

RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNG KAOLINHALTIGER DISPERSIONEN, II

Von

Z. CSÚRÖS, J. BOZZAY und B. ZSOLDOS

Lehrstuhl für Organisch-chemische Technologie, Technische Universität Budapest
Forschungs- und Entwicklungsinstitut für die Papierindustrie

(Eingegangen am 28. Juni 1968)

In der vorangegangenen Mitteilung [1] wurde ein Teil unserer rheologischen Untersuchungen beschrieben, die mit kaolinhaltigen, groben dispersen Systemen — die sich zur Verwendung in der Leimpresse eignen — durchgeführt wurden. Es wurde darauf verwiesen, daß in einem großen Teil dieser Systeme Thixotropie festzustellen war. In der vorliegenden Mitteilung wird über Ergebnisse von Untersuchungen berichtet, die sich die Ermittlung von in den untersuchten Systemen die Thixotropie beeinflussenden Faktoren zum Ziele setzten.

Die thixotropen Systeme werden infolge äußerer, mechanischer Einwirkungen, meist infolge der Wirkung von Scherkräften dünnflüssiger. Der Prozeß ist isotherm und rheologisch reversibel. Für die thixotropen Systeme ist kennzeichnend, daß sich diese reversible Änderung der Konsistenz öfters wiederholen kann, ohne daß sich die übrigen Eigenschaften dabei merklich verändern.

Bei der Beurteilung der Thixotropie muß man Vorsicht walten lassen, und es soll nur dann über Thixotropie gesprochen werden, wenn sämtliche kennzeichnende Merkmale gleichzeitig auftreten.

Nach GRIGNARD [2] kann ein System als thixotrop bezeichnet werden, wenn es die folgenden Bedingungen gleichzeitig erfüllt:

a) Die Viskosität nimmt ab, wenn das System einer mechanischen Beanspruchung mit wachsender Intensität — wie z. B. das Umrühren — ausgesetzt wird;

b) die Viskosität nimmt ab, wenn sich die Beanspruchungsdauer — z. B. das Umrühren — verlängert;

c) Die Viskosität nähert sich bei anhaltender und intensiver Beanspruchung einem Grenzwert;

d) das System kehrt, wenn es nach der Beanspruchung sich selbst überlassen (ruhen gelassen) wird, in seinen ursprünglichen Zustand isotherm zurück. Die Rückkehr vollzieht sich mit Hysterese, d. h. die Regenerierung erfolgt nicht über die selben Zustände wie die ursprüngliche Änderung.

Diese Definition von GRIGNARD kann noch dadurch ergänzt werden, daß sich die isotherme und reversible Konsistenzänderung von thixotropen

Systemen oft wiederholen kann, ohne daß sich dabei die übrigen Eigenschaften des Stoffes merklich veränderten.

Demnach ist also auf Grund dieser Bedingungen ein System nicht als thixotrop zu betrachten, dessen Viskosität zwar auf die Dauer oder bei Intensivierung der mechanischen Beanspruchung abfällt, das jedoch nach Aufhören der mechanischen Wirkung nicht in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt, bei dem also die Änderung irreversibel ist.

Ähnlicherweise sind auch die Systeme nicht thixotrop, deren Viskosität während der Lagerung (im Ruhezustand) zunimmt, jedoch durch mechanische Beanspruchung reversibel nicht verringert werden kann (z. B. wenn der suspendierte Stoff quillt).

Aus den aufgezählten Kriterien geht auch hervor, daß es sehr schwierig ist, die thixotropen Systeme zu charakterisieren, verschiedene thixotrope Systeme miteinander zu vergleichen, die Thixotropie zu »messen«.

Wenngleich aus der Literatur Meßmethoden [3] bekannt sind, eignen sich viele von diesen nicht dazu, die thixotropen Systeme tatsächlich zu charakterisieren.

Ein Teil der Verfasser klassifiziert mit Hilfe einer einzigen Meßangabe, z. B. mit der unter bestimmten Bedingungen gemessenen Erstarrungsdauer des Systems. Nachdem die Prozesse der Konsistenzänderung durch eine einzige Angabe schwer zu charakterisieren sind, kann über die thixotropen Systeme nur durch Verfahren ein annähernd richtiges Bild erhalten werden, die sich zum kontinuierlichen Verfolgen der Konsistenzänderungen eignen. Zur kontinuierlichen Beobachtung der Konsistenzänderungen eignen sich am besten die Rotationsviskosimeter und deshalb sind diese auch die am meisten verbreiteten Geräte für das Studium der mit der Thixotropie zusammenhängenden Erscheinungen. Unsere Untersuchungen wurden mit dem Haake'schen Rotationsviskosimeter durchgeführt.

Zur Untersuchung und Charakteristik der thixotropen Systeme ist die Aufnahme und Analyse der Hysteresiskurven eine häufig angewandte Methode. Dieses Verfahren knüpft an die Arbeiten von GREEN und WELTMANN [4] an.

