

Perfektion bis in die kleinste Pore



Quelle: focus finder - stock.adobe.com

INNENWANDFARBEN // DIE QUECKSILBERPOROSIMETRIE ERLAUBT DIE PHYSIKALISCHE QUANTIFIZIERUNG UND OPTIMIERUNG DER LUFTPORENSTRUKTUR IN ÜBERKRITISCHEN FARBFORMULIERUNGEN – UND DAS MIT VERGLEICHSWEISE GERINGEM AUFWAND UND KOSTEN. EIN PRAXISBEISPIEL ZEIGT DAS POTENZIAL.

Arnold Leidner und Robert Wrazidlo, BASF

Die kritische Pigment-Volumen-Konzentration (kPVK) spielt bei Innenfarben eine zentrale Rolle. Oberhalb dieses Punkts steht nicht mehr ausreichend Bindemittel zur Verfügung, um alle Pigmente vollständig zu benetzen. In der Folge bilden sich im getrockneten Film zunehmend Poren, die zwar wesentlich zur Trockendeckkraft beitragen, jedoch die mechanische Belastbarkeit reduzieren. Die verbesserte Deckkraft resultiert dabei vor allem aus einer effizienteren Lichtstreuung an der TiO_2 /Luft- sowie der Bindemittel/Luft-Grenzfläche im Vergleich zur TiO_2 /Bindemittel-Grenzfläche [1].

Während früher die kPVK im Labor z. B. durch das Erstellen einer PVK-Leiter und dem Messen der dazugehörigen Filmspannung bestimmt wurde [2], setzen modernere Verfahren hingegen auf Gasabsorptionsmessungen (z. B. die BET-Analyse), mit der die spezifische Oberfläche einer trockenen Farbe unter Verwendung von Stickstoff bestimmt werden kann. Da die spezifische Oberfläche einer Farbe oberhalb der kPVK schnell zunimmt, ermöglicht diese Methode die Bestimmung dieses Übergangspunkts. Ein Nachteil besteht jedoch darin, dass einzelne Makro- und Mesoporen häufig nicht separat aufgelöst werden und lediglich die Gesamtoberfläche zugänglich ist. Eine Differenzierung von Porendurchmesser oberhalb von 100 nm lässt sich hingegen mittels Quecksilberporosimetrie erreichen.

Quecksilberporosimetrie zur Porencharakterisierung

Die Quecksilberporosimetrie ist ein etabliertes Analyseverfahren zur Bestimmung der Porengrößenverteilung, des Gesamtporenvolumens, der inneren Oberfläche, der Schüttdichte sowie der absoluten Dichte von

porösen oder pulverigen Materialien. Sie ist die am weitesten verbreitete Methode zur Charakterisierung der Porengrößenverteilung zugänglicher Makro- und Mesoporen in Festkörpern und zeichnet sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus. Abb. 1 zeigt schematisch das Funktionsprinzip der Quecksilberporosimetrie.

Das Verfahren basiert auf dem Eindringen einer nicht-benetzenden Flüssigkeit (z. B. Quecksilber) in das zu untersuchende Material bei erhöhtem Druck. Die Porengröße ergibt sich aus dem Druck, der erforderlich ist, um die Flüssigkeit gegen die Oberflächenspannung in eine Pore einzupressen, und kann über die Washburn-Gleichung berechnet werden [3]. Als Ergebnis erhält man die differenzielle bzw. kumulative

Ergebnisse auf einen Blick

- Die Quecksilberporosimetrie erlaubt die Bestimmung der Luftporengrößen von überkritischen Farbformulierungen.
- Die richtige Größe der Luftporen ist für die Deckkraft einer überkritischen Farbe entscheidender als das Luftporenvolumen.
- Durch Optimieren des Füllstoffpakets kann massiv an Deckkraft gewonnen bzw. Kosten für das Weißpigment sowie CO_2 -Emissionen reduziert werden.

