

Möglichkeiten und Grenzen der Nanotechnologie in der Lackindustrie

Einleitung

Dipl. Ing. Heinz Kastien, Zürich (Schweiz)

Nanotechnologie ist in aller Munde, in jeder Fachzeitschrift werden die Vorzüge dieser neuen Technologie gepriesen. Versucht man jedoch Lackrohstoffe aus dieser neuen Generation zu beschaffen, so stösst man schnell an unüberwindbare Grenzen. Welche Möglichkeiten bietet also die Nanotechnologie in der Lackindustrie oder besser noch, wo liegen deren Grenzen. Was liegt also näher, diese Grenzen auszuloten.

Ist-Situation

Baufarben nehmen mengenmässig den grössten Raum in der Lackindustrie ein. Deshalb soll hier untersucht werden, welche Möglichkeiten und Grenzen die Nanotechnologie bei Bautenschutz- und Korrosionsschutzprodukten bietet. Hierzu ist es erforderlich, zuerst die Ist-Situation zu analysieren.

Farben und Lacke müssen in der Praxis den unterschiedlichsten Forderungen gerecht werden, es sind dies:

- Farbgebung
- Schutzfunktionen
 - Schutz vor Witterungseinflüssen
 - Schutz vor aggressiven Medien
 - Korrosionsschutz
 - Schutz vor mechanischen Einflüssen
 - usw.

Damit Farben und Lacke diese Funktionen erfüllen können, müssen sie in einer definierten Mindestdicke aufgetragen werden.

• Fassadenschutzfarben (Dispersionen)	ca. 200 μm
• Fassadenputze	1 – 5 mm
• Holzschutzanstrich (masshaltiges Holz)	> 120 μm
• Holzlasuren	30 – 100 μm
• Korrosionsschutzanstriche	> 120 μm
• Chemikalienschutzanstriche	120 – 1000 μm
• Druckfarben	3 – 8 μm

Tabelle 1 Mindestdicken

Pigmente

Um die Möglichkeiten der Nanotechnologie bei Pigmente abzuschätzen, muss der Einfluss der Teilchengrösse auf die Pigmenteigenschaften untersucht werden. Die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Eigenschaften der Pigmente sind:

- Einfluss der Teilchengrösse auf das Deckvermögen
- Einfluss der Teilchengrösse auf die spezifische Oberfläche
- Einfluss der Teilchengrösse auf den Farbton
- Einfluss der Teilchengrösse auf die Farbstärke
- Einfluss der Teilchengrösse auf die Echtheiten

Teilchengrösse

Die Teilchengrösse von Pigmenten definiert die Länge der Teilchen, jedoch ist diese Angabe nur bei kugelförmigen Partikeln korrekt. Bei isometrischen Teilchen werden die Abmessungen als Mittelwert definiert. Es wird allgemein bei Partikeln zwischen Primärteilchen und Agglomeraten sowie Aggregaten zu unterschieden. Agglomerate sind über Kanten und Ecken brückenartig miteinander verbundene Primärteilchen. Aggregate sind Zusammenballungen flächig aneinander gelagerten Primärteilchen.

Deckvermögen

Die Teilchengrösse hat einen direkten Einfluss auf das Deckvermögen (Streuvermögen), hierunter versteht man die Fähigkeit, auffallendes Licht zu reemittieren. Hierbei ändert sich die Ausbreitungsrichtung.

Nur anorganische Pigmente wie Titandioxid, Eisenoxid usw. streuen das Licht, weisen also ein hohes Deckvermögen auf. Organische Pigmente wie z.B. Russ und Phthalocyaninpigmente decken nur aufgrund ihres hohen Absorptionsvermögens.

Die optimale Teilchengrösse für Pigmente liegt zwischen 200 und 400 nm, eine weitere Reduktion der Teilchengrösse ergibt ein schlechteres Deckvermögen.

Pigmenttyp	Teilchengrösse	
	Handelsware	transparent
Titandioxid	180 – 350 nm	15 – 50 nm
Eisenoxide	100 – 700 nm	< 50 nm
Russ	1 – 100 nm	
Organische Pigmente	10 – 1000 nm	

Neben der Teilchengrösse der Pigmente hat der Unterschied der Brechungsindices von Pigmenten und Bindemittel den grössten Einfluss auf das Deckvermögen. Sie errechnet sich nach der Formel:

$$d_{\max} = \frac{2 \lambda}{(n_{\text{Pigment}} - n_{\text{Bindemittel}}) \cdot \pi}$$

In der Praxis haben diese theoretischen Überlegungen nur eine untergeordnete Bedeutung. Praxisgerechte Farbtöne bestehen fast immer aus verschiedenen Pigmenten, meist einer Mischung absorbierender und streuender Pigmente. Die Bestimmung des Deckvermögens der Mischung erfolgt dann empirisch oder farbmetrisch.

