

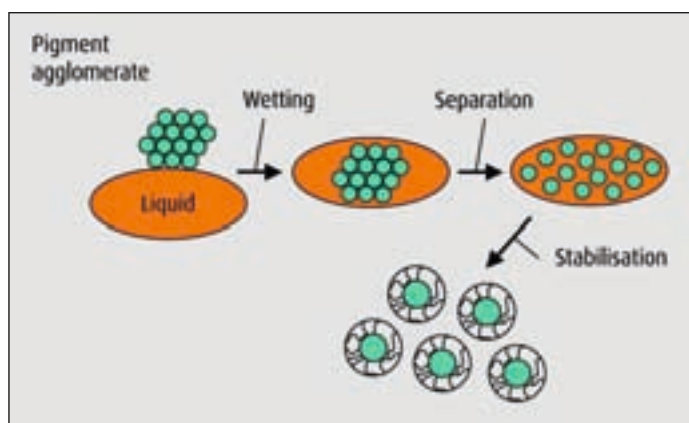
Kortlægning af mekanismer for pigmentdispergering

I malingsproduktion anses dispergering af pigmenter normalt for at være den vanskeligste og mest energikrævende enhedsoperation. Alligevel findes der ikke ret meget konkret viden om dispergeringsmekanismer. En matematisk model for det mekaniske separationstrin, hvor agglomerater rives fra hinanden, er udviklet og sammenlignet med eksperimentelle dataserier for to organiske pigmenter.

Af Søren Kiil, The Hempel Foundation Coatings Science and Technology Centre (CoaST), DTU Kemiteknik

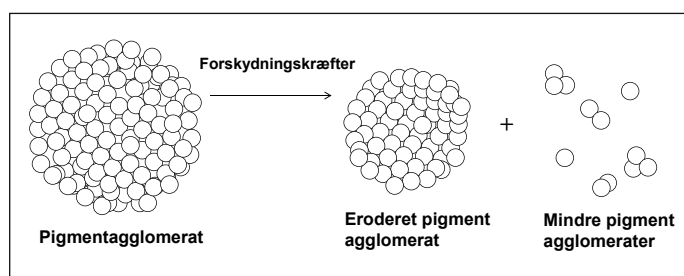
Pigmenter til maling er organiske eller uorganiske partikler, der fremstilles med en udvalgt gennemsnitsdiameter og partikelstørrelsesfordeling. Det hvide pigment, titandioxid (TiO_2), har f.eks. en partikelstørrelse på omkring 200 nm, hvor dækkeevnen i maling er maksimal. Så små partikler tiltrækker imidlertid nabopartikler med fysiske van der Waals kræfter og danner agglomerater, som giver ringere malingssegenskaber. Derfor kræver malingsproduktion, at pigmenterne dispergeres [1].

Dispergeringsprocessen - der kan foregå i apparaturer som kuglemøller eller turbineomrørere - er kompleks, og består af tre trin, som vist i figur 1: binderbefugtning af pigmentoverfladen, mekanisk nedbrydning af agglomeraterne, og stabilisering af enkeltpartikler (eller meget små agglomerater), så de ikke re-agglomererer [2]. En effektiv produktion har lavt energiforbrug og kort dispergeringstid.



Figur 1. Skematisk illustration af de forskellige trin i en dispergeringsproces. Første trin er befugtning, så følger den fysiske nedbrydning af agglomerater og til sidst stabilisering af de dannede enkeltpartikler og agglomerater bestående af få enkeltpartikler. Billede fra European-coatings.com (tilgået juni 2017).

I praksis bruger malingsproducenten en såkaldt riveklods til at sikre sig, at de største agglomerater er revet til under en kritisk værdi. Det er dog også muligt i moderne produktion, ved brug af laserdiffraktionsapparater, at følge, hvordan parti-



Figur 2. Skematisk illustration af en mulig mekanisme for nedbrydning af et pigmentagglomerat i en dispergeringsproces. Agglomeratet reduceres i størrelse ved erosion af overfladen og mindre agglomerater dannes i en fordeling af størrelser [3].

kelstørrelsesfordelingen udvikler sig over tid og dermed opnå et mere detaljeret indblik i dispergeringsprocessen.

Formålet med arbejdet har været at udvikle en matematisk model, der i detaljer beskriver, hvordan den mekaniske nedbrydning af agglomerater foregår. Simuleringer af partikelstørrelsesfordelingens udvikling over tid er sammenlignet med eksperimentelle data.

Dispergeringsmekanismer

Basalt set findes der to mulige mekanismer for den mekaniske nedbrydning af pigmenter. Den ene, hvor agglomeratet skrumper over tid på grund af overfladeerosion, er vist i figur 2. Her kan enkeltpartikler eroderes væk eller det kan være små agglomerater, som rives af det store agglomerat. En anden mulighed er, at agglomeratet falder fra hinanden, og danner to, tre eller flere mindre agglomerater (ikke vist). Begge mekanismer kan i princippet være vigtige for en given dispergeringsproces.

