

Beurteilung und Abmusterung von Interferenzpigmenten

Physikalische Plausibilität muss erfüllt sein

Werner Rudolf Cramer

Interferenzpigmente unterscheiden sich deutlich von anderen Pigmentarten. Zu ihrer Abmusterung können daher nicht einfach Methoden übernommen werden, die für andere Pigmente erarbeitet wurden. Stattdessen sollten sie in erster Linie anhand ihrer physikalischen Reflexionswerte beurteilt werden.

miniumpigmente verwendeten Methoden auf Interferenzpigmente übertragen, ohne deren optische Eigenschaften zu berücksichtigen. Die Methoden werden genauso wenig hinterfragt wie die Funktionen der Messinstrumente selber, die die optischen Eigenschaften der Interferenzpigmente erfassen sollen. Die speziellen Eigenschaften der Interferenzpigmente unterscheiden diese jedoch deutlich von anderen Pigmentarten.

Ein anderer Mechanismus

Buntpigmente absorbieren einfallende Lichtstrahlen teilweise, andere Teile werden ungerichtet reflektiert. Aluminiumpigmente spiegeln das einfallende Licht im gleichen Winkel und sorgen je nach Typ für starke Helligkeitseffekte. Interferenzpigmente dagegen bestehen meistens aus einem transparenten Trägermaterial, das mit einem starkbrechenden Metalloxid wie Titandioxid oder Eisenoxid ummantelt ist. Aufgrund dieses Aufbaues kommt es zur selektiven Reflexion: Ein Teil des

einfallenden Lichtes wird beim Auftreffen auf die Oberfläche direkt reflektiert. Der andere Teil durchwandert die Metalloxidschicht unter Brechung und wird wiederum teilweise an der Grenzschicht zwischen Metalloxid und Träger reflektiert. Diese Reflexion verlässt das Metalloxid parallel zur ersten Reflexion, wodurch es zur Interferenz zwischen beiden Teilen kommt. Die Lichtstrahlen, die das Pigment durchdringen, interferieren ebenfalls und ergeben die Transmissionsfarbe. Sie ist aufgrund fehlender Phasenverschiebung - Übergang vom optisch dünneren zum optisch dichteren Medium - komplementär zur Reflexionsfarbe. Die Reflexionsfarbe ist insbesondere abhängig vom Typ des ummantelnden Metalloxides, von dessen Schichtdicke und dem Winkel des einfallenden Lichtes.

Bei der Farbmessung der Interferenzpigmente werden die physikalischen Werte der Reflexion erfasst. Sie sagen zunächst mehr über die optischen Eigenschaften aus, als die daraus berechneten $L^*a^*b^*$ -Werte. Anhand der Reflexionswerte und

Kontakt:
Werner Rudolf Cramer
wrcramer@muenster.de

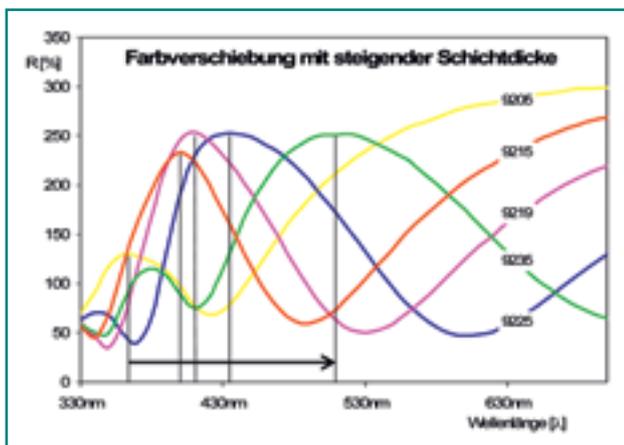


Abb. 1: Mit zunehmender Schichtdicke des Titandioxids verschieben sich die Reflexionsmaxima zum Langwelligen: Reflexionskurven verschiedener Interferenzpigmente, Iridin Perlgold 9205 mit der geringsten, Perlgrün 9235 mit der höchsten Schichtdicke

