

# VPLIV KONCENTRACIJE POVRŠINSKO AKTIVNEGA SREDSTVA IN REOLOŠKEGA DODATKA NA REOLOŠKE LASTNOSTI VODNIH SUSPENZIJ TiO<sub>2</sub>

## THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF THE SURFACTANT AND THE RHEOLOGICAL ADDITIVE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS TiO<sub>2</sub> SUSPENSIONS

URŠKA FLORJANČIČ, A. ZUPANČIČ, M. ŽUMER

Katedra za kemijsko inženirstvo, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana

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

Preučevali smo vpliv različnih koncentracij površinsko aktivnega sredstva in reološkega dodatka na reološke lastnosti vodnih premazov, namenjenih omakanju kovinskih predmetov pri različnih kontinuiranih strižnih razmerah z rotacijskim reometrom z nastavljivo strižno hitrostjo. Z različnimi merilnimi tehnikami smo opazovali strižno in časovno odvisno vedenje vzorcev premaznega sredstva, ki so izkazovali tiksotropno vedenje in viskoelastične lastnosti. Pri meritvah smo uporabili strižne pogoje, ki so dejanski pogoji med procesom omakanja in po aplikaciji. Karakterizacija preučevanih vzorcev kompleksne strukturirane suspenzije je temelj za izbiro ustrezne eksperimentalne merilne tehnike, ki omogoča izbiro ustrezne sestave premaznega sredstva z namenom zagotoviti določene mehanske in fizikalne lastnosti premaza po aplikaciji.

Ključne besede: reologija, omakanje, površinsko aktivno sredstvo, reološki dodatek, viskoelastičnost, vodne suspenzije TiO<sub>2</sub>, rotacijski reometer z nastavljivo strižno hitrostjo

The influence of different concentrations of the surfactant and the rheological additive on the rheological properties of the aqueous paints intended for the dip coating process in an industrial product line was investigated under different steady shear conditions. The controlled rate rotational rheometer was employed. Different experimental procedures were carried out in order to examine the flow properties under conditions similar to real situations in technological processes. The investigated paints exhibited non-Newtonian flow behaviour of the shear thinning and the viscoelastic properties. The characterisation of such complex industrial suspensions represents a fundamental basis for establishing appropriate experimental procedures to be used in industrial labs for the formulation, as well as for the product control and optimisation of products.

Key words: rheology, dip coating, surfactant, rheological additive, viscoelasticity, aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, controlled rate rotational rheometer

### 1 UVOD

Premaz imenujemo tanko plast materiala, ki ga nanesemo na površino predmeta. Zaradi vse večjih ekoloških problemov, s katerimi se človeštvo ukvarja že nekaj časa, se pojavljajo nova premazna sredstva, ki manj onesnažujejo naš zeleni planet. Tako premazna sredstva na osnovi različnih topil vse pogosteje nadomeščajo sistemi na vodni osnovi (waterborne systems), v katerih je večji ali manjši del topil nadomeščen z vodo.

Premazno sredstvo nanesemo na površino predmeta na različne načine. Eden izmed njih je tudi proces omakanje ali potapljanja v raztopino oz. talino (dip coating ali dipping).

### 2 TEORETIČNE OSNOVE

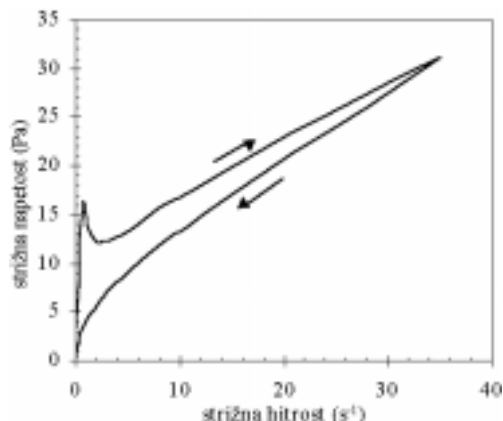
Omakanje je vlečenje predmeta iz posode, napolnjene s premaznim sredstvom, s konstantno hitrostjo. Pravilno izbrana hitrost vlečenja in ustrezne reološke lastnosti premaznega sredstva vplivajo na enakomerno in želeno debelino plasti premaza ter na njegov pravilen potek stekanja in razlivanja po aplikaciji. Pri tem nas zanima odvisnost viskoznosti od strižnih pogojev in časa delovanja striga, hitrost obnove strukture premaznega

sredstva in njegove viskoelastične lastnosti. Omakanje je še posebno koristno pri izdelavi tankih premazov in prekrivanju neravnih površin predmetov<sup>1</sup>.