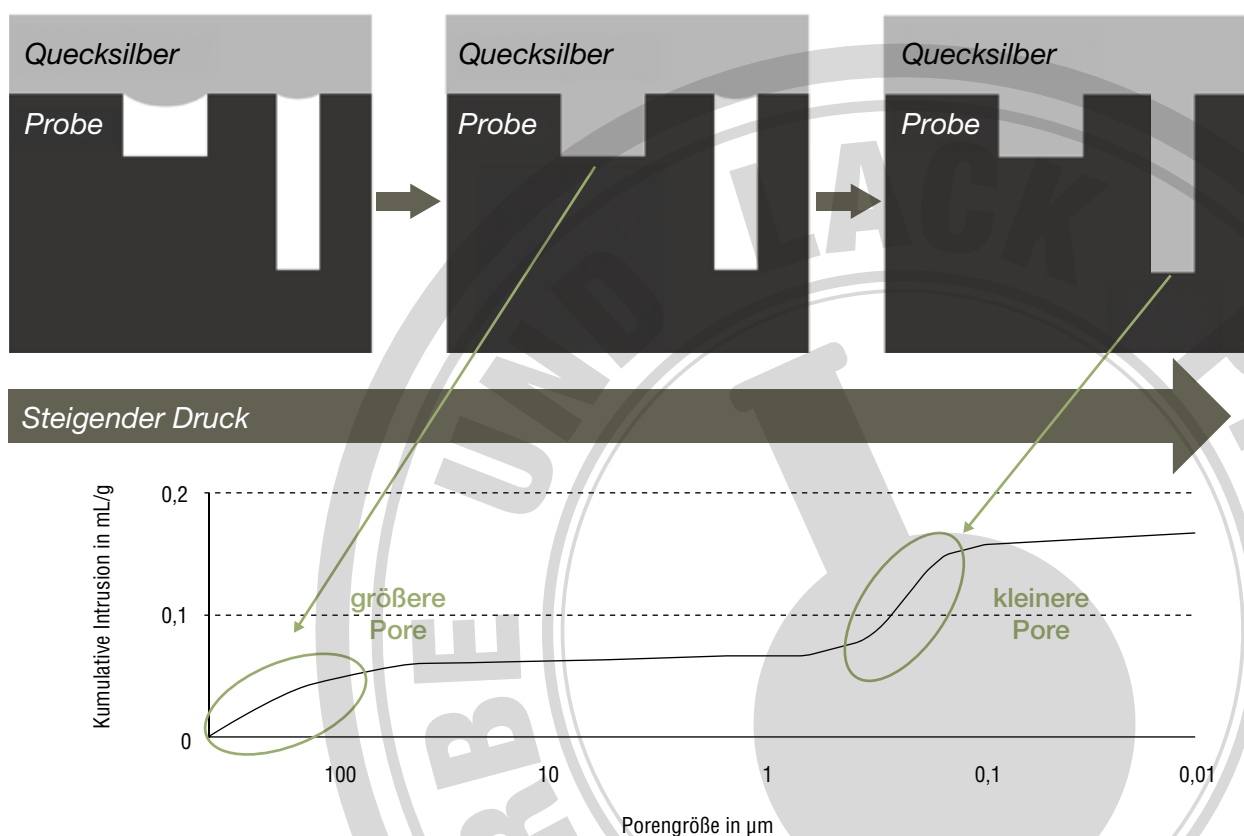


Abb. 1 // Funktionsprinzip der Quecksilberporosimetrie: druckabhängiges Eindringen von Quecksilber in Poren.

