

(Ge)Schichten der Rheologie

Quelle: antonio - stock.adobe.com



ADDITIVE // DAS RHEOLOGISCHE PROFIL VON LACKEN IST EINES IHRER WICHTIGSTEN QUALITÄTSMERKMALE. SOWOHL BEI DER HERSTELLUNG, LAGERUNG, TRANSPORT ALS AUCH BEI DER APPLIKATION IST DIE „RICHTIGE“ VISKOSITÄT ENTSCHEIDEND. ORGANOCLAYS HELFEN, DIE BALANCE ZWISCHEN VISKOSITÄTSERHÖHUNG IM NIEDRIGEN BEREICH UND GUTE VERARBEITBARKEIT IM HOHEN SCHERBEREICH ZU HALTEN.

Heiko Juckel und Kevin Spittka, Byk-Chemie

Organophile Schichtsilikate (sog. „Organoclays“) gehören zu den am häufigsten eingesetzten Rheologieadditiven. Seit mehr als 60 Jahren hat sich ihr Einsatz in der Lackindustrie bewährt. Organoclays werden oft unterschätzt, dabei zeichnen sie sich durch ein vielseitiges Eigenschaftsprofil aus – sie sind speziell und innovativ. Um die Besonderheit der Organoclays zu verstehen, ist ein Blick in ihren Aufbau sinnvoll.

Der Aufbau

Organoclays bestehen aus zwei Komponenten: „Organo“ – die organische Verbindung und „-clay“ die Bezeichnung für einen bestimmten Mineralientyp. Der fachsprachliche Begriff „organophiles Schichtsilikat“ grenzt die Art des Minerals noch weiter ein.

Schichtsilikate sind vulkanischen Ursprungs und werden in Minen gewonnen. Sie bestehen aus gestapelten Einzelschichten: einer SiO₂-Schicht gefolgt von einer Schicht aus Aluminium- und Magnesiumsilikaten. Fehlstellen im Aufbau werden durch positive Gegenionen kompensiert (Na⁺ oder Ca²⁺) (Abb. 1) [1].

Häufig werden Schichtsilikate nach dem Ort der Rohstoffgewinnung oder dem Gebirge der ersten Entdeckung bezeichnet. So auch das Montmorillonit, das in der Gemeinde Mont Morillon (Frankreich) entdeckt wurde [2].

Schichtsilikate mit Natrium als Gegenion zeichnen sich durch eine für die Lackindustrie besonders wertvolle Eigenschaft aus: Sie quellen in Wasser auf. Wasser kann so zwischen die einzelnen Silikatplättchen dringen und drückt sie auseinander. Bei ausreichender Scherung führt das dazu, dass die Plättchen des Schichtsilikates nicht mehr aufeinandergestapelt sind, sondern im Idealfall als einzelne Schicht Primärteilchen vorliegen, das sog. Delaminieren. In diesem Zustand können die Primärteilchen eine dreidimensionale Struktur ausbilden, welche durch An- und Abstoßung der positiv geladenen Kanten und der negativ geladenen Flächen stabilisiert wird (Abb. 2). Bei Scherbeanspruchung bricht dieses „Kartenhaus“ wieder zusammen: Ein scherverdünnendes Fließverhalten ist die Folge.

Da es sich um ein natürlich vorkommendes Mineral handelt, befinden sich unerwünschte Stoffe (z.B. Quarz und Dolomit) im Rohmaterial. Diese Verunreinigungen haben keine Möglichkeiten, zu quellen und können somit nur im besten Falle als Füllstoff fungieren – ohne weiteren rheologischen Nutzen. Das bedeutet, dass die Qualität des Schichtsilikats somit auch durch die Güte der Aufreinigungsprozesse bestimmt wird. Um den nützlichen Effekt des Quellens von wässrigen Systemen in lösemittelhaltige Systeme zu übertragen, ist eine organische Modifizierung notwendig.

