

PARTIKEL

Aktuelle Fachbeiträge von Quantachrome

WELT

Ausgabe 8 • Dezember 2008

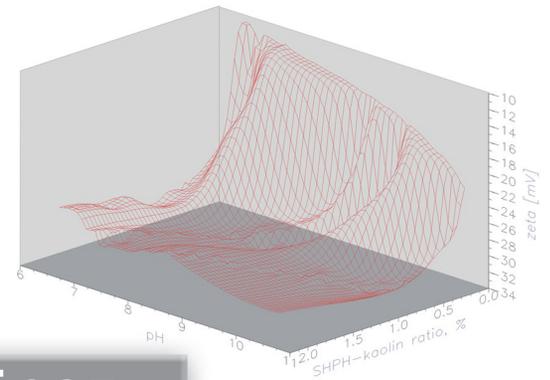
Analysengeräte zur Charakterisierung konzentrierter Dispersionen

Anwendungen: Nanopartikel, Emulsionen, Zementdispersionen, Untersuchungen zum Mahlfortschritt sowie Stabilität von Dispersionen

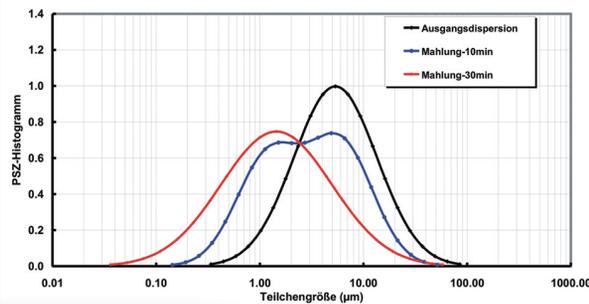
Prozessnahe Charakterisierung von Dispersionen

Partikelgröße und Zetapotenzial von Dispersionen in Originalkonzentration

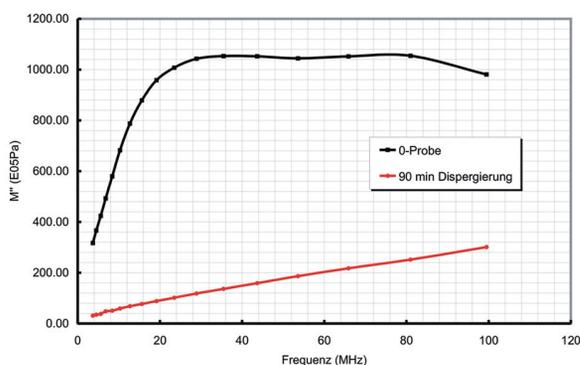
ZETAPOTENZIAL



PARTIKELGRÖSSE



RHEOLOGIE



Liebe Leserinnen und Leser,

in der PARTIKELWELT 7 wurde auf die Ablösung klassischer Verfahren zur Partikelgrößenanalyse durch Laserbeugungsgeräte der Firma CILAS vor 40 Jahren eingegangen. Die ISO 13320 beschreibt diese Verwendung optischer Wellen zur Partikelgrößenanalyse. Auch akustische Wellen lassen sich äußerst vorteilhaft zur Teilchencharakterisierung, insbesondere zur Dispersionscharakterisierung, einsetzen. Der besondere Vorzug dieser akustischen Messtechniken ist es, konzentrierte Flüssigdispersionen untersuchen zu können: **eine prozessnahe Charakterisierung der Probe im Originalzustand** ist daher möglich. Genau diese Möglichkeit hat in den vergangenen 10 Jahren den akustischen Spektrometern DT-1200 und DT-100 (Partikelgrößenmessung nach ISO 20998-1) sowie den Elektroakustikmessgeräten DT-1200 und DT-300 (Zetapotenzialmessung) zum Durchbruch verholfen.



Die PARTIKELWELT 8 stellt umfassend die akustischen Messmethoden zur Bestimmung von Partikelgröße und Zetapotenzial in konzentrierten Dispersionen vor. Neben den Messgeräten mit ihren wichtigsten Spezifikationen finden Sie eine Übersicht über zusätzliche Möglichkeiten, Optionen und Spezifikationen. Es folgt die Darstellung von Untersuchungen unterschiedlichster Proben in Originalkonzentration. Diese Ergebnisse verdeutlichen, auch im Vergleich zu anderen Messmethoden, die überragenden Möglichkeiten der akustischen Messverfahren. Dabei reichen die hier dargestellten Ergebnisse von Stabilitätsuntersuchungen an Dispersionen über Untersuchungen des Mahlfortschrittes in Bypass-Anordnung bis zur Charakterisierung von Zementdispersionen oder von Emulsionen.

Nur um den Rahmen dieser PARTIKELWELT nicht zu sprengen, wurde auf eine noch ausführlichere Darstellung von kombinierten Untersuchungen von Dispersionen und feinen Partikeln verzichtet. Als Leiter des LabSPA (Labor für wissenschaftliche Partikelanalyse) möchte ich dennoch anmerken, dass wir mit den Messmethoden der Hersteller www.cilas.com, www.dispersion.com, www.formulaction.com und www.quantachrome.com eine exzellente Methoden- und Messgerätebasis für eine umfassende Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Strukturen bieten. Diese steht auch Ihnen im Rahmen von Tests, Auftragsmessungen sowie Methodenentwicklungen zur Verfügung – verwenden Sie gerne die beiliegende Faxantwort.

Im zweiten Teil dieser Partikelwelt finden Sie die Funktionsweisen und theoretischen Grundlagen der akustischen Spektrometrie sowie der Elektroakustik ausführlich dargestellt. Besonders möchte ich an dieser Stelle auf eine absolute Neuheit hinweisen: **Erstmals stellen wir hier das akustische Rheometer DT-600 vor. Diese Rheologieoption kann auch in das Kombigerät DT-1200 implementiert werden.**

Viel Spaß beim Lesen,

Ihr Christian Oetzel

Inhalt

Übersicht akustischer Analysengeräte zur Charakterisierung von Partikelgrößen, Zetapotential und rheologischer Parameter in konzentrierten Dispersionen 3

Aktuelle Anwendungsfelder für akustische Analysengeräte:

1. Stabilitätsuntersuchungen an Dispersionen 5
2. Partikelgrößenmessung von unterschiedlichen nanoskaligen Pulvern 6
3. Untersuchungen des Mahlfortschrittes in Bypass-Anordnung 7
4. Untersuchung des Dispergierzustandes von Dispersionen . 8
5. Partikelgrößenanalyse von Pulvermischungen 9
6. Charakterisierung von Zementdispersionen mit Ultraschall 10
7. Rheologische Untersuchungen an Dispersionen 12
8. Hartstoffe in Emulsionen 13
9. Kolloidale Eigenschaften grober, „nicht-kolloidaler“ hochdichter Teilchen 14

Prozessnahe Partikelgrößenmessung mit den akustischen Spektrometern DT-100 und DT-1200 15

Prozessnahe Messung kolloidaler Eigenschaften (Zetapotenzial) mit den Elektroakustikgeräten DT-300 und DT-1200 21

News:
Messung viskoelastischer Eigenschaften mit den akustischen Rheometern DT-600 und DT-1200 27

Übersicht akustischer Analysegeräte

zur Bestimmung von Partikelgröße, Zetapotenzial und rheologischer Parameter für Dispersionen in Originalkonzentration

DT-1200

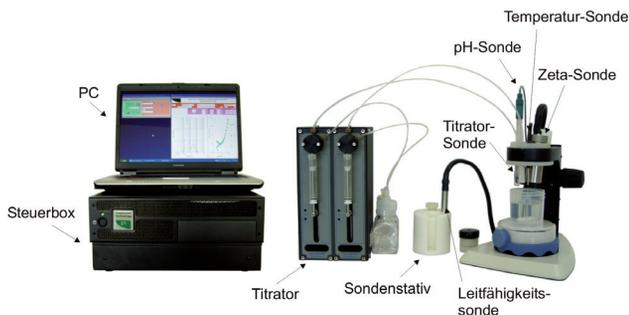
Akustisches Kombinationsgerät DT-1200 aus den Geräten DT-100, DT-300 und optional DT-600



- Bietet alle Möglichkeiten der Einzelgeräte zur Bestimmung von Partikelgröße, Zetapotenzial und rheologischer Parameter (optional)
- Kombinationsmesszelle Partikelgröße und Zetapotenzial
- Aufrüstbar mit zusätzlichen Sonden für Temperatur, pH-Wert, Permittivität, Leitfähigkeit, Rheologieoption, nichtwässrige Option und Titrationseinheit
- Simultaner Betrieb der Messsonden
- Einheitliches Datenhandling

DT-300

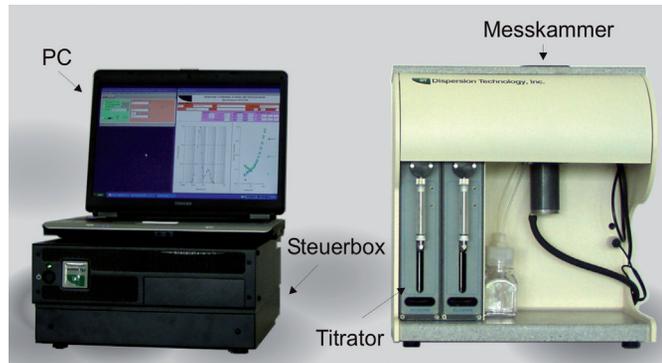
Elektroakustikmessgerät DT-300



- zur Zetapotenzialmessung
- Charakterisierung von Suspensionen und Emulsionen; wässrige, polare und stark unpolare Lösungsmittel
- Messung der unverdünnten Originalprobe (0,1 – 50 Vol-%)
- Minimales Probenvolumen: 2 ml
- Bestimmung der dynamischen Viskosität und Doppelschichtdicke
- Datenverwaltung über Access-Datenbank

DT-100

Akustisches Spektrometer DT-100 zur Partikelgrößenmessung



- Charakterisierung von Suspensionen und Emulsionen; wässrige, polare und stark unpolare Lösungsmittel
- Großer Messbereich: 5 nm – 1000 µm
- Messung der unverdünnten Originalprobe (0,1 – 50 Vol-%)
- Keine Kalibrierung erforderlich
- Frequenzbereich: 1 bis 100 MHz
- Variabler Sender-Empfänger-Abstand
- Datenverwaltung über Access-Datenbank

DT-600

Akustisches Rheometer DT-600



- zur Messung rheologischer Eigenschaften
- Anwendung: flüssige Dispersionen, wässrige, polare und stark unpolare Lösungsmittel
- Messung des longitudinalen Moduls G^* im Frequenzbereich 1 – 100 MHz
- Messung der unverdünnten Originalprobe (0,1 – 50 Vol-%)
- Durchführung von Newton-Tests
- Messung der Volumenviskosität
- Datenverwaltung über Access-Datenbank