Måling af dispergeringsforløbet

Det er en praktisk udfordring at følge partikelstørrelsesfordelingen gennem dispergeringsprocessen. Man kan bruge elektronmikroskopi og billedbehandling eller laserdiffraktionsmålinger. Den første mulighed er nøjagtig, men tidskrævende, og data svære at tolke; metoden er ikke egnet til daglig brug i malingslaboratoriet. Den sidstnævnte metode er hurtig, men kræver stor fortynding af prøven i solvent, hvorved partiklerne kan miste deres stabilisering ("solventchok"). I forsøgene, der præsenteres nedenfor, blev anvendt laserdiffraktion, men i stedet for solvent blev målingerne foretaget i en binder/solvent-blanding, som forhindrer re-agglomerering af den dispergerede prøve.

Matematisk modellering

Hovedformålet med arbejdet har været at udvikle en matematisk model, som kan estimere, hvordan partikelstørrelsesfordelingen udvikler sig over tid. Med en sådan model kan man undersøge, hvilket hastighedsudtryk dispergeringen følger. Den detaljerede beskrivelse af modellen og dens eksperimentelle verificering kan findes i [3], her vil kun blive givet en meget kort gennemgang.

De vigtigste modelantagelser er:

- Dispergeringen udføres som en batchproces.
- Kun en pigmenttype ad gangen (ikke blandinger).
- Agglomerater forefindes, men ingen aggregater (som sidder sammen med kemiske i stedet for fysiske bindinger).
- Alle agglomerater og erosionsfragmenter er kugleformede, og holdes sammen med den samme kraft.
- Mekanismen for agglomeraternes reduktion i størrelse er udelukkende overfladeerosion (som vist i figur 1).
- Fragmenterne, som dannes, fordeler sig størrelsesmæssigt svarende til en Weibull-fordeling.

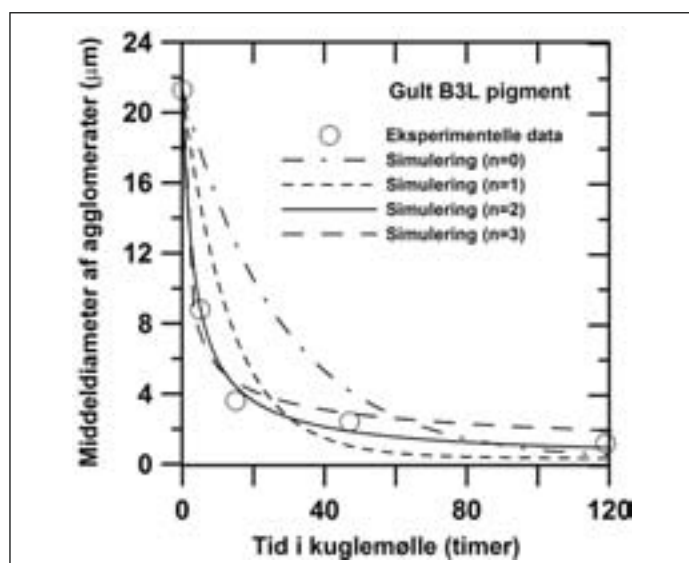
Modellen består i store træk af en populationsbalance, som holder styr på partikelstørrelsesfordelingen og en række hjælpe ligninger, der beskriver systemet og startbetingelserne. Derudover skal der bruges et hastighedsudtryk; her er valgt en n 'te ordens afhængighed af erosionshastigheden:

$$-\frac{d(d_{p,j})}{dt} = k_d d_{p,j}^n \quad (1)$$

hvor $d_{p,j}$ er den aktuelle diameter af et agglomerat, k_d er en hastighedskonstant og t er tiden. Parameteren n må kun antage værdierne 0, 1, 2 eller 3. Begge parametre, k_d og n , bestemmes ved tilpasning af simuleringer med modellen til eksperimentelle data, som beskrevet nedenfor. For at opnå konvergens i beregningerne skal der bruges 70 diskretiseringspunkter for partikeldiameteren (dvs. indeks j løber fra 1 til 70).

Simuleringer af middeldiameteren

To slags organiske pigmenter, dispergeret i en lavviskøs nitrocellulose/ethanol blanding i en kuglemølle, blev anvendt



Figur 3. Volumenbaseret middeldiameter, $D_{[4,3]}$, af gule B3L pigmentagglomerater som funktion af opholdstiden i en kuglemølle. Den diskrete variabel, n , angiver den i simuleringen anvendte overfladeerosionshastigheds afhængighed af agglomeratdiameteren, se ligning 1. Andre modelparametre kan findes i [3].

til validering af den matematiske model. Her vises resultater for det ene system: pigmentgult 13 med typebetegnelsen B3L.