Spezifische Oberfläche

Ein weiterer wichtiger Parameter der Pigmente ist die spezifische Oberfläche, sie ergibt sich aus der Dichte und der Teilchengröße.

$$s = \frac{f}{\rho \cdot d}$$

s = spez. Oberfläche (m²/g), d = Durchmesser (mm), ρ = Dichte (g/cm³), f = Formfaktor

Der Formfaktor für isometrische Teilchen, Kugeln oder Würfel, beträgt 6000, für Zylinder oder Nadeln 4000 und für Plättchen 2000.

Mit zunehmender spezifischer Oberfläche steigt der Bindemittelbedarf, die Ölzahl (g_{Öl}/100g_{Pigment}) nimmt zu und es tritt eine Änderung der rheologischen Eigenschaften der Mischung ein.

Mit steigender Ölzahl nimmt die kritische Pigmentvolumenkonzentration ab, d.h. die Pigmentierbarkeit des Beschichtungstoffes wird schlechter.

$$KPVK = \frac{100}{1 + \frac{\rho_{\text{Pigment}}}{\rho_{\text{Bindemittel}}} \cdot \frac{OZ}{10}} \%$$

Farbton und Lichtechtheit

Die Teilchengröße beeinflusst wesentlich den Farbton und die Lichtechtheit der Pigmente. Unterhalb einer bestimmten Grenze sind sehr kleine Teilchen mit ihrer ganzen Masse optisch aktiv. Oberhalb dieser Grenzteilchengröße absorbieren nur die äusseren Bereiche der Partikel. Die Lage der Grenzteilchengröße hängt vom Absorptionskoeffizienten k ab. Bei grossem k ist sie niedriger als bei kleinem k. Bei Buntpigmenten tritt bei Teilchengrößen unter 1 µm eine Verschiebung zu mittleren Wellenlängen ein, also von Blau nach Grün und von Rot nach Gelb.

Durch Versuche mit Pigmentfeinteigen des Typs Pigmentorange 5 konnte gezeigt werden, dass die Lichtechtheit der Pigmente mit der Teilchengröße korreliert, d.h. mit kleiner werdender Teilchengröße nimmt die Lichtechtheit ab. Die Erklärung hierzu ist relativ einfach, die kurzwelligeren Anteile des Lichts dringen 30-70 nm tief in den Pigmentkristall ein. Bei grösseren Teilchen tritt also ein schichtweiser Abbau ein, bei kleineren Teilchen wird es komplett vom Licht durchdrungen und abgebaut.