Spezifikationen

	DT-100 Partikelgröße	DT-300 Zetapotenzial	DT-600 Rheologie	DT-1200 Partikelgröße und Zetapotenzial
Berechneter Parameter				
Mittlere Größe (µm)	0,005-1000	-	-	0,005-1000
Lognormale Parameter	Ja	-	-	Ja
Bimodale Parameter	Ja	-	-	Ja
Zetapotenzial (mV)	-	± (0,5% + 0,1)	-	± (0,5% + 0,1)
Longitudinalviskosität (cP)	-	-	0,5-20000, ±3%	optional
Bulk-Viskosität-Newton, Systeme (cP)	-	-	0,5-100, ±3%	optional
Flüssig-Kompressibilität 10 ⁴ /Pa ¹	-	-	1-30, ±3%	optional
Newton-Test im MHz-Bereich	-	-	beliebig	optional
Messparameter				
Temperatur (°C)	0 –100, ±0,1°C	0 –100, ±0,1°C	0 –100, ±0,1°C	0 –100, ±0,1°C
pH	0,5-13,5, ±0,1	0,5-13,5, ±0,1	0,5-13,5, ±0,1	0,5-13,5, ±0,1
Frequenzbereich (MHz)	1-100	1-100	1-100	1-100
Schallgeschwindigkeit (m/s)	500-3000, ±0,1	-	500-3000, ±0,1	500-3000, ±0,1
Elektroakustisches Signal	-	±1%	-	±1%
Leitfähigkeit (S/m)	10 ⁻⁴ -10, ±1%	10 ⁻⁴ -10, ±1%	-	10 ⁻⁴ -10, ±1%
Messzeit (min)				
Partikelgröße	1-10	-	1-10	1-10
Zetapotenzial – wässrig/nicht wässrig	-	0,5/0,5-5	-	0,5/0,5-5
Probenanforderungen				
Probenmenge (ml)	20-70	2-100	20-100	20-110
Volumenanteil % ¹	0,1-50	0,1-50	nicht beschränkt	0,1-50
Leitfähigkeit ²	nicht beschränkt	nicht beschränkt	nicht beschränkt	nicht beschränkt
pH	0,5-13,5	0,5-13,5	0,5-13,5	0,5-13,5
Temperatur (°C)	< 50	< 50	< 50	< 50
Viskosität Medium (cP)	Bis 20000	Bis 20000	Bis 20000	Bis 20000
Mikroviskosität Medium (cP) ³	Bis 100	Bis 100	nicht beschränkt	Bis 100
Viskosität Kolloid (cP)	Bis 20000	Bis 20000	Bis 20000	Bis 20000
Partikelgröße (µm) ⁴	0,005-1000	0,005-100	nicht beschränkt	0,005-1000
Zetapotenzial (mV)	nicht beschränkt	nicht beschränkt	nicht beschränkt	nicht beschränkt
Verfügbare Optionen				
pH-Temperatur-Option	Ja	Ja	Ja	Ja
Leitfähigkeitssonde	Ja	Ja	Ja	Ja
Permittivitäts-Messsystem	Ja	Ja	Ja	Ja
Pumpe	Ja	Ja	Ja	Ja
Automatische Titration	Ja	Ja	Ja	Ja
Nicht-wässrige Anwendungen	Ja	Ja	Ja	Ja

1 Messgerät kann höher als 50 Vol-% messen, aber die Theorie aus den Daten für PSD und Zetapotenzial gilt streng bis 50 Vol-%. In manchen Systemen mit geringem Dichtekontrast ist der geringste Volumenanteil 1%.

2 Der Begriff Zetapotenzial ist bei sehr hohen und sehr geringen Leitfähigkeiten wenig aussagekräftig.

3 Die entscheidende Viskosität für Partikelgrößen- und Zetapotenzialbestimmung ist die, welche das Teilchen erfährt, wenn es sich im Schallfeld bewegt. Diese „Mikroviskosität“ kann z.B. bei Gelen oder strukturierten Systemen deutlich kleiner sein als die mit konventionellen Rheometern gemessene. Der Einflüßbereich geht hier deutlich über die der Teilchendimension hinaus.

4 Partikelgrößenmessbereich kann für das Zetapotenzial abhängig vom Dichtekontrast sein.

Aktuelle Anwendungsfelder für akustische Analysengeräte

1. Stabilitätsuntersuchungen an Dispersionen

Dispersionen unterliegen unterschiedlichen Destabilisierungseffekten. Einige dieser Effekte sind in Abb. 1.1 dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Vorgänge ist es schwierig, eine geeignete Definition für „Stabilität einer Dispersion“ zu finden. Eine Möglichkeit ist folgende:

Bei einer stabilen Dispersion bleibt die Primärteilchenstruktur erhalten – Voraussetzungen sind hierbei geringer Dichteunterschied $\Delta\rho$ zwischen Medium und disperser Phase, eine Partikelgröße \varnothing kleiner $1\ \mu\text{m}$ sowie ein Zetapotenzial ζ größer $30\ \text{mV}$. Bei einer instabilen Dispersion hingegen bleibt die Primärteilchenstruktur nicht erhalten und wird darüber hinaus irreversibel verändert. Weiter besagt der Begriff redispergierbare Dispersion, dass die Teilchen im sog. sekundären Minimum geflockt sind, eine Redispergierung also möglich ist. Die obige Definition einer stabilen Dispersion lässt die Schlussfolgerung zu, dass ein Parameter zur Aussage „stabil“ nicht ausreicht. Es ist vielmehr die Kombination verschiedener Methoden, die eine wirkliche Stabilitätsuntersuchung erlaubt.

Bei der folgenden Versuchreihe wurden 20 Gew-%ige, wässrige Titanoxid dispersionen (AV01, Anatas) hergestellt. Dabei wurde jeweils der Einfluss unterschiedlicher Dispergiermaßnahmen auf Partikelgröße und kolloidale Eigenschaften getestet. Die Partikelgröße wurde mittels akustischer Spektrometrie (DT-100), die kolloidalen Eigenschaften mit Elektroakustik (DT-300) untersucht. Die Dispergiermaßnahmen waren

- Ultraschall dispergierung (Bandelin HD 2200)
- Additivzugabe (Byk 180) zum Wasser vor Pulverzugabe
- pH-Wert-Variation mittels HCl und KOH

Abb. 1.2 zeigt die gemessenen akustischen Dämpfungsspektren der unterschiedlich behandelten Dispersionen. Offensichtlich wird nach Ultraschall dispergierung ein glattes Spektrum mit einer charakteristischen Frequenz (Maximum der Dämpfung) bei ca. 30 MHz erzeugt. Dies weist auf eine mittlere Partikelgröße im submikroskaligen Bereich ($100\ \text{nm} - 1\ \mu\text{m}$) hin. Die Zugabe des Additivs bis 2 Gew-% dwb (dwb = „dry weight basis“ – d.h. Trockenpulvereinwaage) Byk 180 bewirkt keine signifikante Änderung des Spektrums, obwohl die Viskosität der Dispersion deutlich abnimmt. Erst das Spektrum mit 10 Gew-% dwb Byk 180 zeigt eine deutliche Abflachung der Kurve – die Dispersion wird polymodal, die Teilchen sind zunehmend agglomeriert. Eine Erhöhung des pH-Wertes, hier exemplarisch von $\text{pH}=7,6$ auf $\text{pH}=10,8$ gezeigt, bewirkt ein zusätzliches Abflachen der Kurve.

In Abb. 1.3 ist der Einfluss der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgrößenverteilung zu sehen, Abb. 1.4 zeigt den Einfluss der pH-Wertänderung durch KOH-Zugabe am Beispiel der 10 Gew-% dwb Byk 180-Probe.

Die Ultraschall dispergierung zerstört die vorhandenen, mikroskaligen Agglomerate und erzeugt eine monomodale Verteilung. Die Byk 180-Zugabe von 1 und 2 Gew-% verän-

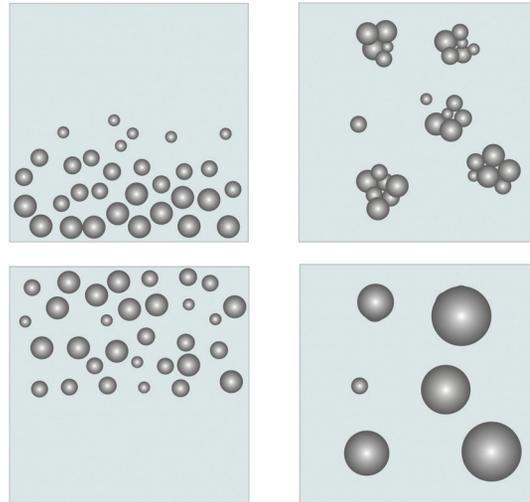


Abbildung 1.1 Verschiedene Destabilisierungseffekte bei Dispersionen: Sedimentation und Agglomeration (oben) sowie Aufrahmung und Koaleszenz (unten)

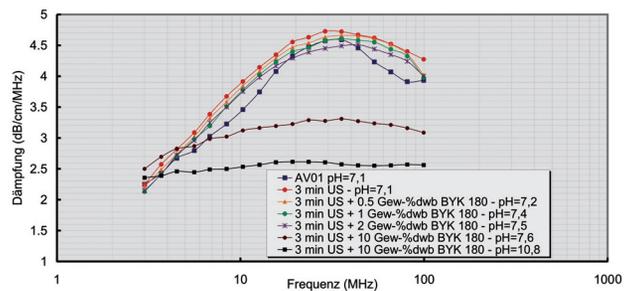


Abbildung 1.2 Akustische Dämpfungsspektren 20 Gew-%iger, wässriger TiO_2 -Dispersionen, unterschiedlich behandelt

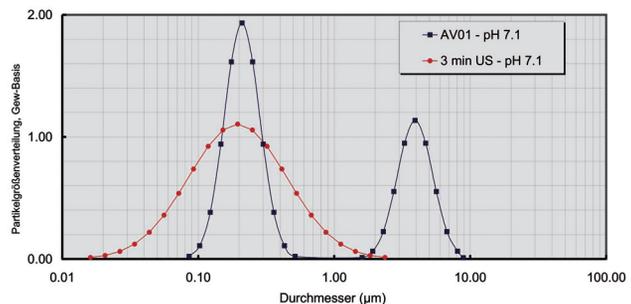


Abbildung 1.3 Einfluss der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgrößenverteilung der 20 Gew-%igen, wässrigen TiO_2 -Dispersionen

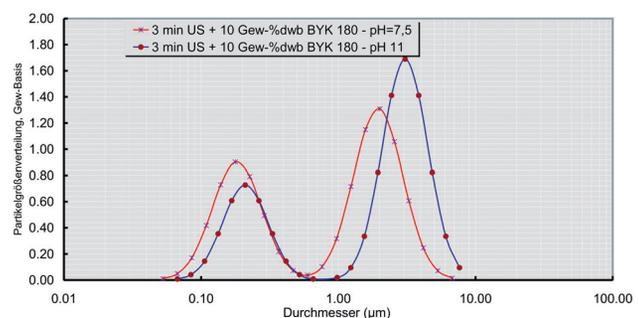


Abbildung 1.4 Einfluss der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgrößenverteilung der 20 Gew-%igen, wässrigen TiO_2 -Dispersionen

dert nichts an der gemessenen Partikelgröße, 10 Gew-%dwb Byk 180 hingegen bewirken eine Flockung, die durch pH-Wert-Erhöhung verstärkt wird.

Einige Ergebnisse der parallel zu den Partikelgrößen gemessenen kolloidalen Eigenschaften zeigt Abb. 1.5. Dargestellt ist das Zetapotenzial (mV) und die Leitfähigkeit (S/m) der Dispersion in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Additiv Byk 180 in Gew-%dwb. Darüber hinaus ist das Verhältnis der Doppelschichtdicke $1/k$ zur Partikelgröße a wiedergegeben.

Das Zetapotenzial ändert sich nicht nennenswert durch Zugabe des Additivs. Visuell fiel die Viskosität der Dispersion jedoch zwischen 0 und 2 Gew-%dwb Byk 180 signifikant ab.

