

KARAKTERIZACIJA REOLO[GIKIH LASTNOSTI VODOTOPNIH PREMAZOV PRI OMAKANJU

RHEOLOGICAL CHARACTERISATION OF AQUEOUS COATINGS INTENDED FOR THE DIP COATING PROCESS

NEVENKA LESKOV[EK¹, U. FLORJAN¹, A. ZUPAN¹

¹COLOR, 1215 Medvode

²Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Namen dela je bil preučevanje vpliva površinsko aktivnih snovi in reoloških dodatkov na reološke lastnosti vodnih pigmentnih suspenzij. Vse suspenzije so izkazovale ne-Newtonski tokovni odziv. Za ugotavljanje strižne in časovno odvisnega odziva suspenzij smo uporabili različne merilne tehnike. Potek tokovnih krivulj smo opisali s Herschel-Bulkey-ovo zvezo, kinetiko vzpostavljanja tiksotropne strukture pa z razširjeno eksponentno zvezo. Nekatere parametre reoloških meritev smo primerjali z rezultati omakanja kovinskih predmetov v posamezne suspenzije v laboratorijskem merilu. [tudija pomeni osnovo za izbiro ustreznih laboratorijskih eksperimentalnih tehnik določevanja reoloških karakteristik vodnih suspenzij, namenjenih omakanju v industrijskih lakirnicah.

Ključne besede: vodne pigmentne suspenzije, reološka karakterizacija, tiksotropno obnačanje, omakanje

The influence of different additives on the rheological properties of the aqueous pigment suspensions intended for the dip coatings were studied under different flow conditions. All examined suspensions exhibited non-Newtonian flow behaviour. Flow curves were in good correlation with the Herschel-Bulkey equation and the stretched exponential equation was used for describing the kinetics of thixotropic recovery. For the examined suspensions the film thickness obtained in lab dip coating process was correlated with the rheological data. The characterisation of such industrial suspensions is important from the viewpoint of practical interest and represents a fundamental basis for establishing the appropriate experimental procedure to be used in industrial laboratories.

Key words: aqueous pigment suspensions, rheological behaviour, thixotropy, dip coatings

1 UVOD

Vodotopni premazi so suspenzije veziva, pigmenta, polnila, reoloških dodatkov in površinsko aktivnih snovi v raztopini polimernega veziva. Interakcije med posameznimi komponentami določajo premazu njegove kemijske in fizikalne lastnosti.

Kot večinoma realnih tekočin, ki so tehnično ali praktično pomena, tudi premazi izkazujejo pri delovanju zunanjih sil tako viskozni kot elastični odziv, odvisno od velikosti in časa delovanja sil. Take realne tekočine imenujemo viskoelastične.

Eden od tehnoloških postopkov za čiščenje površine je omakanje ali potapljanje, pri katerem z enakomerno hitrostjo vlečemo predmet iz posode, napolnjene s premaznim sredstvom. Na debelino premaza, njegovo razlikovanje ter stekanje z vertikalnih površin po aplikaciji pa vplivajo viskoznost premaza ter njena odvisnost od strižnih pogojev in časa delovanja striga, hitrost obnove notranje strukture in viskoelastične lastnosti premaza.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Disperzni medij suspenzij, sestavljen iz mešanice alkidnega in melaminskega veziva (3,5:1 masnih deležev) in mešanice topil (voda, butilglikol, propilalkohol, butanol), ter disperzna faza (TiO₂, mikroniziran BaSO₄), sta bila v vseh preiskovanih suspenzijah enaka.