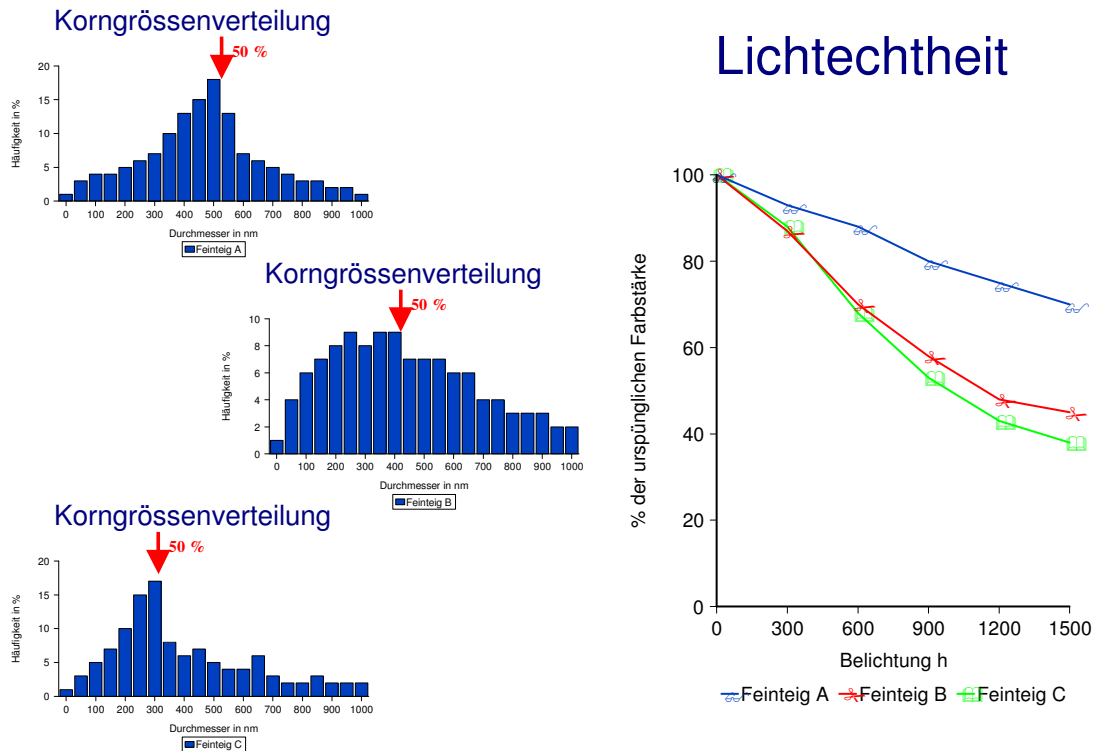
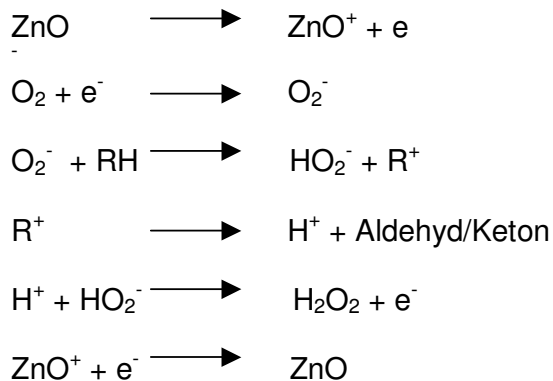


Abb. 1 Einfluss der Teilchengröße auf die Lichtechtheit

Pigmente im Nanobereich

Titandioxid, Zinkoxid und andere Metalloxide mit Teilchengrößen unter 25 nm sind in der Lage beim Auftreffen von Lichtquanten grosse Energiemengen frei zu setzen. Die frei gesetzte Energie kann verschiedenartige Vorgänge an der Oberfläche der Metalloxide hervorrufen. Zu diesen Vorgängen gehört unter anderen die Bildung von Wasserstoffperoxid im „status nascendi“.



Reaktionsmechanismus von nanokristallinem Zinkoxid

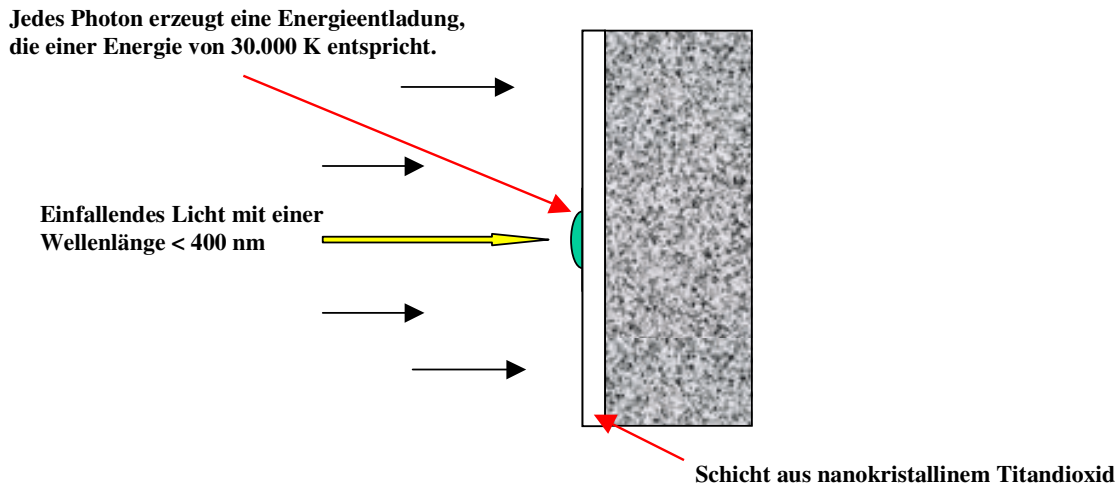


Abb. 2 Schematische Darstellung der Wirkung von Photonen auf nanokristallines Titandioxid