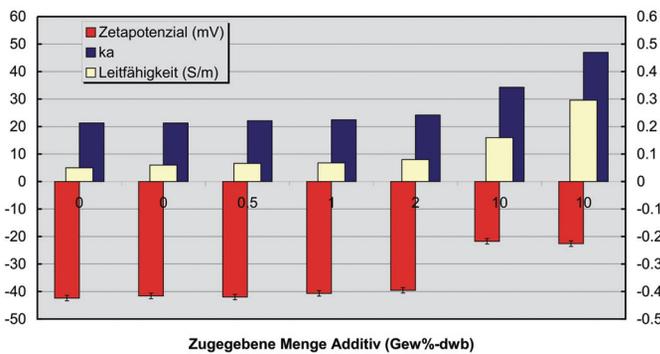


Abbildung 1.5 Kolloidale Eigenschaften der 20 Gew-%igen, wässrigen TiO_2 -Dispersionen, unterschiedlich behandelt: 1. Ultraschallbehandlung; 2. Byk 180 Zugabe (0, 0.5, 1, 2 und 10 Gew-%dbw); 3. pH-Wert-Erhöhung von pH = 7,5 auf 11

Es handelt es sich demnach um ein sterisch wirkendes Polymer. Bei 10 Gew-%dwb-Anteil erhöhte sich visuell die Viskosität deutlich, das System flockt durch den hohen Überschuss an Polymer in Dispersion aus (Verarmungsflockung). Die pH-Wert-Erhöhung steigert diesen Effekt. Die Leitfähigkeit steigt jeweils stark an, das Zetapotenzial nimmt ab. Der ka -Wert nimmt deutlich zu, die Doppelschicht beginnt zu schrumpfen.

2. Partikelgrößenmessung von unterschiedlichen nanoskaligen Pulvern

Die Charakterisierung nanoskaliger Partikel hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung stellt für die Messmethodik eine große Herausforderung dar. Für traditionelle Fraktionierverfahren wie Siebung oder Filterung sind die Teilchen zu klein, für Zählverfahren benötigt man hochauflösende Elektronenmikroskope, die sehr teuer sind. Darüber hinaus liefern solche Bildanalyseverfahren generell schlechte Statistiken. Bei optischen Verfahren besteht oftmals das Problem, dass nanoskalige Partikel stark zur Agglomeration neigen. Optische Wellen „sehen“ solche, oftmals schwach agglomerierten Partikel, als grobe Teilchen und eine gute Dispergierung ist häufig schwierig. Besteht darüber hinaus der Wunsch, prozessnah konzentrierte Dispersionen zu vermessen, so ist die akustische Spektrometrie das Mittel der Wahl.

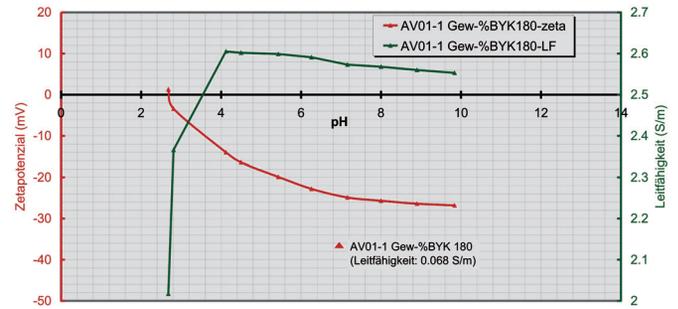


Abbildung 1.6 Zetapotenzial und Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert (HCl und KOH) der 20 Gew-%igen, wässrigen TiO_2 -Dispersionen mit der Additivmenge 1 Gew-%dbw

Abb. 1.6 zeigt exemplarisch die Entwicklung des Zetapotenzials und der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert (HCl und KOH) bei einer Dispersion mit der Additivmenge 1 Gew-%dbw.

Vom Ausgangszustand (pH = 7,3, LF = 0,068 S/m, Zetapotenzial = -39,24 mV) wurde zunächst mit HCl pH = 2,7 eingestellt und dann sukzessive mit KOH bis pH = 9,9 titriert. Offensichtlich zeigt das System eine Art Hystereseeffekt. Die Kurve bleibt über dem gesamten pH-Bereich deutlich unterhalb des Zetapotenzials des Ausgangszustandes. Ursache dafür ist die signifikante Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration durch die Zugabe von HCl bzw. KOH: die Doppelschichtdicke verringert sich, das Zetapotenzial nimmt ab.

Fazit

Zur optimalen Stabilisierung sowie Minimierung der Viskosität dieser Dispersion empfiehlt es sich, das Pulver im schwach basischen Milieu unter Verwendung geringer Mengen des Additivs BYK 180 zu dispergieren. Eine exakte Anpassung des Additivgehaltes sowie des pH-Wertes lässt sich durch weitere Messreihen realisieren. Mit dem DT-1200 können die vorgestellten Proben hervorragend in hohen Konzentrationen analysiert werden.

Es wurden drei wässrige Dispersionen mit unterschiedlichen, nanoskaligen kolloidalen Teilchen hergestellt: jeweils zwei 5 Gew-%ige Eisenoxid- sowie Silber-Suspensionen sowie eine 10 Gew-%ige Silikadispersion. 25 ml der Originaldispersion wurden jeweils in die Messzelle eines DT-100 gegeben und ohne Rühren hinsichtlich ihres akustischen Dämpfungsspektrums vermessen. Alle Messungen wurden zwecks Stabilitätstest der Probe im Rahmen der Messdauer zweimal durchgeführt. Die gemessenen Spektren zeigt Abb. 2.1. Darüber hinaus ist das intrinsische Dämpfungsspektrum von reinem Wasser dargestellt. Alle Dispersionen zeigten sich stabil im Rahmen der Messdauer. Da es sich um Dispersionen mit sehr kleinen Teilchen und geringen Feststoffgehalten handelte, spielt lediglich der visko-inertiale Effekt eine Rolle. Dieser ist bei Nano-Silber und Nano-Silika ausreichend zu sehen. Auch die Form der Spektren gibt den nanoskaligen Charakter der Teilchen wider. Das Dämpfungsspektrum der Eisenoxid-

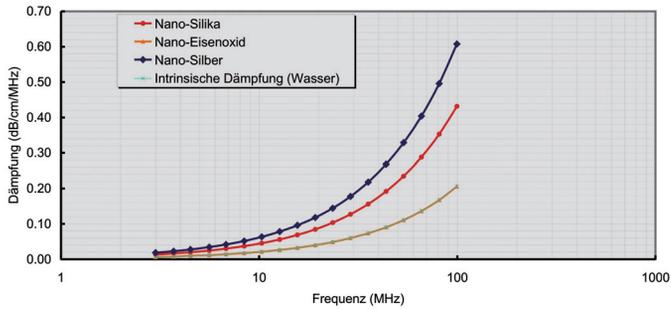


Abbildung 2.1 Dämpfungsspektren der Silika-, Eisenoxid- sowie Silbersuspension im Vergleich zum intrinsischen Spektrum von Wasser

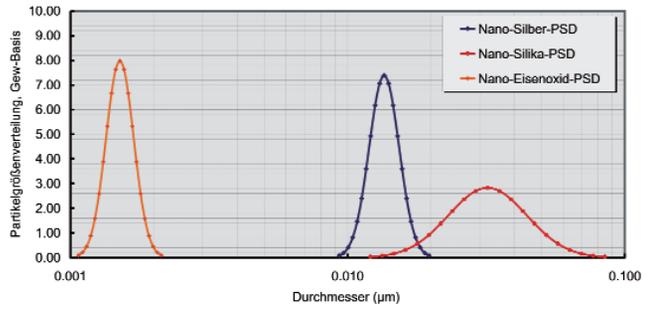


Abbildung 2.2 Partikelgrößenverteilungen der Silika-, Eisenoxid- und Silbersuspension

suspension ist nahezu deckungsgleich zu dem des deionisierten Wassers, die Teilchengröße liegt deutlich unter 5 nm. Abb. 2.2 zeigt die zu den in Abb. 2.1 dargestellten Spektren zugehörigen Partikelgrößenverteilungen. Tab. 2.1 zeigt die wichtigsten Charakteristika der Kurven in Zahlen.

Fazit

Mit Hilfe des Ultraschallspektrometers DT-1200 lassen sich prozessnah konzentrierte Dispersionen mit feinsten Partikeln hinsichtlich Partikelgrößenverteilung charakterisieren. Die gemessenen Spektren geben klare Hinweise auf die Teilchengröße der in der Dispersion vorhandenen Teilchen.

Ergebnisse – Partikelgröße von Nanopulvern										
	Max-Mode 1 (µm)	Max-Mode 2 (µm)	Mittelwert (µm)	St.dev.	vfr2/vf.	d10 µm	d16 µm	d50 µm	d84 µm	d90 µm
Silika	0.032	-	0.032	0.14	-	0.022	0.024	0.032	0.044	0.048
Eisenoxid	0.0015	-	0.0015	0.05	-	0.0013	0.0014	0.0015	0.0017	0.0018
Silber	0.014	-	0.014	0.05	-	0.011	0.012	0.014	0.015	0.016

Tabelle 2.1 Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen der Silika-, Eisenoxid- sowie Silbersuspension

3. Untersuchungen des Mahlfortschrittes in Bypass-Anordnung

Durch die Möglichkeit mit Hilfe des DT-100 in konzentrierten Dispersionen prozessnah die Partikelgrößenverteilung zu bestimmen, kann über eine Bypassanordnung, wie in Abb. 3.1 skizziert, ein Mahlprozess direkt überwacht werden. Nach Datenerfassung und -auswertung können sofort die Mahlparameter angepasst werden. In diesem Beitrag soll exemplarisch die Mahlung einer CaCO₃-Dispersion besprochen werden. Ein ungemahlene CaCO₃-Pulver wurde mittels einer handelsüblichen Perlmühle vermahlen. Mit Hilfe des DT-1200 wurde in 10 Minuten-Abständen die Partikelgrößenverteilung bestimmt.

