

# RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNG KAOLINHALTIGER DISPERSIONEN, I

Von

Z. CSÚRÖS, J. BOZZAY und B. ZSOLDOS

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

(Eingegangen am 28. Juni 1968)

Auf die Oberfläche des Papiers können verschiedene Stoffe zur Verbesserung seiner Eigenschaften aufgetragen werden. Die Oberflächenbehandlung kann mit Filmbildnern guter Bindefähigkeit erfolgen, wie z. B. mit pigmentfreien Lösungen und Dispersionen von modifizierter Stärke [1, 2], CMC, Kasein und von verschiedenen Kunststoffen. Durch ihre Verwendung können die Festigkeit, die hydrophoben Eigenschaften, die Beschreibbarkeit mit Tinte [3] und die Bedruckbarkeit des Papiers verbessert, seine Wasser-, Wasserdampf- und Dampfdurchlässigkeit hingegen vermindert werden.

Die andere Methode der Oberflächenbehandlung ist das Auftragen (Streichen) von heterogenen Systemen, die aus Pigment und Bindemittel bestehen, auf die Papieroberfläche. Das Pigment ist zumeist die Lösung oder Dispersion feinkörnigen Kaolins,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , und als Bindemittel wird abgebaute Stärke, CMC, Kasein usw. verwendet. Zweck des Bestreichens ist, auf dem Papier eine zusammenhängende, geschlossene Oberfläche zur Verbesserung der Bedruckbarkeit, der Weiße und der Farbaffinität zu erhalten.

Es sind zwei Methoden für das Auftragen der pigmentfreien und der pigmenthaltigen Systeme auf die Papieroberfläche bekannt:

1. das Auftragen außerhalb der Papiermaschine und
2. das Auftragen innerhalb der Papiermaschine.

Zum Auftragen von verschiedenen Lösungen des Oberflächenbehandlungsmaterials innerhalb der Papiermaschine bestehen Möglichkeiten zum Auftragen in der Leimpresse bei verschiedenen ungarischen Papiermaschinen, weshalb das Studium der zu diesem Zweck in Frage kommenden Stoffe auch aus praktischen Gesichtspunkten nicht uninteressant sein dürfte.

Die Leimpresse trägt mit Hilfe von zwei Gummiwalzen, die sich gegenseitig drehen, auf das Papier eine dünne Oberflächenschicht auf. Nun kann aber der aufzutragende Stoff — infolge der Scherbeanspruchung — zwischen den Walzen seine ursprünglichen rheologischen Eigenschaften verändern. Diese neuen Fließeigenschaften bestimmen unter anderen die optimale Menge, Temperatur, Konzentration, Zusammensetzung des Stoffes, die zum Erreichen der erwünschten Schicht notwendig sind, sowie auch die Qualität der auf die Oberfläche gelangten Schicht.

Demnach kann die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der zur Oberflächenbehandlung verwendeten Stoffe — mit anderen Untersuchungen, wie z. B. Wasserretention [4], Stabilität, Verteilung der Teilchengröße usw. ergänzt — Informationen über ihr Verhalten bei dem Auftragen bieten und dadurch die richtige Beurteilung erleichtern.

Die rheologischen Eigenschaften von Systemen mit großem Trockensubstanzgehalt, die zur Oberflächenbehandlung außerhalb der Papiermaschine verwendet werden, wurden bereits oft untersucht [5]. Demgegenüber sind unsere Kenntnisse über die rheologischen Eigenschaften von Stoffen mit geringem Trockensubstanzgehalt, die zur Oberflächenbehandlung in der Leimpresse benötigt werden, weniger bekannt. Deshalb untersuchten wir in erster Linie diese Stoffe. Die rheologischen Untersuchungen führten wir mit dem Haak-schen Rotationsviskosimeter Rotovisco durch.

Im allgemeinen kann mit Rotationsviskosimetern eine Schergeschwindigkeit von max.  $2000 \text{ sec}^{-1}$  erreicht werden. In der Praxis hingegen können aber auf Maschinen auch Schergeschwindigkeiten über  $50\,000 \text{ sec}^{-1}$  auftreten. Über diese auf dem Rotationsviskosimeter erreichbaren und auf der Maschine auftretenden Differenz in den Schergeschwindigkeiten hinaus sind aber die Verhältnisse auch wegen der abweichenden Konstruktion anders. Deshalb können die instrumentalen Untersuchungen für die Praxis nur als gut verwendbare Informationen dienen, aber die an der Maschine unmittelbar erreichbaren Erfahrungen nicht ersetzen. Durch die rheologischen Untersuchungen bietet sich eine Möglichkeit, die Fließeigenschaften des Stoffes zu ermitteln. Aus diesen kann auf das zu erwartende Fließverhalten gefolgert werden und darauf, wie und wo sich die Schicht während des Auftragens vom Papier löst.

Sobald sich nämlich das Papier durch die Auftragwalzen bewegt, bindet es aus dem Stoff Wasser. Der Wasserverlust beträgt — in Abhängigkeit von der Wasseraufnahmefähigkeit des Papiers und von der Wasserretention des aufgetragenen Stoffes — ca. 20–30%. Die Wassersorption des Papiers führt dazu, daß sich eine bestimmte Schicht des Stoffes an das Papier bindet. Zwischen der Auftragwalze und der an das Papier gebundenen Schicht befindet sich eine sog. »freie Schicht«. Diese löst sich bei der Fortbewegung des Papiers von der an dem Papier gebundenen Schicht. Bei der Ablösung der Schichten können durch die Scherkraft — in Abhängigkeit von den rheologischen Eigenschaften des Systems — aus dem Stoff kürzere-längere Fäden herausgezogen werden, was auf der Papieroberfläche zu Unebenheiten und Prägebildern führen kann.