Im Wesentlichen beruht dieses Verfahren darauf, daß die Schergeschwindigkeit D bei den Untersuchungen mit dem Rotationsviskosimeter in sehr kurzen Zeitintervallen Δt erhöht wird und die zu den verschiedenen Schergeschwindigkeiten D gehörenden Scherspannungen τ bestimmt werden. Nach Erreichen der bei der Messung erreichbaren maximalen Schergeschwindigkeit D_{\max} wird die Schergeschwindigkeit sofort vermindert, und die Scherspannungen werden in ähnlich kurzen Intervallen Δt wiederholt bestimmt (Abb. 1). Die bei zunehmenden Schergeschwindigkeiten gemessenen Werte ergeben den ansteigenden Ast der Hysteresiskurve (Bogen AB in Abb. 1), die bei fallenden Schergeschwindigkeiten gemessenen Werte hingegen den absteigenden Ast (BA in Abb. 1). Durch die Analyse der Hysteresiskurven können für das thixotrope

System kennzeichnende Werte erhalten werden. Die Hysteresiskurve klärt vor allem über Zustandsänderungen auf, die auf eine steigende Beanspruchung des Systems zurückzuführen sind.

Falls die Schergeschwindigkeit bei der Aufnahme des ansteigenden Bogens AB der Hysteresiskurve nicht sogleich nach dem Erreichen der angewandten D_{\max} — zwecks Ermittlung des absteigenden Astes BA — verringert, sondern das System bei der Schergeschwindigkeit D_{\max} einer Dauerbeanspru-

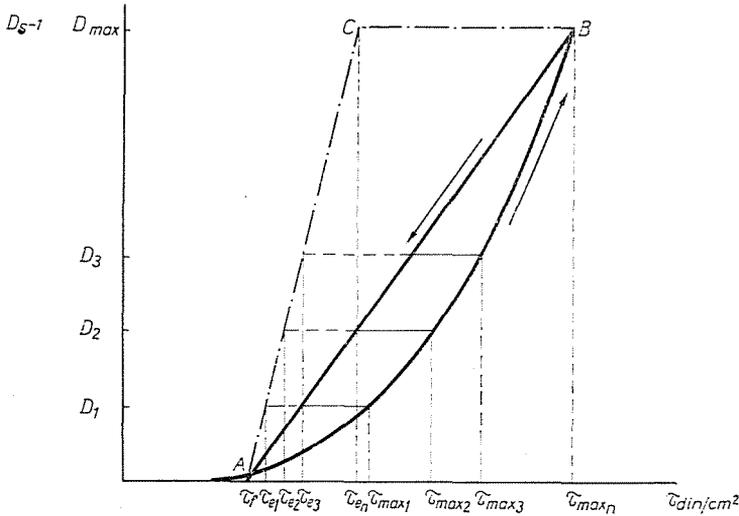


Abb. 1

chung ausgesetzt wird, stellt sich bei der Schergeschwindigkeit D_{\max} ein zeitlich abhängiger Abbau der thixotropen Struktur ein, der mit der Verringerung der Scherspannung τ_{\max} einhergeht. Dieser Vorgang wickelt sich entlang der Geraden BC in Abbildung 1 ab und währt bis zum Erreichen der Quasigleichgewichtsspannung τ_{e_n} . Der Abbau der thixotropen Struktur kann im Falle einer Dauerbeanspruchung bei verschiedenen Scherspannungen D eintreten. Auf diese Weise kann zu jeder Schergeschwindigkeit D die entsprechende Quasigleichgewichtsspannung τ_e bestimmt werden. Die den Punkten der Geraden CA in Abb. 1 entsprechenden Werte τ_e sind die zu den verschiedenen Schergeschwindigkeiten D gehörenden und nach der beschriebenen Methode ermittelten Quasigleichgewichtsscherspannungen (τ_{e_1} , τ_{e_2} , τ_{e_3} usw.).

Die eindeutige Aufnahme der Hysteresiskurven ist manchmal schwierig, da die erwünschte Identität der kleinen Zeitintervalle Δt bei der Ermittlung der Meßpunkte nicht immer gesichert werden kann.

PAWLOW und WINOGRADOW [5] betrachteten die Differenz $\Delta\tau_{\max}$, die zwischen der bei konstanter Schergeschwindigkeit D zu Beginn der Scherung

ermittelten maximalen Scherspannung τ_{max} und der nach einer bestimmten Scherdauer t bestimmten Quasigleichgewichtsscherspannung τ besteht (in Abb. 1 z. B. bei einer Schergeschwindigkeit D_3 , die Differenz $\Delta\tau_3$ zwischen den Werten τ_{max3} und τ_{e3}), im Laufe ihrer späteren Untersuchungen dann den Quotienten τ_{max}/τ_e als Maß der Thixotropie. Die zeitliche Änderung der Scherspannung von τ_{max} bis τ_e erfolgt bei konstanter Schergeschwindigkeit D gemäß der in Abbildung 2 dargestellte Kurve. Die Änderung der Scherspannung von τ_{max} bis τ_e bei konstanter Schergeschwindigkeit D zeigt durch die

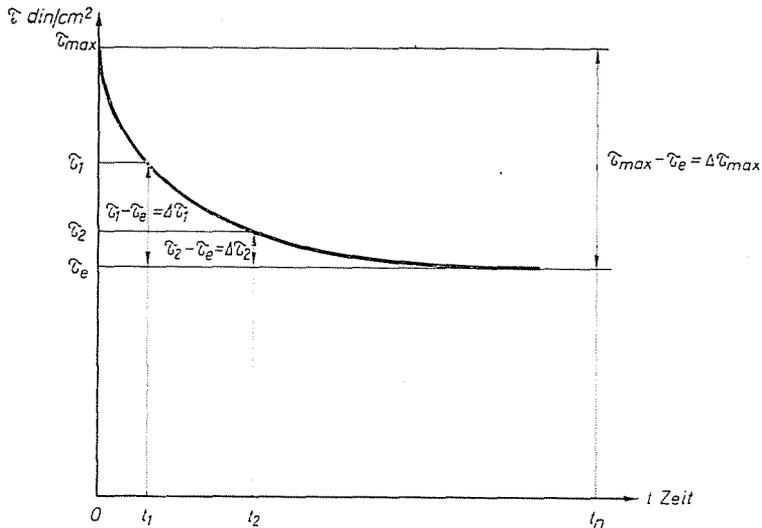


Abb. 2

Erhöhung der Scherdauer die Zersetzung der thixotropen Struktur des Systems an und gibt dementsprechend nur über die durch den Schereffekt in eine Richtung verursachte Änderung des thixotropen Systems Aufschluß.