Lichtquelle	Hochdruck Quecksilber Dampflampe	Sonnenlicht	Fluorescenslampe weiss
UV-Intensität	20 mW/cm ²	3 mW/cm ²	10 mW/cm ²
Zeit	12 Tage	11 Wochen	63 Jahre

Tabelle 2. Zeitdauer zum Abbau eines Mols Trichlorethen an einer Titandioxidoberfläche von 100 cm²

Wasserstoffperoxid im „status nascendi“ hat ein beachtliches Oxidationspotential. Wird nanokristallines Titandioxid in einer Dispersionsfarbe mitverwendet, so sind an dessen Oberfläche Oxidationsvorgänge möglich. Diese können wie folgt genutzt werden:

- Abbau von Lösemitteln oder Additiven aus dem Film
- Selbstreinigungseffekt an der Oberfläche
- Zerstörung von Mikroorganismen an der Filmoberfläche

Die Wirkung von nanokristallinem Titandioxid wurde konkret an einer Dispersionsfarbe untersucht. Die Fragestellung lautete. Wird das Topfkonservierungsmittel „Kathon“ nach der Applikation der Farbe abgebaut, wenn in der Farbe neben normalem Titandioxid 5 % eines nanokristallinen Titandioxids enthalten sind?

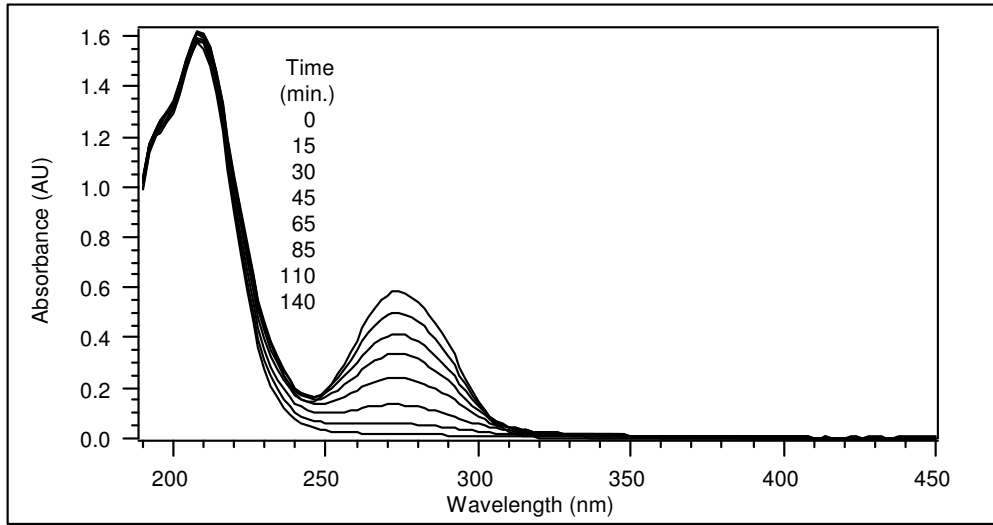


Abb. 3 Abbau des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on durch nanokristallines Titandioxid