Falls Newtonsche Flüssigkeit aufgetragen wird, verändert sich die Viskosität trotz der großen, zwischen den Auftragwalzen zustande gekommenen Scherung nicht. Die zwischenliegende sog. »freie Schicht« kann sich zwischen dem Papier und den Auftragwalzen an jeder beliebigen Stelle ablösen und auf dem Papier eine »Musterung« verursachen. Wenn jedoch das System dilatant ist, dann wächst seine Viskosität auf Wirkung der Scherung. Da die Sche-

— und dementsprechend auch die Viskosität — in der Nähe der Walzenoberfläche am größten ist, löst sich die Schicht an der Stelle ab, wo die Viskosität am kleinsten ist, d. h. in der Mitte der Schicht, was zu groben Oberflächen mit Orangenschalen-Mustern führen kann. Ist jedoch das System thixotrop, dann löst sich die Schicht in Walzenoberflächennähe los, da der Viskositätsverlust hier am größten ist. Demnach ist die Thixotropie in der Leimpresse und beim Walzenauftragverfahren vorteilhaft, da durch Abnahme der Viskosität auch die Gefahr der Musterbildung minimal wird.

Zu unseren Untersuchungen verwendeten wir Suspensionen aus Wolffka-(DDR), Spex-(ČSSR) und Clay-(USA) Kaolinen, hauptsächlich aber das China Clay SPS Kaolin, da wir dieses aus der Praxis als in der Oberflächenbehandlung des Papiers gut bewährt kannten.

Als Bindemittel benutzten wir die Lösung der von der niederländischen Firma Farinex erzeugten abgebauten Stärke TSC [9], doch untersuchten wir in einigen Fällen — zum Vergleich — auch die rheologischen Eigenschaften der Lösungen sonstiger Typen.

Im ersten Abschnitt unserer Untersuchungen ermittelten wir die rheologischen Eigenschaften der abgebauten Stärkelösungen bzw. der nur Kaolin enthaltenden wäßrigen Lösungen. Im zweiten Abschnitt studierten wir die Eigenschaften der in den abgebauten Stärkelösungen dispergierten Kaolinsuspensionen.

Bei der Zubereitung der abgebauten Stärkelösungen kochten wir den Stoff 10 Minuten lang bei 90 °C in entsprechender Menge destillierten Wassers und kühlten dann auf 25 °C ab. Bei der Lösungszubereitung achteten wir darauf, daß energisch umgerührt werden soll, weil die Lösung — besonders bei höheren Konzentrationen — rasch zur Hautbildung neigte. Die Untersuchungen wurden stets mit frisch zubereitetem Material durchgeführt, da die scheinbare Viskosität der Lösungen laut unserer Versuche schon innerhalb weniger Stunden anwuchs. Bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen war die Viskositätszunahme innerhalb einer kurzen Zeitspanne vernachlässigbar klein.

Die Fließkurven der Lösungen zu 5, 10 und 20 Gewichts% abgebauten Stärkepräparates niederländischer Provenienz (TSA, TSD, Nylgum 220 A) sowie von TSC zu 5, 10, 20, 30, 35 und 45 Gewichts% bei 25 °C veranschaulichen Abb. 1 und 2. Die Viskosität der Lösungen bis zur Konzentration von ca. 10 Gewichts% hängt nur wenig von dem Maß der Scherung ab, die Systeme sind praktisch newtonisch. Mit zunehmender Konzentration wächst hingegen auch die scheinbare Viskosität und ändert sich mit der Scherspannung; die Systeme sind nicht newtonisch, sondern pseudoplastisch.

Die Abhängigkeit der auf Grund des nahezu geraden, obersten Abschnittes der auf »TSC«-Lösungen bezüglichen und in Abbildung 2 vorgeführten Fließkurven berechneten »quasi Gleichgewichts-Viskosität« ( $\eta_q$ ) von der Konzen-

tration veranschaulicht Abb. 3. Der Logarithmus von  $(\eta_{lg})$  ändert sich mit der Konzentration im untersuchten Bereich linear. Ähnliche Gesetzmäßigkeiten konnten wir auch beim »quasi Gleichgewichtviskosität«-Konzentrationsverhältnis der übrigen untersuchten Lösungen von abgebauten Stärketypen beobachten.

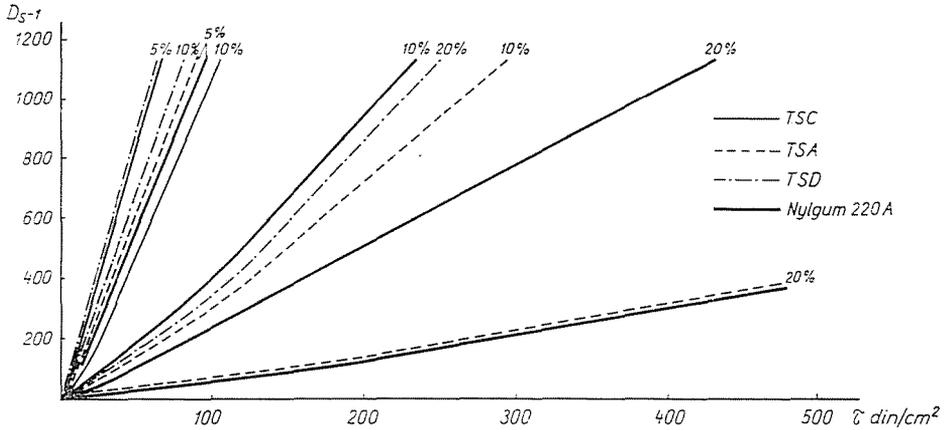


Abb. 1. Fließkurven verschiedener abgebauter Stärkelösungen unterschiedlicher Konzentration bei 25 °C

