

New method to remove much of the complexity of dispersant selection, through the application of Hansen Solubility Parameters

Applicazione dei parametri della solubilità Hansen per eliminare gran parte delle complessità nella selezione del disperdente

Sander Van Loon - VLCI



S. Van Loon



INTRODUCTION

When working with fillers or pigments, the selection of suitable dispersants can be time-intensive, with many physical and chemical factors coming into play.

Here, VLCI (Amsterdam) presents a new method that removes much of the complexity of dispersant selection, through the application of Hansen Solubility Parameters. It uses experimentally determined parameters to predict immediately the best dispersant for your paint, coating or ink development. Predictions can be verified by reference to more conventional Optimum Dispersant Concentration (ODC) test methodologies.



INTRODUZIONE

Quando si opera con riempitivi o pigmenti, la selezione dei disperdenti adatti può diventare laboriosa con la presa in carico di molte considerazioni di ordine fisico-chimico che entrano in gioco.

A tal riguardo, VLCI (Amsterdam) ha presentato un nuovo metodo grazie a cui viene eliminata gran parte della complessità che emerge durante la selezione del disperdente; esso consiste nell'applicazione dei parametri della solubilità Hansen.

Il metodo utilizza in modo sperimentale i parametri determinati per prendere visione immediatamente del miglior disperdente per lo sviluppo di una

Fig. 1 Predictive power increases with the number of HSPs tested. More Knowledge = fewer experiments & more savings

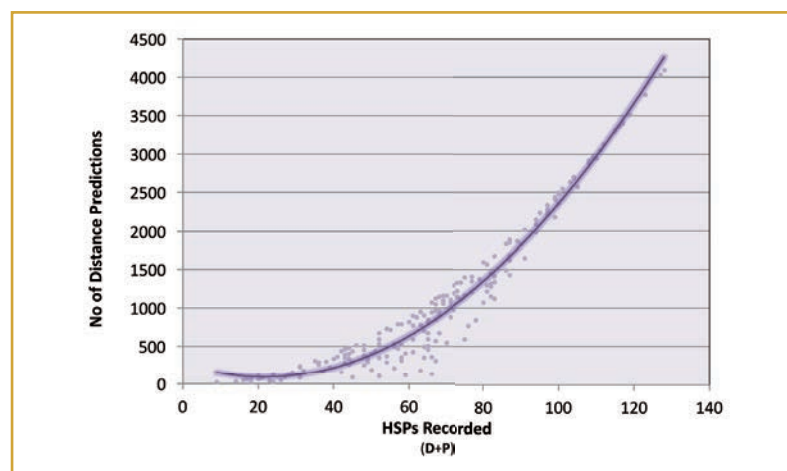


Fig. 1 La prevedibilità potenziale aumenta proporzionalmente al numero di HSP testati. Più informazioni = numero inferiore di esperimenti e risparmio superiore



The method is highly scalable and its predictive power increases rapidly the more you use it.

SELECTION OF DISPERSANTS: HOW IS IT DONE IN THE INDUSTRY?

Concentrated pigment dispersions can be very viscous and difficult to grind, however the addition of a suitable dispersing agent dramatically reduces the viscosity of these pastes or slurries, through increased mobilisation of the particles within the solvent.

When the dispersant is added to a dispersion while it is mixed, the vortex is seen to become qualitatively wider and deeper – an indication that the additive is working effectively.

The viscosity of a paste with increasing addition of dispersant can be measured quantitatively, through the use of a viscometer, to enable the efficacy and efficiency of several dispersants for a particular particle to be compared.

Of course, for each particle-dispersant pair a new measurement has to be made, so that an extensive screening programme will consume a lot of materials and more importantly – time.

A more efficient screening method would bring together descriptive data from each of the dispersants and particles, from which pairwise combinations could be calculated, for direct prediction of the best matching dispersant for a particular particle.

Indeed, six such experiments would capture the information to predict the nine pairwise combinations above. Hansen Solubility Parameters are such a tool that we can use for this purpose.

HSP-BASED DISPERSANT SCREENING

Hansen Solubility Theory

Hansen Solubility Parameters (HSPs) are used to characterise materials such as solvents, polymers and actives, according to the attractive forces that hold them together.

Each set of parameters contains three values (D, P, H), which quantify the Dispersion, Polar bonding and Hydrogen-bonding forces of cohesion, respectively.

HSP theory finds that the solvents that are best for



pittura, rivestimento o inchiostro di interesse. Le previsioni possono essere verificate facendo riferimento alle metodologie di analisi della concentrazione

ottimale del disperdente (ODC). Il metodo può essere regolato e la prevedibilità potenziale aumenta rapidamente proporzionalmente alla frequenza di utilizzo.

