

Einfluß von Additiven auf die rheologischen Eigenschaften von TiO₂ Suspensionen

Influence of Additives on the Rheological Properties of TiO₂ Suspensions

Die rheologischen Eigenschaften von Farben, die für die Tauchbeschichtung eingesetzt werden sollen, wurden unter verschiedenen Strömungsbedingungen untersucht. Es wurden verschiedene Experimente durchgeführt, um die Strömungseigenschaften unter prozeßnahen Bedingungen zu testen. Alle untersuchten Systeme zeigen starke nicht-Newtonsche Fließeigenschaften. Die Zusammensetzung der untersuchten Farben beeinflusst deren scher- und zeitabhängigen Eigenschaften stark. Ein „stretched exponential“ – Ansatz ist gut geeignet, die Kinetik der thixotropen Erholung zu beschreiben. Die Anwendung des Burger-Modells zur Beschreibung der experimentellen Daten des Kriech- und Kriecherholungs-experiments liefert befriedigende Ergebnisse. Aus den Untersuchungen kann geschlußfolgert werden, daß die besten rheologischen Eigenschaften für jene Proben erzielt wurden, die auf der Basis des Tensids Surfino 104E in Kombination mit den rheologischen Additiven Benton 28 und Aerosil 200 formuliert wurden.

1 Einleitung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Suspensionen gehören zu einer Klasse von Farben, die für den Einsatz bei der Tauchbeschichtung vorgesehen sind. Bei diesem Prozeß wird eine feste Platte mit einer konstanten Geschwindigkeit aus einem Farbreservoir herausgezogen. Verschiedene Arbeiten [1]–[3] sind zur Modellierung des Tauchbeschichtungsprozesses mit Newtonschen und nicht-Newtonschen Fluiden veröffentlicht worden. Im Gegensatz zur industriellen Anwendung der Tauchbeschichtungs-technologie basiert die Simulation dieses Prozesses gewöhnlich auf vereinfachten Annahmen. Trotzdem werden dadurch wichtige Informationen bereitgestellt, die in der Praxis berücksichtigt werden sollten. Während des Beschichtungsprozesses müssen normalerweise drei Kräfte berücksichtigt werden: viskose Kräfte, die Gravität und Kräfte, die von der Grenzflächenspannung herrühren. In dem Bereich ausreichend weit von der Reservoiroberfläche entfernt, wo die Dicke des aufgetragenen Films konstant wird, sind nur noch die viskosen und Gravitationskräfte zu berücksichtigen. Im Bereich des dynamischen Meniskus ändert sich die Filmdicke mit der Höhe über dem Flüssigkeitsniveau und deshalb sind hier alle drei Kräfte zu berücksichtigen. Wegen der schnellen Änderung der Strömung im Meniskus kommt es zu einer starken Veränderung der Spannungen im Fluid, und die Strömung kann als die Kombination einer Scherströmung längs der Platte (bzw. des zu beschichtenden Objektes) und einer Dehnströmung

Rheological properties of paints intended for dip coating were investigated under different flow conditions. Different experimental procedures were carried out in order to examine the flow properties under conditions similar to real situations in technological processes. All the systems examined exhibited strongly non-Newtonian flow behavior. The composition of the examined paints strongly influences shear- and time – dependent properties. A stretched exponential equation provided good correlation for describing the kinetics of thixotropic recovery. Application of the Burgers model for describing experimental data from creep and recovery gave satisfactory results. From these investigations it can be concluded that the most favorable rheological properties were obtained when the samples were formulated by using Surfino 104E as a surfactant in combination with rheological additives Benton 38 and Aerosil 200.

1 Introduction

The suspensions investigated in the present work belong to a class of paints which are intended to use for the dip coating process. The process consists of withdrawing a solid plate from a large reservoir of paint at a constant velocity. Various papers have been made published on the modeling of the dip coating process [1]–[3] with Newtonian and non-Newtonian fluids. In comparison with industrial applications of dip coating technology, simulations of the process are usually based on idealised situations, but can nevertheless offer very important information which should be taken into account in practice. During the dipping process, three types of forces normally have to be considered: viscous, gravity and surface tension forces. In the range sufficiently far from the surface of the liquid in the reservoir, where the film thickness becomes constant, viscous and gravity forces are

Andreja Zupančič,
Ljubljana, Slovenia



Andreja Zupančič

geboren 1963 in Ljubljana, studierte Chemische Technologie an der Universität Ljubljana, wo sie 1991 promovierte. Seit 1992 arbeitet sie in der Abteilung für Chemie-Ingenieurwesen und Technologie als wissenschaftliche Assistentin auf dem Gebiet der Rheologie von Suspensionen.

born in 1963 in Ljubljana, studied Chemical technology at the University of Ljubljana and completed her MSc thesis in 1991 in Chemical engineering at the same University. Since 1992 she has been employed at the Department of Chemical Engineering and Technology as a research assistant. In this period she has been working on rheology of suspensions.