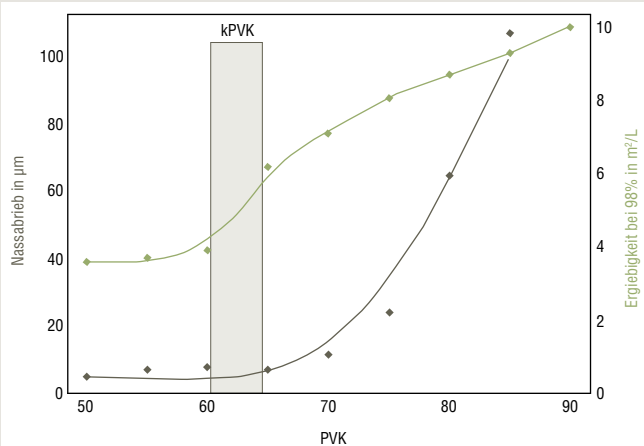


Abb. 2 // Korrelation der Nassabriebbeständigkeit und Ergiebigkeit in Abhängigkeit von der PVK.

Intrusion pro Gramm Probe in Abhängigkeit zum Porendurchmesser. Es sei angemerkt, dass der berechnete Durchmesser streng genommen nur für sphärische Poren gilt. Obwohl das Luftporensystem getrockneter Farben eher polymorphe Strukturen aufweist, erlaubt diese Methode dennoch eine zuverlässige Differenzierung zwischen unterschiedlich großen Porenbereichen. Die berechneten Werte können jedoch von den realen Abmessungen abweichen.

Bestimmung der kPVK

Zur Veranschaulichung der Bestimmung der kPVK mittels Quecksilberporosimetrie wurde auf Basis einer Innenfarbenformulierung eine PVK-Leiter im Bereich von PVK 50 bis PVK 90 erstellt. Dabei wurden der

Feststoffgehalt (62 %) sowie der Titandioxidgehalt (8 %) konstant gehalten, während die PVK gezielt durch Variation des Bindemittels und der Füllstoffe eingestellt wurde. Anschließend erfolgte die Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften. Abb. 2 zeigt die Korrelation zwischen der Nassabriebbeständigkeit und der Ergiebigkeit bei einem Kontrastverhältnis von 98 % (Deckkraftklasse 2 nach DIN EN 13300) in Abhängigkeit von der PVK.

Bei einer PVK im Bereich von 50 bis 60 bleibt die gemessene Ergiebigkeit mit etwa 4 m²/l weitgehend konstant. Oberhalb dieses Bereichs steigt die Ergiebigkeit jedoch sprunghaft an. Dieser abrupte Anstieg markiert die kPVK und ist auf die Bildung von Luftporen im getrockneten Farbfilm zurückzuführen. Ursache hierfür ist ein unzureichender Bindemittelanteil, der nicht mehr ausreicht, um sämtliche Füllstoffe und Pigmente vollständig zu benetzen.

Mit weiterer Erhöhung der PVK nimmt die Deckkraft zwar weiterhin zu, der Zuwachs flacht jedoch bei hohen PVK-Werten zunehmend ab. Während an der kPVK ein deutlicher Anstieg der Deckkraft zu beobachten ist, verschlechtert sich ab diesem Punkt gleichzeitig die Nassabriebbeständigkeit infolge des Bindemittelmangels. Um dennoch eine ausreichende Nassabriebbeständigkeit sicherzustellen, werden insbesondere bei hohen PVK-Werten überwiegend speziell angepasste Styrolacrylat-Dispersionen eingesetzt.

Alternativ zu dieser empirischen Bestimmung kann die kPVK auch mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt werden. Abb. 3 zeigt die zur oben beschriebenen PVK-Leiter gehörende Luftporengrößenverteilung. Dargestellt ist die differenzielle Intrusion des Quecksilbers in Abhängigkeit von der Luftporengröße. Im Gegensatz zur kumulativen Intrusion (Abb. 1) ermöglicht diese Darstellungsform eine deutlich bessere Differenzierung von Luftporen ähnlicher Größenordnung.