Tab. 1 Pairwise Combinations of 3 Particles and 3 Dispersants

		Particle / Particella		
		1	2	3
D i s p e r s a n t s	1	P1, D1	P2, D1	P3, D1
	2	P1, D2	P2, D2	P3, D2
	3	P1, D3	P2, D3	P3, D3

Tab. 1 Combinazioni a coppie di 3 particelle e 3 disperdenti

dimostrazione che l'additivo ha agito con grande efficacia.

La viscosità di una pasta con dosi in incremento di disperdente può essere misurata quantitativamente con l'ausilio di un viscosimetro che permette la comparazione dell'efficacia e dell'efficienza di diversi disperdenti per una particella specifica. Naturalmente, per ogni coppia particella-disperdente deve essere eseguita una nuova misura, ricorrendo così ad un ciclo esteso di screening che richiede numerosi materiali e molto tempo.

Un metodo di selezione efficace raccoglierebbe dati descrittivi dai disperdenti e dalle particelle da cui calcolare combinazioni a coppie in vista della migliore scelta del disperdente campione per una particella specifica. Effettivamente, sei di questi esperimenti carpirebbero l'informazione corretta per prevedere le nove combinazioni a coppie. I parametri della solubilità Hansen rappresentano lo strumento utilizzabile a tal fine.

SELEZIONE DEL DISPERDENTE BASATO SU HSP

La teoria della solubilità Hansen

I parametri della solubilità Hansen (HSPs) sono utilizzati per caratterizzare materiali quali i solventi, i polimeri e i principi attivi, in base alle forze di attrazione che li tengono uniti. Ogni serie di parametri contiene tre valori (D, P, H) che quantificano rispettivamente la dispersione, il legame polare e le forze del legame idrogeno di coesione. La teoria HSP ha infine dimostrato che i solventi migliori per la dissoluzione del materiale

the dissolution of a particular material will be clustered together within a region that is called a 'solubility sphere'. The parameters at the centre of the sphere are equivalent to the solubility parameters of the test material itself and so the best solvent for a material is that found nearest to the centre of the solubility sphere.

In general, the affinity of two materials for one another tends to be greatest when their solubility parameters are most alike.

The likeness of two materials can be quantified by calculating the HSP distance between the two:

$$Dist = \sqrt{4 \cdot (D_2 - D_1)^2 + (P_2 - P_1)^2 + (H_2 - H_1)^2}$$

Determining HSPs of Pigments, Fillers and Dispersants

Although the determination of HSP can be done manually, it is recommended to use High-Throughput equipment, which allows you to have data in one or two days, in comparison to more than a week otherwise.

HSPs of Dispersants

The solubility parameters of a dispersant are determined as with any other solute – that is, by comparing the goodness of its solubility or miscibility within a range of known, reference solvents.



Samples can be rated relatively, using ranks from 1 to 6, or with binary scores of 1 or 0, depending on how well the test material is mixed with the reference solvent. These solubility scores are then used as the basis of an HSP analysis, using the HSPiP software.

The software produces a Hansen diagram as well as a text output of D, P, H and R - the four parameters that specify the position and the size of the solubility sphere of the dispersant.

HSPs of Pigments & Fillers

The determination of the HSPs of particles is a more involved process than the dissolution studies used in finding solute parameters, although it relies on the same

particolato si aggregano in un'area che è definita "sfera della solubilità".

I parametri al centro della sfera sono equivalenti ai parametri della solubilità del materiale da test stesso e quindi, il solvente migliore per un materiale è quello reperito nel punto più vicino al centro della sfera della solubilità. In generale, l'affinità di due materiali ad un altro tende ad essere superiore quando i loro parametri della solubilità sono più simili tra loro.

La rassomiglianza di due materiali può essere quantificata calcolando la distanza HSP fra i due.

$$Dist = \sqrt{4 \cdot (D_2 - D_1)^2 + (P_2 - P_1)^2 + (H_2 - H_1)^2}$$

Determinare l'HSP di Pigmenti, Riempitivi e Dispersanti

Sebbene la determinazione di HSP possa essere eseguita manualmente, si suggerisce di utilizzare l'attrezzatura ad Alto Rendimento che permette di ottenere i dati desiderati in uno o due giorni, rispetto ai casi in cui è richiesta più di una settimana.

L'HSP dei dispersanti

I parametri della solubilità di un dispersante vengono determinati come con qualsiasi altro soluto, vale a dire confrontando la qualità della solubilità o miscibilità in una serie di solventi campione noti.

