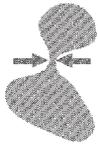


Rheologische Probleme in der Lackindustrie

Rheological problems in the paint industry

Martin Breucker,
Wuppertal,
Germany



Die Ziele rheologischer Messungen in der Lackindustrie werden dargestellt und deren Umsetzung auf der Basis des Fließverhaltens typischer Lackmaterialien diskutiert. Dabei werden Verfahren zur reduzierten Form der Beschreibung des Fließverhaltens strukturviskoser Lacke (Casson- und Herschel-Bulkley-Verfahren) kurz beschrieben und es wird auf die Veränderungen der rheologischen Eigenschaften von Lacken während der Applikation und auf die Möglichkeiten und Grenzen vereinfachter Meßverfahren „vor Ort“ (Auslaufbecher) eingegangen.

Einleitung

Das rheologische Verhalten von Lackmaterialien hat für die Herstellung und Verarbeitung dieser Produkte eine sehr große Bedeutung. Entsprechend alt sind daher auch Versuche, dieses Eigenschaftsprofil durch rheologische Untersuchungen zu charakterisieren. Neben den sehr weit verbreiteten Auslaufbechern werden zu diesem Zweck heute hauptsächlich Rotationsviskosimeter eingesetzt. Mit diesen Meßsystemen erkennt man, daß Lackmaterialien praktisch jedes bekannte rheologische Phänomen zeigen, angefangen vom newtonschen Fließverhalten über Strukturviskosität und Thixotropie bis hin zu ausgeprägter Viskoelastizität. Die Komplexität dieses Fließverhaltens bringt naturgemäß eine ganze Reihe von Problemen mit sich, wie beispielsweise die Frage, wie ein derartiges Produkt mit einer möglichst kleinen Zahl von Parametern beschrieben werden kann und welche Aussage diese Parameter für das Applikationsverhalten erlauben.

Ziel rheologischer Messungen in der Lackindustrie

Von der Zielsetzung her gibt es im wesentlichen zwei unterschiedliche Bereiche, in denen rheologische Messungen eingesetzt werden:

- Forschung und Entwicklung
- Qualitätsprüfung

Im ersten genannten Bereich geht es primär um die Suche nach rheologischen Parametern, die eine Optimierung von Produkteigenschaften erlauben. Zu den Eigenschaften, die in besonderem Maße durch die Rheologie bestimmt werden, gehören die Stabilität (Lager- und Ringleitungsstabilität), die Frage der Verspritzbarkeit, die Pumpfähigkeit, das Ablaufverhalten von Lacken an senkrechten Flächen während der

The aims and objectives of rheological determinations in the paint industry are described and their implementation discussed on the basis of the flow characteristics of typical paint formulations. Reduced methods of describing the flow properties of non-Newtonian paints (Casson and Herschel-Bulkley method) are outlined and the changes in rheological properties of paints during their application, as well as the possibilities and limits of simplified methods of determination "on the spot" (flow cup) are discussed.

Introduction

The rheological properties of paints are most important for their manufacture and processing. There are old established methods of characterising these properties by rheological tests. Apart from the widely used flow cups one mainly uses rotational viscometers for this purpose nowadays. These measuring systems show that paints exhibit practically every known rheological characteristic, including Newtonian and non-Newtonian flow, thixotropy and viscoelasticity. The complexity of this flow behaviour obviously brings with it a number of problems, such as the question as to how such a product can be described by a minimum number of parameters and what information these parameters provide for paint behaviour during application.

Purpose of rheological determinations in the paint industry

Rheological determinations are used in two main fields, namely in research and development and in quality control.

In the first named, it is mainly a question of looking for rheological parameters which enable product properties to be optimised. Rheology determines properties such as stability, especially storage stability, sprayability, pumping qualities, sagging on vertical surfaces during application and drying, as well as levelling characteristics after application.

The prime purpose of quality control, on the other hand, is to have available appropriate reproducible methods whereby agreed rheological constants can be compared within the manufacturing company as well as with customers and suppliers.