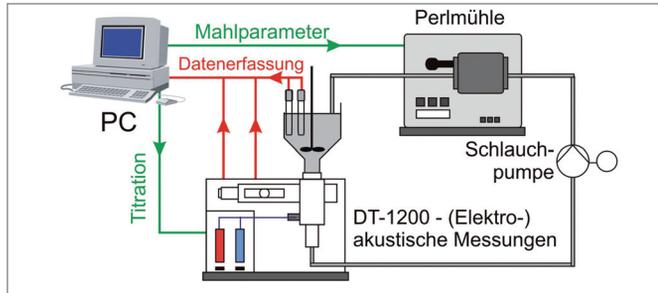


Abbildung 3.1 Schema der Bypassmessung einer Mahlung mit dem akustischen Messgerät DT-1200

Abb. 3.2 zeigt die Messdaten (akustische Dämpfungsspektren) der Partikelgrößenmessung in Abhängigkeit von der Mahldauer. Deutlich zu erkennen ist, dass bei dem ungemahlene Produkt im Frequenzbereich größer 20 MHz eine große Dämpfung vorherrscht, die mit zunehmender Mahldauer deutlich abfällt. Im unteren Frequenzbereich (kleiner 20 MHz) ist es genau umgekehrt – das Spektrum steigt mit zunehmender Mahldauer an. Die Erklärung dafür findet sich in Abb. 3.3. Für die Dämpfung verantwortlich zeichnen die Effekte Ultraschallstreuung an den CaCO₃-Partikeln und viskose Reibung zwischen CaCO₃ und Wasser – beide überlagern sich. Die Streuung spielt bei großen Partikeln (> ca. 5 µm) eine zuneh-

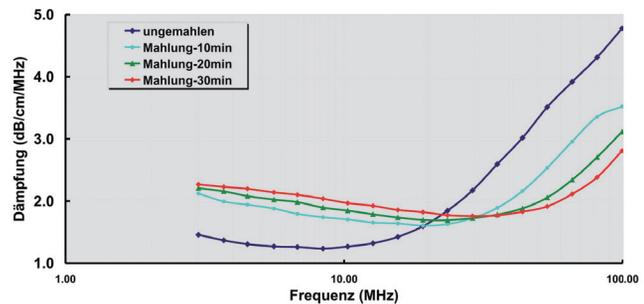


Abbildung 3.2 Einfluss der Mahldauer auf die akustischen Dämpfungsspektren der Kalksteinprobe

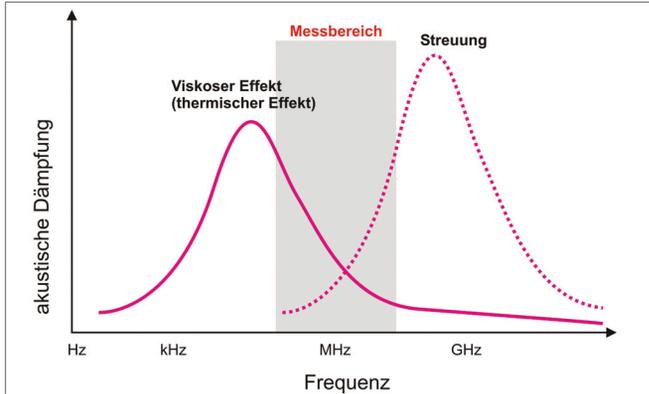
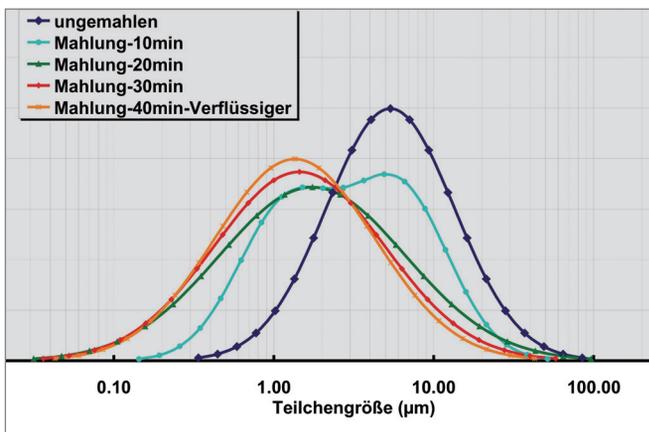


Abbildung 3.3 Überlagerung der Dämpfungsmechanismen viskoser Effekt und Streuung



mende Rolle, bei kleineren überwiegt der viskose Effekt. In der betrachteten Partikelgrößenordnung macht sich die Streuung im höherfrequenten Bereich bemerkbar, die Reibung im niederfrequenten. Dementsprechend fällt das Dämpfungsspektrum des Kalksteins mit zunehmender Mahldauer im höherfrequenten Bereich ab, da die Streuwirkung der Teilchen aufgrund der abnehmenden Teilchengröße immer weiter abnimmt – umgekehrt ist es mit der viskosen Reibung.

Abb. 3.4 zeigt die aus den Spektren in Abb. 3.2 bestimmten Partikelgrößenverteilungen. Ausgehend von einer Partikelgröße von ca. 6 µm bildet sich nach etwa 10 min Mahldauer eine feine Fraktion bei etwa 1,5 µm. Nach etwa 20 min sind die groben Anteile weitgehend verschwunden. Eine weitere Mahlung von 10 min bringt, bei den hier angewendeten Mahlparametern, eine nur noch geringe Verfeinerung des Produktes.

Fazit

Mit Hilfe des Ultraschallspektrometers DT-1200 lassen sich Mahlprozesse online charakterisieren. Durch die akustische Methode können diese Prozesse sowohl in hoher Feststoffkonzentration als auch bis in den Nanometerbereich verfolgt werden.

Abbildung 3.4 Partikelgrößenverteilungen der CaCO₃-Teilchen in Abhängigkeit von der Mahldauer

4. Untersuchung des Dispergierezustandes von Dispersionen

Mithilfe von Dispergiertechniken wie Ultraschall- und Hochgeschwindigkeitsdispergierer sowie Kugelmühlen lassen sich Agglomerate in Dispersionen zerschlagen. Zur Verhinderung der Reagglomeration werden Additive eingesetzt, die elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch wirken können.

In folgendem Beispiel wurde der Dispersionszustand sowie die Stabilität einer 35 Gew.-%igen, wässrigen Titanoxid-dispersion (Hombitec, Primärteilchengröße ca. 30 nm) untersucht. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Basisdispersion hergestellt. Zu Wasser wurde zuerst 10 Gew.-%dwb BYK 190 und dann 35 Gew.-% Hombitec hinzu gegeben und gerührt. Anschließend wurde das akustische Dämpfungsspektrum der Dispersion bestimmt (0-Probe). Danach wurde die Dispersion zunächst 45 min mit einer Laborrührwerkskugelmühle (Netzsch LabStar, Zeta Geometrie in ZrO₂, Mahlkörperdurchmesser 0,65 mm YTZ), anschließend für weitere 45 min dispergiert. Die jeweils gemessenen Dämpfungsspektren mit dem DT-100 zeigt Abb. 4.1, die zugehörigen Partikelgrößenverteilungen Abb. 4.2. Zunächst ist bei den Dämpfungsspektren auffällig, dass trotz gleichen Feststoffgehalts das gesamte Dämpfungsspektrum zwischen 1 und 100 MHz abfällt. Dies ist auf die Zerschlagung größerer Agglomerate zu nahezu Primärpartikeln zurückzuführen. Aus der

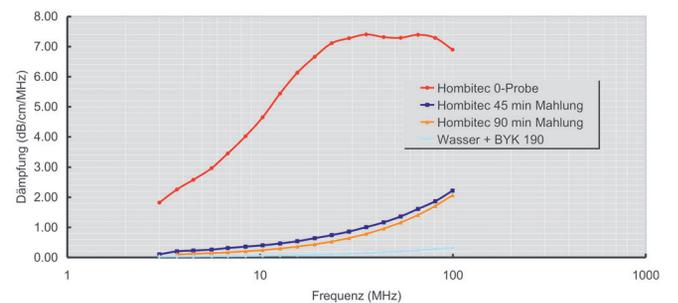


Abbildung 4.1 Dämpfungsspektren 35 Gew.-%iger wässriger Dispersionen von nanoskaligem TiO₂ (Hombitec) – ohne, nach 45 und nach 90 min

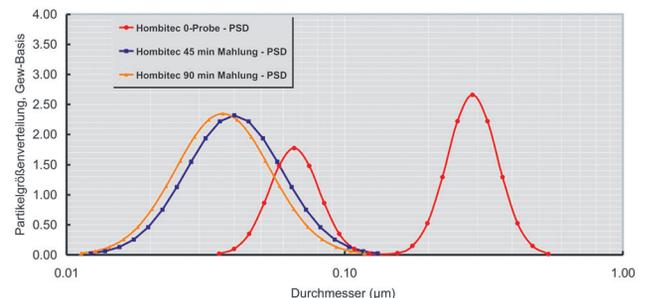


Abbildung 4.2 Partikelgrößenverteilung 35 Gew.-%iger wässriger Dispersionen von nanoskaligem TiO₂ (Hombitec) – ohne, nach 45 und nach 90 min Mahlung

Partikelgrößenmessung wird deutlich, dass die Agglomerate 200 bis 300 nm groß sind, diese zeigen bei der Dämpfung ein Maximum bei 30 bis 50 MHz. Nach der Dispergierung sind sie verschwunden und die nun 30 bis 40 nm großen Partikel dämpfen deutlich weniger und zeigen auch kein Maximum der Dämpfung im Messbereich.

Mithilfe eines TURBISCAN LAB Expert (siehe z.B. PARTIKELWELT 7 zum Messprinzip) wurden Sedimentationsuntersuchungen an allen drei Dispersionen durchgeführt. Abb. 4.3 zeigt die Höhe der Aufklärungsschicht (ab Oberfläche Dispersion) in Abhängigkeit von der Standzeit. Offensichtlich setzt bei der 0-Probe unmittelbar Sedimentation ein, während sich die 45 min und 90 min Proben erst nach 3 Stunden verändern. Visuell lassen sich bei den beiden dispergierten Proben keine Sedimentationserscheinungen erkennen (Abb. 4.4). Abb. 4.3 verdeutlicht aufgrund des patentierten Messprinzips des TURBISCAN LAB Expert, mit zeit- und orts aufgelöster Erfassung des durchgehenden und rückgestreuten (!) Lichts, trotzdem Unterschiede zwischen beiden Proben. Eine Dispergierung von 90 min zeigt nochmals eine Steigerung der Stabilität gegen Sedimentation.

Fazit

Mit Hilfe des Ultraschallspektrometers DT-1200 lassen sich Dispergierzustände von Dispersionen in Originalkonzentration charakterisieren. Mit dem TURBISCAN LAB Expert ist es zusätzlich möglich, Informationen über Prozesse in einer Dispersion, wie Sedimentation, Aufklärung oder Partikelagglomeration durch zeitabhängige Analyse von Transmissions- und Rückstreusignalen eines Laserstrahls zu gewinnen.

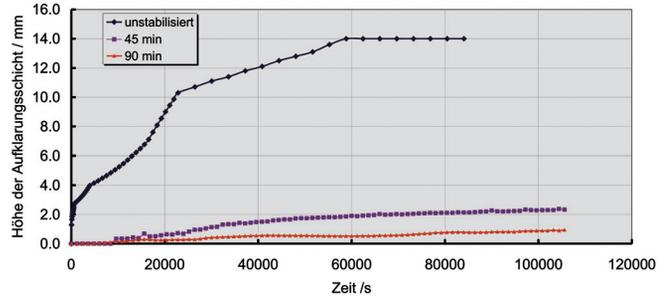


Abbildung 4.3 Stabilitätsuntersuchung (Sedimentation) mittels Turbiscan Lab Expert an 35 Gew.-%iger wässriger Dispersionen von nanoskaligem TiO₂ (Hombitec) – ohne, nach 45 und nach 90 min Mahlung



Abbildung 4.4 Aufnahmen der drei Proben aus Abb. 4.3 nach 30 Stunden Sedimentation

5. Partikelgrößenanalyse von Pulvermischungen

5.1 Mischungen nanoskaliger Pulver gleichen Ausgangsmaterials

Eine schwierige Aufgabenstellung für alle Methoden ist die Partikelgrößenbestimmung im Nanometerbereich von Pulvermischungen. Im folgenden Beispiel wurden akustische Dämpfungsmessungen an zwei nanoskaligen Silikapulvern (Aerosile OX 50, und A 380,) sowie deren Mischungen durchgeführt. OX 50 besitzt eine Primärpartikelgröße von ca. 50 nm, A 380 von ca. 10 nm. In Abb. 5.1 sind exemplarisch Dämpfungsspektren jeweils 20 Gew.-%iger, wässriger Dispersionen von OX 50, A 380 sowie von Mischungen mit 25 und 50 Gew.-% A 380-Anteil dargestellt. Eindeutig unterscheiden sich die Dämpfungsspektren der 4 Dispersionen. Mit zunehmendem Feinanteil nimmt die Dämpfung bei höheren Frequenzen (> 30 MHz) ab und wird insgesamt flacher. Ein Maximum wird innerhalb des Frequenzspektrums nicht erreicht.