Für die Farbformulierungen mit einer PVK im Bereich von 50 bis 60 konnten keine Luftporen nachgewiesen werden. Ab einer PVK von 65 ist hingegen das Auftreten eines geringen Luftporenanteils zu beobachten, der einem kumulativen Porenvolumen von 87 µl/g entspricht. Demnach kann mittels Quecksilberporosimetrie in Analogie zur Messung der Er-

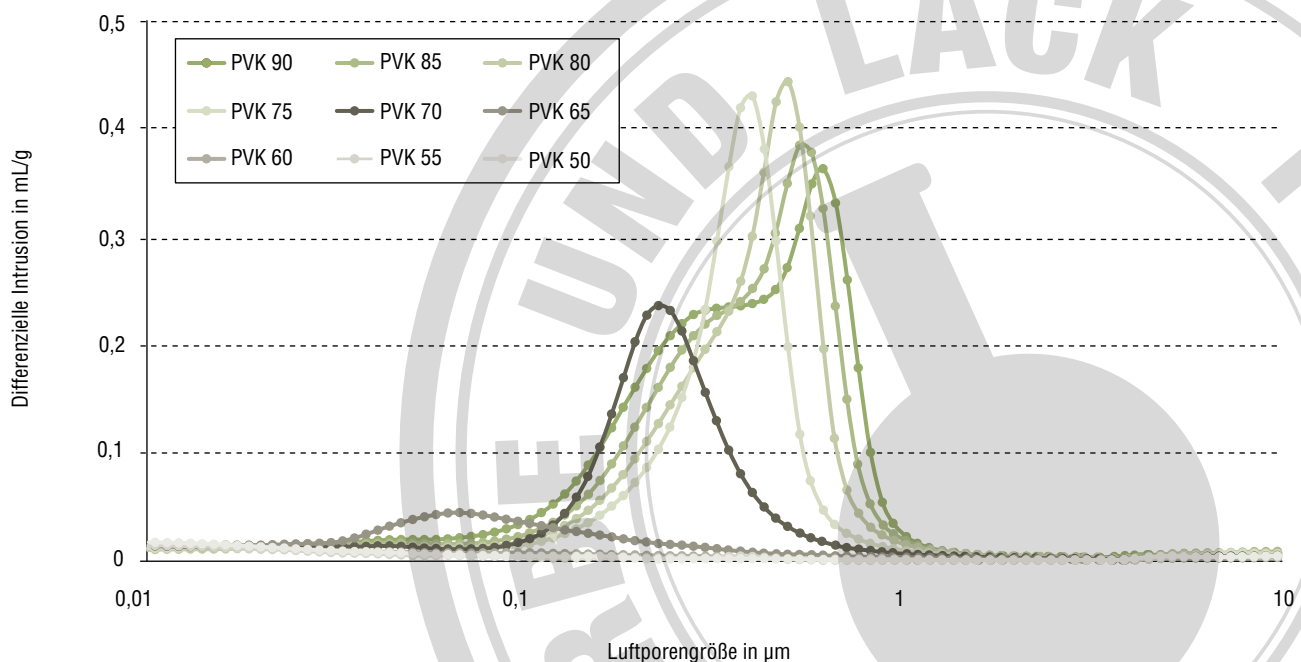


Abb. 3 // Luftporengrößenverteilung einer PVK-Leiter.

giebigkeit ebenfalls eine kPVK von knapp oberhalb 60 % bestimmt werden. Mit weiter steigender PVK erhöht sich das Porenvolumen zunächst deutlich und erreicht bei einer PVK von 75 ein kumulatives Volumen von 206 $\mu\text{l/g}$. Bei einer weiteren Erhöhung der PVK bis auf 90 ist hingegen lediglich ein moderater Anstieg des Luftporenvolumens auf 265 $\mu\text{l/g}$ festzustellen.

Die experimentell ermittelten Porositätsdaten korrelieren mit einem Bestimmtheitsmaß von 98,3 % sehr gut mit den anwendungstechnisch ermittelten Ergiebigkeiten (Abb. 4).