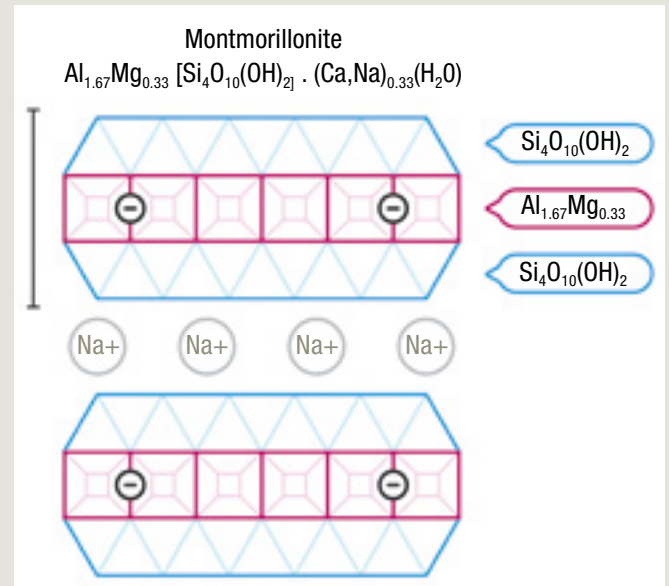


Abb. 1 // Schematischer Aufbau eines Schichtsilikats.

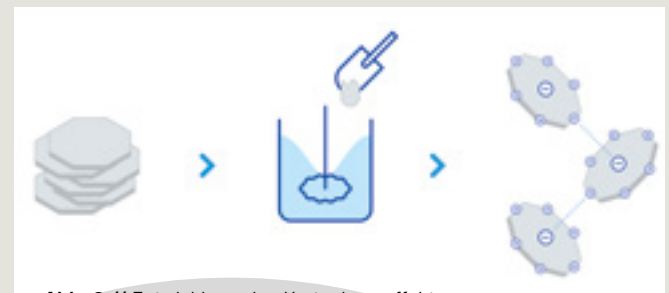


Abb. 2 // Entwicklung des Kartenhauseffekts.

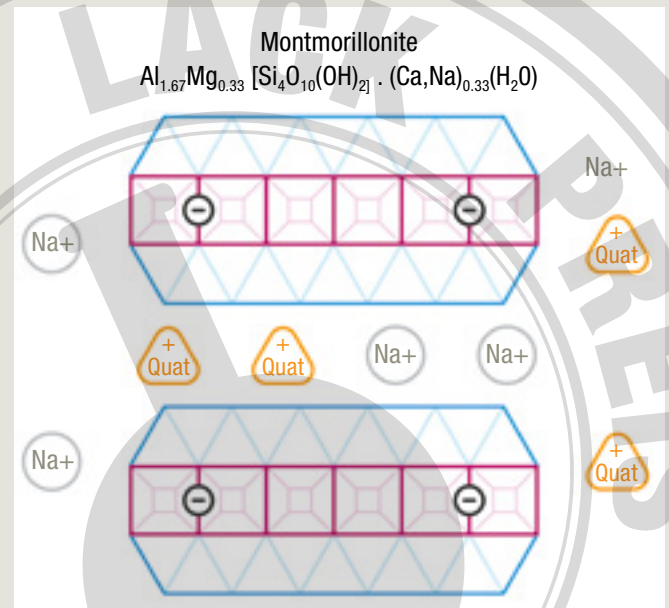


Abb. 3 // Austausch der Na⁺-Kationen durch quaternäre Ammoniumverbindungen.

Ergebnisse auf einen Blick

- universeller Einsatz in lösemittelhaltigen Systemen
- Verbesserung der Ablaufneigung und Verringerung des Absetzens
- einfache Produktdifferenzierung bei vielseitigem Eigenschaftsprofil