Abb. 5.2 zeigt die aus den Dämpfungsspektren ermittelten Partikelgrößenverteilungen der 4 Dispersionen: Offensichtlich verschiebt sich die mittlere Partikelgröße mit zunehmendem Feinanteil zu kleineren Werten, darüber hinaus nimmt die Verteilungsbreite zu.

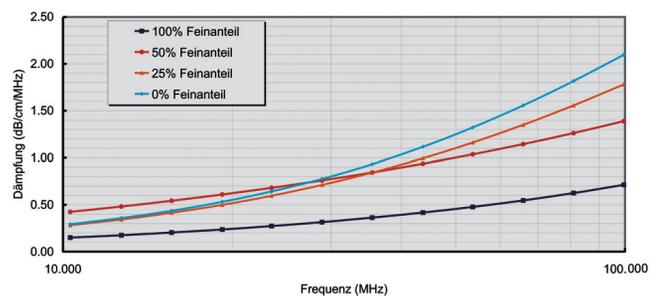


Abbildung 5.1 Akustische Dämpfungsspektren 20 Gew.-%iger wässriger Dispersionen verschiedener Mischungen aus OX 50 und A 380

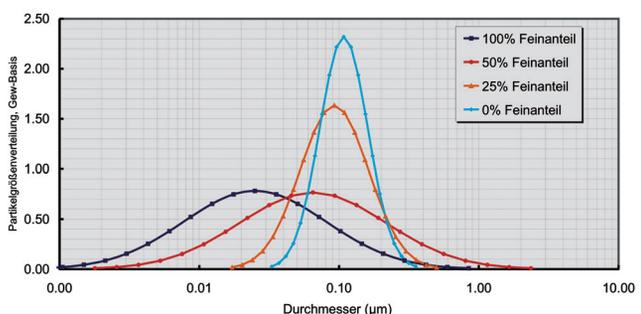


Abbildung 5.2 Partikelgrößenverteilung 20 Gew.-%iger wässriger Dispersionen verschiedener Mischungen aus OX 50 und A 380

5.2 Mischungen aus Pulvern unterschiedlichen Ausgangsmaterials

Mischungen aus feinen, nanoskaligen und größeren, mikroskaligen Pulvern führen oftmals zu einer unerwünschten Agglomeration der Partikel: die feinen Teilchen haften an der Oberfläche der groben.

Im folgenden Beispiel wurde ein α -Aluminiumoxid (Primärpartikelgröße ca. 130 nm) und ein cerstabilisiertes, tetragonales Zirkonoxid (Primärpartikelgröße ca. 3,0 μm) verwendet. Es wurden von beiden jeweils 20 Vol-%ige, wässrige Dispersionen hergestellt, stabilisiert mit 0,2 Gew-%dwb des Additivs CE64. Zusätzlich wurde aus beiden eine 50:50-Mischung (in Gew-%) hergestellt. Der pH-Wert war bei allen

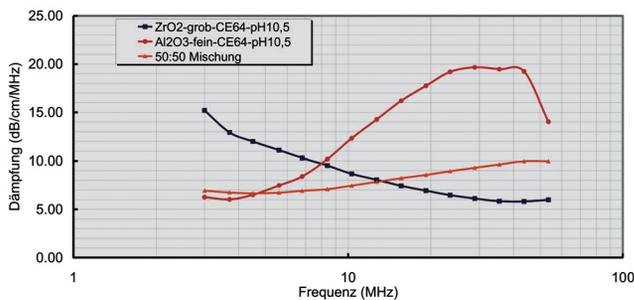


Abbildung 5.3
Dämpfungsspektren der reinen Zirkonoxid-grob- und Al_2O_3 -fein-Suspensionen sowie der 50:50-Mischsuspension; Dispersionseigenschaften: Feststoffgehalt: 20 Vol-%, pH = 10,5 und CE64-Anteil: 0,2 Gew-%dwb

drei Dispersionen ca. 10,5. Die Dämpfungsspektren aller drei Dispersionen sind in Abb. 5.3 zu sehen.

Das Aluminiumoxid zeigt eine charakteristische Frequenz bei ca. 30 MHz, was auf eine submikroskalige Größenverteilung hindeutet. Die charakteristische Frequenz des Zirkonoxides liegt unterhalb von 1 MHz – ein mikroskaliges Pulver. Abb. 5.4 zeigt die ermittelte Partikelgrößenverteilung. Deutlich zu erkennen ist, dass die einzelnen Mode von Aluminiumoxid und Zirkonoxid in der 50:50-Mischung auftreten – beide Pulver liegen also nicht agglomert vor.

Fazit

Mit Hilfe des Ultraschallspektrometers DT-1200 lassen sich auch Pulvermischungen charakterisieren.

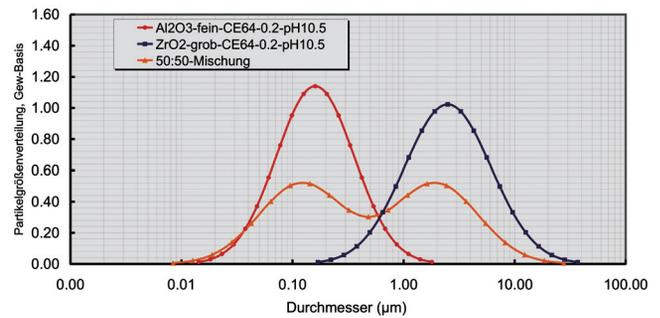


Abbildung 5.4 Die aus den Dämpfungsspektren aus Abbildung 5.3 bestimmten Partikelgrößenverteilungen

6. Charakterisierung von Zementdispersionen mit Ultraschall

Mit Hilfe von Ultraschalltechniken können wichtige Informationen hinsichtlich Wirkmechanismen von Additiven bei Zementen sowie deren Abbindeverhalten gewonnen werden. Bringt man einen Zement in Wasser, so finden in den ersten zwei Stunden im wesentlichen zwei Vorgänge parallel statt: zum einen gehen ständig Ionen aus dem Zement in Lösung, zum zweiten findet eine Initial-Hydrolyse der Kalzium-Silikat-Gruppen statt. Es bilden sich Kalzium-Silikat-Hydrate (C-S-H-Formierung). In den folgenden 4 Stunden erfolgt ein stetiger Anstieg der Hydrolyserate, sogenannte Ettringer Kristallite wachsen auf.

Für die folgenden Untersuchungen wurden handelsübliche Zemente (CEM I 42,5 R und CEM 2925) verwendet. Es wurde deionisiertes Wasser (Leitfähigkeit maximal 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) als Dispergiermedium, sowie Polycarboxylatester, Naphthalin-sulfonat sowie ein wasserlösliches Copolymer mit Sulfogruppen (FM 2453) als Additive eingesetzt.

Im ersten Teil war die Aufgabenstellung, das Abbindeverhalten von Zementdispersionen zu untersuchen. Darüber hinaus sollte der Einfluss eines Additivs getestet werden. Hierzu wurde exemplarisch eine 20 Gew-%ige Zementdispersion (CEM I 42,5) hergestellt – einmal ohne, einmal mit 1 Gew-%dwb FM 2453 vorab im Wasser dispergiert. Das Einrühren des Zementes erfolgte jeweils mit einem handels-

üblichen Laborrührer für 2 min. Zur Aufnahme der Spektren wurden beide Zementdispersionen in die Partikelgrößenmesszelle des DT-100 überführt, mittels Peristaltikpumpe bei konstanter Pumpgeschwindigkeit umgepumpt und vermessen.

Abb. 6.1 zeigt die in zeitlicher Abfolge gemessenen Dämpfungsspektren der Dispersion ohne Additiv. Aus dem signifikanten Anstieg der Dämpfung im Frequenzbereich größer 40 MHz wird ersichtlich, dass nach etwa 5 h die Hydratisierung bereits weit fortgeschritten ist. Erhöhung in dem Bereich kann dem zunehmendem Streuverhalten von immer größer werdenden Partikeln zugeordnet werden.

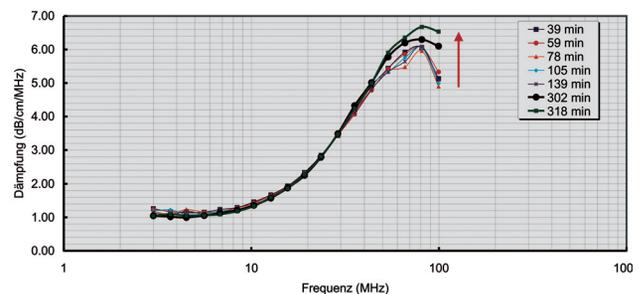


Abbildung 6.1 In zeitlicher Abfolge gemessene akustische Dämpfungsspektren der 20 Gew-%igen Zementsuspension ohne Additiv FM 2453

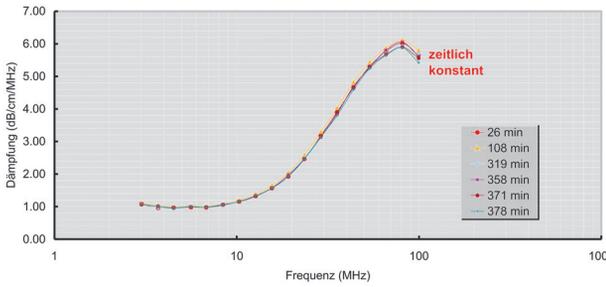


Abbildung 6.2 In zeitlicher Abfolge gemessene akustische Dämpfungsspektren der 20 Gew-%igen Zementsuspension mit Additiv FM 2453

In Abb. 6.2 ist dagegen zu erkennen, dass auch nach etwa 6 h die Dämpfung im oberen Frequenzbereich nicht ansteigt. Das Additiv scheint also den Abbindevorgang des Zementes zeitlich zu verzögern.

Im zweiten Teil der Untersuchungen wurde der Einfluss der zugegebenen Menge eines Additivs auf das Zetapotenzial eines Zementes untersucht. Es sei vorab bemerkt, dass normalerweise bei Dispersionen mit sehr hoher Ionenkonzentration, wie es bei Zementen der Fall ist, die diffuse Doppelschicht stark ausgedünnt ist und irgendwann zusammenbrechen würde. Bei den hydrophilen Oberflächen von Zementteilchen wird dies durch die Bildung einer Hydratschicht verhindert, welche die Ionen nach außen verdrängt (Abb. 6.3). Daher können überhaupt Zetapotenziale bei solchen Systemen gemessen werden.

