

Polymerisaties aan het oppervlak van in water gedispergeerde anorganische submicron deeltjes : onderzoek naar de structuur en stabiliteit van titanaten en (hiermee gemodificeerde) TiO₂-oppervlakken

Citation for published version (APA):

Caris, C. H. M., Herk, van, A. M., & German, A. L. (1988). Polymerisaties aan het oppervlak van in water gedispergeerde anorganische submicron deeltjes : onderzoek naar de structuur en stabiliteit van titanaten en (hiermee gemodificeerde) TiO₂-oppervlakken. *Verfkroniek*, 61(11), 482-484.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1988

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.

Polymersaties aan het c in water gedispergeerde anorganische submicron

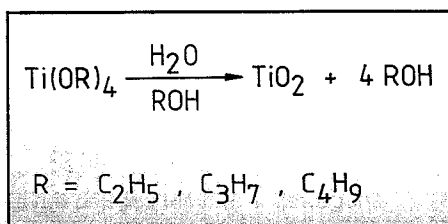
Onderzoek naar de structuur en stabiliteit van titanaten en (hiermee gemodifi- ceerde) TiO₂- oppervlakken

Inleiding

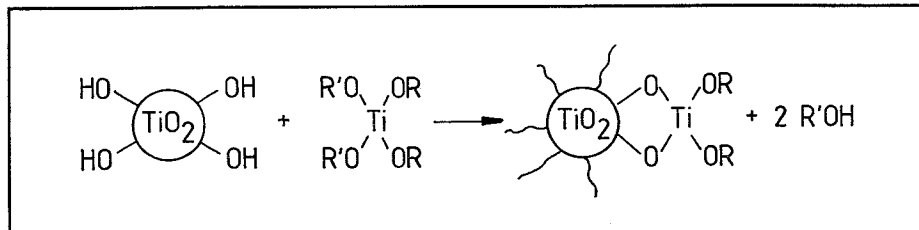
Een van de problemen bij het gebruik van latexverven is de agglomeratie van pigmentdeeltjes tijdens het filmvormingsproces. Door de pigmentdeeltjes fysisch en/of chemisch aan het bindmiddel te verankeren kan deze agglomeratie voorkomen worden, waardoor de glans en de mechanische eigenschappen van de verflaag verbeterd zullen worden 1). Ons project in het kader van de OSV is erop gericht deze verankering te bewerkstelligen door eerst het hydrofiele oppervlak van TiO₂-deeltjes te modificeren met titanaten, waardoor het hydrofoob wordt. Vervolgens wordt het pigment gedispergeerd in een waterige zeepoplossing. In dit systeem kan nu een 'emulsiepolymerisatie' worden uitgevoerd, waarbij het polymeer op het deeltjesoppervlak wordt gevormd, en hieraan via de titanaten gebonden wordt.

Resultaten

Om beter interpreteerbare resultaten te verkrijgen maken we gebruik van een modelsysteem. Hiervoor wordt puur TiO₂ gebruikt, dat niet is behandeld met anorganische en/of organische verbindingen. We hebben zelf TiO₂ gesynthetiseerd volgens de methode van E.A. Barringer 2) (figuur 1). Dit TiO₂ werd vergeleken met enkele commerciële pigmenten (tabel I en II). Uit tabel II blijkt dat Kronos RLK, in



Figuur 1. Synthese van TiO₂



Figuur 2. Modificatie van TiO₂-oppervlak met titaanaat

tegenstelling tot andere commerciële pigmenten, als enige verontreiniging een geringe hoeveelheid K₂SO₄ bevat, die eenvoudig door wassen met gedestilleerd water te verwijderen is. Kleine gewichtsperecentages SiO₂ en/of Al₂O₃ blijken bij de andere pigmenten het oppervlak voornamelijk te bedekken en daardoor de oppervlakte-eigenschappen grotendeels te bepalen. Alle verder beschreven experimenten zijn uitgevoerd met gewassen RLK, wat verder alle normale pigmenteigenschappen bezit.

