

Kapitel 1 – Einführung Rheologie

Fließverhalten und Rotationsrheometer

1 Einleitung

In der Lackindustrie besitzt der Parameter „Viskosität“ eine zentrale Bedeutung. Viele Applikations- und anwendungstechnische Eigenschaften, wie z. B. Verarbeitbarkeit, Ablauf oder Verlauf, werden durch die „Viskosität“ oder vielmehr durch das Fließverhalten des Lackes beeinflusst, so dass nur eine genaue Kenntnis des rheologischen Verhaltens eine hohe Qualität und Produktkonstanz gewährleistet. Zur eindeutigen rheologischen Charakterisierung der eingesetzten Materialien müssen Fließkurven mit Rotationsrheometern aufgenommen werden, um die rheologischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Scherungen genau beschreiben zu können.

2 Rotationsrheometer

Die von den Herstellern angebotenen Rotationsrheometer basieren auf zwei unterschiedlichen Messprinzipien (Drehzahl- oder Schubspannungs-gesteuert):

Bei Drehzahl-gesteuerten Rotationsrheometern (CR, Controlled Rate) wird z. B. bei Verwendung koaxialer Messsysteme durch Rotation des äußeren Zylinders eines Couette-Systems (oder inneren Zylinders eines Searle-Systems) das Material im Spalt gesichert und die resultierende Schubspannung gemessen. Aus Kenntnis der Messgeometrie kann die Schergeschwindigkeit (besser Scherrate) für jede Rotationsgeschwindigkeit errechnet werden. Abb. 1 zeigt ein koaxiales Zylinder-Messsystem bestehend aus äußerem (links) und innerem Zylinder (rechts). Bei einem sogenannten Kegel-Platte-Messsystem (Abb. 2) erfolgt die Scherung im Spalt, der sich zwischen einer Platte und dem Kegel bildet.



Abb. 1: Koaxiales Zylinder-Messsystem, links äußerer Zylinder, rechts innerer Zylinder



Abb. 2: Kegel-Platte-Messsystem, Kegelwinkel 1°

3 Fließverhalten

Diese Messgeometrien für Rotationsrheometer sind in verschiedenen DIN-Normen beschrieben (z. B. DIN 53019, DIN-Taschenbuch 398 Rheologie). Die Aufnahme einer Fließkurve (Schubspannung vs. Schergeschwindigkeit/Scherrate) erlaubt schließlich, das untersuchte Material hinsichtlich seines Fließverhaltens zu beschreiben. Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$ sind hierbei über die Beziehung

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

verknüpft. η ist in dieser Beziehung die (dynamische) Viskosität, bei nicht-newtonschen Flüssigkeiten auch ‚scheinbare‘ Viskosität.