Einfluss des Füllstoffpakets auf das Luftporensystem

Der wesentliche Vorteil der Quecksilberporosimetrie liegt jedoch vielmehr in der Möglichkeit, kostengünstig Einblicke in das zugrunde liegende Luftporensystem zu gewinnen und den Einfluss einzelner Formulierungsbestandteile zu bewerten. Abb. 5 zeigt exemplarisch die Lage der Luftporen von alkalisch formulierten Innenfarben mit unterschiedlichen Füllstoffpaketen, bei denen der Dispersionsgehalt (7 %), der Titandioxidgehalt (5 %), die PVK (86 %) sowie die CIE $L^*a^*b^*$ -Werte konstant gehalten wurden.

Für diese PVK-86-Formulierungen wird deutlich, dass die Lage der Luftporen gezielt über die Wahl des Füllstoffpakets und dessen mittleren Teilchengröße gesteuert werden kann. Das Gesamtporenvolumen bleibt interessanterweise für alle PVK-86-Farben auf einem ähnlichen Niveau. Signifikante Unterschiede zeigen sich hingegen bei der resultierenden Ergiebigkeit bei einem Kontrastverhältnis von 98 % (Tab. 1, F1–F6).

Nimmt man eine PVK-60-Formulierung als Referenz, welche knapp unterhalb der kPVK liegt, so zeigt sich der erhebliche Beitrag der Luftporen zur Trockendeckkraft. Allgemein steigt die Ergiebigkeit beim Übergang von sehr feinteiligen (F1) zu etwas größeren Füllstoffen (F2) zunächst von 6,9 m^2/l auf 8,1 m^2/l an, fällt mit zunehmender Grobteiligkeit des Füllstoffpakets dann aber wieder sukzessive ab (F3–F5). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Luftporen größer als etwa 1,5 μm in dieser Formulierung deutlich weniger effektiv zur Deckkraft beitragen. Obwohl die ideale Lichtstreuung physikalisch bei 300–400 nm liegt [1], ist zu berücksichtigen, dass die Porenstrukturen polymorph sind und teilweise in diesem Bereich liegen können. Wird ein äußerst grobteiliges Füllstoffpaket verwendet (F6), fällt die Deckkraft sogar unter jene der porenfreien Referenz. Dies weist möglicherweise auf eine reduzierte Anzahl an Streuzentren pro Volumeneinheit hin, die auf Verdrängungseffekte des Titandioxids durch übergroße Luftporen zurückzuführen sind [1].

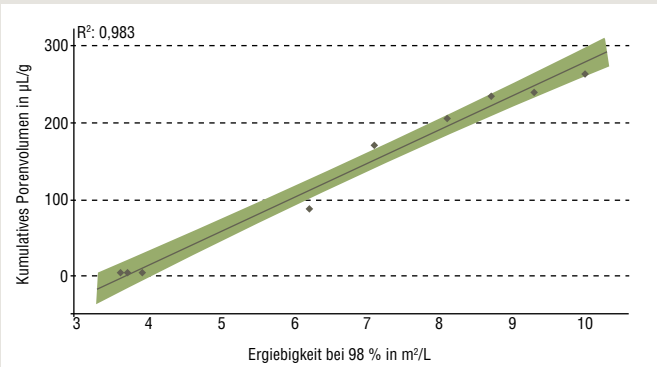


Abb. 4 // Korrelation zwischen dem kumulativen Luftporenvolumen und der Ergiebigkeit für eine PVK-Leiter.

Optimierungspotenzial durch Modifikation des Füllstoffpakets

Überträgt man diese Erkenntnisse nun auf eine biozidfreie Farbformulierung, zeigt sich welches Potenzial in der Quecksilberporosimetrie steckt. Ausgehend von einer PVK-86-Formulierung mit einer Ergiebigkeit von 7,7 m^2/l bei einem Kontrastverhältnis von 98 % kann durch den gezielten Teilersatz eines feinteiligen Calciumcarbonats durch einen größeren Talk das Gesamtporenvolumen um etwa 20 % erhöht werden. Gleichzeitig verschiebt sich die Luftporengrößenverteilung (Abb. 6). Diese Maßnahme führt zu einer Steigerung der Ergiebigkeit auf 10,7 m^2/l ; Wohlgemerkt bei unveränderter PVK, konstanten Titandioxidgehalt sowie identischen CIE $L^*a^*b^*$ -Werten.