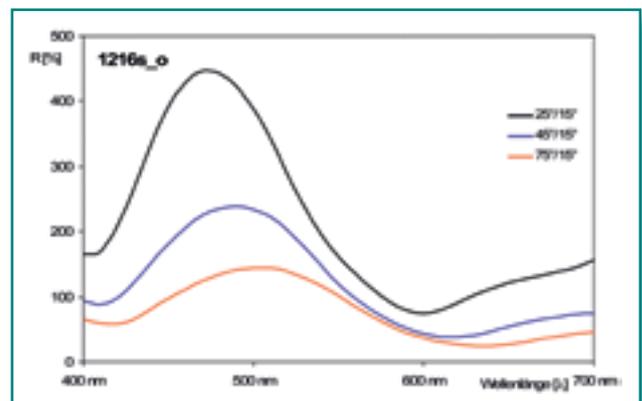
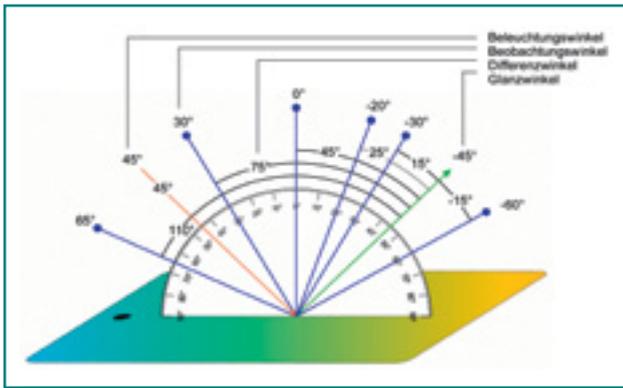


Abb. 2: Mit flacherem Beleuchtungswinkel bei gleichem Differenzwinkel vom Glanz verschieben sich die Reflexionskurven zum Kurzwelligen, gleichzeitig steigen die Differenzen zwischen den Maxima: Xirallic Turquoise T60-25 (1216s_o) beleuchtet bei 15°, 45° und 65° und gemessen bei 15° vom Glanz



▲ **Abb. 3: Messgeometrie nach ASTM E2539 Standard Practice.** Gemessen wird im Abstand zum Glanzwinkel, der sich aus dem Beleuchtungswinkel von 45° ergibt. Angegeben werden in der Regel die Differenzwinkel und nicht die Beobachtungswinkel. Die Beobachtungswinkel werden – physikalisch nicht korrekt – mit negativem Vorzeichen versehen.

Abb. 5: Interferenzpigmente über weißem Untergrund auftragen: Der Wechsel von der Reflexions- zur Transmissionsfarbe im Übergangsbereich zwischen 20° und 30° vom Glanzwinkel ist deutlich zu erkennen ▶

-kurven lassen sich physikalische Plausibilitäten erkennen, die Rückschlüsse auf die Eigenschaften und das Verhalten der Interferenzpigmente zulassen.

Eine Frage des Interferenzwinkels

Auch wenn das vereinfachte Interferenzgesetz Reflexionen und Brechungen nur grob wiedergibt, zeigt es dennoch die wichtigen Abhängigkeiten der resultierenden Farbe von Interferenzpigmenten: Das Maximum der Reflexion ist direkt proportional zur Schichtdicke des Metalloxides. Mit steigender Schichtdicke verschiebt sich also das Reflexionsmaximum zum Längerwelligen. Ist das Trägerplättchen mit wenig Titandioxid beschichtet, so reflektiert es im gesamten Spektralbereich und löst eine Weißempfindung aus. Wird die Schichtdicke erhöht, so verschiebt sich das Reflexionsplateau weiter zum Langwelligen und gleichzeitig schiebt sich aus dem unsichtbaren UV-Bereich ein Minimum in den blauviolettten Bereich (Abb. 1). Hieraus resultiert ein gelber Farbeindruck. Mit weiterer Erhöhung der Schichtdicke ändert sich die Farbe zum Roten. Danach wandert ein Maximum, das auf das erwähnte Minimum folgt, aus dem UV-Bereich in den blauen Bereich, während sich gleichzeitig das erste Reflexionsplateau weiter in den unsichtbaren IR-Bereich schiebt. Und wenn die Schichtdicke noch weiter erhöht wird, verschiebt sich das Maximum zum Grünen.