Für den entgegengesetzten Prozeß, d. h. für die Regenerierung der Struktur nach erfolgtem Abbau, ist die Zunahme der Scherspannung charakteristisch, die — in Abhängigkeit von der Ruhezeit — von τ_e bis τ_{max} der Quasigleichgewichtsscherspannung beobachtet wird. Die Scherspannungswerte τ_m , die bei gleicher Schergeschwindigkeit D nach verschiedenen Ruhezeiten t_p an Stoffen mit bis zum Wert τ_e abgebauter Struktur bestimmt wurden, wachsen mit der Ruhezeit und nähern sich dem für den »stabilsten« Zustand des Systems charakteristischen Wert τ_{max} bei gegebener Schergeschwindigkeit D . Die Werte τ_m ändern sich in Abhängigkeit von t_p im allgemeinen gemäß der in Abb. 3 dargestellten Kurve.

Die thixotropen Systeme wurden über die Wirkung der Beanspruchungsdauer untersucht und charakterisiert. Der Strukturaufbau wurde von der zu

Beginn der Scherwirkung bestimmten Scherspannung τ_{\max} bis zum Wert τ_e des Quasigleichgewichts und zwar bei konstanter Schergeschwindigkeit D untersucht. Der Prozeß wurde durch die in verschiedenen Zeitpunkten wahrgenommene Differenz zwischen der Scherspannung τ und der Scherspannung für das Quasigleichgewicht τ_e , also durch die zeitliche Änderung von $\tau - \tau_e = \Delta\tau$ charakterisiert, wobei die zeitliche Änderung von $\Delta\tau$ dargestellt wurde. Die zeitabhängigen Werte von $\Delta\tau$ ergeben einen gleichen Kurvenverlauf, wie der der in Abb. 3 dargestellten Kurve. (Diese Darstellungsart bedeutet im Wesentli-

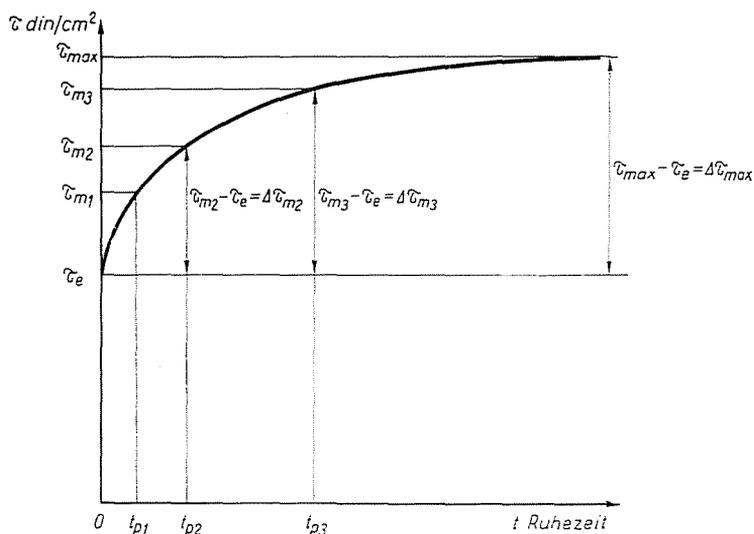


Abb. 3

chen eine Verschiebung der Koordinate in Abszissenrichtung um einen dem τ_e entsprechenden Wert.)

Die Regeneration des thixotropen Systems abgebauter Struktur wurde in Abhängigkeit von der Ruhezeit t_p untersucht. Bei den Messungen wurde die Differenz zwischen der Anfangsscherspannung τ_m und der jeweiligen Scherspannung für das Quasigleichgewicht τ_e , also $\Delta\tau_m$, an einem stets mit der gleichen Schergeschwindigkeit D bis zur Scherspannung des Quasigleichgewichts τ_e abgebauten System bei der gleichen Schergeschwindigkeit D nach verschiedenen Ruhezeiten t_p bestimmt, dessen Änderung dann in Abhängigkeit von der Ruhezeit t_p untersucht wurde. Hierbei wurde festgestellt, daß die Änderung von $\Delta\tau_m$ die Regeneration besser charakterisiert als die Änderung von τ_m . Der Wert von τ_m kann nämlich auch durch die während der Ruhe eventuell z. B. durch Quellung hervorgerufene und gleichzeitig das Anwachsen von τ_m herbeiführende irreversible Änderung des Systems beeinflusst werden, während der Wert von $\Delta\tau_m$ durch die irreversiblen Änderungen im allgemeinen

nicht beeinflusst wird, zumal sich nach den Untersuchungsergebnissen in solchen Fällen auch τ_e im gleichen Maße wie der Wert von τ_m verändert.