I figur 3 ses det, hvordan den simulerede middeldiameter ændrer sig over tid, når de to modelparametre varierer. For $n=0$ er erosionshastigheden den samme for alle agglomerater, mens $n=1, 2$ og 3 svarer til henholdsvis en diameter-, en overflade-, og en volumenafhængighed af erosionshastigheden, ligning 1. Hastighedskonstanten k_d kan variere frit, men skal være den samme for alle partikelstørrelser.

Det ses, at for $n=0$ og $n=1$ er der store afvigelser imellem simuleringer og eksperimentelle data; til at begynde med er de simulerede værdier for høje og ved lange dispergeringstider er den asymptotiske middelværdi forskellig. For $n=3$ er der bedre overensstemmelse, mens overensstemmelsen for $n=2$ er tæt på at være perfekt i lyset af de eksperimentelle usikkerheder (som ikke fremgår af figuren). Erosionshastigheden er altså proportional med det eksterne overfladeareal af agglomeraterne. Det er ny viden, som kan udnyttes i f.eks. design af nye dispergeringsapparater.

Simuleringer af partikelstørrelsesfordelingen

I figur 4 og 5, side 34, er vist, hvordan den fulde partikelstørrelsesfordeling (PSF) ændrer sig over tid, når $n=2$ anvendes i simuleringerne. Bemærk den logaritmiske x-akse, som betyder, at agglomeratdiametrene varierer over tre størrelsesordener. Det ses i figur 4, hvor øjebliksbilleder efter fem og femten timer er simuleret, at der er god overensstemmelse imellem simuleringer og eksperimentelle

Busch Vakuumpumpe teknologi til den kemiske industri

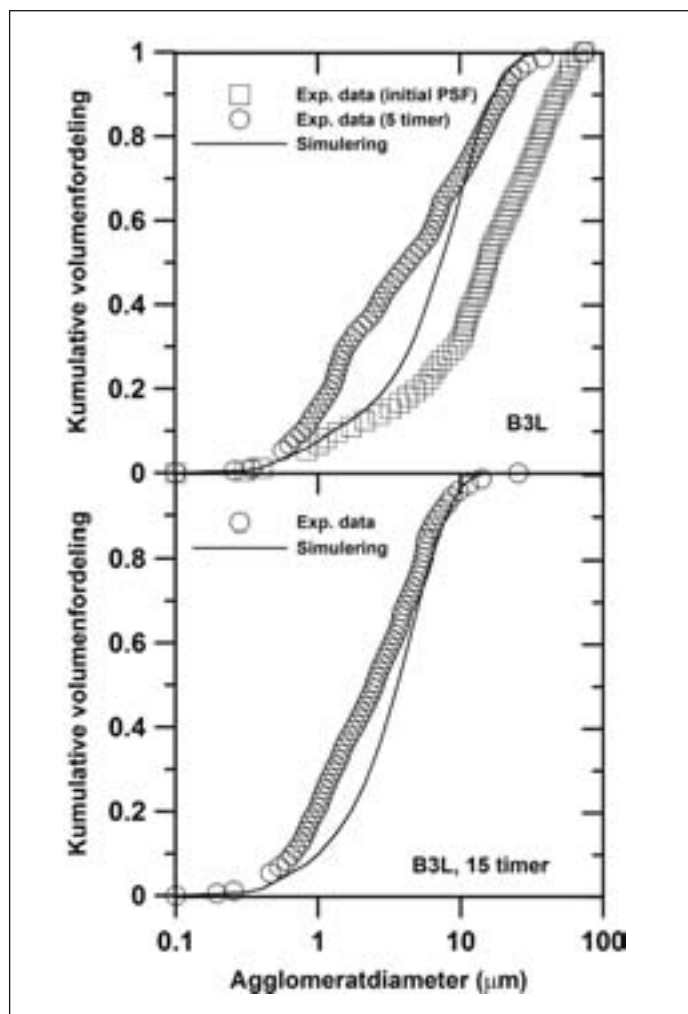
Busch tilbyder et bredt produktsortiment, så du kan finde den bedste vakuum løsning til din kemiske eller farmaceutiske anvendelse.

Stol på en pålidelig vakuum partner.
Stol på Busch.