Het TiO₂-oppervlak wordt, onder afsplitsing van een alcohol, gemodificeerd met een titaanaat, zoals weergegeven in figuur 2 3). Wij hebben veel onderzoek gedaan naar de titanaten KR TTS en KR7, beide van de firma Kenrich Petrochemicals Inc. Volgens Kenrich 4) bestaat KR TTS uit 95% isopropyltriosostearoyl titaanaat en 5% isopropanol (oplosmiddel). Aangezien het molecuulgewicht van dit titaanaat 957,42 a.m.e. bedraagt, komt 5 % isopropanol overeen met precies één

equivalent. Uit ¹H- en ¹³C-NMR metingen is echter gebleken dat de werkelijke samenstelling 72% diisopropyl diisostearoyl titaanaat en 28% isostearinezuur is (figuur 3), wat betekent dat de isopropanol de plaats van één steeraatgroep heeft ingenomen. Toen nog een extra equivalent isopropanol werd toegevoegd ontstond vrijwel onmiddellijk een mengsel van het oorspronkelijke titaanaat en triisopropyl isostearoyl titaanaat. Een dergelijke gevoeligheid van het titaanaat voor solvolyse werd bevestigd door UV-metingen (figuur 4), waaruit blijkt dat TiO₂ dit effect zelfs nog katalyseert. Vergelijkbare resultaten werden verkregen bij KR7, dat niet, zoals Kenrich beweert 5), bestaat uit 90% isopropyl dimethacryl isostearoyl titaanaat en 10% isopropanol (eveneens één equivalent), maar uit 86% diisopropyl methacryl isostearoyl titaanaat en 14% methacrylzuur (figuur 3). Het is duidelijk dat modificatie van TiO₂ met een dergelijk titaanaat beter niet kan worden uitgevoerd in isopropanol (zoals Kenrich adviseert), omdat veel betere resultaten

Tabel I. Fysische eigenschappen van diverse titaandioxides

TiO ₂	z-gemiddelde ¹⁾ diameter (nm)	specifiek ²⁾ oppervlak (g/m ²)	totaal porie- ³⁾ volume (cm ³ /g)
uit Ti(OC ₂ H ₅) ₄	400	344	0,29
uit Ti(OC ₃ H ₇) ₄	360	104	0,11
uit Ti(OC ₄ H ₉) ₄	410	64	
Kronos RLK	260	7,7	0,58
Kronos AD	370	10,4	0,77
Degussa P25	810	49	2,69

1) Gemeten m.b.v. een Malvern Autosizer 2c (dynamische lichtverstrooiing)

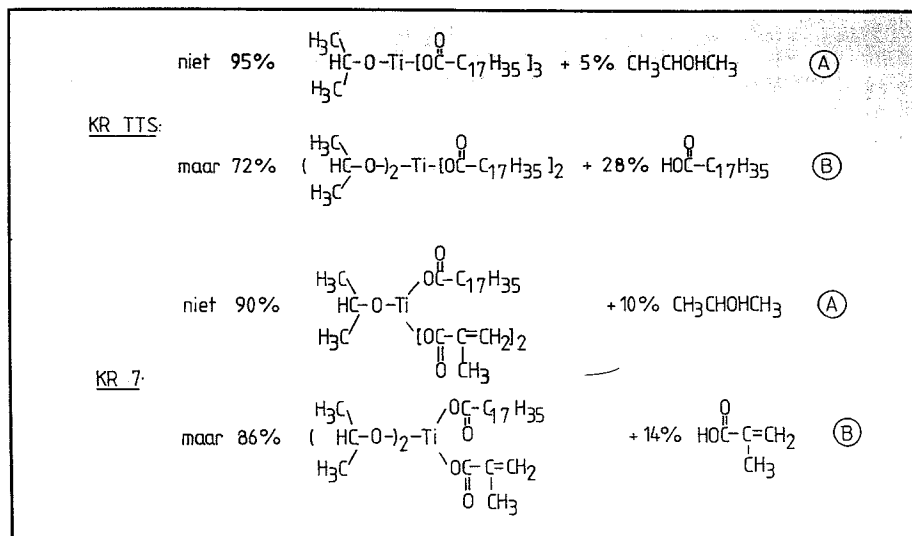
2) Bepaald d.m.v. N₂-adsorptie, volgens de BET-methode

3) Bepaald m.b.v. kwikporosimetrie.