I campioni possono essere classificati comparativamente utilizzando valori da 1 a 6 oppure con punteggi binari di 1 o 0, in base alla qualità della miscelazione del materiale da test con il solvente campione. I punteggi della solubilità vengono quindi utilizzati come base di un'analisi HSP con l'ausilio del software HSPiP.

Il software produce un diagramma Hansen e i risultati di un test D, P, H e R, i quattro parametri che specificano la posizione e la dimensione della sfera della solubilità del dispersante.

HSP di Pigmenti e Riempitivi

La determinazione dell'HSP delle particelle è un processo più appropriato rispetto agli studi sulla dissoluzione utilizzati per reperire i parametri del soluto, sebbene esso si basi

principle of solvent affinity rating.

Put simply, the affinity of the particle for a solvent is measured via its sedimentation rate within that solvent, with 'better' solvents being those in which a particle is dispersed more stably, resisting sedimentation for longer.

The sedimentation time is calculated by recording the time taken for particles to descend a fixed depth of solvent, as measured in the setup shown.

It is known, from Stokes' Law, that the velocity of sedimentation is influenced by the density and viscosity of the fluid medium, and so corrections have to be made to the sedimentation times, accordingly, and Relative Sedimentation Times (RSTs) are the result.

The RST values are inputted into the HSPiP software, to determine the HSP that best characterises the surface of the particle.

sullo stesso principio della classificazione delle affinità del solvente. Si ipotizzi ad esempio che l'affinità della particella ad un solvente venga misurata mediante la misura della sedimentazione all'interno di un solvente e dove i solventi migliori risulterebbero quelli in cui una particella si disperda in modo più stabile, resistendo alla sedimentazione per un periodo prolungato.

I tempi di sedimentazione sono calcolati registrando il tempo impiegato dalle particelle a discendere ad una profondità data nel solvente, come da misura delle impostazioni fornite. Si sa dalla legge di Stokes che la velocità di sedimentazione è influenzata dalla densità e dalla viscosità del veicolo fluido, quindi, di conseguenza, le correzioni devono essere apportate ai tempi di sedimentazione e il risultato è dato dai Tempi di Sedimentazione Relativa (RSTs).

I valori RST sono caricati nel software HSPiP per determinare l'HSP che caratterizza al meglio la superficie della particella.

HSP DISTANCE CALCULATIONS

Particle-Dispersant Distances

As was explained above, the HSP Distance function captures concisely the differences between two sets of HSP values, reducing three calculations to a single value. Pairs of data with low HSP distances from one another will be more similar and will therefore be expected to possess greater affinities to one another than would pairs with greater HSP distances.

Distance values can be visualised in Hansen Diagrams, in which the Hansen Sphere of Talc is depicted alongside a selection of dispersant HSP points.

Although it is not possible to examine the diagram in all three dimensions in once, from such a diagram it can be quite clear that some dispersants fall closer in HSP space to the talc than the others.

Particle-Dispersant Sphere Separation Distances

While HSP distances provide a way to distinguish dispersants, enabling some variability in their performance to be explained, it does not capture all of the differences between dispersants.

The particle was modelled as a sphere, while the dispersants were represented as single data points, but this ignored their own solubility radii. By introducing the solubility radii of both the dispersants and the particles, a new metric can be calculated.

The Sphere Separation Distance, as the modified metric is known, is presented in the equation.

$$Dist_{sep} = \left(\sqrt{4(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2} \right) - (R_1 + R_2)$$

HSP distance including radii (Sphere Separation Distance)

When the values are positive, the two spheres are separated in HSP space and do not overlap.

Conversely, negative separation distances indicate that the two spheres share a region of intersection, and overlap. The more negative the value, the higher the degree of overlap. It has been found that greater sphere overlap correlates with better compatibility of materials. The Tab. 2 shows that four of the dispersants give negative separation distances.

The same eight dispersants were tested for their ability to reduce the viscosity of a concentrated talc paste, as per a conventional ODC test (Tab. 3).

The two tables are summarised below for easier comparison.

The data confirm that the dispersants with the greatest

CALCOLO DELLA DISTANZA HSP

Distanze Particella Disperdente

Come detto sopra, la funzione Distanza HSP cattura velocemente le differenze fra due serie di valori HSP, riducendo così tre calcoli ad un singolo valore. Le coppie di dati con distanze HSP moderate da una all'altra sono più simili e quindi, prevedibilmente presentano affinità superiori gli uni con gli altri rispetto alle coppie con distanze HSP maggiori.

I dati relativi alle distanze possono essere visualizzati nei Diagrammi Hansen dove la Sfera Hansen del Talc è illustrata parallelamente alla selezione dell'HSP del disperdente.

Sebbene non sia possibile esaminare il diagramma in tutte e tre le dimensioni, si evince che alcuni disperdenti si avvicinano allo spazio HSP del talco rispetto agli altri.

