardabweichung der Verteilung. Der Medianwert ist ein auf das Gewicht bezogener Mittelwert; in diesem Zusammenhang der Medianwert der Durchmesser der Pigmentteilchen. Die Summe aller Teilchen einer Verteilung, die kleiner sind, als der Medianwert, und die Summe aller Teilchen, die größer sind, als der Medianwert, haben dieselbe Masse. Weil größere Teilchen mehr Masse haben als kleinere, ist der Medianwert größer als der arithmetische Mittelwert, den man durch Teilen der Gesamtmasse der Pigmentteilchen durch ihre Anzahl erhält. Weil bei den üblichen Teilchengrößen-Bestimmungsmethoden das Messsignal von der Masse der einzelnen Teilchen abhängt, fällt der Medianwert in diesen Fällen automatisch an. (Wäre das Messsignal von der Anzahl der Teilchen abhängig, so erhielte man den Mittelwert.)

Die Verteilungsfunktion 2.3 wird „Summenkurve“ genannt, denn bei ihr trägt man für zunehmende Größen  $d$  die Summen der Häufigkeiten  $H_{(d)}$  aller Merkmale auf. Sie hat also die generelle Form

$$\text{Gleichung 2.4} \quad H_{(d)} = \sum_{k=1}^j d_k$$

und gibt für jede Teilchengröße  $d$  den Massenanteil aller Teilchen an, die kleiner sind, als  $d$ .

<sup>1</sup> Anisotropie bezeichnet die Richtungsabhängigkeit einer Eigenschaft

Eine andere Darstellung der logarithmischen Normalverteilung entsteht durch Differenzieren der Gleichung 2.3, wobei die so genannte „Häufigkeitsverteilung“ entsteht:

$$\text{Gleichung 2.5} \quad h_{(d)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln d - \ln \mu}{\ln \sigma} \right)^2}$$

Trägt man  $h_{(d)}$ , die Häufigkeit des Durchmessers  $d$ , gegen  $\ln d$  auf, so entsteht eine Glockenkurve, die den Scheitelpunkt bei  $\ln \mu$ , und ihre Wendepunkte bei  $\mu/\sigma$  ( $= \ln \mu - \ln \sigma$ ) bzw.  $\mu \cdot \sigma$  ( $= \ln \mu + \ln \sigma$ ) hat.

Ob sich eine Teilchendurchmesser-Verteilung nach Gleichung 2.3 als logarithmische Normalverteilung beschreiben lässt, kann leicht festgestellt werden, indem die Werte  $H_{(d)}$  gegen  $d$  in ein „logarithmisches Wahrscheinlichkeitsnetz“ eingetragen werden. Bei diesem Netz ist die Abszisse logarithmisch geteilt, während die Ordinate nach dem „Gauß'schen Integral“ geteilt ist. Für den Fall, dass es sich bei der Größenverteilung um eine logarithmische Normalverteilung handelt, ergibt der graphische Auftrag eine Gerade. Der Schnittpunkt mit der 50 % Linie zeigt den Medianwert an, während die Schnittpunkte mit der 84,13 % Linie bzw. der 15,87 % Linie die Wendepunkte der Häufigkeitsverteilung (Glockenkurve) angeben. 68 % aller Durchmesser liegen innerhalb des Bereichs zwischen den beiden Wendepunkten, vorausgesetzt, es handelt sich um eine logarithmische Normalverteilung. Die Abbildung 2.3 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Summenkurve der Häufigkeitsverteilung im logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz und der Häufigkeitsverteilung selber (Glockenkurve). Weiterhin zeigt

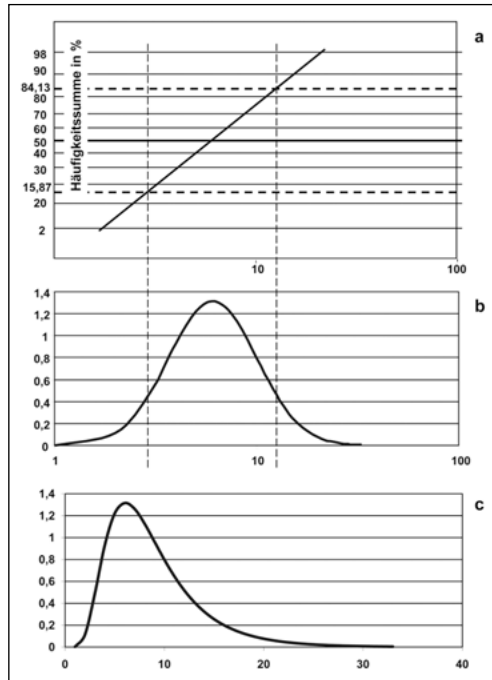


Abbildung 2.3: Logarithmische Normalverteilung, a) Linearisierung der Summenkurve der Häufigkeitsverteilung einer Eigenschaft im logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz, b) Häufigkeitsverteilung der logarithmischen Normalverteilung im halblogarithmischen Auftrag, c) Häufigkeitsverteilung der logarithmischen Normalverteilung im linearen Auftrag