In Abhängigkeit von der Zeit ergeben die Werte von $\Delta\tau_m$ eine Kurve vom gleichen Verlauf, wie in Abbildung 3 zu sehen ist. (Diese Darstellungsweise bedeutet im Wesentlichen die Verschiebung der Koordinate in Abszissenrichtung um einen dem τ_e entsprechenden Wert.)

Die Wirkung der verschiedenen Faktoren (Konzentration, Temperatur usw.) auf die Thixotropie der Systeme wurde durch Vergleich der bei gleicher Schergeschwindigkeit D bestimmten $\Delta\tau_m$ -Werte an Stoffen untersucht, die nach gleich langer Spaltung der Struktur die gleiche Zeit lang abgestellt wurden. Bei der Untersuchung thixotroper Systeme besteht ein häufig begangener Versuchsfehler dann, wenn von Stoffen ausgegangen wird, deren Struktur nicht im gleichen Maße abgebaut wurde, die sich also nicht im gleichen Zustand befinden. Ihre Struktur wird durch undefiniertes, nicht die gleiche Zeit lang und nicht mit gleicher Kraft durchgeführtes Mischen beansprucht, weshalb dann auch der Ausgangszustand des Systems nicht der gleiche ist. Diese Unterschiede im Ausgangszustand führen dann oft zu nicht auswertbaren und nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle wurde die Struktur der untersuchten Stoffe innerhalb einer Versuchsserie stets mit der gleichen Schergeschwindigkeit D bis zur Quasigleichgewichtsscherspannung τ_e immer die gleiche Zeit lang, also zum gleichen Maße beansprucht. Der Wert τ_e wurde dann als erreicht betrachtet, wenn sich die Scherspannung längere Zeit hindurch nicht veränderte.

Das gleiche Ergebnis aller an thixotropen Proben durchgeführten Untersuchungen ist, daß die Änderung von $\Delta\tau$ infolge der Erhöhung der Scherzeit — also der zeitabhängige Prozeß der Strukturänderung — durch nachstehende Gleichung beschrieben wird:

$$\lg t = -B \cdot \Delta\tau + A \quad (1)$$

wobei t die Beanspruchungszeit, B und A Konstanten und $\Delta\tau$ die zu verschiedenen Scherzeitpunkten gemessene Differenz zwischen den Quasigleichgewichts-Scherspannungen τ und τ_e bedeuten. (Definitionen von τ , τ_e und $\Delta\tau$ gemäß Abb. 2.) Abb. 4 stellt als Beispiel die Ergebnisse der Untersuchungen dar, die bei verschiedenen Temperaturen an Systemen von China Clay SPS Kaolin mit 40% Trockensubstanzgehalt (die Menge des Dispergiermittels N-hexametaphosphat betrug 0,3% des Kaolingewichts) und abgebauter TSC-Stärke durchgeführt wurden. Mit der Verlängerung der Scherzeit fällt $\Delta\tau$ von einem unter den gegebenen Bedingungen maximalen Wert bis Null. Wenn $\Delta\tau = 0$, dann ist $\lg t = A$. Nachdem im Falle $\Delta\tau = 0$ der Wert von τ und τ_e gleich ist, ermöglicht die Gleichung (1) durch Berechnung oder auf graphischem Wege die Bestimmung der zum Erreichen der Quasigleichgewichts-Scherspan-

nung τ_e notwendigen Gleichgewichtszeit und dadurch z. B. auch die Ermittlung der zu den Untersuchungen erforderlichen minimalen Zeitdauer.

Das durch Gleichung (1) ausgedrückte Untersuchungsergebnis steht mit den Feststellungen von GREEN und WELTMANN [4] im Einklang, die sich auf die Konstante der Strukturveränderung in der Zeit beziehen, die von ihnen als der erste Koeffizient der Thixotropie bezeichnet wurde. Nach ihrer Gleichung ist nämlich

$$B' = \frac{dU}{dt} \cdot t \quad (2)$$

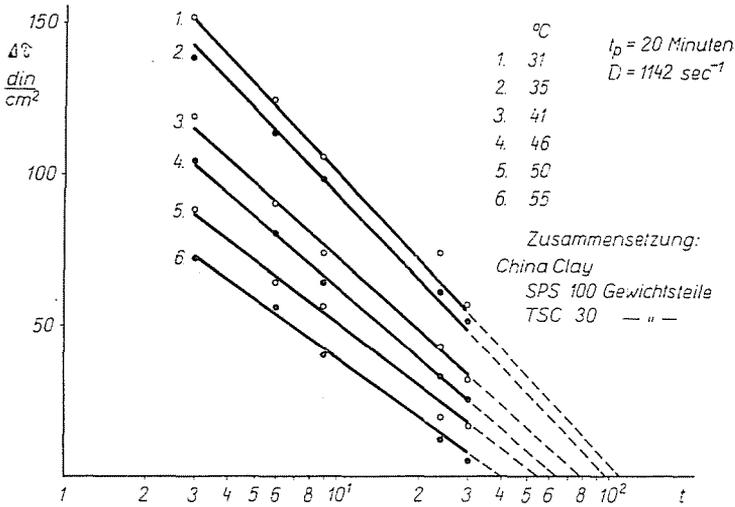


Abb. 4

wobei B' den sogenannten ersten Koeffizienten der Thixotropie und U die plastische Viskosität bedeuten. Wird nun die Beziehung zwischen der plastischen Viskosität U und der Scherspannungsdifferenz $\Delta\tau$ in Betracht gezogen, dann wird die inhaltliche Identität der beiden Gleichungen offensichtlich. Der Vorteil des Zusammenhanges (1) gegenüber (2) besteht darin, daß er eine Möglichkeit zur genauen Bestimmung von t_e bietet.