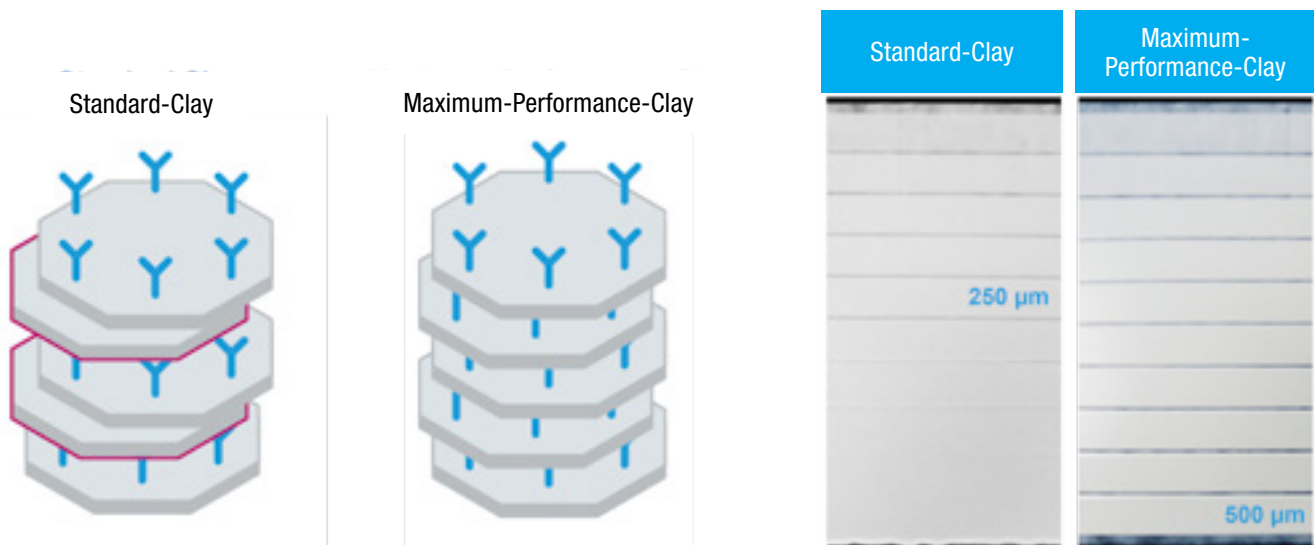


Abb. 4 // Standard-Clay und Maximum-Performance-Clay im Vergleich.



Abb. 5 // Entwicklung des Kartenhauseffekts in organischen Lösemitteln.

sehr nah aneinanderhaften und sog. „Sollbruchstellen“ besitzen. Hier sind die einzelnen Schichten nur noch teilweise parallel [3].

An diesen Sollbruchstellen erfolgt nun die Kationenaustauschreaktion und führt zu den beschriebenen Effekten des Quellens in organischen Lösemitteln. Somit werden nie alle enthaltenen Kationen entsprechend ausgetauscht. Durch ein spezielles Dispergiervorgang – nach der Aufreinigung, aber vor der Kationenaustauschreaktion – kann sichergestellt werden, dass nahezu alle Plättchen delaminiert und so zur Quaternisierung frei sind. Das Resultat ist ein qualitativ höherwertiges Rheologieadditiv, welches bei gleicher Menge des Quats eine deutlich höhere Wirksamkeit zeigt und noch einfacher einzuarbeiten ist (Abb. 4).

Das fertige Organoclay wird getrocknet und als Pulver verpackt. Ein Gramm Pulver enthält ca. 10^{16} bis 10^{18} Plättchen organisch modifiziertes Montmorillonit [4]. Diese Plättchen liegen im trockenen Zustand nicht separiert vor, sondern als Agglomerate oder Stapel. Elementar wichtig für die Wirkung der fertigen Organoclays im Endsystem ist die Quellung beziehungsweise Delamination der Plättchenstapel im Lösemittel, um ein möglichst gut ausgebildetes dreidimensionales Kartenhaus zu bilden (Abb. 5).

Was ist an Organoclays so besonders?

Aus anwendungstechnischer Sicht ist es das herausragende Fließverhalten. Sowohl in Rotationsmessungen als auch in Oszillationsmessungen zeigen Organoclays aufgrund ihrer einmaligen Struktur folgendes Bild:

- Sie weisen eine hohe bis sehr hohe Viskosität im niedrigen Scherbereich, starke Scherverdünnung und kaum Einfluss auf die Viskosität im hohen Scherbereich auf. Organoclays sind damit für spritzapplizierte Systeme prädestiniert. Sowohl bei pneumatischen Spritzverfahren als auch bei Airless- und Airmix-Applikation kommt die niedrige High-Shear-Viskosität zum Tragen: Durch geringe

Vom Clay zum Organoclay

Die Kationenaustauschreaktion ist der entscheidende Moment, bei dem aus einem Hydroclay (in Wasser quellbar) ein Organoclay (in Lösemitteln quellbar) wird. Dabei wird das Natrium-Kation durch eine quaternäre Ammoniumverbindung (auch „Quat“ genannt) ausgetauscht (Abb. 3).