Abbildung 2.3, welche Form die Häufigkeitsverteilung hat, wenn die Durchmesserhäufigkeit nicht gegen den Logarithmus des Durchmessers, sondern gegen den Durchmesser selber („linear“) aufgetragen wird. Man sieht, dass dabei aus der Glockenkurve der Häufigkeitsverteilung eine „linksseitig schiefe“ Verteilung entsteht.

Liegt eine logarithmische Normalverteilung vor und sind der Medianwert und die Standardabweichung bekannt, so lassen sich der mittlere Durchmesser  $\bar{\chi}$  und das Dichtemittel  $D$  (der häufigste Durchmesser bei einer linearen Auftragung) mit den Gleichungen 2.6 bzw. 2.7 berechnen.

$$\text{Gleichung 2.6} \quad \bar{\chi} = \text{anti lg} (\mu + 1,1513 \cdot \sigma^2)$$

$$\text{Gleichung 2.7} \quad D = \text{anti lg} (\mu - 2,3026 \cdot \sigma^2)$$

Bei gleichem Medianwert wächst mit zunehmender Standardabweichung die Differenz zwischen dem Dichtemittel und dem Medianwert doppelt so schnell wie die Differenz zwischen dem Mittelwert und dem Medianwert. Die Verteilung wird immer breiter und immer „schiefer“.

Meistens ist eine möglichst enge Verteilung der Durchmesser von Pigmenten erwünscht. Einerseits sind Pigmente mit enger Teilchengrößenverteilung in der Regel leichter dispergierbar, sie neigen zu weniger dicht gepacktem Agglomerataufbau. Andererseits rühren breite Teilchendurchmesser-Verteilungen oft von Grobkornanteilen her, die in häufigen Fällen schwer oder gar nicht zu dispergieren sind (dies wird auch als „Grit“ bezeichnet). Deswegen bietet es sich an, Teilchengrößenverteilungen von Pigmenten durch Kennzahlen zu beschreiben, die sowohl den Medianwert des Durchmessers als auch die Breite der Teilchendurchmesser-Verteilung berücksichtigen. Die Schiefe  $S^{[3]}$  ist ein solches Maß:

$$\text{Gleichung 2.8} \quad S = \frac{3(\bar{\chi} - \mu)}{\sigma}$$

Tabelle 2.1: Eigenschaften der untersuchten Pigmente (Vergleiche Tabelle 2.2 und Abbildung 2.4)

Pigment	Herstellung	Oberflächenbehandlung	TiO <sub>2</sub> -Gehalt	Relatives Streuvermögen	BET Oberfläche
1	Sulfatverfahren	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	92 %	105 %	9,4 m <sup>2</sup> /g
2	Sulfatverfahren	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	95 %	112 %	12,9 m <sup>2</sup> /g
3	Sulfatverfahren	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /org.	94 %	108 %	13,4 m <sup>2</sup> /g
4	Sulfatverfahren	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO/org.	95 %	109 %	13,8 m <sup>2</sup> /g
5	Chloridverfahren	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /org.	95 %	110 %	9,4 m <sup>2</sup> /g

Sie lässt sich in vielen Fällen mit anwendungstechnischen Lackeigenschaften, die von der Pigmentpartikelverteilung abhängen, in Verbindung bringen<sup>[4]</sup>. In der Tabelle 2.1 sind fünf Titandioxidpigmente in der Rutilmodifikation aufgeführt, die in vier unterschiedlichen Bindemitteln dispergiert wurden.

Mit einem automatischen Auswerteverfahren wurden die Teilchendurchmesser-Verteilungen der Pigmentpartikel in den gehärteten Lackfilmen bestimmt und mit Hilfe des logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetzes die Medianwerte und die Standardabweichungen der Durchmesserverteilungen ermittelt. Daraus wurden nach Gleichung 2.8 die Schiefen der Durchmesserverteilungen errechnet. Parallel dazu wurden nach DIN 55 987 als Maß für das Deckvermögen der Beschichtungen die Schichtdicken bestimmt, bei denen die Lacke auf schwarz-weiß Kontrastkartons eine Helligkeitsdifferenz  $\Delta L^*$  von 2 hatten. Das Deckvermögen der Beschichtungen ist geringer, je größer der Schichtdickenwert ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Man erkennt z.B., dass das Pigment 1 nicht nur aufgrund des vergleichsweise geringeren Titandioxidgehalts, sondern auch aufgrund einer vergleichsweise schlechteren Teilchengrößenverteilung in den Lacken schlechtere Deckvermögenswerte aufweist.