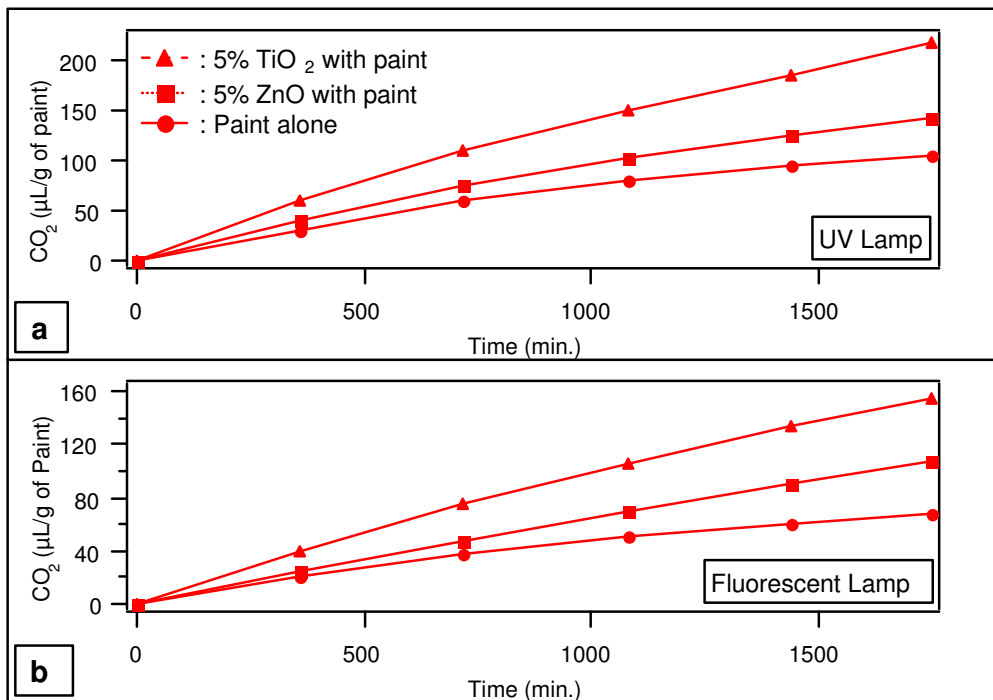
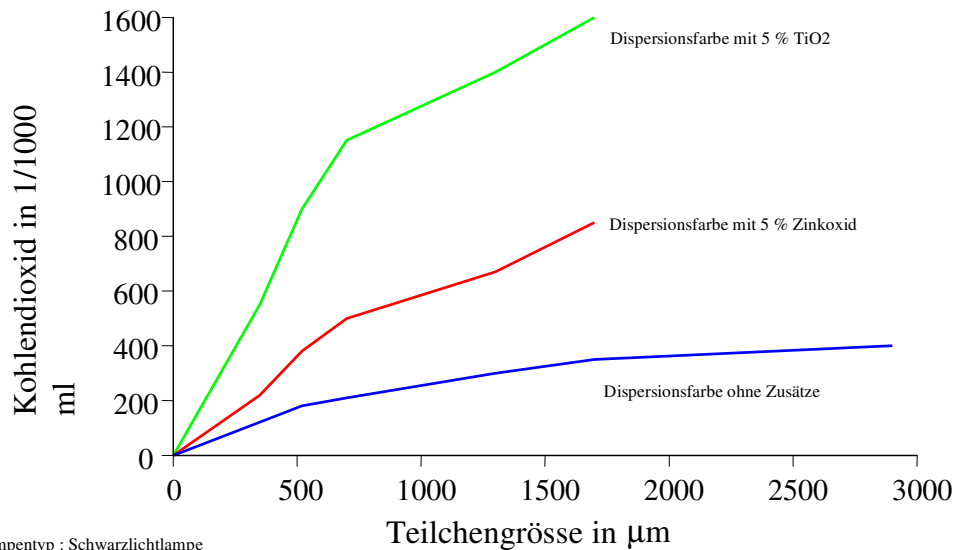


Abb. 4 Abbau der Polymermatrix durch das nanokristalline Titandioxid



Lampentyp : Schwarzlichtlampe

Abb. 5 Abspaltung von Kohlendioxid aus Dispersionsfarben bei Verwendung von nanokristallinem ZnO und TiO₂

Bindemittel

Bei Polymerdispersionen ist die Teilchengröße von grösserem Einfluss auf deren Eigenschaften als die chemische Zusammensetzung des Polymeren.

System (dispenser Zustand)	Aussehen	Molmasse g/Mol	Teilchengröße nm	Teilchenart
Lösung (Hydrosol)	klar	< 20 000	< 10	ionisches Molekül „Gelknäuel“
Kolloidale Sekundärdispersion (Hydrogel)	fast klar opaleszierend	< 100 000	< 100	Knäuel aus zahlreichen Molekülen
Emulsion (Suspension)	klar - milchig	< 20 000 < 50 000	> 100	nahezu kugelförmige Polymerisatteilchen
Primärdispersion	mässig trüb bis milchig	> 100 000	50 - 5000	nahezu kugelförmige Polymerisatteilchen

Tabelle 3. Dispersionen im Überblick

Auch der Polymerisationsgrad bzw. die Molmasse treten nicht mehr primär in Erscheinung, da die Makromoleküle als geschlossene Einheit fungieren. Die Makromoleküle sind nahezu kugelförmig und lassen sich bei einem Festkörper von maximal 50-60 % gegeneinander leicht verschieben, das heisst, die Viskosität nimmt mit steigendem Festkörper erst oberhalb dieses Limits sichtbar zu.