Diese verbesserte Deckkraft könnte zur gezielten Kostenoptimierung genutzt werden. So kann das Weißpigment ohne Weiteres um bis zu 70 % reduziert werden und dennoch würde diese Farbe eine ähnliche Trockendeckkraft wie die Startrezeptur aufweisen (7,5 m^2/l). Da Titandioxid typischerweise signifikant zum sog. Product Carbon Footprint (PCF) beiträgt, kann durch diese Einsparung darüber hinaus die assoziierten CO_2 -Emissionen der Farbe um etwa 30 % reduziert werden. Die angepassten Rezepturen sind zusammen mit den dazugehörigen anwendungstechnischen Eigenschaften in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 1 // Eigenschaften und Leistungsparameter von PVK-86-Farbformulierungen mit variierenden Füllstoffpaketen.

	Ref.	F1	F2	F3	F4	F5	F6
PVK in %	60	86	86	86	86	86	86
Füllstoffpaket D_{50} in μm	2,5	1	5	8	18	24	36
TiO_2 in %	5	5	5	5	5	5	5
Polymerdispersion in %	22	7	7	7	7	7	7
Luftporengröße in μm	---	0,6	1,0	1,8	5,2	8,5	13,0
Gesamtporenvolumen in $\mu\text{l/g}$	---	215	245	230	208	214	212
Ergiebigkeit bei 98 % Kontrastverhältnis in m^2/l	2,5	6,9	8,1	5,3	4,1	3,5	2,2