Die unterschiedlichen Schichtdicken – und damit Farben – werden bei der Produktion der Pigmente fest eingestellt. Allerdings hat der Anwender die Möglichkeit, für die visuelle und instrumentelle Abmusterung von Interferenzpigmenten den Winkel des einfallenden Lichtes zu ändern: Laut Interferenzformel ist das Reflexionsmaximum umgekehrt proportional zum Beleuchtungswinkel. Mit flacherem Beleuchtungswinkel verschiebt sich das Maximum also in den kurzwelligeren Spektralbereich. So variiert ein grünes Interferenzpigment von Gelbgrün bei steiler zu Blaugrün bei flacher Beleuchtung. Ein rotes Interferenzpigment verändert sein Maximum zum Gelblichen (Gelb ist kurzwelliger als Rot) bei flacherer und zum Bläulichen bei steilerer Einstrahlung, wobei sich ein Maximum aus dem UV-Bereich weiter in den sichtbaren Bereich schiebt.

Während Interferenzpigmente vom Typ Iriodin nur geringe, aber sichtbare Verschiebungen zeigen (ca. 30 nm), sind diese bei Xirallic-Pigmenten mit Aluminiumoxidplättchen als Trägermaterial deutlich größer. Noch stärkere und deutlichere Farbwechsel findet man bei Colorstream-Pigmenten mit SiO₂-Trägern. Hier lassen sich Farbverschiebungen wie bei Viola Fantasy von Grün über Gelb nach Rotviolett beobachten.

Zu diesen Faktoren der Interferenzformeln kommt noch ein weiterer hinzu, der sich aus den Fresnel-Gesetzen ableiten lässt: Je flacher die Interferenzpigmente beleuchtet werden, desto stärker steigt das

Reflexionsmaximum. Die Differenzen zwischen den Maximabeträgen werden immer größer, je flacher und größer der Einfallswinkel ist (Abb. 2).

Zusammenfassend lassen sich zwei Merkmale auflisten, die die optischen Eigenschaften von Interferenzpigmenten charakterisieren:

- Mit größer werdendem Einfallswinkel und damit mit flacherer Beleuchtung verschiebt sich das Reflexionsmaximum zum Kurzwelligen.

▶ Ergebnisse auf einen Blick

- In modernen Lacksystemen werden unterschiedliche Effektpigmente eingesetzt, die sich von ihren optischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. Gemeinsam ist ihnen aber die winkelabhängige Farb- und/oder Helligkeitsänderung. Sowohl für die visuelle als auch für die instrumentelle Beurteilung müssen die geometrischen Verhältnisse beachtet werden. In jedem Fall sollten die Ergebnisse auf ihre physikalische Plausibilität überprüft werden.
- Die Farbe bunter Interferenzpigmente verschiebt sich zum Kurzwelligen, wenn die Probe bei gleichem Differenzwinkel flacher beleuchtet wird.
- Die Reflexionen weißer Interferenzpigmente sowie von Aluminiumpigmenten verschieben sich fast parallel zueinander.
- Beim Wechsel der Beobachtung von cis zu trans gelten die gleichen Aussagen.