Den grössten Einfluss auf die Teilchengrösse einer Polymerdispersion haben das Emulgatorsystem und die Emulgatormenge. Je mehr Emulgator, desto grösser ist die Teilchenzahl und desto geringer die Teilchengrösse. Emulgatorreiche Systeme neigen zur Migration des Emulgators an die Oberfläche. Damit ist eine Reduktion der Wasserfestigkeit und der Haftung verbunden.

Dispersionen mit Teilchengrößen > 400 nm haben keine 100%ige Emulgatorbedeckung mehr, dies wirkt sich negativ auf die Scherkräfte und die Lagerstabilität aus.

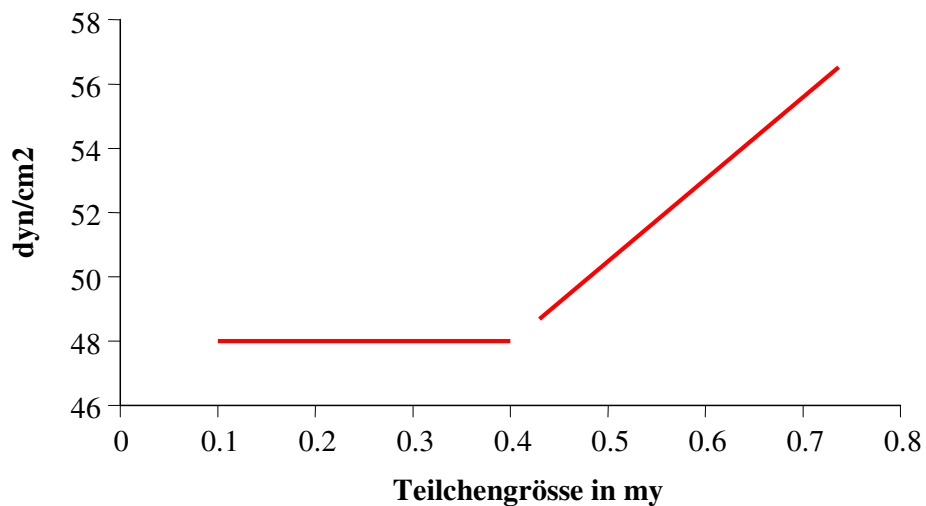


Abb. 6 Oberflächenspannung in Abhängigkeit zur Teilchengrösse

Viskosität

Die Partikelgrösse hat einen direkten Einfluss auf das „packing“ der Teilchen und auf die Viskosität der Dispersion. Bei gleicher Konzentration erhöht sich die Viskosität einer Dispersion bei kleinerer Teilchengrösse. Auf jedem Teilchen liegt eine „doppelte elektrostatische Schicht“. Solche Schichten entstehen bei Dispersionen, die mit ionogenen Emulgatoren stabilisiert sind. Für kleine Teilchen bedeutet das eine grosse Beeinflussung der Teilchen untereinander und eine höhere Viskosität mit schlechterem „leveling“.

