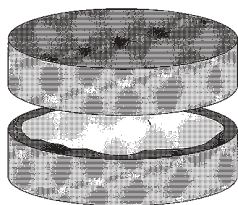


Aspekte des Fließverhaltens von Mahlpasten The flow characteristics of mill bases

Dr. Sabrina Pricl,
Dr. Giovanni Torriano
Istituto di Chimica
Applicata e
Industriale,
Università Triest/Italy



Einführung

Eine ausreichende Beschreibung des Fließverhaltens von Mahlpasten (mill bases) ist aus technologischen Gründen ebenso erwünscht wie aus ökologischen. Sie gestattet nämlich, für Formulierungen das günstigste Verhältnis einmal von Pigment und Bindemittel, zum anderen zwischen flüchtigen und nicht-flüchtigen Bestandteilen anzugeben. Berücksichtigen läßt sich dabei, daß die Pigmentdispersierung mit möglichst geringem Zeit- und Energieaufwand erfolgen sollte.

Aber auch zur Pumpendimensionierung sowie zum Bewerten von Mischprozessen und Ausfließvorgängen bei Behälterentleerungen, kurz bei allen mit Malguttransport und -handhabung verbundenen Prozessen, benötigt man detaillierte Kenntnisse der rheologischen Eigenschaften, um so mehr, als es sich hierbei um Materialien mit deutlich nicht-newtonischem Verhalten handelt. Oft zeigen sie sogar viskoelastische, mit starker Zeitabhängigkeit verbundene Merkmale. Es kommt also darauf an, die Abhängigkeit der Viskosität gemäß

$$\eta = (\phi, \chi, \dot{\gamma})$$

von Schergefälle $\dot{\gamma}$ einerseits, Volumenanteil und Zusammensetzung der dispersen Phase auf der anderen Seite zu ermitteln; d.h. in der angegebenen Beziehung mit ϕ als Volumenkonzentration der dispersen Phase und mit χ jeder der einzelnen Komponenten innerhalb der dispersen Phase.

Für die Charakterisierung des Fließverhaltens einer Suspension, als die die Verteilung fester Teilchen in Polymerlösungen in Erscheinung tritt, stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung; zwei davon sollen näher betrachtet werden.

Das erste Verfahren, als „Folgeverfahren“ bezeichnet, beruht auf Verarbeitung experimenteller Daten der Abhängigkeit der Viskosität vom Schergefälle, unter Verwendung angemessen einfacher rheologischer Modelle. Diese liefern rheologische Parameter, mit denen sich die Beziehungen zwischen Viskosität und



Ausgeprägt nicht-newtonsche Fließmerkmale bei Mahlpasten sind maßgebend dafür, daß deren rheologische Charakterisierung in relativ weiten Schergeschwindigkeitsbereichen zu erfolgen hat. Dabei erhaltene experimentelle Daten stehen in guter Übereinstimmung mit Voraussagen, die sich aus Korrelationsmodellen ableiten lassen. Zu berücksichtigen sind hierin Volumenanteil und Zusammensetzung der dispersen Phase.

Since mill bases have pronounced non-Newtonian flow properties, their rheological characterisation has to be carried out at relatively wide shear rate ranges. The data obtained are in good agreement with estimates derived from correlation models. Here one must take volume content and composition of the disperse phase into account.

Introduction

Adequate characterisation of the flow properties of mill bases is desirable for technological as well as ecological reasons, since it enables the most favourable pigment/binder and volatile/non-volatile solvents ratio for paint formulations to be determined. A minimum of time and energy should be expended in preparing the pigment dispersion.

A detailed knowledge of rheological properties is also important for calculating pump dimensions as well as for evaluating mixing processes and pouring performance during the emptying of containers – in

short all operations relating to transport and handling. This is specially important in view of the non-Newtonian flow exhibited by these materials. They often exhibit even viscoelastic properties which are very much dependent on time. It is therefore important to determine the dependence of viscosity on the shear gradient $\dot{\gamma}$ according to the equation

$$\eta = (\phi, \chi, \dot{\gamma})$$

on the one hand, and on the other on the volume content and composition of the disperse phase. In the above equation ϕ = volume concentration of the disperse phase and χ the concentration of the various components in the disperse phase.

Various methods may be used to characterise the flow properties of a suspension of solid particles, two of which are described below.