Suspenzije, pri katerih združevanje delcev in njihovo povezovanje v flokule povzroča vzpostavitev neke notranje strukture, opredelimo kot strukturirane suspenzije. Pri strukturiranih suspenzijah se pogosto povezujejo različni nenewtonski pojavi, kot so strižno odvisno pojemanje viskoznosti, navidezna mejna napestost, tiksotropija in antitiksotropija ter viskoelastične lastnosti<sup>2</sup>.

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

Vsi vzorci, pripravljani v tovarni Color Medvode, so imeli enako sestavo in razmerje disperzne faze in disperznega medija, razlikovali pa so se v količini površinsko aktivnega sredstva surfinol 104E (acetilenski ogljikovodnik) in reološkega dodatka bentone 38 (organsko modificiran hektorit). Disperzni medij je predstavljala polimerna raztopina alkidne in melaminske smole v mešanici glikolov, alkoholov in vode, disperzno fazo, ki je bila 38 mas.% vzorca, pa rutilni pigment TiO<sub>2</sub> in polnilo BaSO<sub>4</sub> (Blanc fixe pulver micro, povprečni premer primarnih delcev d = 500 nm). Pigment in polnilo sta



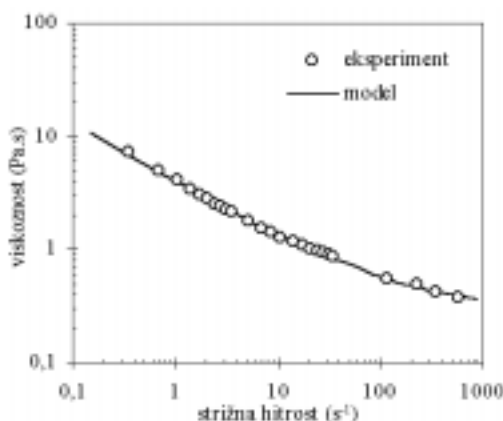
**Slika 1:** Tokovna krivulja kot rezultat trikotne metode za vzorec, ki je vseboval 0,8 mas.% surfinola E104 in 0,7 mas.% bentona 38

**Figure 1:** Flow curve as a result of triangular metod for sample with 0.8 wt.% of Surfinol E104 and 0.7 wt.% of Bentone 38

bila tržna produkta. Površina pigmenta (Fintitan RDI-S, specifična površina delcev 17,5 m<sup>2</sup>/g, povprečni premer primarnih delcev d = 200 nm) je bila obdelana z aluminijem. Površinsko aktivno sredstvo je bilo uporabljeno v koncentracijah od 0 do 0,8 mas.%, reološki dodatek pa v koncentracijah od 0 do 1,0 mas.%.

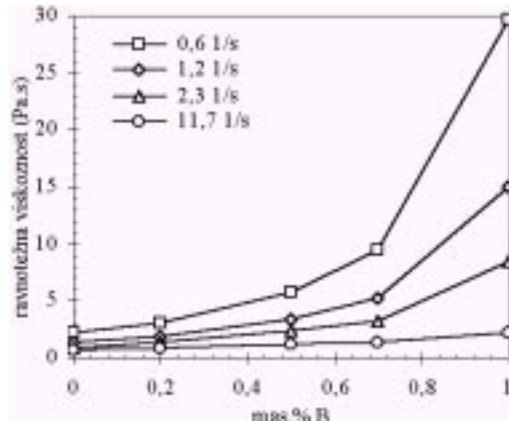
Meritve so bile izvedene z rotacijskim reometrom z nastavljivo strižno hitrostjo HAAKE Rotovisco RV100 z merilnim sistemom tipa Searle, merilno glavo M5 in senzorskim sistemom koaksialnih valjev MV I pri temperaturi 20°C ± 0,1°C.

Strižno odvisno vedenje vzorcev je bilo preučevano s trikotno metodo s spreminjanjem strižne hitrosti od 0 do 35 s<sup>-1</sup> in stopenjske metode v območju strižnih hitrosti med 117 in 585 s<sup>-1</sup>, časovno odvisno vedenje pa s stopenjsko metodo, ki sta jo predložila Camina in Roffey<sup>3</sup>, pri referenčni strižni hitrosti  $\dot{\gamma}_1 = 23 \text{ s}^{-1}$  ter pri strižnih hitrostih  $\dot{\gamma}_1$  do  $\dot{\gamma}_4$ : 0,6, 1,2, 2,3 in 11,7 s<sup>-1</sup>.