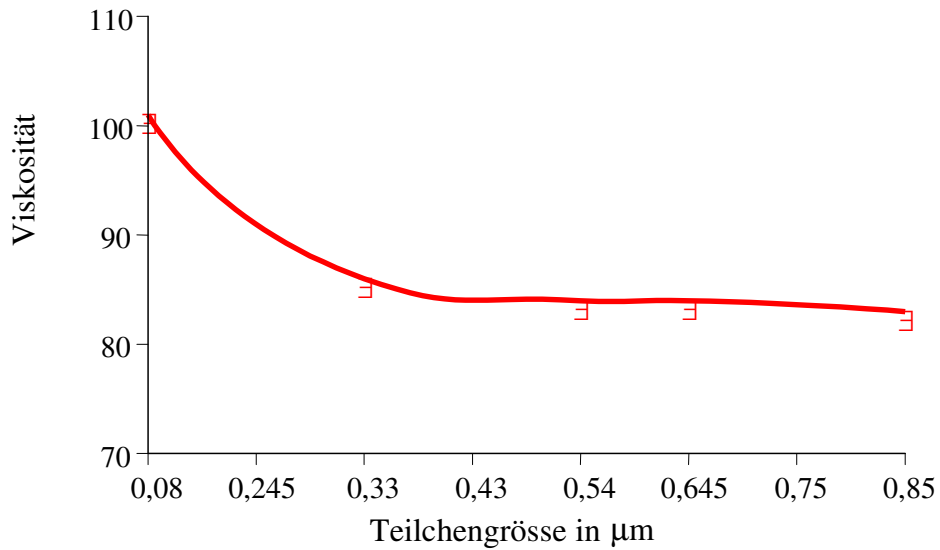


Abb. 7 Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchengröße

Opazität

Die Partikelgröße hat einen direkten Einfluss auf die Opazität und den Glanz der fertigen Farben. Dispersionen haben einen „Fenstereffekt“ auf die Opazität der Farben. Dieser Fenstereffekt ist unabhängig von der Dispergierung der Pigmente. Die Transparenz nimmt mit steigender Teilchengröße zu.

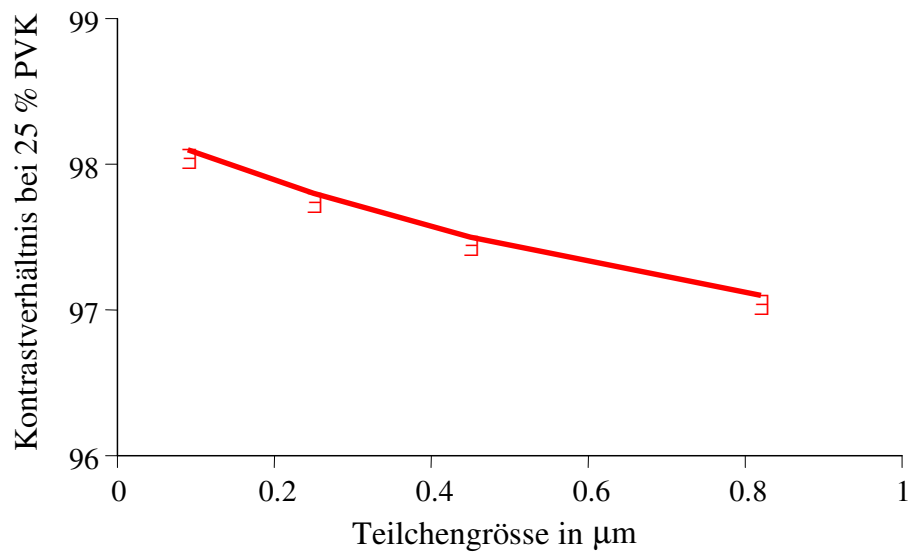


Abb. 8 Abhängigkeit der Opazität von der Teilchengröße

Kritische Pigmentvolumenkonzentration

Bei Mischungen von Polymerdispersionen mit Pigmenten sollten zur Erzielung optimaler Eigenschaften alle Pigmentteilchen mit Bindemittel umgeben sein. Mit steigender Teilchengröße der Polymerdispersionen bilden sich im Farbverbund Zonen mit unbenetzten Pigmenten, die kritische Pigmentvolumenkonzentration nimmt ab, mit sinkender Teilchengröße nimmt das Bindevermögen der Dispersion zu und somit die KPVK zu.