Die eingesetzten Verbindungen können unterschiedlich polar sein. Sie können aus Stearyl- (für eher unpolare) oder Benzylgruppen (für eher polare Produkte) bestehen. Wird mit einem Überschuss an quaternären Ammoniumverbindung gearbeitet, lagern sich die Quats an sich selbst an und erhöhen damit den interlaminaren Abstand des Schichtsilikats. Diese Varianten nennt man auch selbstaktivierende Organoclays. Durch den größeren Abstand der einzelnen Plättchen quellen diese schneller und einfacher in Lösemittel an.

Auch wenn im Idealbild die Montmorillonitkristalle jeweils einzeln als Plättchen dargestellt werden, so zeigt die Praxis, dass die Plättchen

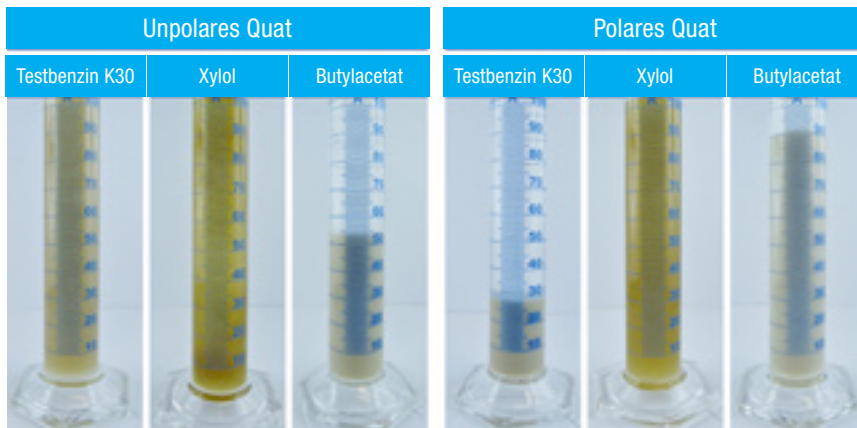


Abb. 6 // Testmethode „freies Quellvolumen“.

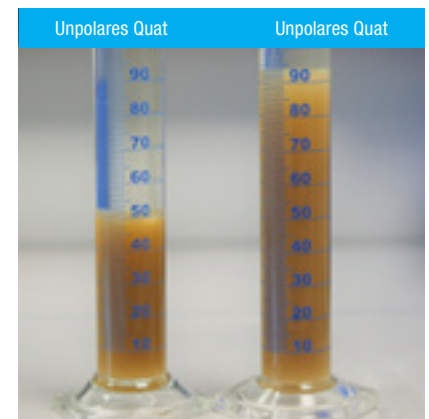


Abb. 7 // Freies Quellvolumen in Epoxy-/Lösemittelmischung.

Viskositäten bei hoher Scherung können solche Lacksysteme bei niedrigeren Drücken appliziert werden.

- Sobald der Lack appliziert ist und sich der Kartenhauseffekt der Organoclays wieder ausbildet, steigt die Viskosität. Hierbei zeigt sich eine weitere Stärke: Je nach Dosierung und weiteren Formulierungsbestandteilen führen sie zu einem thixotropen bis pseudoplastischen Fließverhalten.

In Grundierungen werden neben Farbpigmenten viele weitere Füllstoffe eingesetzt, wie Bariumsulfat, Talkum, Calciumcarbonat. In höhergefüllten Systemen zeigt sich eine ausgeprägte synergistische Wirkung mit diesen Feststoffen. Diese resultiert in einem pseudoplastischen Fließverhalten, das in Grundierungen besonders benötigt wird, um genügend Ablaufbeständigkeit zu gewährleisten.

In Decklacken hingegen wird eher ein thixotropes Fließverhalten bevorzugt. Es ist zwar eine gewisse Ablaufbeständigkeit erwünscht, wichtiger sind hier aber Absetzverhalten und Verlauf. Werden Organoclays

in Decklacken mit geringer Pigmentvolumenkonzentration eingesetzt, sorgen sie für ein thixotropes Fließverhalten. Also ein und dasselbe Produkt für unterschiedliche Anwendungsbereiche. Ein rheologisches Additiv, das je nach Einsatz und Einsatzmenge mal thixotropes, mal pseudoplastisches Fließverhalten erzeugt.

Unabhängig vom eingesetzten Lacksystem überzeugen Organoclays zusätzlich dadurch, dass sie

- deutlich einfacher einzuarbeiten sind als andere Rheologieadditive,
- keine zusätzliche Aktivierungstemperatur benötigen, wie Bisamide, und nicht zum Seeding neigen,
- keine Scheinviskosität (False-Body-Effekt) zeigen, anders als hydrierte Rizinusölderivate,
- Vorteile hinsichtlich Lagerung und Transport mit sich bringen, da sie kein Gefahrgut darstellen (Eigenschaften, die unter regulatorischen Gesichtspunkten von besonderer Bedeutung sind),
- sich mindestens fünf Jahre lagern lassen.