Kriech- und Erholungstests (Abb. 2) wurden durchgeführt, um die Zeitabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften unter non-destruktiven Scherbedingungen zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse, die bei diesen Tests für verschiedene Ruhezeiten erhalten wurden, sind auf der Basis des Burger – Modells, siehe Gleichung (4), ausgewertet worden. Auch wenn die Experimente im Bereich des linear viskoelastischen Verhaltens durchgeführt worden sind, konnten befriedigende Ergebnisse bei der theoretischen Beschreibung nur erzielt werden, wenn die Modellparameter in der Kriechphase verschieden von denen in der Erholungsphase waren. Die Ausnahme war der Parameter J_0 , der in beiden Bereichen gleich gewählt werden konnte. Für diese komplexen Pigmentsysteme sind solche Ergebnisse nicht überraschend, da das Partikelnetzwerk während der Untersuchung nicht voll aufgebaut war. Die elastischen Effekte von Suspensionen sind normalerweise sehr eng mit strukturellen Charakteristika der Systeme verknüpft. In einer kolloidalen Suspension können zwei Ursachen für die Elastizität unterschieden werden: die Brownsche Bewegung und die interpartikulären Kräfte [10]. Die Brownsche Bewegung arbeitet gegen die Ordnungseffekte, die vom Scherfeld herrühren und wirkt deshalb wie eine „Feder“, die die Mikrostruktur der Suspension in deren ungestörten Zustand zurückführt. Wenn das Material bei der Scherung (Kriechen) deformiert wird, können in der Erholungsphase, wenn die Spannung Null ist, verschiedene Strukturen erwartet werden. Abb. 7 illustriert am Beispiel der Probe S1 verschiedene Materialantworten und die Gleichung (4) entsprechenden Modellberechnungen. Die Materialparameter sind in Tabelle 2 gegeben. Dieser Prozeß der thixotropen Strukturholung führt in Abhängigkeit von der wachsenden Ruhezeit zu einem höheren Grad des Strukturbaus. Bezüglich der Kurvenverläufe und der Modellparameter kann auf starke Verfestigungsprozesse geschlossen werden, die zu einem Anwachsen der Rigidität der Proben bei wachsender Ruhezeit führen.

4 Schlußfolgerungen

Um die Fließeigenschaften von Farben für den Tauchbeschichtungsprozeß zu charakterisieren, müssen die rheologischen Eigenschaften unter den unterschiedlichsten Scherbedingungen untersucht werden. In dieser Arbeit wurde der Einfluß von verschiedenen Tensiden und rheologischen Additiven, die in den Farben enthalten sind, auf deren Fließeigenschaften durch Anwendung verschiedener experimenteller Techniken studiert. Mit dem Anliegen, die rheologischen Eigenschaften der zu prüfenden Farben unter prozeßnahen Scherbedingungen zu untersuchen, wurden Scherratenrampen, Schrittprozeduren, Scherraten- und Scherspannungssprünge sowie Kriech- und Kriecherholungstests durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß alle untersuchten Farben starke nicht-Newtonsche Eigenschaften wie Scherentzähung und Thixotropie zeigen.

induced by shear field, thus behaving as a “spring” which moves the microscopic structure of the suspension back to its unperturbed state. When the material is deformed due to the shear action (creep), different structural conditions can be expected with respect to the conditions when shear stress is released (recovery). Fig. 7 illustrate an example of experimental responses and correlated values by using equations (4) for sample S 1. The values of the parameters, evaluated according to equation (4), are shown in Table 2. The process of thixotropic recovery of the structure with increasing time of rest leads to a higher level of structural build-up. Regarding the curves and the parameters of the model, strong processes of hardening were observed resulting in an increase in rigidity of the sample when the time of rest increased.