Abbildung 5:
Fließgeschwindigkeitsprofil eines Wasserbasislacks über den Düsenquerschnitt eines Auslaufbechers nach DIN 53211 (4 mm) für einen Exponenten von $n=0.5$ beim maximalen Volumenstrom (zu Beginn der Messung).

Fig. 5:
Flow rate profile of a waterborne paint across the nozzle cross-section of a flow cup according to DIN 53211 (4mm) for an exponential of $n = 0.5$ at maximum volume throughput (at the start of the determination)

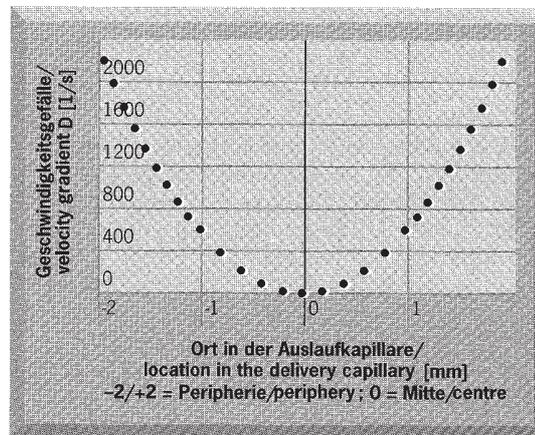
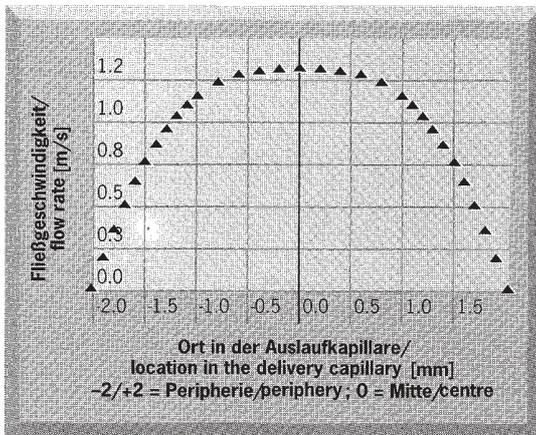


Abbildung 6:
Profil des Geschwindigkeitsgefälles über den Querschnitt eines Auslaufbechers nach DIN 53211 (4 mm) bei einem strukturviskosen Wasserbasislack

Fig. 6:
Velocity gradient profile across the cross-section of a flow cup according to DIN 53211 (4 mm) for a non-Newtonian waterborne paint

mit $n < 1$: strukturviskos,
 $n = 1$: newtonsch,
 $n > 1$: dilatant

Für den einfacheren und besonders für wasserverdünnbare Lacke häufig zutreffenden Potenzansatz läßt sich damit das Strömungsprofil über den Kapillarquerschnitt nach Gleichung 4 berechnen.

Aufgrund der sehr starken und praktisch nicht berechenbaren Druckverluste beim Ein- und Ausströmen in die extrem kurze Kapillare eines Auslaufbechers bietet diese Gleichung zunächst keine brauchbare Handhabe zur Abschätzung des real auftretenden Geschwindigkeitsprofils. Dies wird erst möglich, wenn anstelle des Druckverlustes ΔP der Volumenstrom Q bestimmt wird (s. Gleichung (5)).

Durch Einsetzen [18] erhält man die Gleichungen (6) und (7).

Bei strukturviskosen Wasserbasislacken liegen die Exponenten in der Regel zwischen 0.5 und 0.9. Für den Fall starker Strukturviskosität ($n=0.5$) erhält man so die Gleichung (8), womit sich die Gleichung (9) und damit an der Düsenperipherie ($r=r_0$) die Gleichung (10) ergibt.

Im speziellen Fall des Auslaufbechers mit 4 mm Düse folgt somit Gleichung (11).

Der Volumenstrom Q kann zum einen grob abgeschätzt werden (damit ergibt sich für eine Auslaufzeit von 40 s ein mittleres Geschwindigkeitsgefälle von 500 s^{-1}), der zeitliche Verlauf des Volumenstroms und damit des Geschwindigkeitsgefälles kann aber auch meßtechnisch bestimmt werden.