Die Zetapotenzialmessungen an den Zementen wurden nach der Methode des akustischen Backgrounds durchgeführt: der gesamte gemessene Vibrationsstrom (TVI) setzt sich aus dem Anteil der Kolloide, hier Zementpartikel (kolloidaler Vibrationsstrom, CVI) und dem der Ionen (ionodaler Vibrationsstrom, IVI) zusammen:

$$TVI = CVI + IVI \quad (1)$$

Der ionodale Vibrationsstrom spielt nur bei einem hohen Anteil der Ionen im Vergleich zu dem der kolloidalen Teilchen

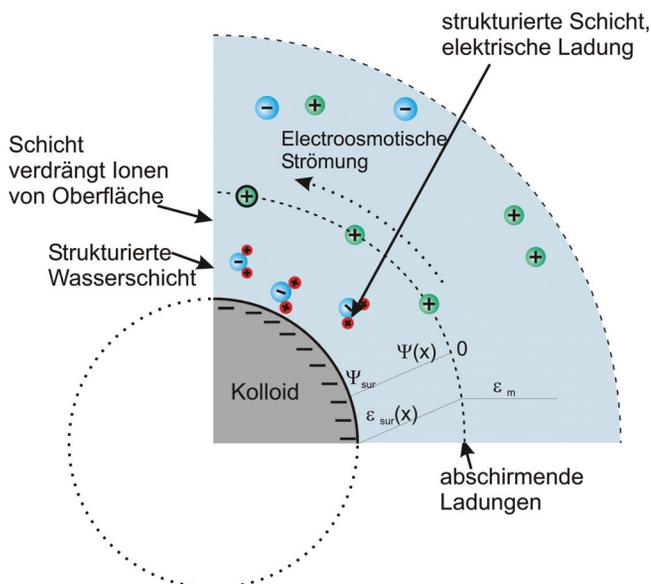


Abbildung 6.3 Doppelschicht bei hydrophilen Teilchen in Dispersionen hoher Ionenkonzentration

eine Rolle, z.B. bei Dispersionen mit sehr hoher Ionenkonzentration, bei Dispersionen geringer Teilchenkonzentration oder bei sehr großen Partikeln. Bei Zementen ist die Ursache die hohe Ionenkonzentration im Wasser. Abb. 6.4 zeigt die Abhängigkeit des Zetapotenzials einer wässrigen, 66,7 Gew-%igen CEM 2925-Suspension (300 ml) von der zugegebenen Menge Naphtalinsulfonat (ml). Zu erkennen ist eine betragsmäßige Zunahme des Zetapotenzials mit zunehmender Menge an Naphtalinsulfonat. Eine Sättigung wird bei etwa 2 ml Additiv erreicht. Offensichtlich handelt es sich bei Naphtalinsulfonat um ein elektrostatisch wirkendes Fließmittel. Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 6.5 einen Abfall des

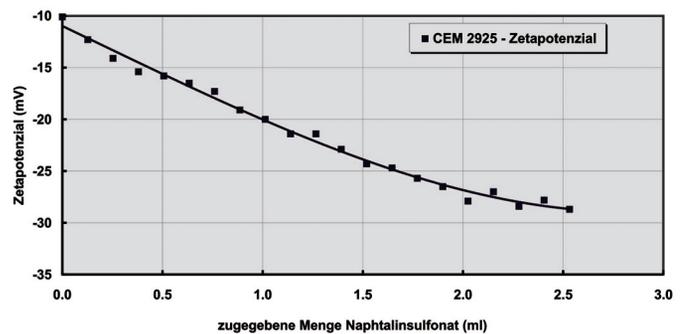


Abbildung 6.4 Zetapotenzial einer wässrigen Zementsuspension (66,7 Gew-% CEM 2925) in Abhängigkeit der zugegebenen Menge Naphtalinsulfonat

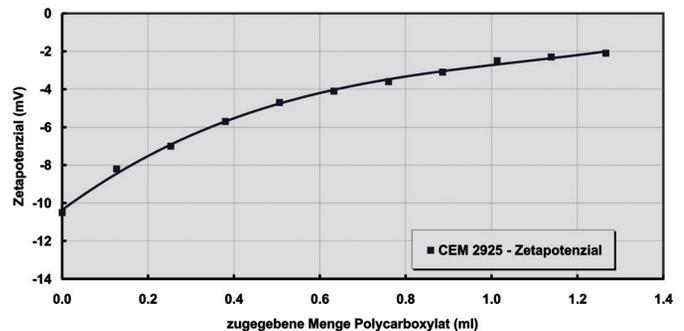


Abbildung 6.5 Zetapotenzial einer wässrigen Zementsuspension (66,7 Gew-% CEM 2925) in Abhängigkeit der zugegebenen Menge Polycarboxylat

Potenzials bei Titration mit Polycarboxylat. Trotzdem wirkt das Additiv stark verflüssigend, es wirkt also sterisch. Ursache für die Abnahme des Zetapotenzials ist eine Verschiebung der hydrostatischen Scherebene bei Adsorption von Polymeren mit längerer Seitenkette. Wandert diese weiter nach außen, resultieren scheinbar geringere Zetapotenziale, als dies ohne adsorbierende Polymere der Fall ist.

Fazit

Auch komplexe Stoffsysteme, wie die vorgestellten Zement slurries, lassen sich durch kombinierte Untersuchung der akustischen Dämpfungsspektren sowie des Zetapotenzials in der konzentrierten Originalsuspension charakterisieren. Dies unterscheidet das DT-1200 wesentlich von anderen Messgeräten: Sowohl die hohe Probenkonzentration und der große messbare Partikelgrößenbereich als auch das Arbeiten beim Umpumpen oder Rühren von Proben zeichnen das Messverfahren gegenüber anderen Methoden aus.

7. Rheologische Untersuchungen an Dispersionen

Die Kenntnis der rheologischen Eigenschaften von Dispersionen sind sehr bedeutsam für deren Herstellung und Verarbeitung. Im folgenden Beispiel wurde das akustische Rheometer DT-600 während der Herstellung und Dispergierung einer wässrigen Titanoxid-dispersion eingesetzt. Verwendet wurden zu diesem Zweck folgende Materialien: Titanoxid „Hombitec“ (Primärteilchengröße ca. 30 nm), deionisiertes Wasser sowie das Additiv BYK 190. Um den Einfluss des Additivs, das zu 10 Gew-%dwb vorab zum Wasser gegeben wurde, auf die rheologischen Eigenschaften des Dispersionsmittels zu überprüfen, wurden sowohl das reine Wasser als auch die Mischung Wasser + BYK 190 (10 Gew-%dwb) mit dem DT-600 vermessen. Abb. 7.1 zeigt die gemessenen akustischen Dämpfungsspektren beider Flüssigkeiten. Offensichtlich steigert sich die Dämpfung durch Zugabe des Additivs signifikant. Mit Hilfe dieser Messwerte wurde ein Newton-Test durchgeführt: Ergebnisse in Abb. 7.2 für reines Wasser, in Abb. 7.3 für die Wasser-Additiv-Mischung,

sowie in Tab. 7.1. Demnach verhält sich reines Wasser, wie erwartet, als rein newtonsche Flüssigkeit, während die Wasser-Additiv-Mischung nicht-newtonsch ist.

Zu dem Dispergiermedium Wasser + 10 Gew% dwb BYK 190 wurde nun 35 Gew-% Titanoxidpulver gegeben. Homogenisiert wurde mittels Labordissolver. Diese Dispersion wurde mittels DT-600 charakterisiert (Hombitec-0-Probe). Den Verlustanteil M'' in Abhängigkeit von der Frequenz zeigt Abb. 7.4, Messergebnisse Tab. 7.1. Aus dem Verlauf der M'' vs. Frequenz-Kurve wird deutlich ersichtlich, dass die Dispersion von einem rein newtonschen Verhalten weit entfernt ist. Danach wurde die Dispersion 90 min mit einer Laborrührwerkskugelmühle (Netzsch LabStar, Zeta Geometrie in ZrO₂, Mahlkörperdurchmesser 0,65 mm YTZ) dispergiert und wieder mit dem DT-600 hinsichtlich rheologischer Eigenschaften vermessen. Die Verlustmodul-Kurve ist in Abb. 7.5 dargestellt, berechnete Parameter wieder in Tab. 7.1. Offensicht-

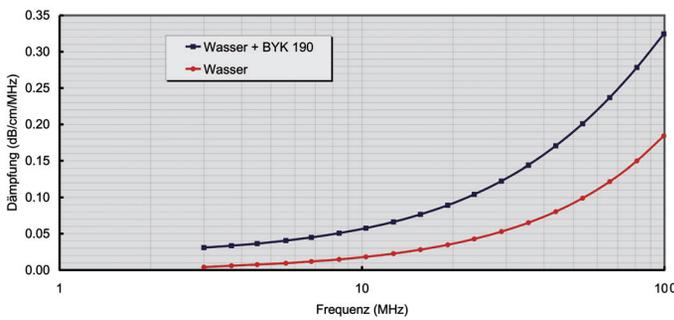


Abbildung 7.1 Akustische Dämpfungsspektren von Wasser und Wasser + BYK 190, gemessen mit dem akustischen Rheometer DT-600

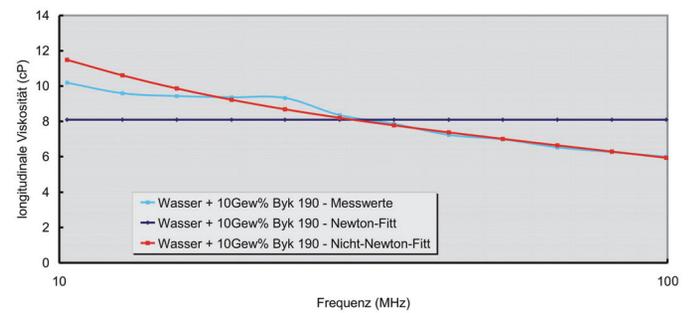


Abbildung 7.3 Newton-Test an dem Wasser + BYK 190-Gemisch

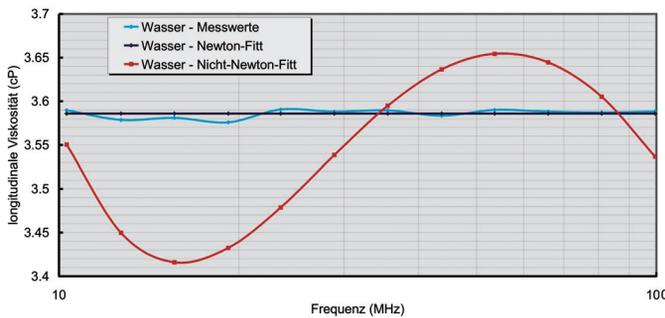


Abbildung 7.2 Newton-Test an Wasser

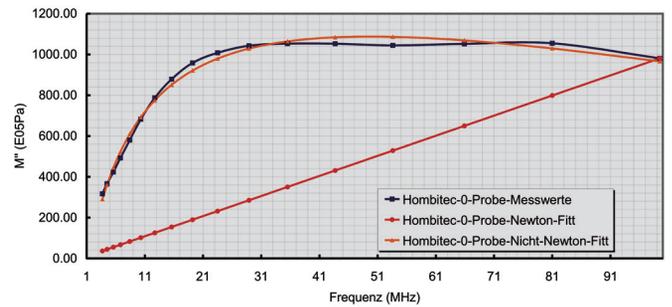


Abbildung 7.4 Verlustmodul M'' der 0-Probe in Abhängigkeit von der Frequenz der Ultraschallwelle

Name	Temperatur (°C)	Dynamische Viskosität (cP)	Speichermodul M' E09 (Pa)	Schallgeschwindigkeit (m/sec)
Wasser	24	0.91	2.23	1497
Wasser + Byk 190	23	–	2.29	1512
Hombitec - 0-Probe	24.5	–	2.9	1452
Hombitec – 90 min Mahlung	24.5	–	2.74	1420

Tabelle 7.1 Messwerte aus den Rheologieversuchen im Überblick

lich ist durch die Dispergierung die Viskosität deutlich gesunken, die Dispersion verhält sich ähnlich einer newtonschen Flüssigkeit. Das Mahlprodukt war wesentlich dünnflüssiger. Darüber hinaus zeigte sich, dass die nicht-dispergierte Hombitec-0-Probe deutlich schneller zur Sedimentation neigt. Dies ist eine Folge stärkerer Agglomeration der Teilchen, die sich indirekt durch eine höhere Viskosität dieser Probe äußert.