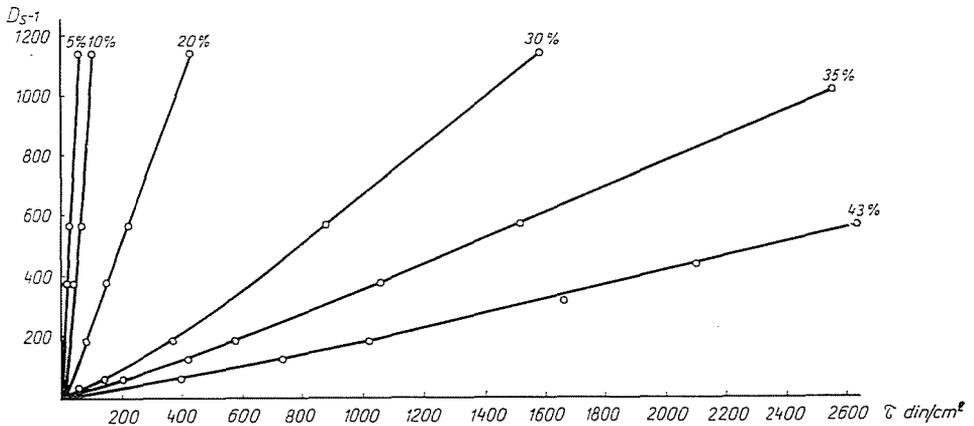


Abb. 2. Fließkurven abgebauter Stärkelösungen Typ TSC unterschiedlicher Konzentration bei 25 °C

Die Wirkung der Temperatur auf die Viskosität untersuchten wir an einer TSC-Lösung mit 30%iger Konzentration. Wir stellten fest, daß die Lösungen bei allen untersuchten Temperaturen pseudoplastisch sind, wogegen sich die Fließkurven mit zunehmender Temperatur immer ausgesprochener der Origo-Geraden nähern; sie werden immer newtonischer. Der Logarithmus der

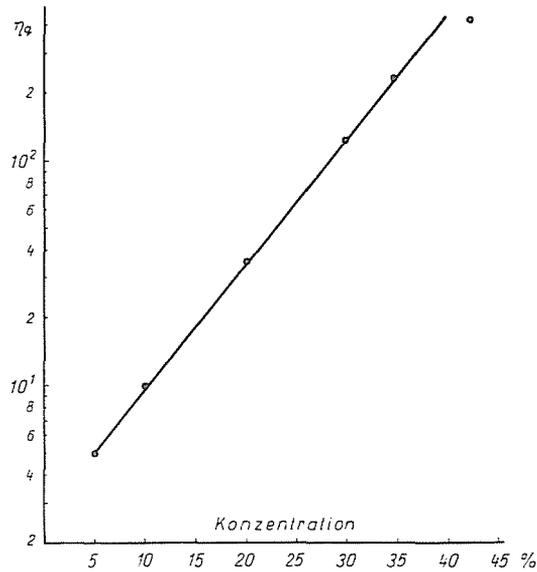


Abb. 3. Abhängigkeit der quasi Gleichgewichtviskosität von abgebauten Stärkelösungen Typ TSC von der Konzentration bei 25 °C

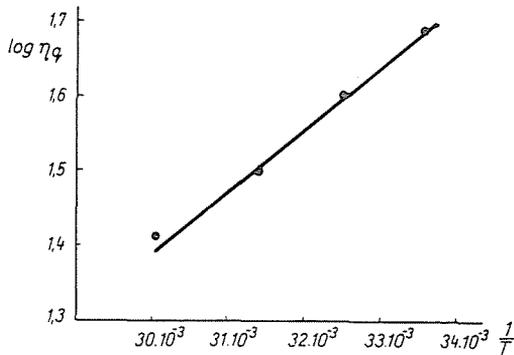


Abb. 4. Änderung der quasi Gleichgewichtviskosität von TSC-Lösungen mit 30%iger Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur

»quasi Gleichgewichtviskosität« ( $\eta_q$ ) wird im untersuchten Bereich linear zur Temperaturzunahme immer kleiner (Abb. 4).

Die Kaolinsuspensionen wurden mit Wasser zubereitet. Das Wasser enthielt als Dispergiermittel eine auf die feste Phase bezogene Menge Natriumhexametaphosphat. Zuerst untersuchten wir den Einfluß des Dispergiermittels auf die Fließeigenschaften der Suspensionen, um ihre optimale Menge bestimmen zu können.