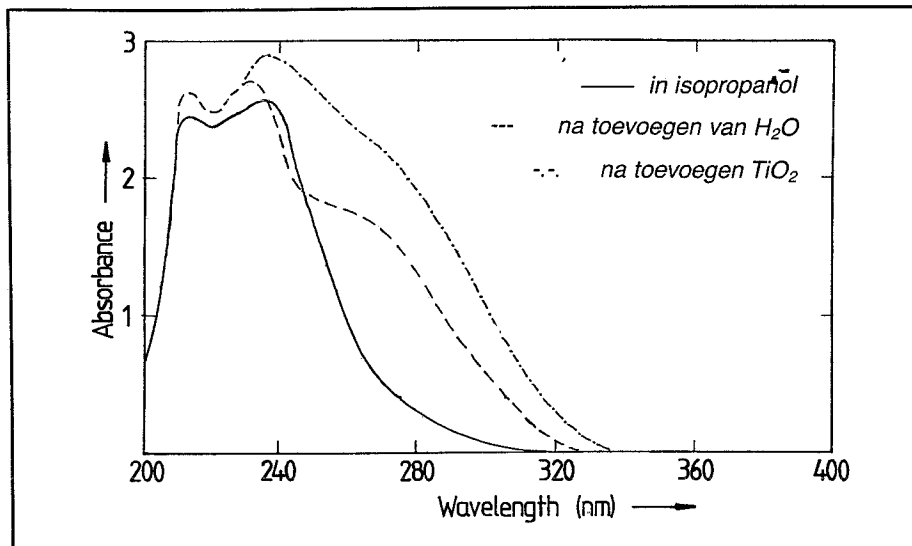
oppervlak van deeltjes

kunnen worden behaald in een aprotisch oplosmiddel als diethylether of dichloormethaan, zoals ook duidelijk blijkt uit figuur 5. De structuur van de titanaten op het pigmentoppervlak werd vastgesteld met behulp van FTIR. In het geval van met KR TTS behandeld TiO_2 , werd de aanwezigheid van isostearaatgroepen op het oppervlak aangetoond, en bij met KR7 behandeld TiO_2 werden, naast deze signalen, ook signalen van de methacrylaatgroepen gedetecteerd. Hieruit kan worden geconcludeerd dat, onder de juiste omstandigheden, bepaalde functionele groepen inderdaad op het TiO_2 -oppervlak bevestigd kunnen worden. Gegevens over de hydrolysebestendigheid van deze aan het oppervlak van TiO_2 -gebonden titanaten werden verkregen uit conductometrische titraties met een waterige oplossing van natriumlaurylsulfaat, waarbij de hoeveelheid op TiO_2 -geadsorbeerde zeep werd bepaald.

Uit figuur 6 blijkt dat de zeepadsorptie als functie van de aan TiO_2 toegevoegde hoeveelheid titanaat hetzelfde verloop te zien geeft als de elementanalyses (figuur 5). Hieruit kan worden geconcludeerd dat bij ongeveer 0,9 % titanaat de maximale



Figuur 3. Structuur van KR TTS en KR7. A volgens Kenrich B volgens NMR



Figuur 4. Hydrolyse van titanaten

Tabel II. Oppervlaktesamenstelling van diverse TiO_2 -pigmenten in atoom %, bepaald m.b.v. ESCA.

Pigment	atoom								
	Ti	O	C*)	Si	Al	K	S	P	Zr
uit $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	28	62	10	0	0	0	0	0	0
uit $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	16	37	48	0	0	0	0	0	0
uit $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	23	55	23	0	0	0	0	0	0
Kronos AD	20	60	16	0,5	0	1,6	0	2,1	0
Kronos 2190	5	59	22	0	13	0	0	0	0,5
Kronos 2160	2	60	21	8	9	0	0	0	0
Kronos R1053	14	59	27	0	0	0,4	0,1	0	0
Kronos RLK	19	55	24	0	0	1,6	0,6	0	0
Kronos RLK (gewassen)	18	56	22	0	0	0	0	0	0

*) Het vrij hoge koolstofgehalte wordt (gedeeltelijk) veroorzaakt door de adsorptie van CO uit het instrument. In het geval van TiO_2 uit $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ is er waarschijnlijk sprake van niet-gehydrolyseerde isopropoxy-groepen op het oppervlak.

oppervlakbedekking met dit titanaat wordt bereikt. Op deze wijze vormt de bepaling van de mate van de zeepadsorptie een goed, en vooral sneller en goedkoper, alternatief voor de elementanalyse. Nadat een dispersie van TiO_2 gedurende één uur op 60°C was gehouden (emulsiepolymerisatie-omstandigheden) werd opnieuw bij 20°C de zeepadsorptie gemeten als functie van het titanaatgehalte. Bij lage titanaatconcentraties lijkt een negatieve adsorptie op te treden, wat kan worden verklaard uit een hydrolyse van titanaatketens. Bij een bedekking met minstens 0,7% titanaat is het verloop van de curve weer gelijk aan dat van de oorspronkelijke curve. Hieruit kan men concluderen dat titanaten op een pigmentoppervlak wel gehydrolyseerd kunnen worden bij een lage oppervlakbezetting, maar dat ze bij een hogere bezettingsgraad het oppervlak zodanig tegen water afschermen, dat er geen hydrolyse meer op kan treden. Op deze wijze is het mogelijk een systeem te creëren waarbij, in een soort emulsiepolymerisatie, polymeer wordt gevormd op het oppervlak van pigmentdeeltjes. Dit wordt in een volgend artikel nader beschreven.