The first method („sequential“ method) is based on the processing of experimental data concerning the effect of shear gradient on viscosity, using simple rheological models. These provide rheological parameters with which the relation between viscosity, volume content and composition of the disperse phase can be represented in sequence.



Tabelle 3: Temperatureinfluß auf die Parameter der Korrelationsmodelle nach Casson (C), Herschel-Bulkley (HB), Saunders (S) und Shangraw et al. (SGM) für Mahlpaste „A“ (Laboransatz)

Table 3: Effect of temperature on the parameters of the correlation models according to Casson (C), Herschel-Bulkley (HB), Saunders (S) and Shangraw et al. (SGM) for mill base „A“ (laboratory batch).

Temp.	C	HB	S	SGM
10 °C	6,62	10,8	9,10	10,30
15 °C	6,67	10,5	9,16	10,82
25 °C	7,68	11,1	10,25	10,88
35 °C	8,63	11,5	10,80	11,72
45 °C	9,36	12,1	11,51	12,09

Temp.	C	HB	S	SGM
10 °C	7,09	-	9,13	11,37
15 °C	4,55	-	6,05	7,34
25 °C	1,84	-	2,70	3,34
35 °C	1,03	-	1,55	1,79
45 °C	0,56	-	0,92	1,17

Erfaßt wurde im einzelnen der Dispergierprozeß bei Mahlpaste „B“. Erhebliche Unterschiede im Dispersionszustand des Pigments, bei variiert Mahldauer, bestehen gemäß Abb. 4 im Bereich niedriger Scherbeanspruchungen. Stärkere Scherwirkungen lassen diesen Effekt in den Hintergrund treten. Zur Erklärung wurden die Modelle nach Herschel-Bulkley und nach Saunders herangezogen. So zeigt Tabelle 2 hierfür die Werte von τ_0 und den Hegman-Wert (ASTM 1210-64). Auch in diesem Fall stimmten die berechneten mit den gemessenen Daten gut überein.

Verm. dauer	τ_0 [Pa] Hersch.-Bulk.	τ_0 [Pa] Saunders	Hegmann Verm.-grad
10	126,38	107,86	5,6
25	121,98	111,76	5,6
35	108,25	96,72	6,4
40	36,72	23,17	7,28

Den Einfluß der Temperatur zeigt Abb. 5. Darüber hinaus sind für vier Korrelationsmodelle die Vergleichsdaten in Tabelle 3 wiedergegeben.

Mit Ausnahme des Casson-Modells liefern die Modelle gut übereinstimmende Werte für τ_0 . Es zeigten sich jedoch bezüglich der η_{∞} -

Daten beträchtliche Unterschiede. Hierfür kann die Ursache in dem durch die verwendeten Meßgeräte bedingten Umstand liegen, daß der erfaßte Schergeschwindigkeitsbereich nicht ausreichte, mit anderen Worten, die „unendliche“ Viskosität merklich von der Modellstruktur beeinflusst wird. Zudem besteht sowohl bei τ_0 als auch bei η_{∞} eine typische Temperaturabhängigkeit, im ersten Falle praktisch lineare Zunahme mit der Temperatur, im zweiten nach Art einer Arrhenius-Relation.

Schlußfolgerungen

Zur Beschreibung des Fließverhaltens von Mahlpasten lassen sich grundsätzlich zwei Verfahren anwenden, mit denen der Einfluß von Volumenanteil und Zusammensetzung der dispersen Phase berücksichtigt werden kann.

In den nach dem „Folgeverfahren“ ermittelten Daten äußert sich vor allem die Abhängigkeit des Fließvorgangs vom Schergefälle. Die damit in Zusammenhang gebrachten Korrelationsmodelle liefern die entsprechenden rheologischen Parameter. Sie eignen sich für verschiedene Anwendungen, z.B. Bewertung des Vermahlungsgrads und der Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

Herschel-Bulkley and Saunders models. Table 2 shows the figures for the yield point and the Hegman value (ASTM 1210-64). In this case, too, there was found to be good agreement between the calculated and the experimentally determined figures.

The effect of temperature is shown in Fig. 5, whilst Table 3 gives comparative data for four correlation models.