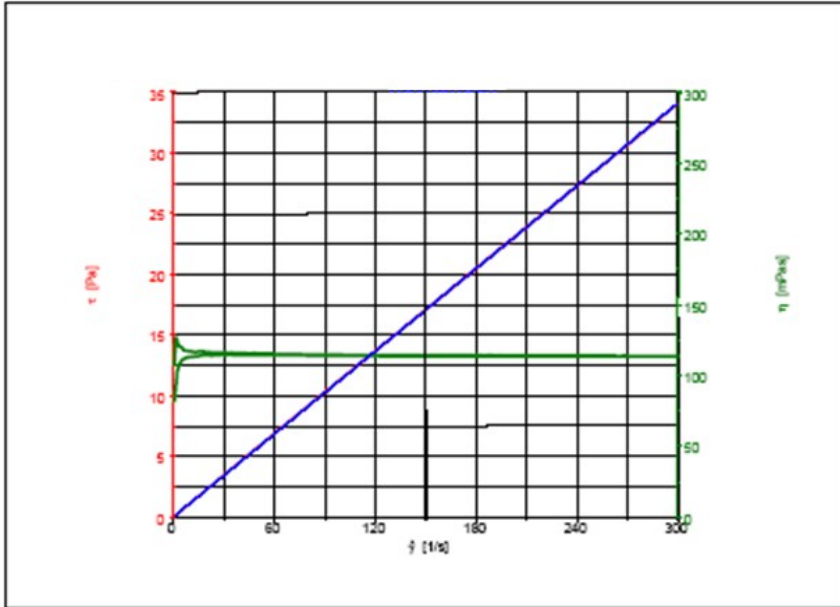


Abb. 3: Newtonsches Fließverhalten

Rotationsrheometer müssen zur rheologischen Charakterisierung einer Substanz immer dann eingesetzt werden, wenn nicht sicher ist, ob ein rein newtonsches Fließverhalten vorliegt. Ein newtonsches Fließverhalten ist gekennzeichnet durch eine konstante Viskosität unabhängig von der Scherung (Scherrate). In Abb. 3 (nach [3]) ist eine typische Fließ- und Viskositätskurve eines newtonschen Mineralöls bis zu einer Scherrate von 300 s^{-1} dargestellt (blau Fließkuve, grün Viskositätskurve).

Wenn newtonsches Fließverhalten vorliegt, kann die Viskosität auch mit Hilfe von Auslaufbechern (z. B. nach DIN EN ISO 2431) ermittelt werden. Rein newtonsches Verhalten ist dagegen bei modernen, insbesondere wasserverdünnbaren Lacksystemen praktisch nicht zu beobachten. Vielmehr treten Fließanomalien wie Strukturviskosität, Thixotropie oder auch viskoelastisches Verhalten auf.

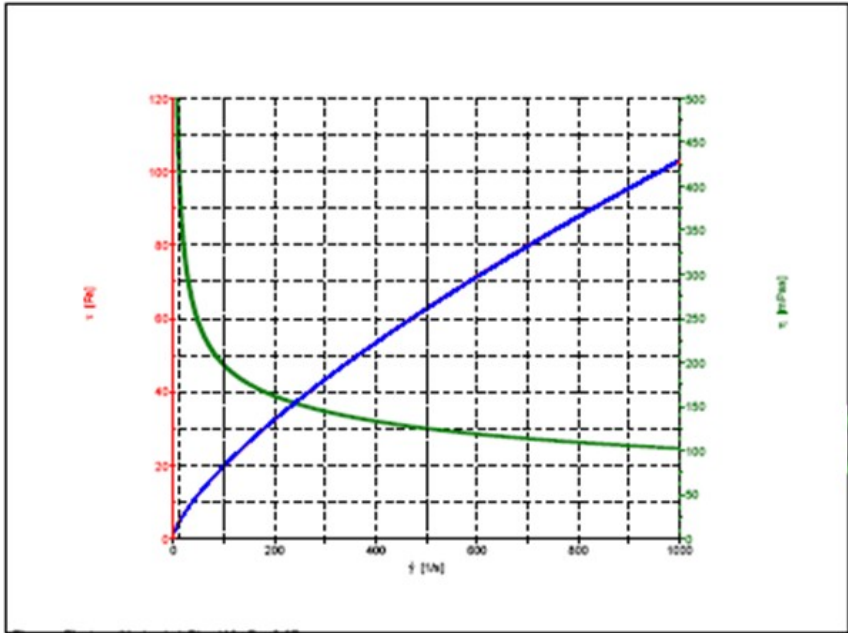


Abb. 4: Strukturviskoses Fließverhalten

Ist ein Material strukturviskos, nimmt die Viskosität bei zunehmender Scherung (Scherate) ab, im englischen Sprachgebrauch wird dabei von ‚shear thinning‘ gesprochen. Abb. 4 (nach [3]) zeigt Fließ- und Viskositätskurve eines strukturviskosen Lackes bis zu einer Scherrate von $1000s^{-1}$.

Beim Phänomen der Thixotropie ist zusätzlich noch eine zeitliche Abhängigkeit der Viskosität zu beobachten (s. nächstes Kapitel). Der Fall einer zunehmenden Viskosität mit steigender Scherung (dilatantes Fließverhalten bzw. Rheopexie) tritt bei Lacksystemen dagegen äußerst selten auf. Auf Thixotropie und die Bedeutung von Fließgrenzen wird im nächsten Kapitel eingegangen.