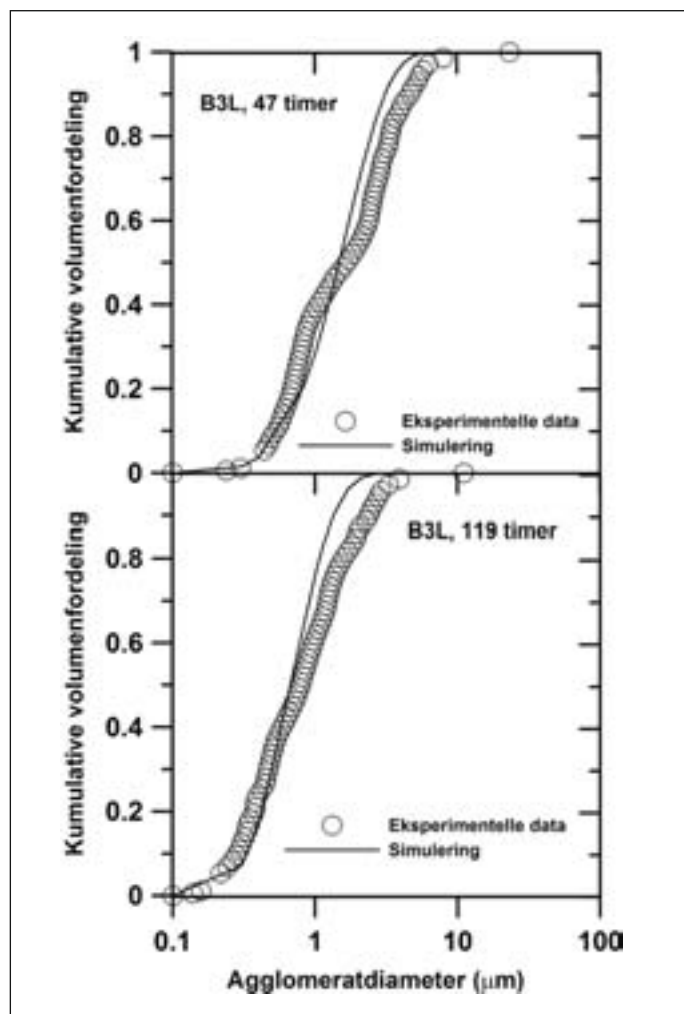


Busch Vakuumpumpe A/S
+45 87 88 07 77 | info@busch.dk
www.busch.dk





Figur 4. Sammenligning (simuleringer og eksperimentelle data) af den kumulative partikelstørrelsesfordeling for to dispergeringstider (5 og 15 timer) for B3L pigment-agglomerater. I det øverste plot er også vist den initiale partikelstørrelsesfordeling (PSF). $n=2$ i simuleringerne. Efter [3].



Figur 5. Sammenligning (simuleringer og eksperimentelle data) af den kumulative størrelsesfordeling for to dispergeringstider (47 og 119 timer) for B3L pigment agglomerater. $n=2$ i simuleringerne. Efter [3].

data for diameter i intervallet 10 til 100 μm . Under 10 μm er der mindre god overensstemmelse. Modsat for figur 5, hvor det forholder sig omvendt.

Det er interessant, at, trods den gode overensstemmelse i figur 3 for middeldiameteren, kan de fulde PSF'er ikke beskrives kvantitativt. Det skyldes, at middeldiameteren kun er lidt følsom overfor afvigelser i de små agglomeratdiametre. Rent fysisk kan forskellene for korte tider forklares med, at der kan være store agglomerater, som er så løst forbundne, at de simpelthen falder fra hinanden, så snart partikelpulveret kommer ned i binder/solvent-blandingen. I modellen derimod er det antaget, at alle agglomerater har samme fysiske sammenhængskraft. Forskellen efter lange tider, figur 5, hvor simuleringen "overhaler" de eksperimentelle dataserier, kan også forklares med antagelsen om sammenhængskraften. I forsøgene kan "kernen" af nogle af agglomeraterne have en særlig stor sammenhængskraft, der gør, at de ikke eroderes yderligere, uanset hvor lang opholdstid, der anvendes.

Konklusion

En matematisk model, som kan simulere den mekaniske rivning af pigmentagglomerater, er udviklet. For de to organiske pigmenter, der blev undersøgt, viste erosionshastigheden sig at være proportional med agglomeraternes overfladeareal.

Fremtidigt arbejde vil involvere uorganiske pigmenter (f.eks. TiO_2) og kortlægge, hvordan hastighedskonstanten for erosionshastigheden afhænger af typen af dispergeringsproces, dispergeringsadditiver mv.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til nedenstående referencer.

Tak til Hempel Fonden for støtte til forskningsarbejdet.

E-mail:

Søren Kiil: sk@kt.dtu.dk

Referencer

1. Winkler, J., *Dispersing pigments and fillers*, Hannover, Germany, Vincentz, 2012.
2. Kontogeorgis, G., Kiil, S. *Introduction to applied colloid and surface chemistry*, Wiley (USA), 2016.
3. Kiil, S., Mathematical modeling of pigment dispersion taking into account the full agglomerate particle size distribution, *J. Coat. Technol. Res.*, 14(1) 69–84 (2017).