Eine derartige Messung wurde an einem typischen Wasserbasislack im Vergleich zu einem newtonschen Normalöl vorgenommen. Das Ergebnis ist in Abb. 4 dargestellt, die daraus nach Gleichung (11) errechneten Verläufe der Fließgeschwindigkeit sowie des Geschwindigkeitsgefälles in den Abbildungen 5 und 6.

becomes possible only if one determines the volume flow rate Q instead of the pressure loss ΔP , using equation (5). By inserting [18] one obtains equations (6) and (7).

In the case of non-Newtonian waterborne paints, the exponents are generally between 0.5 and 0.9. If there is very marked non-Newtonian flow ($n = 0.5$) one thus obtains equation (8), which leads to equation (9) and, therefore, near the nozzle periphery ($r = r_0$) equation (10). In the special case of the flow cup with a 4 mm nozzle, one then obtains equation (11).

The volume flow Q can be roughly estimated (this produces a mean velocity gradient of 500 s^{-1} for a flow time of 40 seconds. The time-related volume flow profile and therefore the velocity gradient can also, however, be measured direct.

This kind of determination was carried out on a typical waterborne paint and a Newtonian standard oil. The result is shown in Fig. 4, whilst Figs. 5 and 6 show the flow rate profile and velocity gradient as calculated from equation (11). The curves show that, for non-Newtonian waterborne paints, very high velocity gradients occur near the nozzle periphery (up to 2500 s^{-1}) which are four times higher than the velocity gradient for a Newtonian oil, especially at the start of the flow process, the flow time being about the same (40–37 s). The non-Newtonian flow of the waterborne paint therefore has a drastic effect upon flow in the flow cup. Since the viscosity of such materials becomes almost constant at high velocity gradients (see Fig. 2), it may be concluded that this procedure is permissible if one wants to adjust the paint's consistency for spraying, since it is the solids content which governs the viscosity at high velocity gradients.

With thixotropic materials on the other hand, the method fails. This applies for example to water-based primers for paints intended to protect against flying stones (see Fig. 3). Such products exhibit pronounced thixotropy (time-dependent viscosity) as well as definite yield

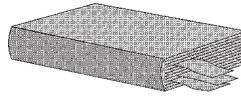


Die Auftragungen zeigen, daß für strukturviskose Wasserbasislacke sehr hohe Geschwindigkeitsgefälle an der Düsenperipherie auftreten (bis zu 2500 s^{-1}), die damit besonders zu Beginn des Auslaufprozesses bis zu einem Faktor 4 höher liegen als die Geschwindigkeitsgefälle für ein newtonsches Öl mit etwa gleicher Auslaufzeit (40 s zu 37 s). Die Tatsache des nicht newtonschen Auslaufverhaltens des Wasserbasislackes hat demnach tatsächlich drastische Auswirkungen auf das Fließverhalten im Auslaufbecher. Aus der Tatsache, daß die Viskosität derartiger Materialien jedoch bei hohem Geschwindigkeitsgefälle nahezu konstant wird (siehe Abb. 2), kann auch geschlossen werden, daß zum Zweck des Einstellens (Verdünnung auf Spritzviskosität) diese Vorgehensweise durchaus zulässig ist, da gerade der Festkörpergehalt die Viskosität bei hohen Geschwindigkeitsgefällen bestimmt.

Das Verfahren versagt jedoch, sobald thixotrope Materialien untersucht werden sollen. Dies trifft z.B. für wasserverdünnbare Steinschlagschutzgründe zu (siehe Abb. 3). Neben einer ausgeprägten Thixotropie (zeitabhängige Viskosität) werden bei diesen Produkten deutliche Fließgrenzen beobachtet, die im Zweifelsfall verhindern, daß das Material überhaupt sauber aus dem Auslaufbecher ausläuft. In dem hier gezeigten Beispiel würde sich an dieser Tatsache auch durch eine Vorschichtung im Schnellrührer nicht viel ändern. Durch eine derartige Vorschichtung könnte theoretisch bei Produkten, die thixotrop sind, aber im gescherten Zustand keine Fließgrenzen aufweisen, ggf. eine Meßbarkeit im Auslaufbecher erreicht werden. Dies setzt jedoch unbedingt voraus, daß im Anschluß an die Vorschichtung, die zwangsläufig mit einer Erwärmung der Probe verbunden ist, eine ausreichende Temperierzeit verbleibt, ohne daß sich in dieser Zeit die Thixotropie der Probe erneut aufbaut.