Die auf Grund von Abbildung 4 graphisch bestimmten Gleichgewichtszeiten t_e ändern sich in Abhängigkeit von der Temperatur linear, t_e wird mit zunehmender Temperatur kleiner (Abbildung 5). Bei etwa 72 °C wird der Wert von t_e gleich Null: bei dieser Temperatur ist daher zum Erreichen von τ_e — unter den Versuchsbedingungen — keine Zeit mehr erforderlich, in dem System ist keine Thixotropie mehr nachweisbar. Dieses Analysenergebnis von t_e -Werten stimmt mit den später beschriebenen, nach anderen Verfahren erhaltenen Ergebnissen gut überein.

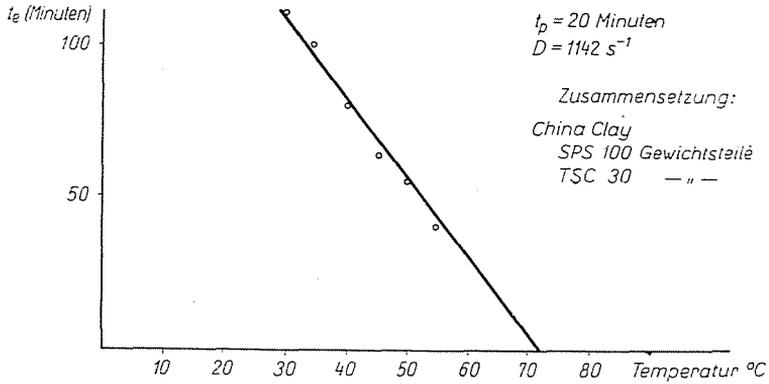


Abb. 5

Bei den Untersuchungen wird festgestellt, daß der für die Regeneration von thixotropen Systemen mit einer bei gleicher Schergeschwindigkeit D bis zur gleichen Quasigleichgewichtsspannung τ_e abgebauten Struktur kennzeichnende Wert $\Delta\tau_m$ mit der Ruhezeit wächst und sich einem Grenzwert nähert. Dies zeigt Abb. 6 an verschiedenen zusammengesetzten thixotropen Systeme-

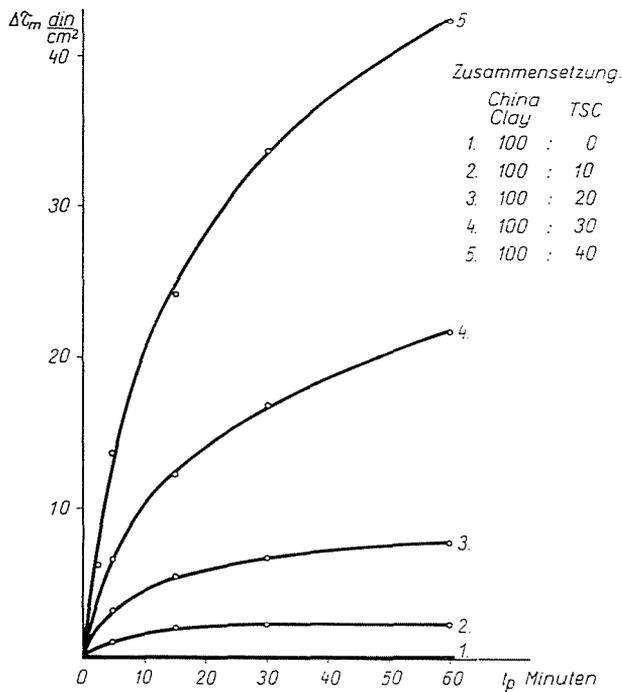


Abb. 6

men. Das Ansteigen von $\Delta\tau_m$ deutet die Regeneration der thixotropen Struktur an und der Grenzwert charakterisiert den Zustand vor der Spaltung. Beim gegebenen System ist der mit der angewandten Schergeschwindigkeit erreichbare Wert von $\Delta\tau_m$ im vollkommen abgebautem Zustand gleich Null, während der an dem System mit vollkommen regenerierter Struktur meßbare $\Delta\tau_m$ einen maximalen Wert besitzt ($\Delta\tau_{\max}$).

Auf Grund der Versuchskurven, die die Änderungen von $\Delta\tau_m$ in Abhängigkeit von der Zeit darstellen, wurde versucht, den Regenerationsprozeß durch einen empirischen Zusammenhang anzunähern. Hierbei wurde festgestellt, daß der Prozeß an den untersuchten Systemen durch folgende Gleichung mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden kann:

$$\Delta\tau_m = \Delta\tau_{\max} [1 - e^{-k t_p}] \quad (3)$$

wobei $\Delta\tau_m$ die nach der Zeit t_p meßbare und durch den Wert $\tau_m - \tau_e = \Delta\tau_m$ definierte Scherspannungsdifferenz, $\Delta\tau_{\max}$ die die maximale — und gleichzeitig die vor dem Abbau vorhandene — »Festigkeit« kennzeichnende Scherspannungsdifferenz der mit der gegebenen Schergeschwindigkeit D abgebauten Struktur des Systems (Abb. 3), k hingegen die Konstante der Regenerationsgeschwindigkeit, eine Konstante mit der Dimension der Reziprokzeit, bedeuten.