Einsatz in der Lackformulierung

Für die Aktivierung von Organoclays sind vor allem zwei Kriterien wichtig: Quellbarkeit des Organoclays im Lösemittel und eine ausreichende Delaminierung der Agglomerate. Die Quellbarkeit in unterschiedlichen Lösemitteln kann mit folgendem Vortest gut abgeschätzt werden: Das sog. „freie Quellvolumen“ (Abb. 6) gibt eine Information zur Affinität eines Organoclays in verschiedenen Lösemitteln. Dabei wird das Organoclay nicht im Lösemittel dispergiert, sondern nur durch Schwenken mit dem Lösemittel in Kontakt gebracht. Wenn die Polaritäten des Organoclays und des Lösemittels ähnlich sind, penetriert das Lösemittel die Zwischenräume des Clays – es drückt sie auseinander. Je besser das Clay quillt, desto einfacher wird es im Beschichtungsstoff mit den gleichen Lösemitteln sein, das Organoclay zu aktivieren [5].

Die Testmethode in reinem Lösemittel ist ein erster Indikator und kann genauer an das Lacksystem angepasst werden. Wie beschrieben, ist die Effektivität des Organoclays maßgeblich von der Polarität der gesamten Formulierung abhängig. Da die verwendeten Binde- und Lösemittel den größten Einfluss haben, können diese Komponenten als flüssiges Medium bei dem freien Quellvolumen eingesetzt werden.

Mehr zum Thema!



561 Ergebnisse für Additive!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360

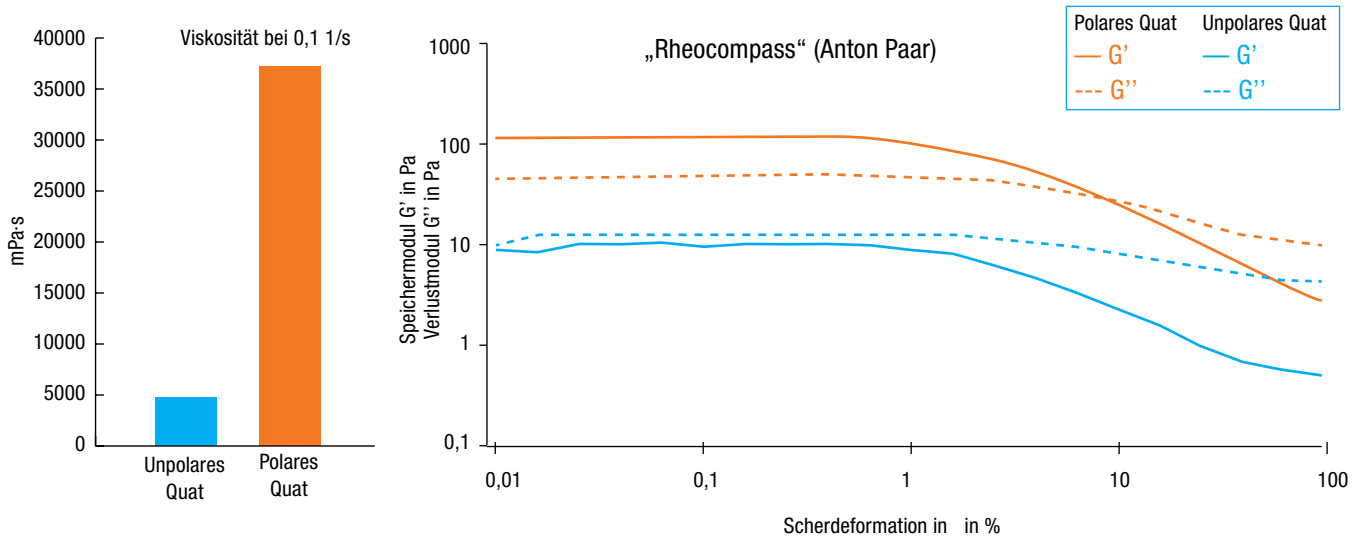


Abb. 8 // Einfluss von Organoclays auf das rheologische Verhalten.