Aus den verschiedenen Kaolinen stellten wir mit dest. Wasser 50 gewichts-%ige Suspensionen her, die auf die Menge des festen Stoffes bezogenes 0, 1-, 0,2-, 0,3-, 0,4- und 0,5%iges Natriumhexametaphosphat enthielten. Nach unseren Messungen erniedrigt sich die scheinbare Viskosität und Fließgrenze der Suspensionen mit der steigenden Menge des auf die feste Phase bezogenen Dispergiermittels (Abb. 5). Die Abnahme ist im Anfang schnell, dann verlangsamt sie sich und nähert sich dem Grenzwert der die Abnahme der scheinbaren Viskosität beschreibenden Kurve. In Abhängigkeit von der Menge des Dispergiermittels ändert sich auch der Charakter der Suspension. Die aus »Spex«-

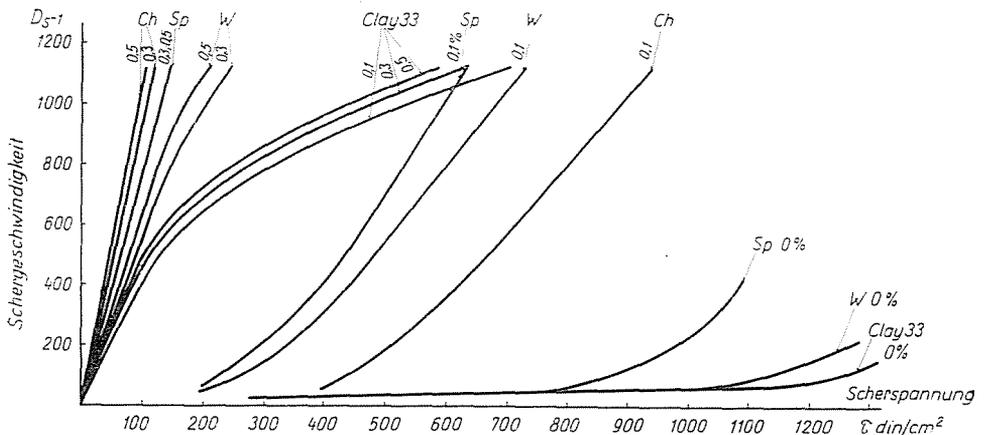


Abb. 5. Fließkurven der 50%igen Suspensionen verschiedener Kaoline bei Verwendung von Natriumhexametaphosphat in verschiedenen Mengen als Dispergiermittel

Sp = Spex, W = Wolffka, Ch = China Clay SPS, Clay 33

Kaolin gefertigte Suspension war z. B. ohne Dispergiermittel plastisch, mit verhältnismäßig wenig Dispergiermittel dilatant, mit mehr hingegen nahezu newtonisch, während sich das »Wolffka« mit wenig Dispergiermittel plastisch, mit mehr jedoch pseudoplastisch zeigte.

Wenn der gleiche Logarithmus der — z. B. auf dem Geschwindigkeitsgradienten  $571 \text{ sec}^{-1}$  gemessenen — Scherspannungen  $\tau$  der aus den verschiedenen Kaolinen gefertigten Suspensionen als Funktion der auf die feste Phase des Dispergiermittels bezogenen Konzentration dargestellt wird, kann man gemäß Abb. 6 auf der Kurve zwei, mit guter Annäherung gerade Abschnitte unterscheiden. Der zum Schnittpunkt der beiden linearen Abschnitte gehörende Abszissenwert gibt die Dispergiermittelkonzentration ( $c_m$ ) an, von dem an sich die scheinbare Viskosität des Systems bei Erhöhung der Dispergiermittelkonzentration kaum mehr verändert. Von dem gleichen Konzentrationswert an wird auch der rheologische Charakter der Dispersionen konstant. So ist z. B. die aus »Spex«-Kaolin gefertigte Suspension von der 0,1%igen Dispergier-

mittelkonzentration an dilatant, bis dahin plastisch und von der 0,3%igen Dispergiermittelkonzentration an newtonisch. Das »Wolffka« ist ungefähr von der 0,3%igen Dispergiermittelkonzentration an pseudoplastisch, während es bis dahin plastisch war.

Die Stabilität des rheologischen Charakters der Dispersionen läßt darauf schließen, daß die anfänglich aggregierten Teilchen beim Erreichen einer gewissen Dispergiermittelkonzentration vollkommen zerfallen. Die rheologischen Eigenschaften des Systems werden also bei einer geringen Dispergiermittel-

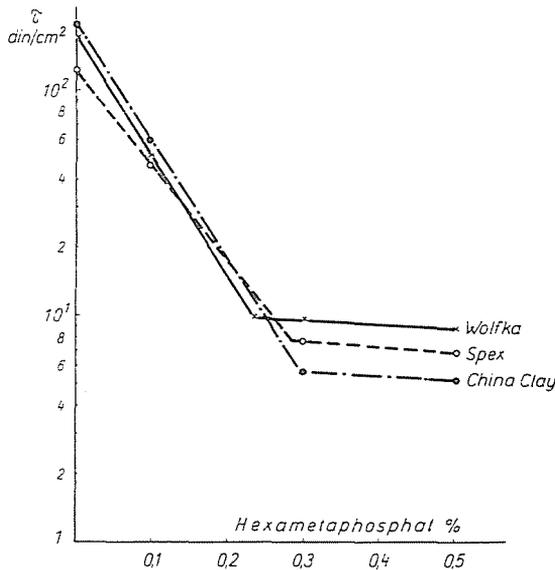


Abb. 6. Die am Geschwindigkeitsgradienten  $D = 571 \text{ sec}^{-1}$  gemessene Veränderung der Scherspannung von 50%igen Kaolinsuspensionen, in Abhängigkeit von der Konzentration des Na-hexametaphosphat-Dispergiermittels

konzentration oder ohne Dispergiermittel wahrscheinlich von den Aggregaten, über einer gewissen Dispergiermittelkonzentration  $c_m$  hingegen schon von den Einzelteilchen beeinflusst. Die Erhöhung der Konzentration des Dispergiermittels geht mit dem Verschwinden der Aggregate und dadurch mit der Änderung der rheologischen Eigenschaften einher. Nach dem vollständigen Zerfall der Aggregate tritt die Stabilität des rheologischen Charakters ein.