In der Abbildung 2.4 sind die Schichtdicken gegen die Schiefen aufgetragen. Es zeigt sich eindeutig, dass die Pigmentpartikelverteilung einen großen Einfluss auf die erzielten Deckver-

*Tabelle 2.2: Schiefen der Pigmentpartikelverteilungen in Lacken und zugehörige Deckvermögenswerte (vergl. Abbildung 2.4)*

<b>Binde- mittel</b>	<b>Pigment- Nummer</b>	<b>Schiefe</b>	<b>Schichtdicke für <math>\Delta L = 2</math> in <math>\mu\text{m}</math></b>
A	1	0,1	50,6
A	2	0,0656	51,6
A	3	0,0653	45,6
A	4	0,0531	42
A	5	0,0698	44
B	1	0,077	55,3
B	2	0,0684	47,6
B	3	0,0811	47,6
B	4	0,0557	46
B	5	0,0609	46
C	1	0,112	65,6
C	2	0,1112	62
C	3	0,0812	51
C	4	n.b.	n.b.
C	5	0,0807	55,3
D	1	0,1658	91
D	2	0,126	77,6
D	3	0,1357	71,3
D	4	n.b.	n.b.
D	5	0,1776	83,3

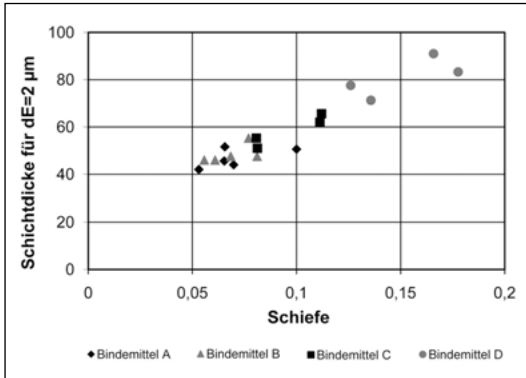


Abbildung 2.4: Deckvermögen von Beschichtungen mit unterschiedlichen Titandioxid Pigmenten in vier unterschiedlichen Bindemitteln (A bis D) als Funktion der Schiefen der Pigmentdurchmesser-Verteilungen im Lack

Dispergierung oder durch Flockung (= ungenügende Stabilisierung gegen erneute Zusammenlagerung der Pigmentpartikel nach der Dispergierung) die Durchmesserverteilungen immer noch als logarithmisch normal verteilt beschrieben werden können.

mögenswerte hat. Dabei spielt nicht nur das Pigment selbst, sondern auch das verwendete Bindemittelsystem eine große Rolle. Dies ist sowohl auf die Benetzungseigenschaften der Bindemittel, als auch auf deren flockungsstabilisierende Eigenschaften zurückzuführen. Eine weitere Aussage, die für diesen Fall getroffen werden kann, ist demzufolge, dass sich bei schlechterem Verteilungszustand der Pigmentpartikel durch ungenügende

## 2.3 Wechselwirkungen zwischen Pigmentteilchen

Prinzipiell sind zwischen kleinen Feststoffteilchen alle Arten physikalischer Wechselwirkungen denkbar, die auch bei Atomen und Molekülen eine Rolle spielen. Diese Wechselwirkungsarten sind:

- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen
- Induzierte Dipol-Wechselwirkungen und
- London-van der Waals-Wechselwirkungen (dispersive Wechselwirkungen)

Sie sind im Kapitel 1 erklärt. Dort zeigt sich auch eine große Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungen: Die Wechselwirkungsenergien zwischen Atomen und Molekülen nehmen mit der sechsten Potenz ihres Abstands zueinander ab und die Wechselwirkungskräfte sogar mit der siebten Potenz. Daher kann man annehmen, dass bei Agglomeraten die Wechselwirkungen nur von den oberflächenständigen, d.h. sich an der Oberfläche der Teilchen befindenden, Atomen herrühren. Für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und für induzierte Dipol-Wechselwirkungen trifft diese Annahme auch zu, nicht aber für die dispersiven London-van der Waals-Wechselwirkung. Im Falle der dispersiven Wechselwirkungen ist zu beachten, dass jedes Atom in einem kolloidalen Teilchen mit jedem Atom in einem anderen Teilchen van der Waals-Wechselwirkungen eingeht. Durch