Um festzustellen, ob mit der Gleichung (3) auch die Regeneration anderer thixotropen Systeme beschrieben werden kann, sind weitere Untersuchungen notwendig. Die allgemeine Gültigkeit des Zusammenhanges (3) würde Möglichkeiten zur weiteren, eingehenderen Untersuchung der Thixotropie und zur genaueren Charakterisierung der thixotropen Systeme durch $\Delta\tau_{\max}$ und k bieten.

Bei der Untersuchung von wäßrigen Suspensionen verschiedener Konzentration, die außer dem zur vollkommenen Dispergierung der Teilchen notwendigen Dispergiermittel Na-hexametaphosphat ausschließlich nur Kaolin enthielten, wurde festgestellt, daß die Thixotropie nur über einer bestimmten Konzentration bemerkbar war. Die Thixotropie der ohne Dispergiermittel bereits bei geringer Konzentration meist schon thixotropen Kaolinsuspension wird durch das Dispergiermittel aufgehoben und kann nur über einer bestimmten Konzentration wieder wahrgenommen werden. Abb. 7 veranschaulicht die Untersuchungsergebnisse an Suspensionen, die gemäß der vorangegangenen Mitteilung [1] aus Kaolin Typ China Clay SPS bereitet wurden, auf die Menge der festen Phase bezogen 0.3% Natriumhexametaphosphat als Dispergiermittel enthielten, und mit einer Schergeschwindigkeit $D = 441 \text{ s}^{-1}$ 20 Minuten lang beansprucht, anschließend 15 Minuten lang abgestellt wurden. Die Differenz der auf den Zeitpunkt $t = 0$ bezogenen Scherspannung τ_m und der zum Ende der Untersuchung gemessenen Quasigleichgewichts-Scherspannung τ_e , also der Wert $\Delta\tau_m$, wird mit wachsender Konzentration der festen Phase

höher. Nur bei einer 55 gewichtsprozentigen (32,8 V%) Konzentration der Kaolinsuspension konnte während der Untersuchungen bei der gewählten Scherung D eine Abweichung zwischen τ_m und τ_e festgestellt werden.

Bei der Untersuchung der Wirkung der abgebauten Stärke auf die Thixotropie von Kaolinsuspensionen wurde festgestellt, daß die abgebaute Stärke die Ausbildung einer thixotropen Struktur begünstigt. Aus den Ergebnissen

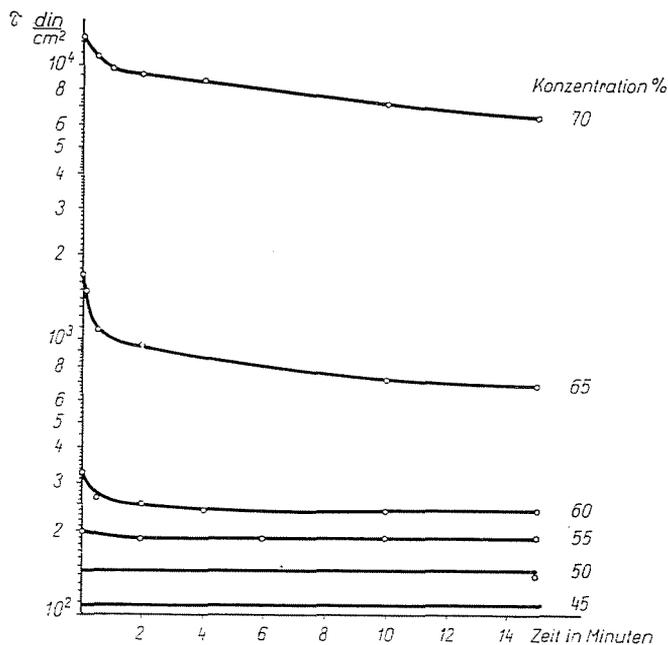


Abb. 7

der vorangegangenen Untersuchung war feststellbar, daß z. B. die mit Dispergiermittel zubereitete wäßrige Suspension mit 40 gewichtsprozentigem Kaolingehalt nicht thixotrop ist. Wird hingegen die Suspension mit einer verhältnismäßig geringen Menge abgebauter Stärke-Lösung so zubereitet, daß der Trockensubstanzgehalt des Systems, also die Gesamtmenge von abgebauter Stärke und Kaolin 40 Gewichtsprozent beträgt, dann wird das System thixotrop. Demnach tritt die Thixotropie in einem System mit einem Gesamttrockensubstanzgehalt von 40 Gewichtsprozent auch dann auf, wenn die Lösung der abgebauten Stärke oder die wäßrige Kaolinsuspension getrennt nicht thixotrop sind. Das Auftreten der Thixotropie weist in Mischungen von getrennt nicht thixotropen Systemen auf die intensive Wechselwirkung der Komponenten hin, die eine zusammenhängende Struktur auszubilden vermögen.

Der für die Thixotropie kennzeichnende Wert $\Delta\tau_m$ wächst in Systemen mit gleichem Gesamttrockensubstanzgehalt mit der Zunahme der proportionalen Menge der abgebauten Stärke (Abb. 8).