Fazit

Mit Hilfe der Ultraschallspektrometer DT-1200 (mit Rheologieoption) und DT-600 lassen sich zusätzliche rheologische Parameter ermitteln und z.B. das newtonsche bzw. nicht-newtonsche Verhalten von Dispersionen untersuchen.

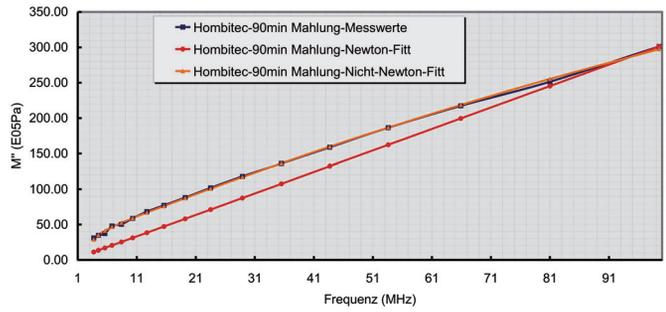


Abbildung 7.5 Verlustmodul M'' der 90 min gemahlene Probe in Abhängigkeit von der Frequenz der Ultraschallwelle

8. Hartstoffe in Emulsionen

Emulsion-Hartstoffgemische spielen eine wichtige Rolle, z.B. als Sonnencremes. Es handelt sich dabei meist um Titanoxid, dispergiert in einer O/W-(Öl-in-Wasser-) Emulsion. Diese sorgt für eine gute, hautverträgliche Verteilung des Titanoxid auf der Haut, welches die UV-Strahlung der Sonne absorbiert. Eine andere Anwendung sind spezielle Schmierstoffe. Im folgenden Beispiel geht es um die Charakterisierung einer Manganoxid-in-Emulsion-Suspension mittels Ultraschallverfahren, welche für Bohrlochschmierung Anwendung findet. Zunächst wurde die O/W-Basisemulsion mit einem DT-100 zur Partikelgrößenbestimmung und DT-600 für die rheologischen Eigenschaften charakterisiert. Das Spektrum der Emulsion im Vergleich zum reinen Dispergiermedium Wasser zeigt Abb. 8.1. Die daraus ermittelte Emulsionstropfengröße ist in Abb. 8.2 dargestellt, den Verlustmodul G'' zeigt Abb. 8.3. Offensichtlich ist die Emulsion nicht-newtonsch.

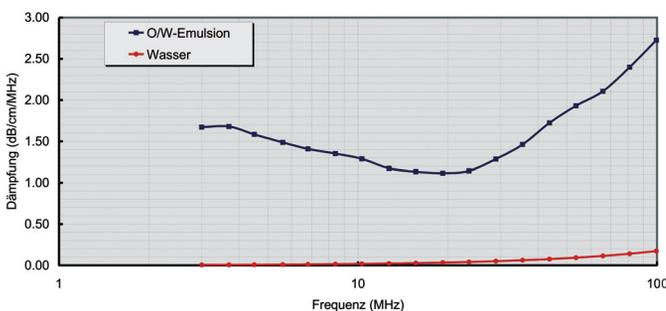


Abbildung 8.1 Akustisches Dämpfungsspektrum der O/W-Emulsion und Wasser

Tab. 8.1 fasst die Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen an der O/W-Emulsion und der Manganoxid-Dispersion zusammen.

Probe	St.dev.	d10 μm	d16 μm	d50 μm	d84 μm	d90 μm
O/W-Emulsion	0.4	0.55	0.715	1.73	4.304	5.437
Manganoxid-Dispersion	0.2	0.766	0.871	1.334	2.073	2.325

Tabelle 8.1: Parameter der Partikelgrößenverteilungen

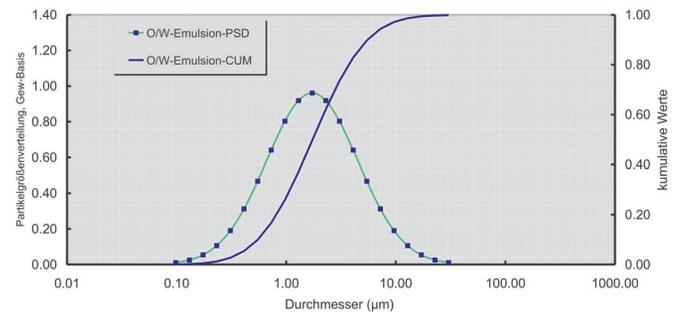


Abbildung 8.2 Tröpfchengröße der Ölphase der O/W-Emulsion

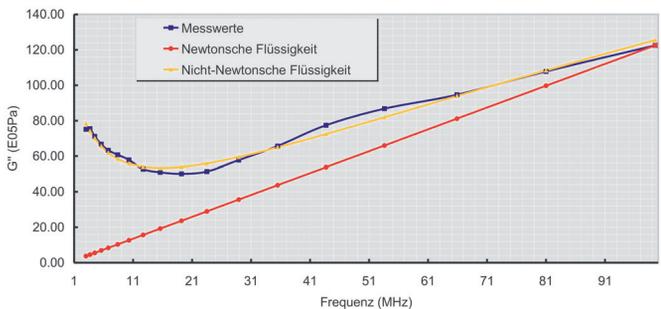


Abbildung 8.3 Verlustmodul der O/W-Emulsion

In die Emulsion wurde nun 80 Gew-% Manganoxid dispergiert. Die akustischen Dämpfungsspektren der Gesamtdispersion sowie der Emulsion (Backgroundspektrum) zeigt Abb. 8.4, die Teilchengröße des Manganoxids in Emulsion Abb. 8.5.

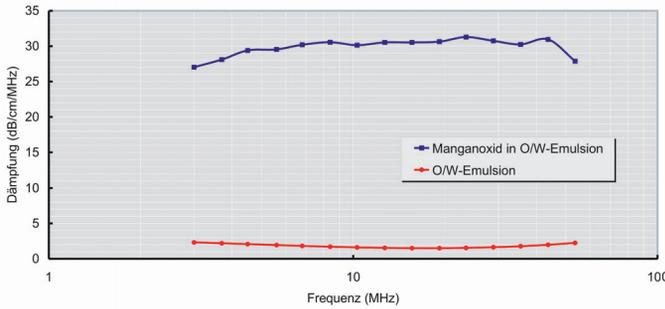


Abbildung 8.4 Akustische Dämpfungsspektren der Manganoxid-Dispersion sowie im Vergleich dazu das der OW-Emulsion

Fazit

Mit der Rheologieoption des Ultraschallspektrometers DT-1200 lassen sich zusätzliche rheologische Untersuchungen durchführen. Die Kombination von akustischer Untersuchung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und der rheologischen Bestimmung des sogenannten Verlustmoduls kann zu zusätzlichen Aussagen über konzentrierte Dispersionen führen.

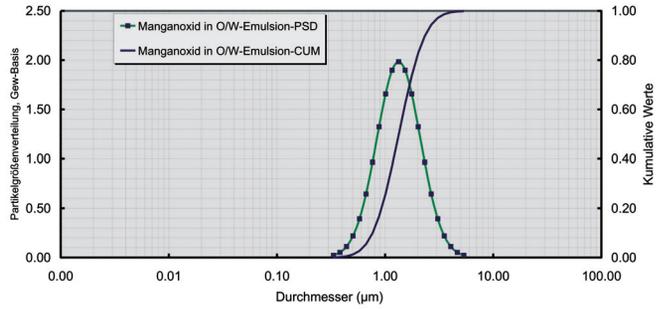


Abbildung 8.5 Partikelgrößenverteilung der Manganoxid-Dispersion

9. Kolloidale Eigenschaften grober, „nicht-kolloidaler“ hochdichter Teilchen

Als Kolloide werden üblicherweise Teilchen oder Tröpfchen bezeichnet, deren Durchmesser unterhalb von 10 µm liegt. Je nach System kann das Zetapotenzial zu Aussagen bzgl. der Dispersionsstabilität herangezogen werden. Auch für nichtkolloidale, grobe Partikel kann die Bestimmung des Zetapotenzials hilfreich sein, z.B. für Formgebungsprozesse oder Trennverfahren.

Das Problem der Zetapotenzialmessung an groben, hochdichten Teilchen ist deren starke Sedimentationsneigung. Aus diesem Grunde kommen nur elektroakustische Methoden in Frage. Hier ist jedoch zu beachten, dass bei derart großen Teilchen die Anzahl, die in Summe das Messsignal ausmachen, relativ gering ist und dementsprechend der Einfluss der Ionen auf das Messsignal (ionodale Vibrationsstrom, IVI) das Ergebnis verzerren kann. Insbesondere bei geringer Konzentration (< 5 Gew-%) solcher Dispersionen mit groben Partikeln muss mit akustischem Background gearbeitet werden.

Es wurde eine wässrige, 20 Gew-%ige Aluminiumoxid-Suspension (d50 ca. 40 µm) hergestellt. Zur Bestimmung der pH-Abhängigkeit des Zetapotenzials wurde jeweils der gewünschte pH-Wert mit HCl bzw. KOH eingestellt. Nach Sedimentation der Partikel wurde der ionodale Vibrationsstrom des Überstandes gemessen und als elektroakustischer Background gespeichert. Die Dispersion wurde wieder aufge-

rührt und das Zetapotenzial bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 9.1 dargestellt. Das Aluminiumoxid zeigt in Wasser den erwarteten Verlauf, positiv im Sauren, negativ im Basischen, mit einem isoelektrischen Punkt (IEP) bei ca. 9,3.

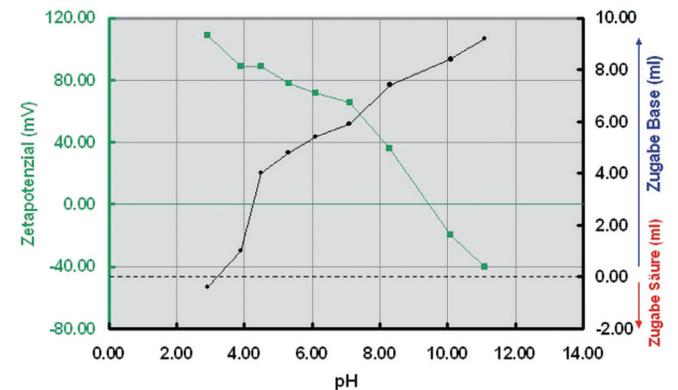


Abbildung 9.1 Zetapotenzial in Abhängigkeit vom pH-Wert der 20 Gew-%igen Aluminiumoxiddispersion, gemessen mit elektroakustischem Background

Fazit

Die Zetapotenzialmessung ist mit dem DT-1200 und DT-300 auch an groben Partikeln möglich, wenn bei Notwendigkeit die sogenannte Background-Methode angewendet wird.

Prozessnahe Partikelgrößenmessung mit den akustischen Spektrometern DT-100 und DT-1200

Einleitung und Motivation

Die Kenntnis der Primärpartikelgrößenverteilung eines Ausgangspulvers ist für viele Anwendungen essenziell: beispielsweise bestimmt sie bei der Formgebung keramischer Pulver die Porenstruktur und Dichte und somit das Sinterverhalten der Grünkörper. Im Baustoffbereich bei Zementen wird Abbindeverhalten und Verarbeitbarkeit entscheidend von dieser Größe bestimmt. Im Lebensmittelbereich hängt die Güte einer Schokolade entscheidend von der maximalen Partikelgröße der Kakaopartikel ab. Oftmals ist die Kenntnis der tatsächlichen Größe der Teilchen in einer in



der Praxis verwendeten Dispersion, d. h. der Dispersionszustand, wichtiger: der Dispersionszustand bestimmt letztendlich Eigenschaften wie Verarbeitbarkeit, Lagerstabilität, aber auch die Qualität des Endprodukts. Etablierte optische Methoden, wie z.B. Laserbeugung, können jedoch diese Aufgabe nicht erfüllen, da sie auf sehr verdünnte Systeme beschränkt sind. In der Praxis hat man es jedoch meistens mit Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von über 1 % zu tun und eine Verdünnung ändert in der Regel auch die Dispersionseigenschaften.