Die Richtigkeit dieser Feststellung wird auch durch die Änderungen bekräftigt, die in Abhängigkeit von der Dispergiermittelkonzentration bei den verschiedenen Kaolintypen gemäß ihrer Teilchengrößenverteilung auftritt. Als Beispiel führt Tabelle I die zahlenmäßigen Ergebnisse einer solchen, am Kaolin Typ China Clay SPS durchgeführten Untersuchung vor. Die Angaben zeigen, daß mit der Erhöhung der auf die disperse Phase bezogenen Kon-

zentration des Dispergiermittels der Grad der Dispersität wächst, gleichsam den Zerfall der Anfangsaggregate anzeigend. Bei China Clay SPS verändert sich über der auf die disperse Phase bezogenen Konzentration von 0,3% der Dispersitätsgrad nur geringfügig, über 0,4% hingegen kaum mehr. Zwischen der 0,3- und 0,4%igen Dispergiermittelkonzentration gelangen also die Teilchen praktisch in bereits vollkommen dispergierten Zustand. Im Falle des China Clay SPS ergab sich das  $c_m$  gleichfalls als ca. 0,3%.

Demnach ist es also auch auf Grund der Untersuchung der Teilchengrößenverteilung wahrscheinlich, daß der sich aus den rheologischen Messungen ergebende  $c_m$ -Wert als die zur vollen Dispergierung der Kaolinteilchen notwendige minimale Dispergiermittelkonzentration betrachtet werden kann. Das bedeutet gleichzeitig, daß man mit rheologischen Methoden auf die Wirksamkeit eines Dispergiermittels, bzw. auf den Desaggregationszustand der festen Phase einer Suspension folgern kann.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen bestimmten wir die Fließkurven von China Clay SPS Suspensionen bei verschiedenen Konzentrationen. Der Dispergiermittelgehalt der Suspensionen betrug — auf die Menge der festen Phase bezogen — 0,3%.

Tabelle I

Teilchengröße (cm)	$<20 \cdot 10^{-4}$	$<15 \cdot 10^{-4}$	$<10 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$
Einwaage: 2 g SPS Kaolin q (%)	74,95	8,70	4,05	1,40	0,35	0,20
Einwaage: 2 g SPS Kaolin + 0,1% Na-hexametaphosphat q (%)	75,22	65,64	61,89	55,65	38,46	21,23
Einwaage: 2 g SPS Kaolin + 0,2% Na-hexametaphosphat q (%)	85,08	78,34	74,45	68,56	53,09	33,58
Einwaage: 2 g SPS Kaolin + 0,3% Na-hexametaphosphat q (%)	92,42	84,55	81,85	77,47	58,52	36,76
Einwaage: 2 g SPS Kaolin + 0,4% Na-hexametaphosphat q (%)	96,66	93,97	93,54	89,44	76,69	51,69
Einwaage: 2 g SPS Kaolin + 0,5% Na-hexametaphosphat q (%)	98,01	97,36	95,97	94,38	79,45	53,48

Nach Abbildung 7 sind die Suspensionen bei geringen Konzentrationen annähernd newtonisch, bei größeren Konzentrationen hingegen dilatant. Bei größeren Konzentrationen können auch schon plastische Strukturen entstehen. Die Struktur ist über einer Konzentration von 32,8 Volumen% (55 Gewichts%) trotz des angewendeten Dispergiermittels schon so stabil, daß zum Beginn des Fließprozesses eine bestimmte Grenzspannung (Fließgrenze) notwendig ist. Gleichzeitig mit der Fließgrenze kann am System auch Thixotropie beobachtet werden. Wegen der Thixotropie konstruierten wir die Fließkurven stets auf Grund der nach 20 Minuten langer Scherung ermittelten quasi Gleichgewichtsscherspannungen ( $T_e$ ).

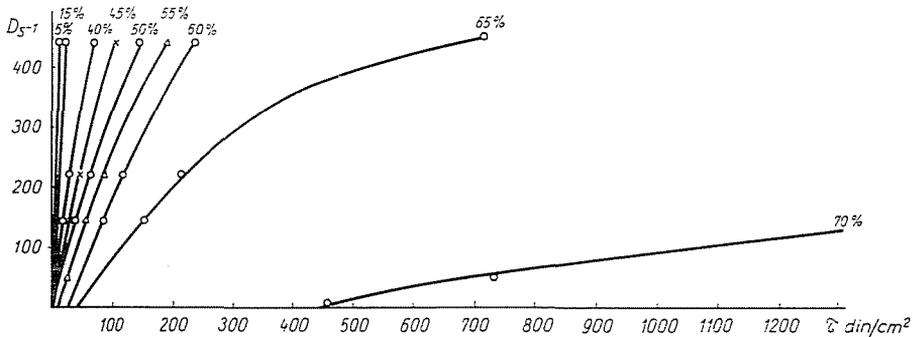


Abb. 7. Fließkurven von China Clay SPS Suspensionen verschiedener Konzentrationen bei 25° C