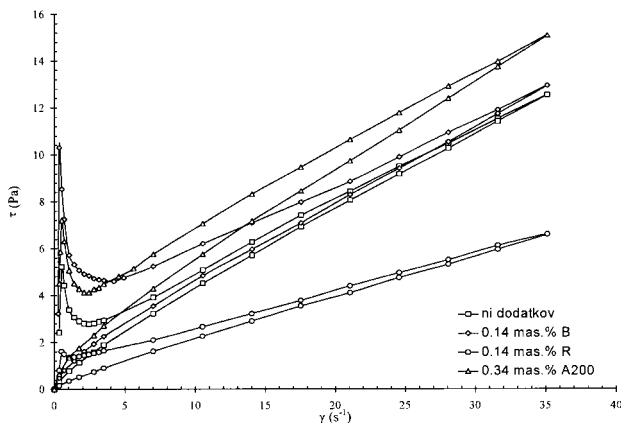
Spreminjali pa smo površinsko aktivno sredstvo in reološki dodatek. Kot površinsko aktivno sredstvo smo uporabili acetilenski diol (Surfinol 104E) in akril-kaprolaktam (Adicol 64), kot reološke dodatke pa organsko modificiran smektit (Bentone 38), pirogeno kremenico (Aerosil 200) in poliuretan (Rheolate 278), vsakega v treh različnih koncentracijah.

Strižno in časovno odvisnost suspenzij smo merili z reometrom z nastavljivo strižno hitrostjo HAAKE Rotovisco RV100 z merilnim sistemom tipa Searle, merilno glavo M5 in senzorskim sistemom koaksialnih valjev M1. Strižno odvisno odzivanje smo ugotavljali s trikotno metodo (zvezno spreminjanje strižne hitrosti), časovno odvisno odzivanje pa s stopenjsko metodo po Camina in Roffey-u¹.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Strižno odvisno odzivanje

Merilne postopke reoloških meritev smo prilagodili tako, da smo se lahko kar se da najbolje približali pogojem na industrijskih lakirnih linijah. Vpliv strižnih hitrosti smo preučevali z zveznim spreminjanjem le-te, od najnižje do najvišje vrednosti (0 - 35 s⁻¹), nato pa smo jo zniževali do najnižje vrednosti. Tako smo lahko spremljali tokovne parametre med aplikacijo in v mirovanju premaza na lakiranem objektu po njej. Pred



Slika 1: Odvisnost stri'ne napetosti od stri'ne hitrosti za vzorce brez in z razli-nimi reolo{kimi dodatki: B (Bentone 38), R (Rheolate 278), A200 (Aerosil 200)

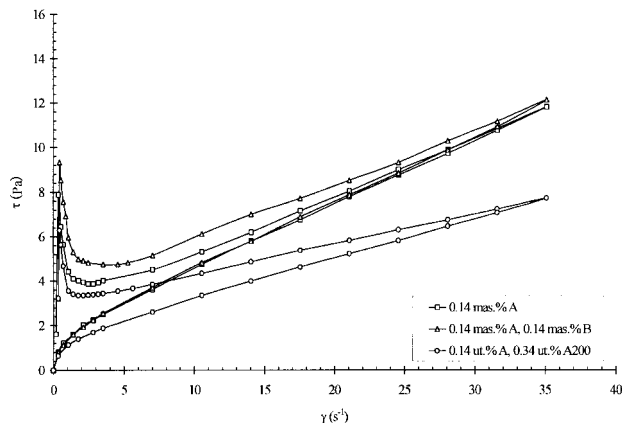
Figure 1: Dependence of the shear stress on the shear rate for the samples without and with individual additives: B (Bentone 38), R (Rheolate 278), A200 (Aerosil 200)

meritvijo so vzorci mirovali 12 minut. Tako smo zagotovili enake za-etne razmere in s tem dobro ponovljivost rezultatov.