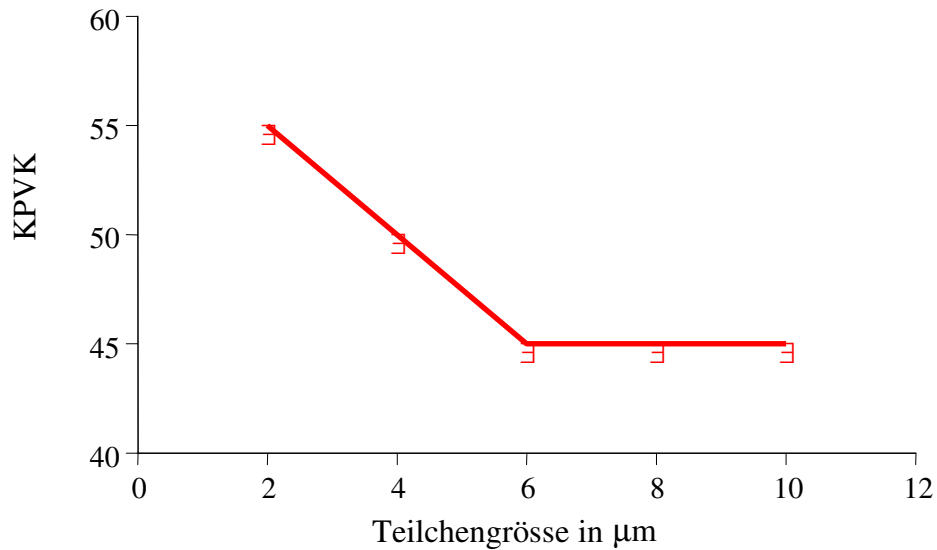


Abb. 9 Abhängigkeit der KPVK von der Teilchengröße

Kapillares Steigvermögen

Dispersionen, die für Haftgrundierungen eingesetzt werden, sollten eine möglichst geringe Teilchengröße aufweisen. Die Teilchengröße der im Handel üblichen Hydrosolle liegt bei ca. 60-80 nm. Es werden aber für die gleiche Anwendung heute bereits Produkte mit einer Teilchengröße von < 30 nm angeboten. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt das Eindringvermögen in poröse Baustoffe zu bzw. das Steigvermögen in Kapillaren nimmt ebenfalls zu.

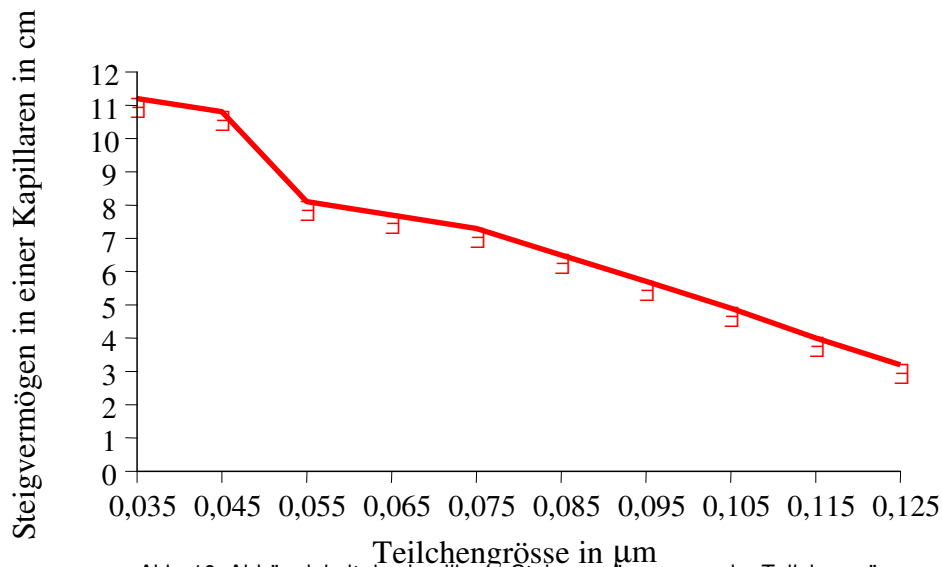


Abb. 10 Abhängigkeit des kapillaren Steigvermögens von der Teilchengröße

Zusammenfassung

Am Beispiel der Bindemittel und Pigmente, die für klassische Baumalerfarben eingesetzt werden, konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion der Teilchengröße keine Vorteile ergibt, da die Schichtstärken der Anstrichfilme aus dem Anforderungsprofil vorgegeben sind. Bei den heute eingesetzten Polymerdispersionen und den Pigmenten ist eine Reduktion der Teilchengröße aus den genannten Gründen nicht zweckmässig.

Bei Lösemittel gelösten Harzen liegen andere Voraussetzungen vor, diese Harze sind meist echte Lösungen oder Kolloide, haben also bereits Teilchengrößen im Nanobereich.

Durch die Nanotechnologie eröffnen sich jedoch Bereiche, die mit den klassischen Lackrohstoffen nicht möglich waren. Am Beispiel der Wirkung nanokristallinen Titandioxids konnte dies in eindrucksvoller Weise gezeigt werden.

Auch bei den Bindemitteln ergeben sich durch die Dendrimere neue Aspekte, die jedoch in diesem Beitrag nicht gezeigt werden konnten.

Schlussendlich zeigen Silane im Nanobereich völlig neuartige Oberflächenbehandlungen.

Die Nanotechnologie wird in den nächsten Jahren sicherlich neue Möglichkeiten im Bereich des Oberflächenschutzes aufzeigen, es stellt sich aber die Frage, ob der ökonomische Aspekt, der leider heute vorherrschend ist, den Leistungsgewinn dieser Beschichtungen rechtfertigt.