Distanze di Separazione della Sfera Hansen Particella Disperdente

Se è vero che le distanze HSP forniscono le modalità per distinguere i disperdenti, consentendo di spiegare una certa variabilità nella prestazione, esse non colgono tutte le differenze fra i disperdenti. La particella viene modellata come una sfera, mentre i disperdenti sono stati rappresentati come dati individuali, ignorando però i loro raggi di solubilità. Introducendo i raggi di solubilità di entrambi i disperdenti e delle particelle, è possibile calcolare una nuova metrica.

La Distanza di Separazione della Sfera, come da metrica modificata, è presentata nell'equazione.

$$Dist_{sep} = \left(\sqrt{4(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2} \right) - (R_1 + R_2)$$

Distanza HSP comprendente i raggi (Distanza della separazione della sfera)

Quando i valori risultano positivi, le due sfere risultano separate nello spazio HSP e non si sovrappongono. Per contro, le distanze negative di separazione indicano che le due sfere condividono uno spazio di intersezione e si sovrappongono. Quanto più è negativo il valore, tanto maggiore è il grado di sovrapposizione.

E' stato rilevato che sovrapposizioni superiori sono correlate ad una maggiore compatibilità dei materiali.

La Tab. 2 mostra che quattro dei disperdenti forniscono distanze di separazione negative. Gli stessi otto disperdenti sono stati analizzati per quanto concerne la loro capacità di ridurre la viscosità della pasta di talco concentrata, come da test ODC convenzionale (Tab. 3).

Le due tabelle sono presentate schematicamente qui di seguito per facilitare l'analisi comparata. I dati confermano che i disperdenti con massima sovrapposizione (vale a dire

Tab. 2 - 4 Dispersants give negative separation distances

Dispersant Disperdente	dD	dP	dH	Radius Raggio	Dist _{sep} Distanza
Polyether Siloxane Silossano polietere	18.1	11.48	11.14	15.6	-14.55
Ammonium Polyacrylate Dispersant 1 Disperdente ammonio poliacrilato 1	22.8	19.83	32.81	18.6	6.35
Polymeric Dispersant 1 Disperdente polimerico 1	12.2	17.04	12.99	14.9	-3.75
Polymeric Dispersant 2 Disperdente polimerico 2	19.3	13.56	10.58	8.1	-4.11
Modified Polyester 1 Poliestere modificato 1	17.9	20.31	37.05	19.9	6.81
Ammonium Polymer Salt 1 Sale polimero ammonio 1	18.0	13.54	19.11	12.1	-4.38
Ammonium Polyacrylate Dispersant 2 Dispersione del poliacrilato di ammonio 2	18.7	12.95	25.07	6.1	6.99

Tab. 2 - 4 disperdenti danno distanze negative di separazione

overlap (i.e. lowest negative separation distances) tend to offer improved performance in conventional ODC tests, too.

CONCLUSION

The determination of Hansen Solubility Parameters for pigments and dispersions can be carried out by straightforward methodologies, giving rapid insights into the properties of the materials and their affinities with one another.

Calculating HSP distance metrics for pairs of materials is very efficient; particle-dispersant compatibility predictions are validated by conventional methods, enabling selection of raw materials more quickly and rationally.

minori distanze di separazione (negative) tendono a fornire una prestazione superiore anche nei test ODC convenzionali.

CONCLUSIONI

La determinazione dei parametri della solubilità Hansen per pigmenti e dispersioni può essere eseguita applicando metodologie dirette, rapide analisi delle proprietà dei materiali e delle loro affinità reciproche.

Calcolare la metrica della distanza HSP per coppie di materiali è molto efficace: le previsioni della compatibilità particella-disperdente sono confermate da metodi convenzionali che permettono di selezionare le materie prime più velocemente e in modo razionale.

Tab. 3

Dispersant Disperdente	ODC (wt%) ODC(peso%)	Viscosity Reduc. Viscosità Riduz.	Perfor. Prestaz.
Polyether Siloxane Silossano polietere	1.5%	83%	++
Ammonium Polyacrylate Dispersant 1 Disperdente ammonio poliacrilato 1	5.0%	26%	--
Polymeric Dispersant 1 Disperdente polimerico 1	7.0%	70%	+
Polymeric Dispersant 2 Disperdente polimerico 2	5.0%	85%	++
Modified Polyester 1 Poliestere modificato 1	4.5%	75%	+
Ammonium Polymer Salt 1 Sale polimero di ammonio 1	4.5%	87%	++
Ammonium Polyacrylate Dispersant 2 Disperdente ammonio poliacrilato 2	9.9%	42%	-

Tab. 3