Die Wirkung der Konzentration der dispersen Phase auf die scheinbare Viskosität der wäßrigen Kaolinsuspension kann im ganzen von uns untersuchten Bereich nicht so beschrieben werden, wie dies bei den abgebauten Stärkelösungen der Fall war. Obwohl sich der Logarithmus der zum gleichen Geschwindigkeitsgradienten  $D$  gehörenden Scherspannung — in einem bestimmten Intervall — nahezu linear mit der Konzentration, also ähnlich wie bei den abgebauten Stärkelösungen, erhöht, tritt im linearen Zusammenhang bei einem bestimmten Abschnitt eine starke Änderung ein; auf dem Diagramm ist ein Knick wahrnehmbar (Abb. 8). Der Knickpunkt befindet sich — auch im Falle verschiedener Geschwindigkeitsgradienten — bei 42,5 Volumen% (64 Gew.%) der Kaolinkonzentration.

Die Temperatur beeinflusst die scheinbare Viskosität der Kaolinsuspension geradeso, wie bei den Stärkelösungen; der Logarithmus der scheinbaren Viskosität ändert sich — mit guter Näherung — linear mit dem Reziprokwert der Temperatur.

Des weiteren untersuchten wir, in Kenntnis der rheologischen Eigenschaften der wäßrigen Kaolinsuspensionen und der abgebauten Stärkelösungen, die Eigenschaften der aus abgebauter Stärkelösung und aus Kaolin beste-

henden Systeme. Diese Systeme stellten wir so her, daß die gemeinsame Konzentration der abgebauten Stärkelösung und des Kaolins — der gesamte Trockensubstanzgehalt der Lösung — konstant, jedoch das Verhältnis der Stärke- und der Kaolinmenge zueinander innerhalb des gesamten Trockensubstanzgehaltes fallweise unterschiedlich sein soll. Die Menge des als Dispergiermittel verwendeten Natriumhexametaphosphats betrug in jedem Falle 0,3%, bezogen auf die Menge des verwendeten Kaolins.

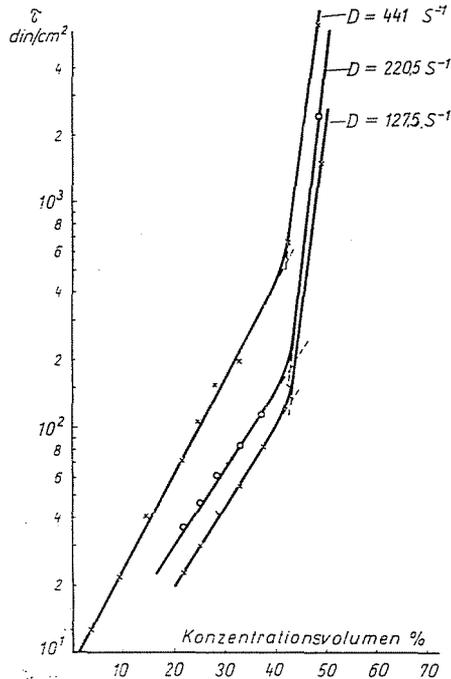


Abb. 8. Änderung der Scherspannung der China Clay SPS Suspension in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten

Abbildung 9 zeigt die bei 35 °C und 50 °C aufgenommenen Fließkurven von Systemen mit insgesamt 40% Gesamttrockensubstanzgehalt, die aus 30 Gewichtsteilen abgebauter Stärke vom Typ TSC und aus 100 Gewichtsteilen Kaolin verschiedener Sorten angesetzt wurden. Aus den Fließkurven ist ersichtlich, daß die Systeme pseudoplastisch sind, ihre scheinbare Viskosität ändert sich in Abhängigkeit von der verwendeten Kaolinsorte; im gegenwärtigen Fall wird sie in der Reihenfolge China Clay SPS, Wolffka, Spex und Clay 33 geringer. Die gleiche Reihenfolge ergibt sich auch bei 25 °C. Die Reihenfolge der scheinbaren Viskosität der aus verschiedenen Kaolinen mit abge-

bauter Stärkelösung angesetzten Suspensionen weicht von der der wäßrigen Kaolinsuspensionen mit ähnlicher Konzentration ab. Bei wäßrigen Suspensionen ist nämlich (bei 0,3% Dispergiermittel) die scheinbare Viskosität der Kaolinsuspension Clay 33 die größte, die der China Clay SPS hingegen die kleinste.

Nachdem auf das wahrscheinliche Verhalten der scheinbaren Viskosität der mit abgebauter Stärkelösung angesetzten Kaolinsuspensionen, auf die wahrscheinliche Reihenfolge der Viskosität aus den individuellen rheologischen