Das beschriebene thixotrope Fließverhalten wird bei einer relativ großen Zahl wasserverdünnter Lackmaterialien in unterschiedlicher Ausprägung beobachtet. Soweit dies gegeben ist oder Unklarheit über das tatsächliche Fließverhalten besteht, ist daher grundsätzlich die Viskositätsmessung im Rotationsviskosimeter vorzunehmen.

Der Dank des Autors gilt Heinz Dinger und Dr. Michael Osterhold für wertvolle Diskussionen sowie Yvonne Jäger und Ute Kind für die Durchführung der Messungen und schließlich Hans Matthée für seine Unterstützung.



- [1] M.R. Mackley in „Rheological Measurement“, A.A. Collyer, D.W. Clegg (Ed.), Elsevier, London (1988), p. 159
- [2] T.C. Patton; in „Paint Flow and Pigment Dispersion“, John Wiley & Sons, New York (1979), p. 357
- [3] M. Breucker et. al., farbe + lack, 2 (1990), p.103 ff
- [4] D.R. Bauer, L.M. Briggs; J. Coat. Tech. 56, 716 (1984), p. 716
- [5] R.R. Eley; Org. Coat. Appl. Sci. Proc. 47 (1982), p. 503
- [6] M.B. Roller; Polymer Eng. Sci. 15, 6 (1975), p. 503
- [7] L.O. Kornum; Rheol. Acta 18 (1979), p. 178 ff
- [8] I.R. Taylor, M. Foster; J. Oil. Col. Chem. Assoc. 54 (1971), p. 1030 ff
- [9] A. Quach, C.M. Hansen; J. Paint. Tech. 46, 592 (1974), p. 40 ff
- [10] N. Dingerdissen, W. Göring, C. Hartmann; defazet 30, 11 (1976), p. 508 ff
- [11] W. Göring, N. Dingerdissen, C. Hartmann; farbe + lack 83, 4 (1977), p. 270 ff
- [12] J.v.d. Berg; M.J. de Vries; XVII Fatipec-Kongreß, Lugano (1984)
- [13] K. Watanabe, T. Amari, J. Appl. Polym. Science, 32 (1986), p. 234 ff
- [14] L.O. Kornum; XIV Fatipec-Kongreß, Budapest (1978)
- [15] H.L. Beeferman, D.A. Bergren; J. Paint. Tech. 38, 492 (1966), p. 9 ff
- [16] P. Selier, F.W. Kielhorn; Vertkroniek 44 (1971), p. 351 ff
- [17] D. Wapler; farbe + lack, 81, 8 (1975), p. 717 ff
- [18] H.A. Barnes, J.F. Hutton in „An Introduction to Rheology“, Elsevier, Amsterdam (1989), p. 32 ff

points which may prevent the material flowing cleanly from the flow cup. In the example discussed here, first subjecting the paint to shear in a high speed stirrer would probably not have much effect. This procedure would theoretically enable paints which are not thixotropic but exhibit no yield point in the sheared state to be subjected to the flow cup test, but there is no guarantee that there would be enough time for the heat generated during shearing to be dissipated before the paint has thickened again, i.e. once more become thixotropic.

The above described thixotropic behaviour is observed to different extents in a relatively large number of waterborne paints. If there is any doubt about flow behaviour, it is always best to use a rotational viscometer to determine viscosity.

The author would like to express his thanks to Mr. Heinz Dinger and Dr. Michael Osterhold for valuable discussions, Mrs. Yvonne Jäger and Mrs. Ute Kind for carrying out the various determinations and, finally, Mr. Hans Matthée for his help and support.