Aus Abb. 8 geht auch hervor, daß mit der Verlängerung der Ruhezeiten nicht nur die Werte von $\Delta\tau_m$, sondern auch die von τ_e größer werden. Die Zunahme von τ_e wird mit zunehmender Menge der abgebauten Stärke immer stärker. Während jedoch die Änderung von $\Delta\tau_m$ nach den Untersuchungsergebnissen — reversibel ist, d. h. daß die während der gleichen Behandlung des Stoffes öfters gemessenen $\Delta\tau_m$ -Werte innerhalb der Versuchsfehlergrenze — bei

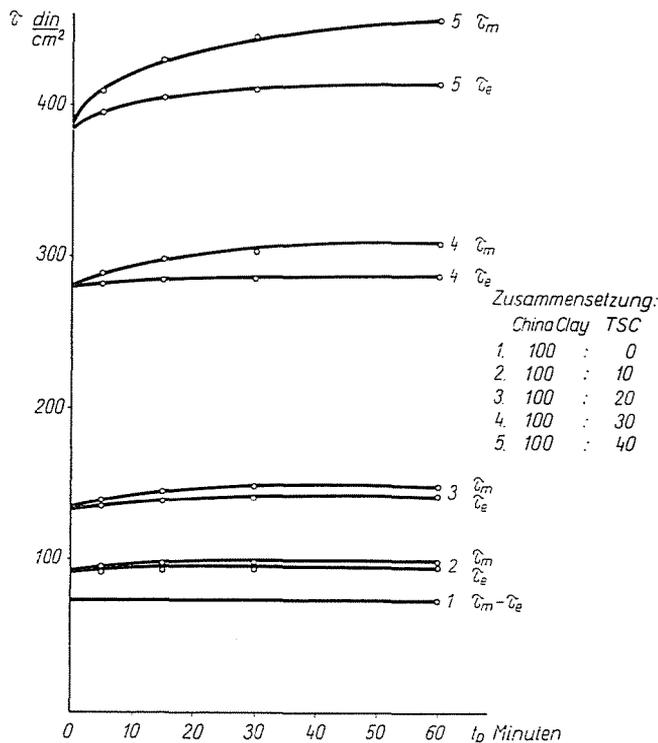


Abb. 8

Verwendung von verhältnismäßig geringen Mengen abgebauter Stärke — eine entsprechende Übereinstimmung zeigten, erhöhte sich der Wert von τ_e mit fortschreitender Zeit irreversibel. Die Versuchsergebnisse weisen daraufhin, daß sich im System auch eine irreversible Änderung, wahrscheinlich eine Quellung, abspielt. Da sich auch der Wert von τ_m mit dem irreversiblen Anwachsen von τ_e irreversibel erhöhte, kann das Wachstum von τ_m in Abhängigkeit von der Ruhezeit bei Systemen, die durch Quellen oder anders eine Neigung zu irreversiblen Änderungen zeigen, nicht als kennzeichnend für die Regeneration der thixotropen Struktur betrachtet werden. Das geeignete Verfahren zum Studieren der Thixotropie ist nach den vorliegenden Untersuchungen daher das Verfolgen der Änderungen von $\Delta\tau_m$ und nicht jener von τ_m .

Durch die Untersuchung von $\Delta\tau_m$ bietet sich auch Gelegenheit zur Differenzierung der sich im System abspielenden reversiblen — also auf Thixotropie hinweisenden —, wie auch der irreversiblen — also nicht von Thixotropie herührenden — Strukturänderungen. Diese Unterscheidung ist jedoch nur solange möglich, bis die irreversible Änderung verhältnismäßig gering und langsam ist. An Systemen nämlich, die eine relativ beträchtliche Menge abgebauter Stärke enthalten und rasch quellen, wurde beobachtet, daß die irreversible Änderung bereits so umfangreich und schnell ist, daß die Auswertung des thixotropen Effektes unmöglich wird.

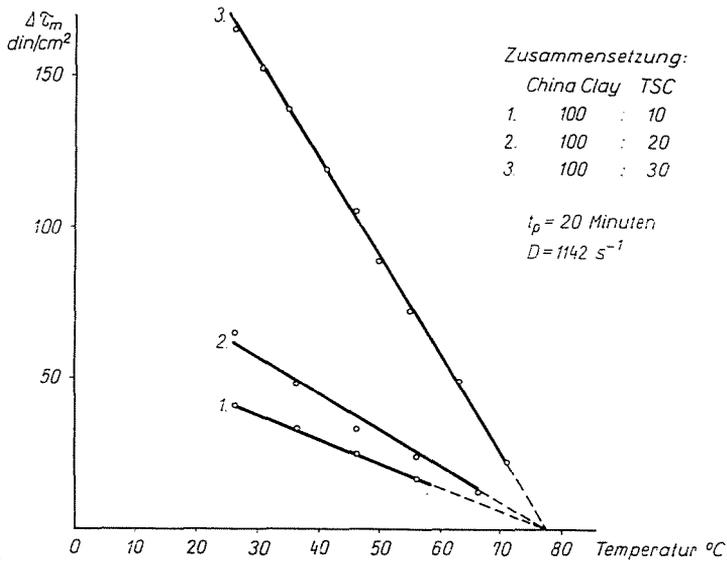


Abb. 9

Zur Klärung der Faktoren, die einen Einfluß auf die Thixotropie der verschiedenen Systeme ausüben, wurde auch die Wirkung der Temperatur untersucht. Dabei wurde die Änderung von $\Delta\tau_m$ an Systemen mit gleicher Zusammensetzung und gleichem Trockensubstanzgehalt bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht, die gleicherweise 20 Minuten bei einer Schergeschwindigkeit $D = 1142 \text{ s}^{-1}$ beansprucht und anschließend für 20 Minuten abgestellt wurden. Es wurde festgestellt, daß der Wert $\Delta\tau_m$ bei guter Näherung mit der Erhöhung der Temperatur linear kleiner wird. Bei Systemen mit gleichem Trockensubstanzgehalt, doch unterschiedlicher Zusammensetzung verringert sich der Wert von $\Delta\tau_m$ bei gleicher Temperatur mit dem Gehalt an abgebauter Stärke. Dementsprechend verändert sich auch die Richtungstangente der Geraden (Abb. 9). Die Geraden schneiden bei ca. 77 °C die Abszisse, was darauf verweist, daß von dieser Temperatur ab unter den Ver-