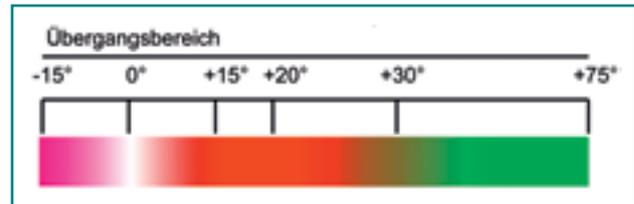
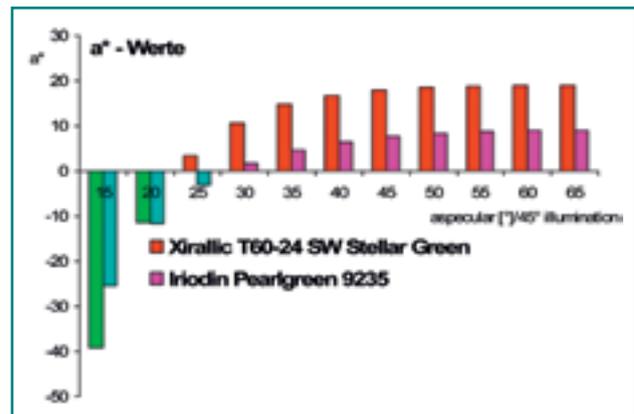


Abb. 4: Nur nahe am Glanz kann die Interferenzfarbe beobachtet und gemessen werden. Zwischen 20° und 30° vom Glanz liegt der Übergangsbereich, ab dem absorbierende Eigenschaften vorherrschen.



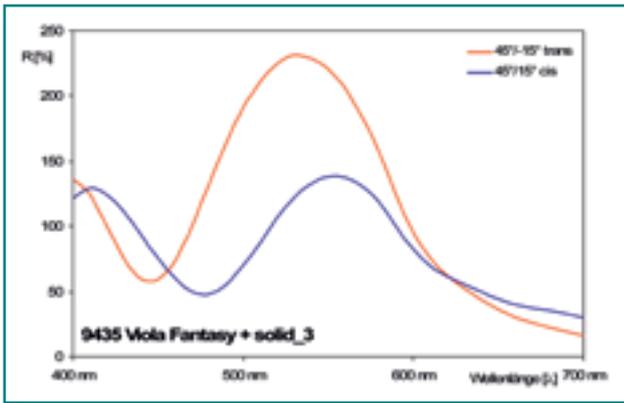


Abb. 6: Mischung von Colorstream Viola Fantasy mit Buntpigmenten in cis- und trans- Geometrie gemessen

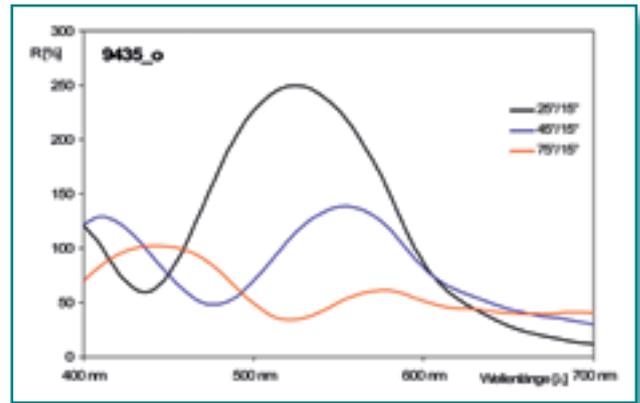


Abb. 7: Plausible Ergebnisse einer Messung des Musters 9435 (Colorstream Viola Fantasy + Buntmischung solid_3): Die Messkurven wandern zum Kurzwelligen und ihre Maxima werden höher, wenn flacher beleuchtet wird

- Gleichzeitig nehmen die Differenzbeiträge zwischen den Maxima zu.

Insbesondere bei der Beurteilung der Plausibilität von Messergebnissen spielen diese beiden Faktoren eine grundsätzliche Rolle. Spiegeln sie sich nicht in den Ergebnissen wider, so kann man von fehlerhaften Messungen ausgehen. Insofern sollte man bei Messungen von Interferenzpigmenten oder Lacken, die diese enthalten, einen Blick auf die Reflexionswerte werfen. Erstens kann die physikalische Plausibilität der Messungen überprüft werden. Und zweitens lassen sich die Interferenzpigmente auf diese Weise genauer identifizieren und charakterisieren.