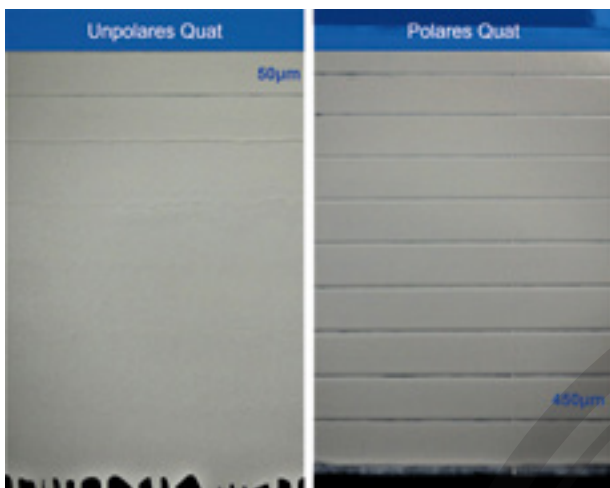


Abb. 9 // Test der Ablaufbeständigkeit mithilfe eines Stufenspaltrakels 50–500 µm.

Als Beispiel wird hier eine hochgefüllte Zwei-Komponenten-Epoxidbeschichtung genommen. Werden das Epoxy-Bindemittel, Xylol und Isobutanol im gleichen Verhältnis wie in der Gesamtformulierung gemischt, können die freien Quellvolumina verschiedener Clay-Typen in dieser Mischung geprüft werden (Abb. 7).

In Abb. 7 ist zu sehen, dass das Clay mit dem polaren Quat ein deutlich höheres freies Quellvolumen aufweist als das Clay mit dem unpolaren Quat. Werden die beiden Clays mit unterschiedlich polaren Quats in der Endformulierung eingesetzt, zeigt sich das gleiche Bild: Das polare Organoclay mit einem höherem freien Quellvolumen zeigt eine stärkere rheologische Wirkung (Abb. 8).

Durch Rotationsmessungen wird eine deutlich höhere Viskosität im niedrigen Scherbereich gemessen. Die Charakterisierung der beiden Proben mithilfe einer Oszillationsmessung (Bestimmung des Linear-Viskoelastischen-Bereichs im Amplitudensweep) bestätigt die Unterschiede erneut: Der Lack mit einem polaren Organoclay zeigt im LVE-Bereich ein klar dominantes Speichermodul ($G' > G''$). Anhand dieser beiden Messungen lassen sich weitere Aussagen über den Beschichtungsstoff gut vorhersagen. Somit überrascht es nicht, dass diese beiden Proben sich auch in der Ablaufneigung stark unterscheiden (Abb. 9).

Bei diesem Beispiel in einer Epoxy-Formulierung zeigte das Clay mit dem polaren Quat eine deutlich stärkere rheologische Wirksamkeit als das Organoclay mit eher unpolaren Quat. In einer weniger polaren Beschichtung (Epoxyester oder Alkydlack) würde entsprechend das weniger polare Clay bessere Ergebnisse zeigen. Neben der richtigen Auswahl des Organoclays ist die richtige Einarbeitung essenziell. Oftmals werden Organoclays als Pre-Gel eingesetzt. Das bedeutet, dass das Schichtsilikat zusammen mit Lösemittel dispergiert wird. Dieses Pre-Gel wird dem Lack dann meist im Auflackgut zugegeben. Diese Methode ist hilfreich, wenn dieses Pre-Gel in verschiedenen Lackformulierungen hinzugegeben werden kann. Das Organoclay kann dann als Pulver zugegeben werden. Bei der Dispergierung der Pigmente und Füllstoffe wird es mit eingearbeitet. Durch diese Verfahrensweise können so größere Mengen des Rheologieadditivs zugegeben werden, ohne dass zusätzliche Lösemittel eingeschleppt werden – ein Vorteil in lösemittelarmen Beschichtungen.

Sehr unpolare Lacksysteme, wie Langölkalkydarze, zeichnen sich durch nur wenige Wasserstoffbrückenbindungen aus. Diese sind für die Aktivierung des Organoclays im Lack aber notwendig. Hier werden polare Aktivator (z. B. Ethanol, Isopropanol, Propylencarbonat oder Wasser) benötigt, um das Organoclay zu seiner vollen Performance zu bringen. In feuchtigkeitsempfindlichen Systemen oder Systemen, die viel Zink enthalten, sind Wasser und sehr polare Lösemittel nicht gewünscht. Daher werden in solchen Systemen bevorzugt selbstaktivierende Organoclays eingesetzt.