Conclusie

Wanneer TiO_2 -pigmenten worden behandeld met kleine gewichtspersenta- ges anorganische verbindingen (zoals SiO_2 en/of Al_2O_3) bedekt deze coating het pigmentoppervlak grotendeels, waardoor de oppervlakte-eigenschappen voornamelijk worden bepaald door de coating. De titanaten KR TTS en KR7 hebben een samenstelling die afwijkt van wat de fabrikant (Kenrich) opgeeft. Bovendien zijn ze zeer gevoelig voor solvolyse (niet alleen door water, maar ook door andere protische oplosmiddelen, zoals alcoholen). Modificatie van TiO_2 met deze titanaten kan

dan ook het beste plaatsvinden in een aprotisch solvent. Wanneer het oppervlak in voldoende mate wordt bedekt met titanaten, vertonen deze een zelfbescher- mend effect tegen hydrolyse. Hierdoor is het mogelijk de gemodificeerde TiO_2 -deel- tjes te dispergeren in een zeepoplossing, waardoor een systeem ontstaat dat grote overeenkomst vertoont met de systemen waarin (core-shell) emulsiopolymerisaties worden uitgevoerd.

Literatuurreferenties

1. R.W. Martin, United States Patent nr. 4,608,401 (1986), Eur.Pat. Appl. 0104498

A2 (1986)

2. E.A. Barringer, Diss. (1983), The Synthesis, Interfacial Electrochemistry, Ordering and Sintering of Monodisperse TiO_2 -Powders
3. S.J. Monte, G. Sugerman; Ken-React Reference Manual; Titanate and Zirconate Coupling Agents; Kenrich Petrochemicals Inc., Bayonne, USA (1985)
4. Kenrich Petrochemicals Inc.; Ken-React Titanate Coupling Agent KR TTS Product Data Sheet and Material Safety Sheet
5. Kenrich Petrochemicals Inc.; Ken-React Titanate Coupling Agent KR7 Product Data Sheet and Material Safety Sheet.

NIEUWE UITGAVEN

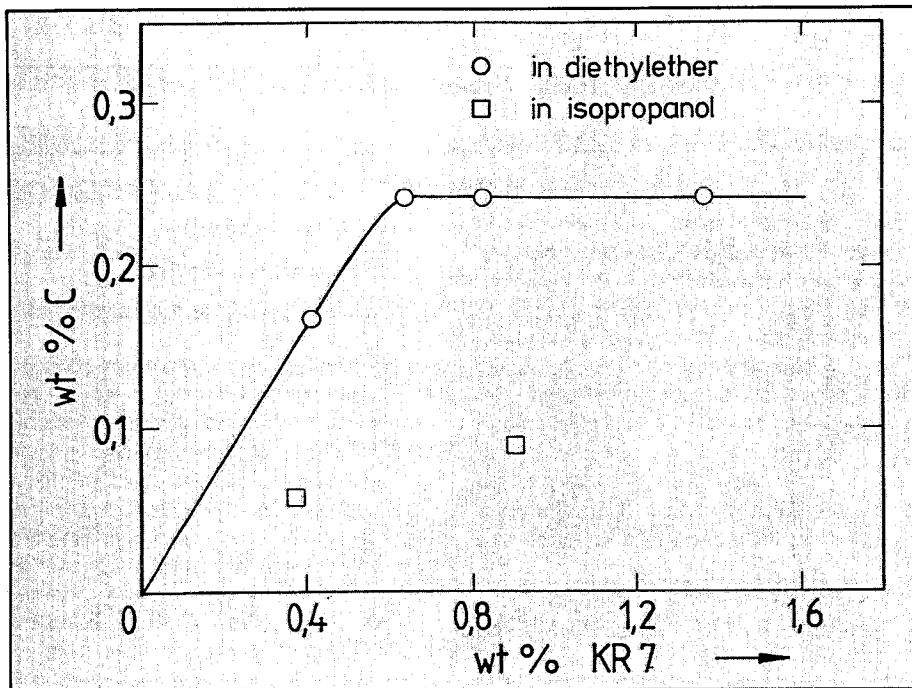
Aansprakelijkheid voor bedrijfsongevallen en beroeps- ziekten