The models produce quite consistent values for the yield point, τ_0 , with the exception of the Casson model. There were, however, marked differences as far as η_{∞} was concerned. The cause may be that the shear rate range used was inadequate, because of the measuring instruments employed, in other words the „infinite“ viscosity is markedly influenced by the model structure. Moreover, there is a typical temperature dependence in the case of τ_0 as well as η_{∞} , in the former case in almost linear increase with temperature, in the latter a type of Arrhenius relation.

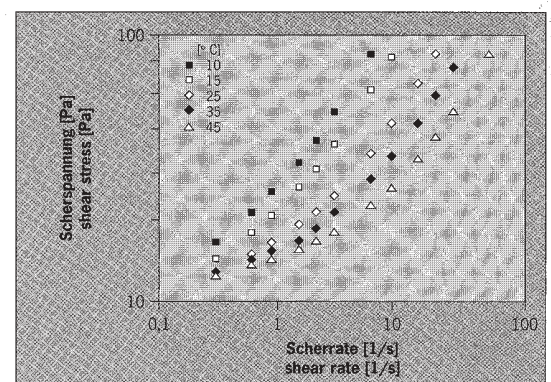


Abb. 5: Verhalten der ZnO-Mahlpaste bei unterschiedlicher Temperatur

Fig. 5: Behaviour of ZnO mill base at different temperatures

Korrelationsmodelle

(Ostwald-de Waele) $\eta = k \dot{\gamma}^n$

(Casson) $\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + \eta_\infty^{0.5} \dot{\gamma}^{0.5}$

(Saunders) $\tau^n = \tau_0^n + \eta_\infty^n \dot{\gamma}^n$

(Herschel-Bulkley) $\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$

(Shangraw-Grim-Mattocks)

$$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma} + \alpha_1 [1 - \exp(-\alpha_2 \dot{\gamma})]$$

Als von allgemeinerer Bedeutung erwies sich das „Simultanverfahren“, im Prinzip ebenfalls geeignet zur Beschreibung der Fließeigenschaften bei Variation von Schergefälle sowie Volumenanteil und Zusammensetzung der dispersen Phase. Das Verfahren beruht auf bevorzugter Anwendung nur eines Modells, folglich auch nur einer Rechenmethode. Maßgebender Para-

Simultanverfahren

$$\eta = \eta_r(\phi, \chi, \dot{\gamma})$$

ϕ -Abhängigkeit:

$$\eta_r = (1 - \phi / \phi_m)^2 = (1 - \lambda \phi)^2 \text{ (Maron-Pierce)}$$

χ -Abhängigkeit:

$$\lambda = \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \chi_i \chi_j \text{ mit: } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}, \lambda_{ii} = \lambda_i$$

$$\lambda_i = \lambda_1 \chi_1^2 + \lambda_2 \chi_2^2 + 2\lambda_{12} \chi_1 \chi_2 \text{ (binäre Mischung)}$$

$$\lambda_{12} = (\lambda_1 \lambda_2)^{1/2} - C_{12}$$

$$\lambda = [\lambda_1^{1/2} \chi_1 + \lambda_2^{1/2} (1 - \chi_1)]^2 - 2C_{12} \chi_1 (1 - \chi_1)$$

$\dot{\gamma}$ -Abhängigkeit:

Conclusions

Two methods can be used to characterise the flow properties of mill bases. These take account of the effect of volume content and composition of the disperse phase.

The data obtained by the „sequential“ method reflect, above all, the dependence of flow on the shear rate. The correlation models relating to this provide the corresponding rheological parameters which are suitable for a number of purposes, e.g. assessment of the degree of grinding and the effect of temperature on viscosity.

The „simultaneous“ method proved to be of more general significance. It can also be used to characterise flow properties at varying shear rates, as well as volume content and composition of the disperse phase. The method is based on the preferred use of only one model and therefore also one method of calculation. The decisive parameter in this case is the relative viscosity η_r . If such determinations extend across a sufficiently wide shear rate range, it is possible to predict practical performance, as has been proved by the systems examined.

 Rh

- [1] Ostwald, W., de Waele, A., J. Oil Colour Chem. Assoc. (1923), Nr. 6, p. 33 ff.
- [2] Casson, N., Rheology of Disperse Systems, Mill, C.C. Ed., Pergamon Press London, 1959.
- [3] Herschel, W.H., Bulkley, R., Kolloid Z., 39 (1926), p. 291 ff.