Blick in die Zukunft

Auch in den nächsten 60 Jahren dürfen Organoclays in keinem Lacklabor fehlen. Die breite Einsetzbarkeit, die einfache Einarbeitung, das gewünschte rheologische Profil, das sind nur einige Vorteile dieser Produktgruppe. Auch unter immer strengeren regulatorischen Gesichtspunkten erfahren Organoclays weiter Aufwind.

Kaum eine Produktgruppe konnte über einen so langen Zeitraum so flexibel eingesetzt werden wie Organoclays: In verschiedensten Lackanwendungen sind sie in pigmentierten Lacken vertreten. Sie verbessern die Lagerbeständigkeit und verhindern Ablaufen. Je nach Dosierung und Pigment/Volumen-Konzentration zeigen sie sich mal von ihrer thixotropen oder von ihrer pseudoplastischen Seite. Als Pre-Gel oder als Pulver, im Mahlgut, im Auflackgut oder als Post-Add, sie optimieren das rheologische Verhalten von Lacksystemen und das in einem ausgezeichneten Preis-Leistungs-Verhältnis.

Literatur

- [1], [3] Jasmund, K.; Lagaly, G.: Tonminerale und Tone, Steinkopf Verlag Darmstadt, 1993
 [2] <https://handbookofmineralogy.org/wp-content/uploads/2022/07/montmorillonite.pdf>
 (abgerufen am 10.10.2022)
 [4] Bieleman, J.: Lackadditive, Wiley-VCH, 1998
 [5] Evans, J.C.; Pancoski, S.E.: Organically Modified Clays, Transportation Research Record 1219, Geotechnical Engineering 1989

Kontakt // Kevin.Spittka@altana.com

HEIKO JUCKEL

begann nach Abschluss seines Chemiestudiums und Erlangung des MBA-Titels seine berufliche Karriere 1993 bei BYK-Chemie. Heute ist er der Ansprechpartner für den weltweiten Markt der Additive für Schiffsanstriche und Korrosionsschutz. Durch seine 25-jährige Erfahrung in der Beschichtungsindustrie hat er sich einen Namen in der Branche gemacht – sowohl bei Neuentwicklungen oder Kundenprojekten.

**KEVIN SPITTKA**

geboren 1993, ist ausgebildeter Lacklaborant und arbeitet seit 2013 in der Abteilung Marine & Protective Coatings bei BYK in Wesel. Seitdem beschäftigt er sich schwerpunktmäßig mit rheologischen Untersuchungen von Additiven in Korrosionsschutzlacken, Anti-Fouling-Systemen und intumeszierenden Brandschutzfarben. Seit der Erweiterung des Rheologie-Geschäfts gilt sein besonderes Augenmerk der Differenzierung und Neuentwicklung von Organoclays.



Organo Mineral Binder (OMB) Farben neu gedacht!

**Resistent**

Delta E <1.0

**Biozidfrei**

0 PPM

**(Un)durchlässig**

W24 0.023 / Sd <0.1

**Zuverlässig**

Gt 0 / ATSM 5B

**Flexibel**

100% bei 3.0 MPa

**Sauber**

Delta L <0.8

**Sicher**

Reduzierte Brennbarkeit

Damit die Fassade den höchsten Qualitätsansprüchen genügt und möglichst lange schön bleibt, ist eine Farbe mit kompromissloser Beständigkeit gegen UV-Strahlung sowie Pilz- und Algenbefall unabdingbar. Durch die innovative Kombination von organischen und mineralischen Polymeren bringt OMB diese Eigenschaften in Ihre Formulierung ein und hilft so bessere Resultate (ggü. Farben auf Reinacrylat-Basis) zu erzielen und für rundum zufriedene Kunden zu sorgen.

Der Organo Mineral Binder ist ein flexibles, vielseitig einsetzbares Bindemittel, das die komplett biozidfreie Formulierung von Fassaden- und Innenfarben ermöglicht. Die einzigartige Kombination von organischen und anorganischen Polymeren eröffnet Ihnen völlig neue Möglichkeiten. Kontaktieren Sie uns! www.vanbaerle.com

vanBaerle

Better. For you.