4 Conclusions

In order to characterize the flow properties of paints intended for the dip coating process, the rheological properties should be examined under various shear conditions. In this work, the influence of different surfactants and rheological additives in paint composition on the flow properties was studied by the application of different experimental procedures. With the purpose of investigating rheological properties of the examined paints under the shear conditions similar to those which can be expected in real situations, shear rate ramp, stepwise procedure, shear rate-shear stress – step functions and creep/recovery tests were performed. It was found that all examined paints exhibited strongly non-Newtonian behavior of shear thinning and time-dependent properties of thixotropic type.

The rheological investigations showed that it is necessary to use surfactants in aqueous paints of TiO_2 . The paints containing surfactants exhibited better stability of dispersion as well as more favorable effects on the rheological properties during different stages of the technological process of dip coating.

Regarding the influence of rheological additives on the flow properties of the examined paints, better effects were obtained when paints were formulated with Aerosil 200 and Bentone 38, in comparison with paints containing Rheolate 287. With the addition of the former rheological

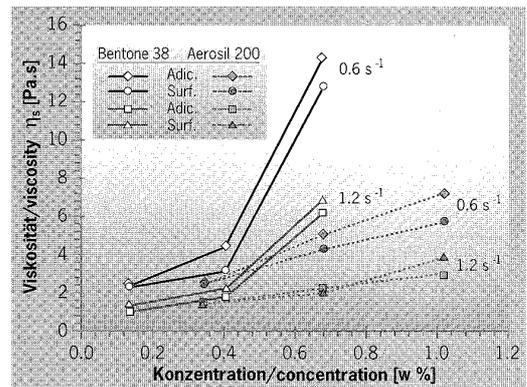


Abb. 6: Einfluß der Konzentration der rheologischen Additive Benton 38 und Aerosil 200.

Fig. 6: The influence of the concentration of rheological additives Benton 38 and Aerosil 200

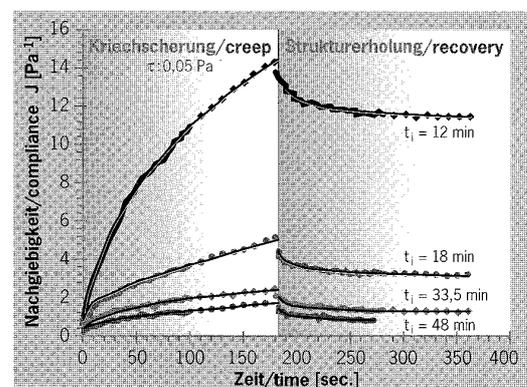


Abb. 7: Kriechen und Kriecherholung der Probe S1 für verschiedene Ruhezeiten.

Fig. 7: Creep and recovery tests at different time of rest for sample S 1

Tabelle 1:
Parameter der Gleichung 2, die bei verschiedenen Scherraten und Scherspannungen bestimmt wurden.

Table 1:
Parameters of equation (2), evaluated at various shear rates and shear stresses

S8 konstante Scherraten constant shear rates				
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η_s (Pa.s)	η_i (Pa.s)	t_c (s)	
0.6	14.45	4.19	44.6	
1.2	6.84	3.04	40.5	
2.3	3.37	1.92	24.2	
11.7	0.99	0.87	10.0	

S1 konstante Scherraten constant shear rates				
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η_s (Pa.s)	η_i (Pa.s)	t_c (s)	
0.6	1.70	0.62	42.2	
1.2	1.06	0.54	39.7	
2.3	0.72	0.47	15.4	
11.7	0.43	0.39	3.6	

S1 konstante Scherspannung constant shear stresses				
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	η_s (Pa.s)	η_i (Pa.s)	t_c (s)	
1	0.73	0.40	156.7	
2	0.49	0.35	25.2	
3	0.44	0.31	2.1	
5	0.36	0.25	6·10 ⁻¹	

Tabelle 2:
Parameter des Burger-Modells für die Probe S1 nach verschiedenen Ruhezeiten.