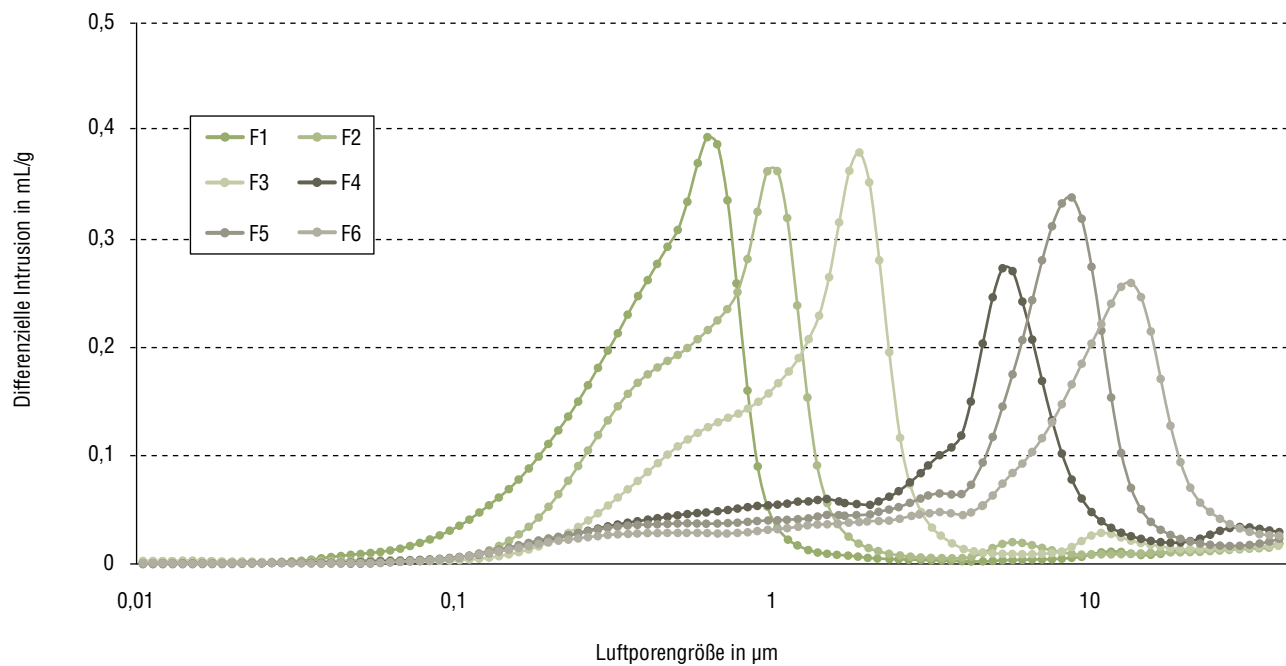


Abb. 5 // Einfluss des Füllstoffpakets auf die Luftporengrößenverteilung in PVK-86-Formulierungen.

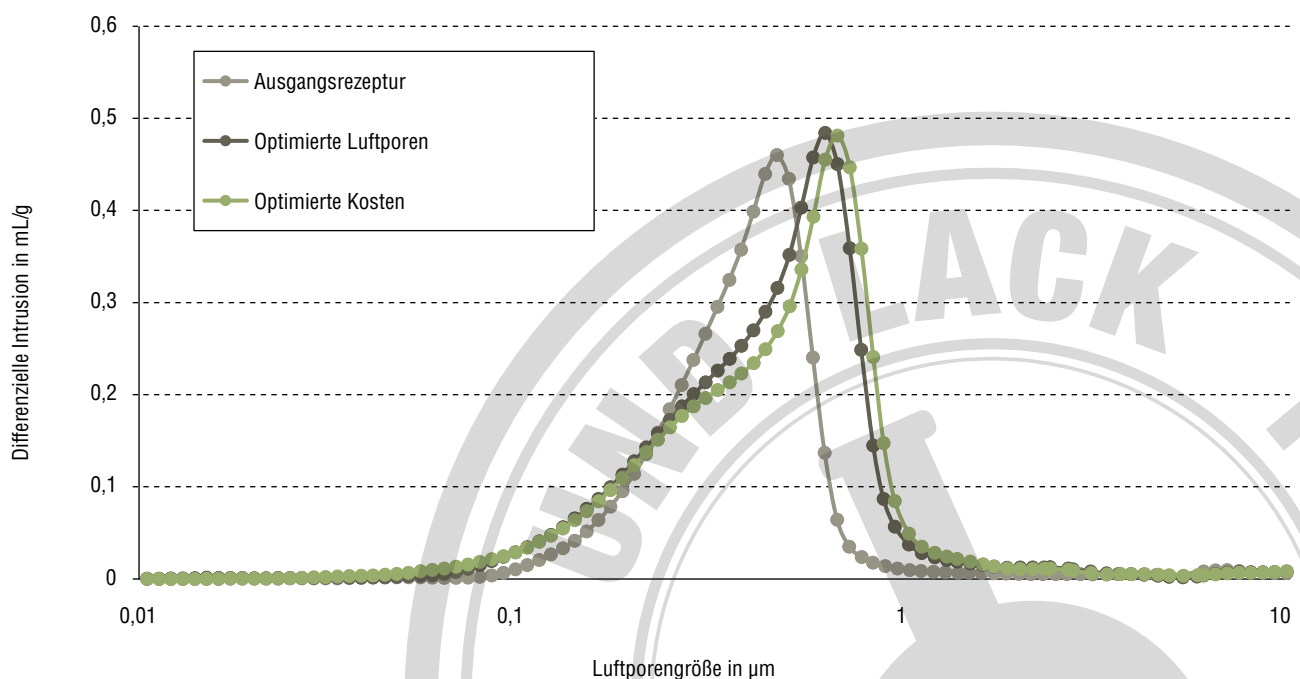


Abb. 6 // Optimierung der Luftporengrößenverteilung durch Anpassung des Füllstoffpakets.