Vsi vzorci so izkazovali stri'no odvisno in tiksotropno odzivanje, z zna-ilnim ozkim vrhom pri nizkih stri'nih hitrostih in histerezo zanko. Iz za-etnega skoka tokovne krivulje lahko kvalitativno ocenimo viskoelasti-ne lastnosti vzorca, velikost histerezne zanke pa je posledica razlike v hitrosti razgradnje in ponovnega vzpostavljanja notranje strukture. Velikost za-etnega skoka stri'ne napetosti in velikost ter oblika histerezne zanke so bili mo-no odvisni od koli-ine in vrste dodatkov v vzorcu. Obe povr{insko aktivni sredstvi ka'eta v odsotnosti reolo{kega dodatka mo-ne spremembe viskoelasti-ne lastnosti, vendar bistveno ne vplivata na viskoznost v obmo-ju visokih stri'nih hitrostih, to je pri vle-enju predmeta iz raztopine. Reolo{ki dodatki v vzorcih brez dodanega povr{insko aktivnega sredstva pa razli-no vplivajo na viskoelasti-ne lastnosti. Dodatek smektita ali pirogene kremenice pove-a ~asovno odvisnost in viskoznost vzorca glede na vzorec brez dodatkov, medtem ko poliuretanski reolo{ki dodatek zelo malo vpliva na viskoznost in ~asovno odvisno odzivanje vzorca (**slika 1**).

Vpliv posameznega reolo{kega dodatka ob prisotnosti akril-kaprolaktamskega povr{insko aktivnega sredstva je prikazan na **sliki 2**. Najve-je spremembe se ka'ejo v obmo-ju visokih stri'nih hitrostih, kjer ima vzorec s pirogeno kremenico najni'jo viskoznost. Iz za-etnega skoka stri'ne napetosti lahko sklepamo, da smektit v kombinaciji s povr{insko aktivnim sredstvom daje najbolj viskoelasti-en odziv.

Vpliv posameznega povr{insko aktivnega sredstva ob prisotnosti reolo{kega dodatka pirogene kremenice se ka'e predvsem v mo-no zni'ani viskoznosti v obmo-ju visokih stri'nih hitrostih. Na ~asovno in viskoelasti-no



Slika 2: Odvisnost stri'ne napetosti od stri'ne hitrosti za vzorce z akril-kaprolaktamskim povr{insko aktivnim sredstvom (A) v kombinaciji z razli-nimi reolo{kimi dodatki: B (Bentone 38), A200 (Aerosil 200)

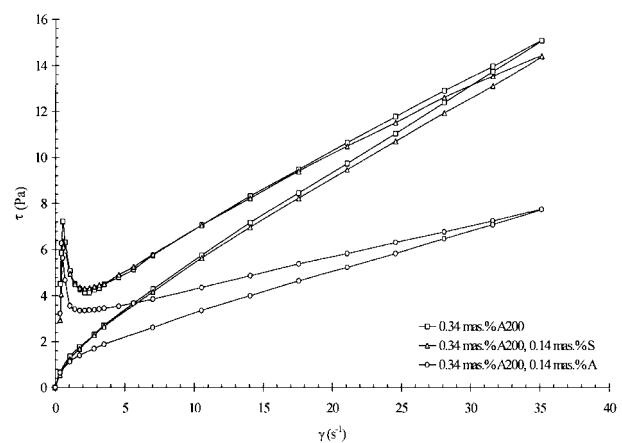
Figure 2: Dependence of the shear stress on the shear rate for the samples with acry-caprolactamic additive (A) without and with individual rheological additive: B (Bentone 38), A200 (Aerosil 200)

odzivanje dodatek povr{insko aktivnega sredstva ne vpliva (**slika 3**).

Eksperimenti so pokazali, da pri ponovitvah trikotne metode ni bilo opaziti histerezne zanke, vrednosti tokovne krivulje pa so se ujemale s tistimi, dobljenimi pri zmanj{evanju stri'ne hitrosti v prvem ciklu. Zato lahko privzamemo, da smo pri zmanj{evanju stri'ne hitrosti v prvem ciklu dobili ravnote'ne tokovne krivulje. Tako dobljene eksperimentalne vrednosti smo prilagajali vrednostim, izra-unanim po Herschel-Bulkley-evem modelu (ena-ba 1).

$$\tau = \tau_0 + K \gamma^n, \quad (1)$$

kjer je τ stri'na napetost, τ_0 mejna stri'na napetost, K indeks konsistence snovi, γ stri'na hitrost, n indeks tok-



Slika 3: Odvisnost stri'ne napetosti od stri'ne hitrosti za vzorce s pirogeno kremenico (Aerosil 200) v kombinaciji s povr{insko aktivnim sredstvom S (acetilenski) in A (akril-kaprolaktam)