Table 2:
Parameters of the Burgers model for sample S1 after different times of rest

S1 time (min)	Kriechschöpfung Creep				
	J_0 (Pa ⁻¹)	η_0 (Pa.s)	J_1 (Pa ⁻¹)	η_1 (Pa.s)	λ_1 (s)
12	0.135	64	1.00	14	13.9
18	0.118	201	0.33	19	6.6
33	0.084	477	0.20	65	12.8
48	0.084	656	0.10	83	8.3

Strukturerholung recovery			
η_0 (Pa.s)	J_1 (Pa ⁻¹)	η_1 (Pa.s)	λ_1 (s)
64	0.44	1117	51.1
216	0.23	100	22.9
548	0.14	256	36.8
844	0.12	317	38.7

Die rheologischen Untersuchungen belegen, daß es notwendig ist, Tenside in den wäßrigen TiO₂-Lösungen zu benutzen. Die Tenside enthaltenden Farben waren die stabileren Dispersionen und zeigten die günstigeren rheologischen Effekte in den verschiedenen Phasen des Tauchbeschichtungsprozesses.

Bezüglich des Einflusses der rheologischen Additive auf die Fließeigenschaften der untersuchten Farben konnte festgestellt werden, daß die mit Aerosil 200 und Benton 38 formulierten Systeme im Vergleich mit den Farben, die Rheolat 287 enthalten, die besseren Effekte aufweisen. Durch die Zugabe der beiden rheologischen Additive konnte eine stärkere Scherabhängigkeit sowie höhere Viskositätswerte im Bereich kleiner Scherraten erzielt werden.

Das zeitabhängige Verhalten der untersuchten Farben hing meistens von der Art des Tensids und der Konzentration der rheologischen Additive ab. Für die beiden rheologischen Additive Benton 38 und Aerosil 200 wurde eine leicht bessere Effektivität bei Anwesenheit des Tensids Surfino 104 E gefunden.

Die Arbeit wurde in Kooperation mit dem Farberhersteller Color Medvode durchgeführt, dessen technische Hilfestellung während der Probenpräparation dankend erwähnt wird. Ebenso möchte ich Frau Nevenka Leskovsek für die vielen hilfreichen Diskussionen danken.



additives, stronger shear – dependent behavior and higher viscosity values in the range of low shear rates could be obtained.

Time dependent behavior of the examined paints mostly depended on the combination of the surfactant and the concentration of the rheological additive. For both rheological additives, Benton 38 and Aerosil 200, slightly better efficiency was found in the presence of surfactant Surfino 104 E.

The work was carried out in cooperation with the paint factory Color Medvode, whose technological assistance during sample preparation is gratefully acknowledged. I also wish to thank Mrs. Nevenka Leskovsek for many helpful discussions.



Gleichungen/Equations

Sisko Modell
the Sisko Model $\eta = \eta_{\infty} + K_1 \dot{\gamma}^{(m-1)}$ (1)

Kinetik des
Strukturaufbaus
stretched exponential $\eta = \eta_{\infty} + (\eta_i - \eta_{\infty}) \cdot \exp(-Kt^n)$ (2)

charakteristische Zeit
characteristic time $\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_i - \eta_{\infty}} = e^{-1} \rightarrow t_c = (1/K)^{1/n}$ (3)

Burgers Modell
the Burgers Model $J(t) = J_0 + t/\eta_0 + J_1 \cdot [1 - \exp(-t/\lambda_1)]$ creep
 $\lambda_1 = J_1 \cdot \eta_1$
 $J(t) = t_1/\eta_0 + J_1 \cdot \exp(-t-t_1/\lambda_1)$ recovery (4)

- [1] P. Hurez, P.A. Tanguy, Polym. Eng. Sci., 30 (18) (1990), p. 1125–1132
- [2] Chang-Won Park, J. Colloid Interface Sci., 146 (2) (1991), p. 382–394
- [3] R.P. Spiers, C.V. Subbarman, W.L. Wilkinson, Chem. Eng. Sci., 29 (1974), p. 389–394
- [4] D. Stoye, "Paints, Coatings and Solvents", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1993)
- [5] K. Walters, "Rheometry: Industrial Applications", Research Studies Press, John Wiley & Sons, USA (1980)
- [6] T.C. Patton, "Paint Flow and Pigment Dispersion", John Wiley & Sons, New York (1964)
- [7] E.I. Souheng Wu, J. Appl. Polym. Sci., 22 (1978), p. 2769–2782
- [8] A. Allesandrini, R. Lapasin, F. Struzi, Chem. Eng. Commun., 17 (1982), p. 12–22
- [9] R. Lapasin, S. Prici, "Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications", Blackie Academic & Professional, An Imprint of Chapman & Hall, Glasgow (1995)
- [10] Mewis, J., A.J.B. Spaul, Colloid and Interface Sci., 6 (1976), p. 173–200