In der Praxis bieten nur Laborgeräte die Möglichkeit, mit verschiedenen Beleuchtungswinkeln beispielsweise von 15° bis 65° von der Normalen zu messen. Aufgrund baulicher und technischer Vorgaben bieten tragbare Geräte nur einen oder zwei Beleuchtungswinkel an, die auch in der ASTM-Norm E2539 festgehalten sind.

Aspecular-Geometrien

Farbmessungen erfolgen in der Regel nicht im Glanz, sondern in definierten Differenzwinkeln (aspecular). Durch die Einführung portabler Geräte mit eingeschränkter Geometrieauswahl und Festlegung auf bestimmte Differenzwinkel wird traditionell bei 15°, 25°, 45°, 75° und 110° vom Glanzwinkel gemessen. Diese Geometrien sind ebenfalls in dem ASTM Standard Practice E2539 zur Messung von Interferenzpigmenten definiert (Abb. 3).

Je nach Anforderung des Anwenders verfügen die verwendeten Farbmessgeräte über diese oder eine Auswahl dieser Geometrien, die ursprünglich zur Messung von Metallicfarben und Aluminiumpigmenten vorgeschlagen wurden. Für die Messung von Interferenzpigmenten wurden diese einfach 1:1 übernommen.

Bei der Messung von transparenten Interferenzpigmenten zeigt sich der Zusammenhang zwischen Reflexions- und der zu ihr komplementären Transmissionsfarbe:

Trägt man transparente Interferenzpigmente auf einen weißen Untergrund auf, so reflektiert dieser die komplementäre Transmissionsfarbe. Nahe am Glanzwinkel addiert sie sich zur Reflexionsfarbe und schwächt diese im Vergleich zum gleichen Pigment auf einem schwarzen Untergrund ab.

Entfernt man sich bei der Messung weiter vom Glanzwinkel und vergrößert damit den Differenzwinkel, so ist ein Übergangsbereich zu beobachten, der zwischen 20° und 30° Differenz zum Glanzwinkel liegt. Über 30° wird nur noch die Transmissionsfarbe gemessen (Abb. 4). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass

- die Reflexionsfarbe, auch Interferenzfarbe genannt, nur bei 15° vom Glanzwinkel gemessen wird (Abb. 5),
- zwischen 20° und 30° ein Übergangsbereich existiert, der vom Typ des Interferenzpigmentes abhängt,
- und streuende und ungerichtet reflektierende Anteile ab 30° vom Glanzwinkel vorherrschen.

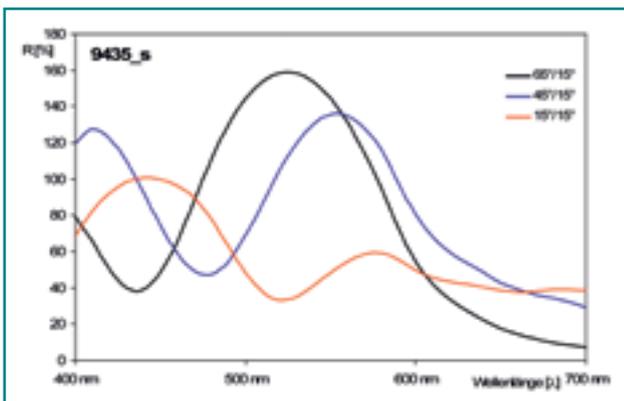


Abb. 8: Das gleiche Muster 9435 wie in Abb. 9 nach Kalibrierung mit Spectralon. Bei flacher Beleuchtung verschiebt sich die Kurve zum Kurzwelligen, aber das Maximum wird nicht entsprechend höher. Die Ergebnisse sind für die flache Geometrie nicht plausibel.