Figure 3: Dependence of the shear stress on the shear rate for the samples with pyrogenic silica (Aerosil 200) in combination with surface active agent S (acetylenic) and A (acryl-caprolactam)

ovnega odzivanja snovi. Tako dobljene vrednosti mejnih napetosti smo primerjali z debelino premaza, nanesenega z omakanjem v laboratorijskem merilu. Izkazalo se je, da višja vrednost τ_0 zagotavlja večjo debelino premazne plasti, kar je v skladu z ugotovitvami v literaturi².

3.2 *Asovno odvisno odzivanje suspenzij*

Hitrost vzpostavljanja notranje strukture smo preu-evali s stopenjsko metodo po Camina in Roffey-u. Najprej smo vzorec izpostavili referen- ni stri' ni hitrosti (hitrosti vle-enja predmeta iz premaza v industrijski lakirnici) toliko asa, da se je vzpostavilo dinami-no ravnote' je, nato pa smo stri' no hitrost zni' ali na neko vrednost in ponovno po-akali, da se je vzpostavilo di-nami-no ravnote' je. Postopek smo ponavljali pri razli--nih stri' nih hitrostih in spremljali as vzpostavljanja notranje strukture. Eksperimentalne vrednosti smo opisali z raz{irjeno eksponentno zvezo:

$$\eta = \eta_i + (\eta_a - \eta_i) \exp(-kt^{n_1}), \quad (2)$$

kjer je η_i za-etna, η_a pa kon-na ravnote' na vrednost viskoznosti. Razmerje med parametroma k in n_1 lahko izrazimo z ena-bo (3):

$$t_k = (1/k)^{1/n_1}, \quad (3)$$

kjer je t_k relaksacijski as, v katerem postane vrednost izraza $(\eta - \eta_i)/(\eta_a - \eta_i)$ enaka e^{-1} , pomeni pa as vzpostavljanja notranje strukture. Primerjava karakteristi-nih asov je pokazala, da obe povr{insko aktivni sredstvi ob odsotnosti reolo{kkih dodatkov zni' ata t_k , in

sicer akril-kaprolaktam bolj kot acetilen diol. Kadar pa imamo prisotno povr{insko aktivno sredstvo in reolo{ki dodatek pa je vzpostavljanje dinami-nega ravnote' ja naj-hitrej{e pri smektitnem reolo{kem dodatku.

4 SKLEP

Vse suspenzije ka'ejo mo-no stri' no in asovno od-visnost. Z meritvami smo ugotovili, da s kombinacijo dodatkov lahko dose'emo flokulirano, asovno odvisno notranjo strukturo. V obmo-ju nizkih stri' nih hitrosti reolo{ka dodatka smektit in pirogena kremenica pove-ata stri' no odvisno odzivanje, asovna odvisnost pa je bolj izrazita. Iz oblike histerezne zanke lahko kvali-tativno sklepamo na mo-neje izra'ene viskoelasti-ne lastnosti premaza. Tudi odvisnost viskoznosti od stri' ne hitrosti je tu mo-neje izra'ena kot pri poliuretanskem do-datku. Slednji izkazuje ni'jo viskoznost in ni'jo mejno napetost, ki je merilo za debelino premaza. Premazi z reolo{kima dodatkoma smektit in pirogena kremenica bodo dajali ve-je debeline premaznih plasti, verjetnost sedimentacije delcev pa je manj{a kot pri poliuretanskem dodatku. Meritve obnove strukture pa so pokazale, da je najhitrej{e obnavljanje strukture v suspenzijah z reolo{kim dodatkom smektita in pirogene kremenice v kombinaciji z akril-kaprolaktamskim povr{insko ak-tivnim sredstvom.

5 LITERATURA

¹M. Camina, C. G. Roffey, *Rheol. Acta*, 10 (1971) 606

²P. Hurez, P. A. Tanguy, *Polym. Eng. Sci.*, 30 (1990) 1125-1132