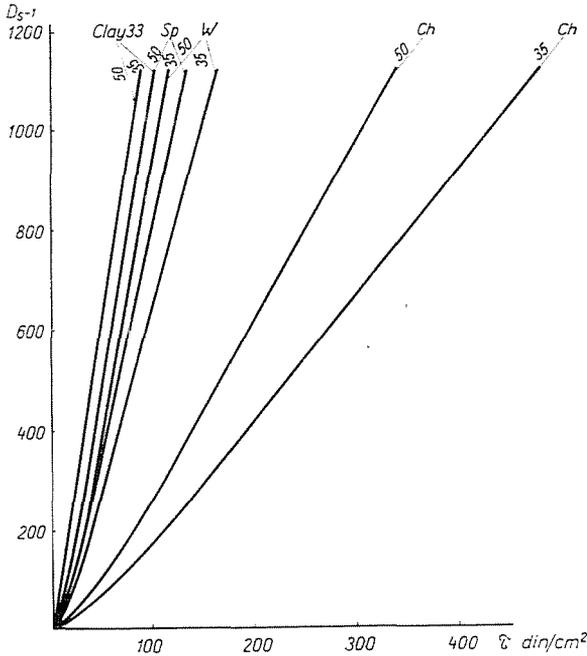


Abb. 9. Fließkurven von Systemen der Zusammensetzung 100 : 30 : 0,3 Kaolin : TSC-Stärke : Natriumhexametaphosphat mit 40%iger Konzentration bei 35 und 50 °C

Sp = Spex, W = Wolffka, Ch = China Clay SPS, Clay 33

Eigenschaften der abgebauten Stärkelösung und der wäßrigen Kaolindispersion nur schwer gefolgert werden kann, ist es am einfachsten, die rheologischen Eigenschaften dieser Systeme durch Untersuchungen zu ermitteln. Demnach lenken die Versuchsergebnisse die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der rheologischen Untersuchungen. In ähnlicher Weise unterstreicht auch die Beobachtung die Notwendigkeit der rheologischen Untersuchungen, daß in dem aus 100 Gewichtsteilen Kaolin und 30 Gewichtsteilen abgebauter Stärke bestehenden, mit der zum vollständigen Dispergieren notwendigen Mengen an Dispergiermittel hergestellten System mit einem gesamten Trockensubstanzgehalt von 40% trotzdem eine Thixotropie wahrnehmbar war, obwohl die

wäßrige Kaolinsuspension und die abgebaute Stärkelösung — beide in der der Zusammensetzung des untersuchten Systems entsprechenden Konzentration — gesondert nicht thixotrop waren. Das Auftreten der Thixotropie in Systemen gesondert nicht thixotroper Stoffe verweist darauf, daß zwischen den einzelnen Komponenten eine intensive Wechselwirkung besteht, die auch fähig ist, eine thixotrope Struktur auszubilden.

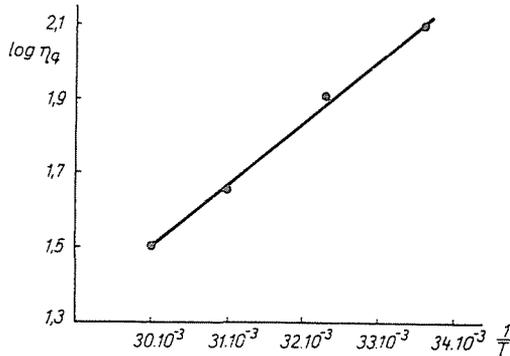


Abb. 10. Die quasi Gleichgewichtviskosität eines 100 : 30 China Clay : TSC-Systems bei 40%iger Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei der Untersuchung des Temperatureinflusses an abgebaute Stärke und Kaolin enthaltenden Systemen konnte festgestellt werden, daß sich der Logarithmus der scheinbaren Viskosität linear mit dem Reziprok der Temperatur ändert. Abbildung 10 zeigt ein Beispiel dafür an einem System, das aus 100 Gewichtsteilen Kaolin, der entsprechenden Menge des Dispergiermittels, sowie 30 Gewichtsteilen abgebauter TSC-Stärke besteht und dessen gesamter Trockensubstanzgehalt 40% beträgt.

Bei unseren Untersuchungen stellten wir fest, daß die scheinbare Viskosität — falls das Verhältnis des Kaolins und der abgebauten Stärke konstant ist — mit steigendem Gesamttrockensubstanzgehalt bei sämtlichen untersuchten Temperaturen wächst.

Die scheinbare Viskosität des Systems wächst auch bei gleichem, z. B. 40%igem Trockensubstanzgehalt, wenn sich das Verhältnis des Kaolins und der abgebauten Stärke in Richtung der abgebauten Stärke verschiebt (Abb. 11).

Eine weitere Folge des wachsenden Gesamttrockensubstanz- bzw. Stärkegehaltes ist, daß der thixotrope Effekt des Systems stärker wird. Mit unseren Untersuchungsergebnissen im Zusammenhang mit der Thixotropie werden wir uns in unserer zweiten Mitteilung detailliert befassen. Als Zusammenfassung unserer Ergebnisse können wir folgendes feststellen:

1. Die wäßrigen Lösungen der abgebauten Stärken sind im allgemeinen pseudoplastisch. Der Logarithmus der bei gegebenem Geschwindigkeitsgra-

dienten gemessenen scheinbaren Viskosität verändert sich in breitem Intervall in guter Annäherung linear zur Temperatur und Konzentration.