Bei Schubspannungs-gesteuerten Rotationsrheometern (CS, Controlled Stress) wird im Vergleich zu CR-Geräten nicht die Schergeschwindigkeit vorgegeben, sondern die Schubspannung. Detektiert wird die Verformung (Rotation) und damit die Schergeschwindigkeit (Scherrate). Mit Schubspannungs-gesteuerten Geräten können extrem kleine Schergeschwindigkeiten realisiert werden, so dass diese Geräte insbesondere zur exakten Bestimmung auch von kleinen Fließgrenzen (< 1 Pa) eingesetzt werden können. Im Oszillationsexperiment (nächstes Kapitel) liegen typische Verformungen im Bereich von < 1 % bis zu einigen 10 %; der Bereich der Oszillationsfrequenz kann üblicherweise zwischen etwa 0.001 Hz bis zu einigen 10 Hz gewählt werden. Weit verbreitet ist der Oszillationsversuch bei einer festen Frequenz von 1 Hz.

Eine umfangreiche allgemeine Darstellung zur Rheologie und Rheometrie findet sich beispielsweise in [5]. Es existiert eine ausführliche Sammlung von DIN-Normen [2] zu den üblichen Verfahren der Viskositätsmessung. In der Normenreihe DIN EN ISO 3219 sind mittlerweile moderne Methoden und Verfahren beschrieben [6].

Literatur

01. DIN 53019
02. DIN-Taschenbuch 398, Rheologie, Beuth (2012)
03. M. Osterhold, Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Lackchemie, Paderborn (2016)
04. DIN EN ISO 2431
05. T. Mezger, Das Rheologie-Handbuch, Vincentz, Hannover, 5. Auflage (2016)
06. Normenreihe DIN EN ISO 3219

Kapitel 2 – Rheologische Messverfahren

Rheologische Charakterisierung von Lacken Fließgrenze, Thixotropie und Oszillation

1 Einleitung

Zahlreiche Applikations- und anwendungstechnische Eigenschaften werden durch das Fließverhalten des Lackes beeinflusst. Nur eine genaue Kenntnis des rheologischen Verhaltens des Lackes bzw. der eingesetzten Rohstoffe sichert eine hohe Qualität und Produktkonstanz. Durch den zunehmenden Einsatz von wasserverdünnbaren Systemen sind verstärkt Fließanomalien wie Thixotropie, Fließgrenzen oder auch viskoelastisches Verhalten zu beobachten. Bei konventionellen lösemittelhaltigen Lacken wird normalerweise kein derartiges Verhalten beobachtet. Werden jedoch zur direkten Steuerung der rheologischen Eigenschaften so genannte SCA-Mittel (Sagging Control Agents) einge-

setzt, können Phänomene wie Thixotropie, Fließgrenzen oder Viskoelastizität auftreten [1- 3].

Fließgrenze und Thixotropie beeinflussen wichtige Materialeigenschaften wie Lagerstabilität, Anpumpverhalten sowie Verlauf- und Ablaufverhalten. Vor diesem Hintergrund hat sich der Arbeitskreis „Rheologie“ des Normenausschusses Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB) im DIN in den letzten Jahren verstärkt mit der messtechnischen Charakterisierung von Fließgrenzen und Thixotropie befasst und dazu zwei Fachberichte erstellt [3, 8].

Die messtechnischen Charakterisierungsmöglichkeiten der rheologischen Eigenschaften mit Rotationsrheometern im Hinblick auf Fließgrenze und Thixotropie werden in diesem Kapitel aufgezeigt.

2 Definition und Bedeutung von Fließgrenze bzw. Thixotropie

Die Fließgrenze ist definiert als kleinste Schubspannung, oberhalb derer ein Stoff sich rheologisch wie eine Flüssigkeit verhält; unterhalb der Fließgrenze verhält er sich wie ein elastischer oder viskoelastischer Festkörper.

Thixotropie bezeichnet ein Fließverhalten, bei dem die rheologischen Parameter (Viskosität) infolge mechanischer konstanter Beanspruchung gegen einen zeitlich konstanten Grenzwert abnehmen und nach Reduzierung der Beanspruchung zeitabhängig der Ausgangszustand vollständig wieder erreicht wird. In der Praxis wird lediglich ein begrenztes Zeitfenster betrachtet, in dem der Ausgangszustand nicht immer wieder erreicht wird.

Mit Hilfe von Fließgrenze und Thixotropie können wichtige Materialeigenschaften charakterisiert werden, z.B.