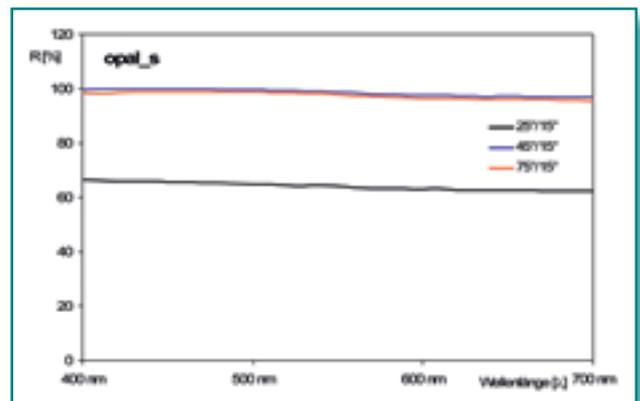


Abb. 9: Messung verschiedener Kalibriermaterialien gegeneinander: Eine Kalibrierung mit Spectralon und Messung mit Opal zeigt deren Unterschiede bei flacher Beleuchtung. Die Reflexionskurve für die flache Beleuchtung liegt nicht bei etwa 100%.

Das bedeutet aber auch, dass Messinstrumente ohne 15°-Differenzwinkel keine Interferenzfarbe messen. Kleinere Differenzwinkel, wie beispielsweise 10° vom Glanzwinkel, ergeben nur für Vorlagen ohne Klarlack noch plausible Ergebnisse.

Cis- und trans-Geometrien

Messungen können auf beiden Seiten des Glanzwinkels erfolgen: Bei so genannten Cis-Geometrien liegen Beleuchtungs- und Messwinkel auf der gleichen Seite des Glanzwinkels. Liegen sie jeweils auf gegenüberliegenden Seiten, also diesseits und jenseits des Glanzwinkels, so handelt es sich um eine trans-Geometrie.

Bei den neueren Messinstrumenten wird neben den klassischen Geometrien auch die trans-Geometrie mit -15° implementiert. Diese Geometrie ist im ASTM Standard Practice E2539 beschrieben.

Eine Betrachtung der Messergebnisse bei dieser trans-Geometrie zeigt, dass die Werte in etwa denen bei cis-Geometrien entsprechen, die um 15° flacher einstrahlen. Es muss aber betont werden, dass es sich hier um eine sehr grobe Einschätzung handelt, die nur zur Orientierung dient. Es sind keinesfalls die gleichen Messergebnisse!

Gleichwohl zeigen die Messergebnisse für bunte Interferenzpigmente zwei Trends auf (Abb. 6):

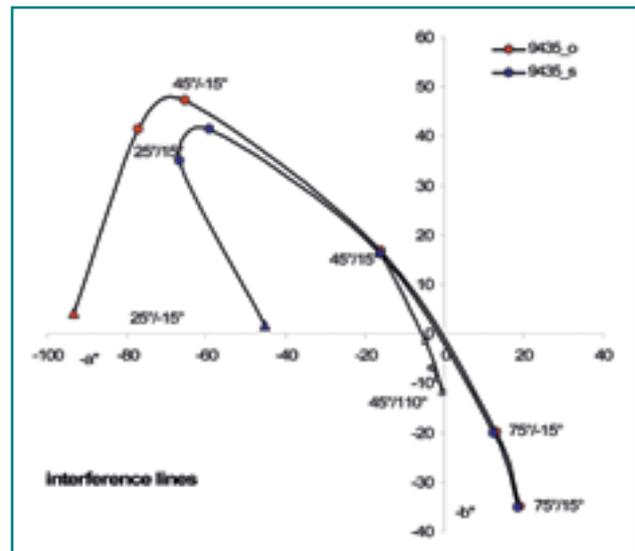
- Von der cis- zur trans-Geometrie verschieben sich bei gleichem Beleuchtungswinkel die Reflexionskurven zum Kurzwelligen.
- Desgleichen nehmen die Maximabträge bei trans-Geometrien gegenüber denen bei cis-Geometrien zu.

Beide Aspekte können ebenfalls zur Frage der Plausibilität von Messergebnissen herangezogen werden. Bei Aluminium- und weißen Interferenzpigmenten gibt es keine Farbverschiebung: Die Reflexionskurven verschieben sich nahezu parallel in ihrer Höhe, aber nicht zum Kurzwelligen.