Een groot deel van de Nederlandse bevolking heeft direct of indirect belang bij een veilige en gezonde werkomgeving. Het wekt daarom bij oppervlakkige beschou- wing verbazing, dat er tot op heden weinig aandacht is besteed aan de civielrechtelijke aspecten van bedrijfsongevallen en beroepsziekten. Geplaatst in zijn historische context is dit echter wel verklaarbaar, omdat deze vorm van aansprakelijkheid onder de werking van de Ongevallenwetten sterk was beperkt en derhalve vrijwel geen praktische betekenis bezat.

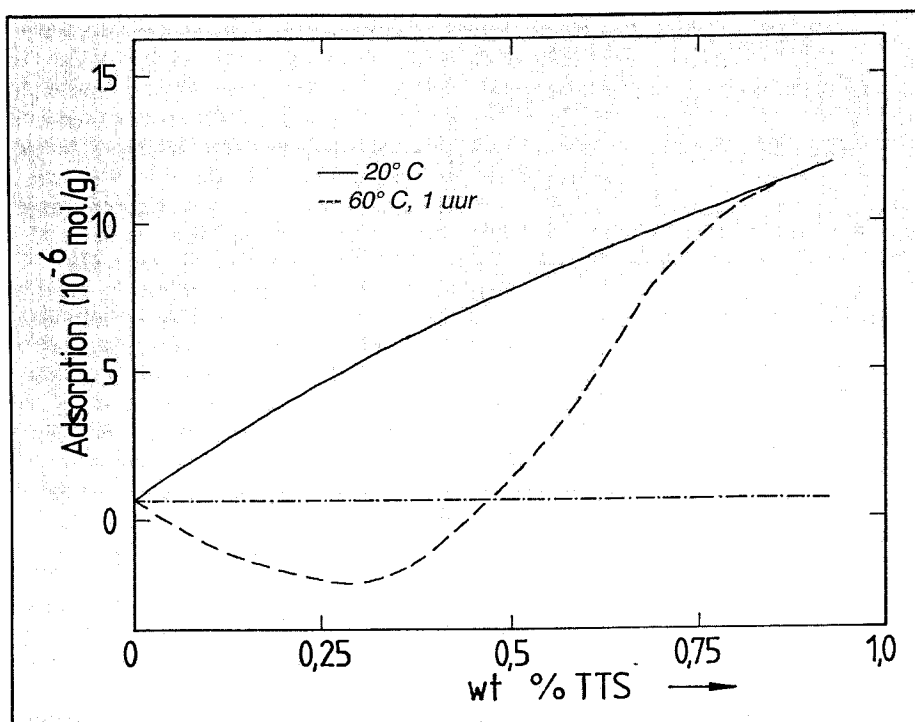
Bij de invoering van de WAO in 1967 werden deze beperkingen opgeheven. Sedertdien heeft het vraagstuk van de civielrechtelijke aansprakelijkheid voor met name bedrijfsongevallen middels een aanzienlijke hoeveelheid jurisprudentie nader vorm en inhoud gekregen. In de onderhavige studie wordt deze jurispruden- tie besproken en geanalyseerd. Getracht is daarbij zo veel mogelijk aansluiting te zoeken bij de praktische problemen die zich bij deze vorm van schade kunnen voordoen.

In de studie wordt ruim aandacht besteed aan de wijze waarop de zorgplicht van de werkgever vastgesteld kan worden. Aan de positie van het slachtoffer van de beroepsziekte wordt speciale aandacht besteed. Het huidige aansprakelijkheids- recht blijkt namelijk nauwelijks aan te sluiten bij gezondheidsschade die enige tijd nodig heeft om zich te ontwikkelen en/of te manifesteren.

De auteur is mevrouw mr. L. Bier, Uitgeverij: Kluwer b.v.; prijs f 49,50. ISBN: 90 3123 0499 4.



Figuur 5. Elementanalyse van TiO_2 , gemodificeerd met verschillende hoeveelheden KR7



Figuur 6. Adsorptie van natriumlaurylsulfaat aan gemodificeerd TiO_2 , als functie van het titanaatgehalte van de deeltjes (66,7 g TiO_2 per 1, 1 gew. % KR TTS)