- Effektivität von Rheologieadditiven
- Lagerstabilität (z. B. gegen Sedimentation, Entmischung, Flokkulation)

- Anpumpverhalten
- Nassschichtdicke
- Verlauf- und Ablaufverhalten
(z. B. ohne Streichmarken oder Läuferbildung)
- Ausrichtung von Effektpigmenten

3 Methoden zur Bestimmung der Fließgrenze

Im DIN-Fachbericht 143 [4] sind die einzelnen Methoden zur Fließgrenzenbestimmung zusammengefasst und werden kritisch diskutiert. Die in diesem Fachbericht vorgestellten Ergebnisse zur Fließgrenzenbestimmung basieren auf Rundversuchen, die von den Mitgliedern des Arbeitskreises „Rheologie“ innerhalb der Normenausschüsse „Pigmente und Füllstoffe“ sowie „Beschichtungsstoffe und Beschichtungen“ im DIN durchgeführt wurden.

In ersten Vorversuchen wurden dabei unterschiedliche Wasserbasislacke mit kleinen und Dispersionen mit deutlich höheren Fließgrenzen untersucht. Hierbei zeigte sich, dass einzelne Methoden erstaunlich gute qualitative Zusammenhänge aufwiesen. Andererseits wurde von einzelnen Teilnehmern des Rundversuches über Probleme bei der Probenvorbereitung berichtet.

Weiterhin erwiesen sich im Rahmen der Vorversuche bestimmte Messmethoden für die zu untersuchenden Proben als ungeeignet und wurden nicht weiterverfolgt. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang u. a. die Methode der maximalen Viskosität und die Methode mit dem Flügeldrehkörper. So war auch die Fließgrenzenbestimmung mit einer linearen Stressrampe nicht hilfreich, da bei diesem Verfahren zu wenig Messpunkte im unteren Messbereich vorliegen. Ebenso Auswertungen von Fließkurven auf Basis traditioneller Regressionsmethoden (z. B. nach Bingham oder Herschel-Bulkley) wurden in den folgenden Versuchen nicht weiterverfolgt. Die Ergebnisse hängen hierbei zu stark vom jeweiligen Theoriemodell und den spezifischen Messvorgaben (Rampen) ab (nach [3, 4]).

3.1 Tangentenmethode bei der Darstellung im $\lg \gamma / \lg \tau$ – Diagramm

Basierend auf den Erkenntnissen der Vorversuche wurde sich in einem weiterführenden Ringversuch, dessen Ergebnisse im Fachbericht 143 vorgestellt werden, auf die Methode „Stressrampe“ geeinigt. Demnach soll unter und oberhalb der vermuteten Fließgrenze jeweils eine Dekade für die Auswertung zur Verfügung stehen. Die (logarithmische) Schubspannungsrampe sollte also mindestens eine Dekade unterhalb der vermuteten Fließgrenze anfangen und mindestens eine Dekade über den Wert der Fließgrenze hinausgehen.

Genaue Versuchsbedingungen wurden im Arbeitskreis abgestimmt und schließlich verbindlich für alle Teilnehmer des Ringversuches vorgegeben (siehe [4]). Untersucht wurden insgesamt fünf unterschiedliche Proben: zwei Wasserbasislacke mit kleinen Fließgrenzen in der Größenordnung 1 Pa und kleiner, zwei Dispersionen und eine Probe der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) mit gut bekannter Fließgrenze.

Wenn eine Fließgrenze vorhanden ist, wird im Bereich niedriger Scherbelastung eine Gerade sichtbar, die Schubspannung τ und die Scherdeformation γ sind dann bei niedrigen Werten proportional. Das untersuchte Material zeigt somit in diesem Bereich reversibles, linear-elastisches Deformationsverhalten (Hookesches Elastizitätsgesetz). Bei höherer Belastung bricht letztendlich die Ruhestuktur, die Deformation wird dann überproportional hoch, und das Material zeigt irreversibles, viskoelastisches oder viskoses Fließverhalten [5-7]. Die Fließgrenze ist überschritten, wenn die Messpunkte nicht mehr auf einer Geraden („Tangente“) liegen. Wenn es möglich ist, auch bei hohen Deformationen – also im Fließbereich – eine zweite Tangente durch die Messpunkte anzulegen, wird der Schnittpunkt der Tangenten als Fließgrenze ausgewertet (Abb. 1) [3]. Diese Auswertemethode ist in [4] näher beschrieben.