suchsbedingungen an den Systemen eine Thixotropie nicht mehr nachweisbar ist. (Aus der Untersuchung der Gleichgewichtszeiten t_e ergab sich ungefähr 72°C, was als eine befriedigende Übereinstimmung betrachtet werden kann.) Die Untersuchungen zeigten auch, daß der Temperatureffekt reversibel ist: am gleichen Stoff, doch bei unterschiedlichen Temperaturen und bei gleicher Vorbehandlung öfter wiederholte Untersuchungen ergaben — innerhalb der Versuchsfehlergrenzen — gut übereinstimmende Resultate.

Die Ergebnisse der Untersuchungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

1) Bei der Untersuchung von vollkommen dispergierte Teilchen enthaltenden wäßrigen Kaolinsuspensionen wurde festgestellt, daß über eine gewisse Konzentration hinaus Thixotropie beobachtet werden kann.

2) Die Untersuchungen zeigten, daß die als für die Thixotropie kennzeichnend betrachtete Scherspannungsdifferenz $\Delta\tau_m$ mit der Erhöhung der Ruhezeit nach erfolgtem Strukturabbau zunimmt. Das Wachsen von $\Delta\tau_m$ in Abhängigkeit von der Ruhezeit — das mit der Regeneration der Struktur im Zusammenhang steht — wurde durch eine empirische Formel beschrieben.

3) Es wurde festgestellt, daß an aus wäßriger Kaolinsuspension und der Lösung von abgebauter Stärke zubereiteten, getrennt nicht thixotropen Systemen zusammen Thixotropie zu beobachten ist. Diese Erscheinung weist auf eine intensive Wechselwirkung zwischen den Komponenten hin.

4) Bei der Untersuchung des Temperatureffektes an thixotropen Systemen, die Kaolin und abgebaute Stärke enthielten, wurde festgestellt, daß sich $\Delta\tau_m$ mit der Temperaturzunahme linear verringert. Die $\Delta\tau_m$ -Temperatur-Diagramme von Systemen mit gleichem Trockensubstanzgehalt, doch unterschiedlicher Zusammensetzung wiesen darauf hin, daß sich die Thixotropie unter obigen Versuchsbedingungen an den untersuchten Systemen bei etwa 77°C nicht mehr beobachten ließ. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Wert, der aus den Gleichgewichtszeiten t_e errechnet werden kann.

Es wurde festgestellt, daß die Wirkung der Temperatur auf den thixotropen Effekt im Untersuchungsbereich reversibel ist.

Zusammenfassung

An Kaolinsuspensionen, die mit Wasser bzw. der Lösung abgebauter Stärken verschiedenen Typs angesetzt wurden, kann über einer gewissen Konzentration Thixotropie wahrgenommen werden. Den auf Wirkung von Scherkräften zeitabhängig eintretenden Abbau der Struktur thixotroper Suspensionen charakterisieren die Verfasser durch die Differenz $\Delta\tau$ der bei bestimmter Schergeschwindigkeit gemessenen Anfangs- und Quasigleichgewichtsscherspannungen τ und τ_e . Sie stellten fest, daß sich der Logarithmus von $\Delta\tau$ linear zur Scherzeit t verringert.

Den Regenerationsprozeß der Struktur der durch Scherung abgebauten thixotropen Suspension verfolgten die Verfasser durch die Beobachtung der zeitlichen Änderung der zu verschiedenen Zeitpunkten t_p während des Ruhens ermittelten Scherspannungsdifferenz $\Delta\tau_m$. Die Zunahme von $\Delta\tau$ wurde in Abhängigkeit von der Ruhezeit t_p durch eine empirische Formel beschrieben.

Bei den untersuchten thixotropen Suspensionen nahm $\Delta\tau_m$ linear zur Temperaturzunahme ab.

Im Laufe der Untersuchungen stellten die Verfasser fest, daß an aus wäßriger Kaolinsuspension und der Lösung abgebauter Stärke zubereiteten, getrennt nicht thixotropen Systemen in ihrer Mischung Thixotropie zu beobachten ist.

Literatur

1. CSÜRÖS, Z.—BOZZAY, J.—ZSOLDOS, B.: Periodica Polytechnica CH 4, 381 (1969).
2. GRIGNARD, R.: Peintures Pigmentes Vernis 3, 115 (1959).
3. CSÜRÖS, Z.—BOZZAY, J.: Reológiai alapismeretek (Rheologische Grundkenntnisse, ungarisch) MTI Budapest, 1964.
4. GREEN, H.: Industrial Rheology and Rheological Structures, John Wiley et Sohns, N. Y. 1949.
5. PAWLOW, W. P.—WINOGRADOW, G. W.: Rheologica Acta, 4, 455 (1961).

Prof. Dr. Zoltán CSÜRÖS Dr. József BOZZAY Bence ZSOLDOS	}	Budapest, XI., Műgyetem rkpt. 3. Budapest, XXI., Duna u. 57.
---	---	---