2. Die untersuchten wäßrigen Kaolinsuspensionen sind in kleiner Konzentration dilatant, über gewissen Konzentrationen hingegen im allgemeinen plastisch. Zusammen mit der Wahrnehmung der Fließgrenze kann in den Suspensionen im allgemeinen auch Thixotropie beobachtet werden. Der Logarith-

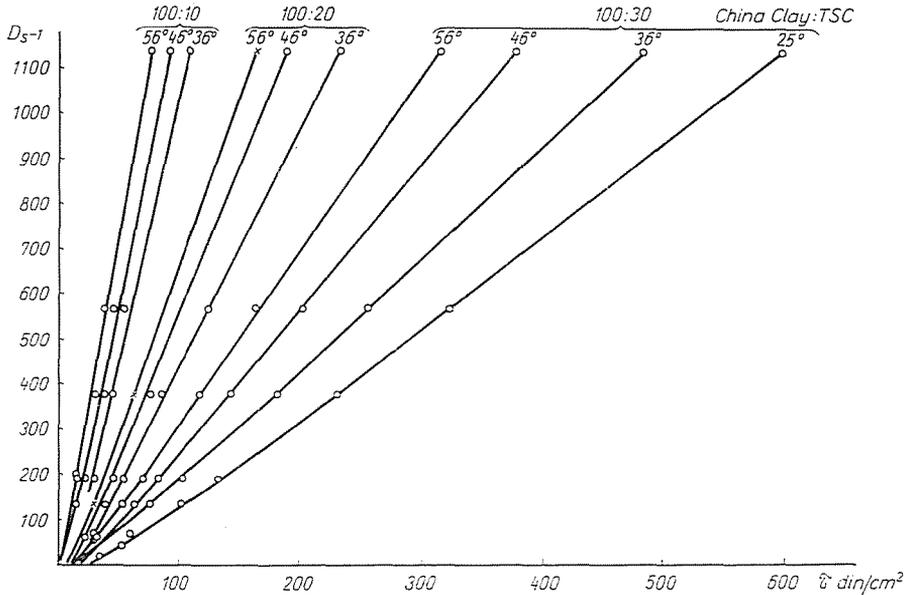


Abb. 11. Fließkurven von Systemen bei 40%iger Gesamtkonzentration in Abhängigkeit von der Menge der abgebauten Stärke bei verschiedenen Temperaturen

mus der scheinbaren Viskosität der Suspension verändert sich mit dem Reziprok der Temperaturen in weiten Grenzen linear. Der Logarithmus der scheinbaren Viskosität wächst mit zunehmender Konzentration bis zu einem bestimmten Wert linear.

3. Die scheinbare Viskosität der Suspensionen wird mit der zunehmenden Menge der auf die feste Phase des als Dispergiermittel verwendeten Natriumhexametaphosphats bis zu einer bestimmten Konzentration beträchtlich verringert, von dieser kritischen Konzentration ab verändert sie sich kaum. In Abhängigkeit vom Quantum des Dispergiermittels verändert sich auch im allgemeinen der rheologische Charakter der Suspensionen, der nur nach einer bestimmten Konzentration konstant wird. Diese Konzentration des Dispergiermittels kann als die zur Desaggregation der festen Phase notwendige Konzentration betrachtet werden.

4. Nach unseren Untersuchungen wächst die scheinbare Viskosität der aus abgebauter Stärkelösung und Kaolin gebildeten Systeme bei gleicher Proportion der Komponenten mit zunehmendem Trockensubstanzgehalt, im Falle eines identischen Trockensubstanzgehaltes hingegen mit dem wachsenden Verhältnis der abgebauten Stärke. Über bestimmte Konzentrationen bzw. Proportionen hinaus werden die Systeme plastisch und thixotrop.

### Zusammenfassung

Die Autoren untersuchten die rheologischen Eigenschaften von wäßrigen bzw. mit den Lösungen verschiedener abgebauter Stärketypen angesetzten Kaolinsuspensionen. Die untersuchten wäßrigen Kaolinsuspensionen erwiesen sich bis zu einer gewissen Kaolinkonzentration als pseudoplastisch, über einer gewissen Konzentration als plastisch. Zusammen mit der Wahrnehmung der Fließgrenze war in der Regel auch das Auftreten der Thixotropie in den Suspensionen zu beobachten.

Mit der Erhöhung der Konzentration des angewendeten Dispergiermittels nimmt die scheinbare Viskosität der wäßrigen Suspensionen bis zu einem gewissen Wert ab, wonach sie sich dann kaum mehr verändert. In Abhängigkeit von der Menge des Dispergiermittels verändert sich auch der rheologische Charakter der Suspensionen.

Die scheinbare Viskosität der mit abgebauter Stärkelösung zubereiteten Suspensionen wächst mit dem zunehmenden Anteil der abgebauten Stärke.

Der Logarithmus der scheinbaren Viskosität der untersuchten Suspensionen ändert sich — innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen — linear zum Reziprok der absoluten Temperatur.

### Literatur

1. WULTSCH, F. und ORTNER, H.: Wochenblatt für Papierfabrikation **38**, 897 (1960); Wochenblatt für Papierfabrikation **22**, 945 (1960).
2. CUSHING, L. und TURNER, W.: Tappi **41**, 345 (1958).
3. CONVERSE, C. W.: The World's Paper Trade Review **151**, 1532 (1963).
4. STINCHFIELD, J. C., CLIFF, R. A. und THOMAS, J. J.: Tappi **41**, 77 (1958).
5. CLARK, N. O. und BEAZLEY, K. M.: The Paper-Maker **148**, 45 (1964); The Paper-Maker **148**, 76 (1964).
6. HERN, J. F.: Tappi **44**, 838 (1961).
7. ALBERT, C. G.: Tappi **44**, 453 (1961).
8. WILLETS, W. R.: Tappi **43**, 201 (1960).
9. Nationale Zetmeelindustrie N. V., Veendam, p. 16.

Prof. Zoltán CSÜRÖS  
Dr. József BOZZAY  
Bence ZSOLDOS

Budapest XI., Műegyetem rkp. 3, Ungarn