Kalibrierung

Die Frage des Kalibriermaterials ist sicherlich so alt wie die Farbmessung selber. Bariumsulfat, Opal, Keramik und

Abb. 10: Viola Fantasy gemessen nach Kalibrierung mit Spectralon (9435_s) und nach Kalibrierung mit Opal (9435_o): Die a*b*-Darstellung der Messergebnisse ergibt keine Hinweise zu deren Plausibilität



neuerdings auch PTFE (Polytetrafluoroethylen) wie Spectralon oder Fluorilon sind verschiedene Materialien zur Weiskalibrierung.

Welches Kalibriermaterial in Zusammenhang benutzt werden sollte, ergibt sich auch aus den Ergebnissen der Messungen: Sind diese optisch-physikalisch plausibel, so können die Ergebnisse akzeptiert werden. Die Plausibilitäten lassen sich auch zur Überprüfung der Kalibrierung und der Instrumente selber nutzen (Abb. 7).

Meistens werden Muster und Vorlagen bei 45° oder 15° von der Normalen beleuchtet. Bei diesen Beleuchtungsgeometrien tauchen in der Regel keine Probleme hinsichtlich der Plausibilität auf. Erst bei flacheren Beleuchtungen stellt man Abweichungen fest, die ein Kalibriermaterial als ungeeignet für Messungen von Interferenzpigmenten ausweisen.

Kalibriert man ein Gerät bei verschiedenen Beleuchtungswinkeln und gleichen Differenzwinkeln, so müssen sich nach den oben beschriebenen Plausibilitätsgesetzen die Maxima der Reflexionskurven zum Kurzwelligen verschieben und immer stärker ansteigen. Kalibrierungen mit PTFE zeigen diese Plausibilitäten für die flache Beleuchtung jedoch nicht (Abb. 8).

Um weitergehende Aussagen zu machen, lassen sich die Kalibriermaterialien

auch gegeneinander messen. Dazu wird ein Material als Kalibriermaterial eingesetzt und das zweite Material gemessen. Wird beispielsweise mit Spectralon kalibriert, so liegt die Reflexionskurve des glänzenden Opal für eine Beleuchtung von 65° vom Glanz und einem Differenzwinkel von 15° deutlich unter 100 (Abb. 9).

Entsprechend zeigen dann auch Messungen von Interferenzpigmenten keine physikalische Plausibilität, wenn das Gerät mit Spectralon kalibriert wird und die Messungen bei flachen Beleuchtungsgeometrien erfolgen. Das typische Interferenzverhalten lässt sich nur bei den Messungen nach Kalibrierung mit glänzendem Opal erkennen (Abb. 10).

Fazit

Interferenzpigmente bilden eine wichtige Pigmentgruppe im automobilen und industriellen Einsatz. Ihre optisch-physikalischen Eigenschaften werden in erster Linie durch die physikalischen Reflexionswerte wiedergegeben. Erst in zweiter Linie sollten $L^*a^*b^*$ -Werte zur Beurteilung herangezogen werden, denn nur mit den Reflexionswerten lassen sich physikalische Plausibilitäten erkennen und überprüfen. ◀

► Bibliographie

Cramer, W.R.: Examples of interference and the Color Pigment Mixtures green with red and red with green. *Color Research*, 2002, 8, S.276.

Cramer, W.R.; Gabel, P.: Effektivvolles messen. *Farbe&Lack*, 2001, 1, S.42.

Cramer, W.R.; Gabel, P.: Measuring special effects. *Paint & Coatings Industry*, 2001, 9, S.36.

Cramer, W.R.: Effekte sichten und beziffern. *Farbe&Lack*, 2002, 3, S.48.

Cramer, W.R.: Ohne Glimmer, aber mit Glitzer. *Farbe&Lack*, 2003, 4, S.132.



• **Werner Rudolf Cramer**, 1949 geboren, studierte Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster. Er ist als freier Berater und Fachjournalist tätig. Seine Schwerpunkte liegen im Bereich der Effektpigmente, ihrem Mischverhalten und ihrer Farbmessung.