**Slika 2:** Viskozni profil za vzorec, ki je vseboval 0,8 mas.% surfinola E104 in 0,7 mas.% bentona 38: primerjava eksperimentalnih podatkov (točke) z izračunanimi vrednostmi (krivulja) na podlagi reološkega modela Sisko

**Figure 2:** Viscosity curve for sample with 0.8 wt.% of Surfinol E104 and 0.7 wt.% of Bentone 38: the comparison between experimental points and calculated curve according to rheological model by Sisko



**Slika 3:** Odvisnost ravnotežne viskoznosti od koncentracije bentona 38 (vzorec ni vseboval surfinola E104) pri štirih različnih strižnih hitrostih

**Figure 3:** Dependence of equilibrium viscosity on concentration of Bentone 38 (for sample without Surfinol E104)

#### 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Preučevani vzorci so izkazovali časovno odvisno tikotropno vedenje in viskoelastične lastnosti (**slika 1**).

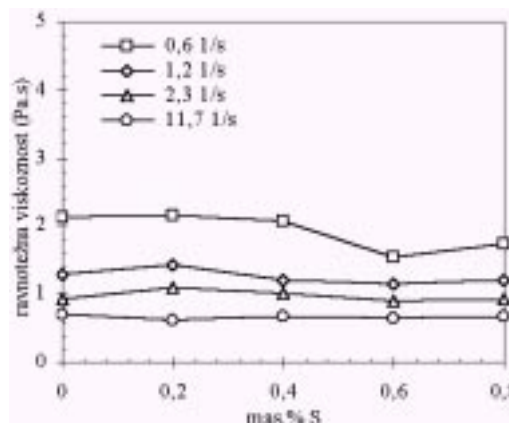
Strižno odvisno vedenje vzorcev v celotnem preučevanem območju strižnih hitrosti (**slika 2**) je dobro opisal reološki model Sisko<sup>4</sup>:

$$\tau = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + K \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

$\tau$  je strižna napetost,  $\dot{\gamma}$  je strižna hitrost,  $\eta_{\infty}$  je viskoznost, ko gre  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ , K je indeks konsistence snovi, n je indeks tokovnega vedenja.

Stopenjska metoda (Camina in Roffey) omogoča preučevanje hitrosti vzpostavljanja notranje strukture tikotropnih suspenzij pri različnih strižnih pogojih. Razširjena eksponentna zveza<sup>5</sup> je dobro opisala vzpostavljanje notranje strukture vzorcev:

$$\eta = \eta_i + (\eta_a - \eta_i) \exp[-kt^m] \quad (2)$$



**Slika 4:** Odvisnost ravnotežne viskoznosti od koncentracije surfinola E104 (vzorec ni vseboval bentona 38) pri štirih različnih strižnih hitrostih

**Figure 4:** Dependence of equilibrium values of viscosity on concentration of Surfinol E104 (for sample without Bentone 38) at four different shear rates

$\eta_i$  je ravnotežna vrednost viskoznosti,  $\eta_a$  pa začetna vrednost.

Ravnotežna vrednost viskoznosti je močno odvisna od koncentracije reološkega dodatka (**slika 3**), medtem ko je skoraj neodvisna od koncentracije površinsko aktivnega sredstva, kadar le-to ni v kombinaciji z reološkim dodatkom (**slika 4**). V primeru, ko sta prisotna oba dodatka, pa površinsko aktivno sredstvo zmanjša vpliv reološkega dodatka.

## 5 SKLEPI

Reološki dodatek bentone 38 močno vpliva na strižno in časovno odvisno vedenje vzorcev, v kombinaciji s površinsko aktivnim sredstvom surfinol 104E pa je ta vpliv nekoliko zmanjšan. Na podlagi poznanja razmer med aplikacijo in po njej ter glede na željeno debelino in kakovost premaza je mogoče z meritvami izbrati us-

trezno kombinacijo površinsko aktivnega sredstva in reološkega dodatka, ki bo omogočala zadovoljive rezultate.

## 6 LITERATURA

- <sup>1</sup> T. C. Patton, *Paint Flow and Pigment Dispersion*, John Wiley & Sons, New York, 1964
- <sup>2</sup> A. Zupančič Valant, Reologija suspenzij titanovega dioksida (rutil) v polimerni raztopini, *Doktorska disertacija*, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1995
- <sup>3</sup> A. Alessandrini, R. Lapasin and F. Sturzi, The Kinetics of Thixotropic Behaviour in Clay/Kaolin Aqueous Suspensions, *Chem. Eng. Commun.*, 17 (1982) 13-22
- <sup>4</sup> H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier Science, Amsterdam, 1989
- <sup>5</sup> R. Lapasin and S. Pricl, *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, Glasgow, 1995