Fazit

Die Quecksilberporosimetrie erweist sich demnach als effizientes und zugleich kostengünstiges Werkzeug zur Optimierung überkritischer Innenfarben. Sie ermöglicht ein verbessertes Verständnis des zugrunde liegenden Luftporensystems und zeigt, wie die Wahl und Abstimmung

des Füllstoffpakets die Deckkraft, Effizienz und Wirtschaftlichkeit von Formulierungen deutlich beeinflussen kann. Durch eine gezielte Anpassung des Füllstoffpakets lassen sich Luftporen in einen optimalen Größenbereich verschieben, wodurch die Ergiebigkeit signifikant gesteigert und gleichzeitig kostenintensive Pigmente reduziert werden können. Neben der formulierungstechnischen Optimierung eröffnet

Tab. 2 // Zusammensetzung, Eigenschaften sowie Leistungsparameter von PVK-86-Farbformulierungen mit variierenden Füllstoffpaketen.

	Startrezeptur	optimierte Luftporen	optimierte Kosten
Wasser	206	206	206
"Natosol" 250 HR	3,2	3,2	3,2
KOH (20 %)	2,5	2,5	2,5
"Dispex" AA 4145	4	4	4
"Foamaster" MO 2134	5	5	5
"Ti-Pure" R-902+	50	50	15
"Calcilit" 8G	291,5	291,5	291,5
"Calcilit" EXTRA G	119,3	13,3	45
"Calcilit" Super G	119,2	119,2	122
"Steopac" Talc	---	106	106
"Rheovis" PU 1333	15	15	15
Wasser	90,3	90,3	90,8
"Silres" BS 168	4	4	4
"Betolin" P35	30	30	30
"Acronal" PLUS 6692	60	60	60
Feststoffgehalt	63 %	63 %	63 %
PVK	86 %	86 %	86 %
Gesamtporenvolumen	210 µl/g	257 µl/g	265 µl/g
Ergiebigkeit bei 98 %	7,7 m²/l	10,7 m²/l	7,5 m²/l
Deckkraftklasse	Klasse 2	Klasse 2	Klasse 2
Scheuerklasse	Klasse 3	Klasse 3	Klasse 3
Glanzgrad	stumpfmatt	stumpfmatt	stumpfmatt

dieser Ansatz auch substanzielle Potenziale zur Senkung des PCF. Insgesamt stellt die Quecksilberporosimetrie damit ein praxisnahes Werkzeug dar, um leistungsfähige, wirtschaftliche und nachhaltigere Innenfarben systematisch zu entwickeln.

Kontakt // arnold.leidner@basf.com

Literatur

- [1] Michael P. Diebold, Application of Light Scattering to Coatings, Springer Cham, 2014
- [2] Roland Baumstark und Roelof Balk, Waterbased Acrylic Dispersions: Applications in architectural Coatings, Vincentz Network, 2022
- [3] Edward W. Washburn, The Dynamics of Capillary Flow, Physical Review., 1921, Band 17, Nr. 3, S. 273–283



FRAGEN SIE DIE KI!

360°-RECHERCHE MIT DEM KI-CHATBOT

Welchen Einfluss hat die Teilchengröße des Füllstoffpakets auf die Luftporengröße und die Ergiebigkeit?



www.farbeundlack.de/360

DR. ARNOLD LEIDNER

Jahrgang 1987, studierte Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern mit anschließender Promotion am Karlsruher Institut für Technologie. Seit 2018 ist er für BASF tätig und beschäftigt sich vor allem mit Polymerdispersionen für den Bereich Innenwandfarben.



ROBERT WRAZIDLO

Jahrgang 1970, war nach Ausbildung und Tätigkeit als Chemielaborant und Studium der Chemie mit dem Schwerpunkt Polymerchemie an der JGU Mainz tätig. Seit 2013 ist er in der Entwicklung von BASF für Polymerdispersionen für Architectural Coatings tätig und beschäftigt sich mit dem Formulierungsaufbau von Beschichtungssystemen.