Aus diesem Grund haben sich in den letzten Jahren ultraschallbasierte Methoden zur Bestimmung der Partikelgröße immer stärker etabliert. Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu optischen Wellen lassen sich mit Ultraschallwellen Dispersionen mit einer Konzentration von über 60 Vol-% vermessen. Bei vielen Anwendungen, wie funktionelle Beschichtungen oder Silikagele spielen darüber hinaus nanoskalige Teilchen, d.h. solche zwischen 5 - 100 nm, eine sehr wichtige Rolle. Moderne Ultraschallspektrometer sind in der Lage, solche Nanoteilchen im gesamten Größenspektrum zu vermessen und bieten damit die Möglichkeit, Suspensionen in einem sehr weiten Konzentrations- und Partikelgrößenbereich zu charakterisieren.

In diesem Beitrag wird die Funktionsweise des Ultraschallspektrometers DT-100 der Firma Dispersion Technology erörtert. Nach einer Beschreibung des Messprinzips werden zunächst einige wichtige physikalische bzw. kolloidchemische Grundlagen der akustischen Spektrometrie dargestellt.

Schalldämpfungsspektrometrie – Messprinzip

Ein hochfrequentes Signal wird über einen Schallwandler in eine Ultraschallwelle umgewandelt (Abb. 1). Diese wird in die zu vermessende Dispersion eingekoppelt. Beim Durchgang durch diese wird die Ultraschallwelle durch verschiedene Effekte gedämpft, das abgeschwächte Signal wird vom Schallempfänger aufgenommen und zur Signalaufbereitung bzw. Auswertung zum Rechner gesendet. Die Dämpfung ist neben den Effekten in der Dispersion (I_0 zu I) auch abhängig vom Abstand L des Senders zum Detektor sowie der Frequenz f :

$$\text{Dämpfung (dB/cm/MHz)} = \frac{10}{fL} \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1)$$

Die Frequenzabhängigkeit der Dämpfung kann zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in der Dispersion herangezogen werden. Die entscheidende Frage ist nun, wie das gemessene Dämpfungsspektrum mit der Partikelgrößenverteilung zusammenhängt, d.h. welche Mechanismen die Welle von der Ausgangsintensität I_0 auf die Intensität I bei der jeweiligen Frequenz abschwächen.

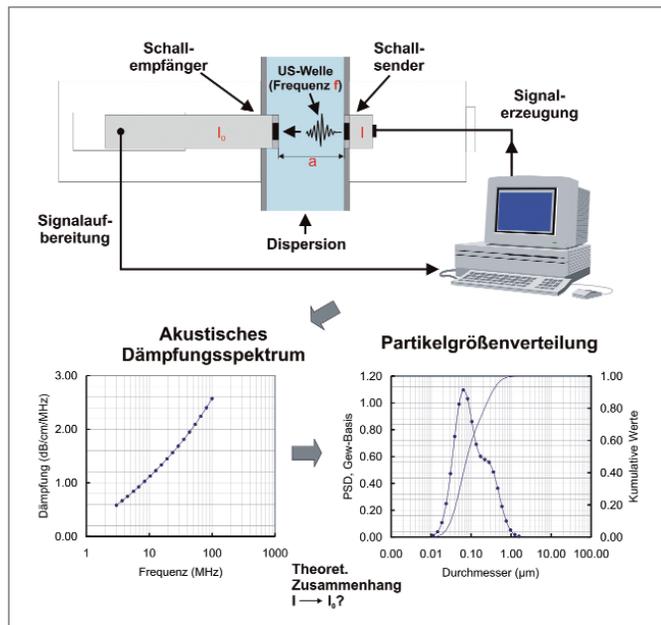


Abbildung 1 Messprinzip der Schalldämpfungsspektrometrie

Ultraschall in flüssigen Dispersionen – Absorptionsmechanismen und ihre Modellierung

Eine *Dispersion* ist, allgemein gesprochen, eine Substanz (disperse Phase) verteilt in einem Dispergiermedium (kontinuierliche Phase). Bei *flüssigen Dispersionen* ist die kontinuierliche Phase eine Flüssigkeit. Ist die disperse Phase ein Feststoff, so spricht man von einer *Suspension*, ist sie eine Flüssigkeit, von einer Emulsion. Im Falle einer gasförmigen dispersen Phase handelt es sich um einen *Schaum*.

Tritt eine Ultraschallwelle durch eine Dispersion, so wird diese mit zunehmender Weglänge geschwächt. Ursache hierfür sind im wesentlichen drei Effekte:

- intrinsische Absorption
- dissipative Absorption und
- Schallstreuung.

1. Intrinsische Absorption:

ist die Abschwächung der Schallwelle in der reinen kontinuierlichen als auch dispersen Phase der Dispersion. In Festkörpern, d.h. in den harten Teilchen einer Suspension, ist diese verhältnismäßig gering und kann für die Ultraschallspektrometrie vernachlässigt werden.

In reinen Flüssigkeiten wird die Schallwelle in erster Linie dadurch geschwächt, dass bei der Bildung der komprimierten und expandierten Bereiche Temperaturgradienten entstehen sowie Druckrelaxationsprozesse stattfinden, die Energie kosten (Abb. 2). Im Falle größerer Moleküle können darüber hinaus Relaxationserscheinungen wie Umordnung von Molekülen im Schallfeld zusätzlich schwächen.

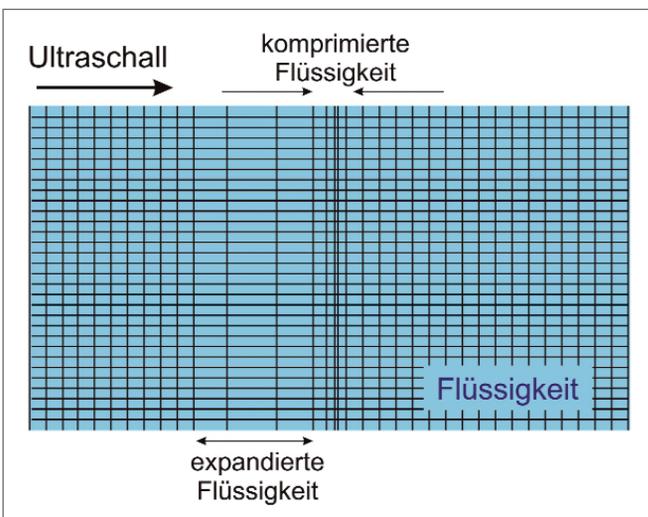


Abbildung 2 Auswirkung der Ultraschallwelle in einer reinen Flüssigkeit – Bildung expandierter und komprimierter Bereiche

Beispiele für intrinsische Abschwächungsspektren reiner Flüssigkeiten zeigt Abb. 3. Dabei unterscheidet man zwischen sog. newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten. Bei newtonschen Flüssigkeiten hängt die Dämpfung linear von der Frequenz ab, z.B. bei Wasser oder Cyclohexan. Nicht-newtonsche Flüssigkeiten sind z.B. Glycerin oder Propylenglykol 400.

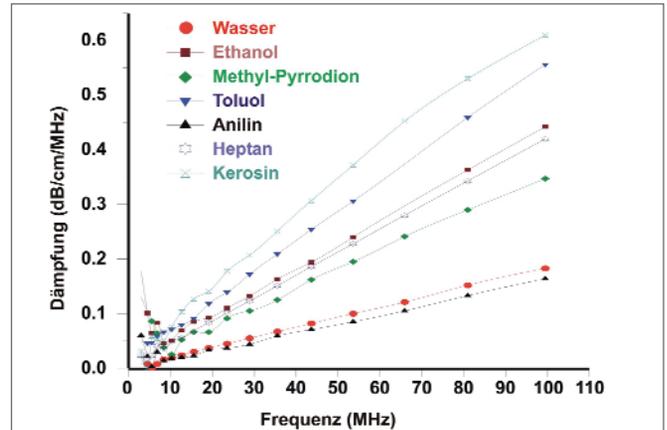


Abbildung 3 Schalldämpfungsspektren reiner Flüssigkeiten

2. dissipative Absorption:

Hierunter versteht man die Ultraschallabschwächung durch dissipative Wechselwirkungen zwischen kontinuierlicher und disperser Phase. Dissipativ bedeutet, dass ein System Energie verliert, welche in thermische Energie umgewandelt wird. Im wesentlichen werden hier drei Effekte unterschieden, die im Folgenden beschrieben werden.

2.1 visko-inertialer Effekt:

dieser ist hydrodynamischer Natur und nimmt mit zunehmendem Dichtekontrast zwischen disperser und dispergierter Phase zu. Beim Durchgang der Ultraschallwelle durch die Dispersion führt der Dichtekontrast zu einer Relativbewegung der Partikel gegenüber der kontinuierlichen Phase. An der Grenzfläche Partikel-Flüssigkeit kommt es zu einer Scherung der Flüssigkeitsschichten, es folgt die Dämpfung der Welle durch Scherreibung (Abb. 4). Dieser Effekt ist dominant für harte Teilchen kleiner ca. 5 µm (Keramiken, Pigmente u.a.), also für Suspensionen.

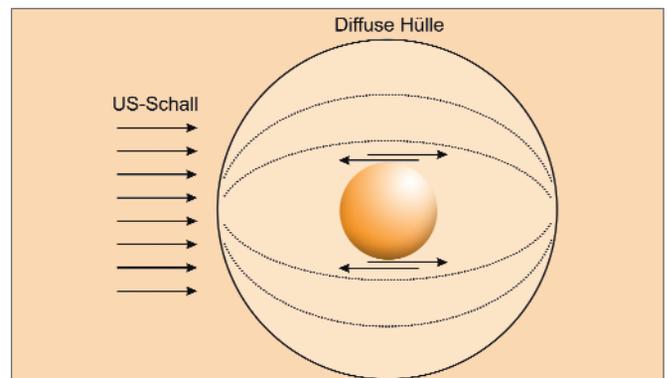


Abbildung 4 Mechanismus des visko-inertialen Effekts

Beispiele des visko-inertialen Effekts zeigt Abb. 5. Gezeigt sind Abschwächungsspektren wässriger, 20 Vol-%iger Modellsuspensionen, Dichte 3 g/cm³, die unterschiedliche mittlere Teilchengrößen besitzen. In der Grafik ist deutlich zu erkennen, dass bei diesem Effekt bei den mittleren Partikelgrößen (0,4 und 0,8 µm) die Dämpfungskurven Maxima im betrachteten Frequenzbereich aufweisen: eine charakteristische Frequenz, bei der die Partikel maximal dämpfen. Generell nimmt diese charakteristische Frequenz mit abnehmender Partikelgröße zu. Näherungsweise gilt dabei:

$$f_{cr} \approx \frac{\eta}{\rho d^2} \quad (2)$$

Bei 3,0 µm-Partikeln liegt sie demnach bei einer geringeren Frequenz als der dargestellte Bereich, also unterhalb von 1 MHz. Für die 0,2-, 0,1- und 0,05 µm- Suspensionen liegt sie bei Frequenzen größer als 100 MHz.

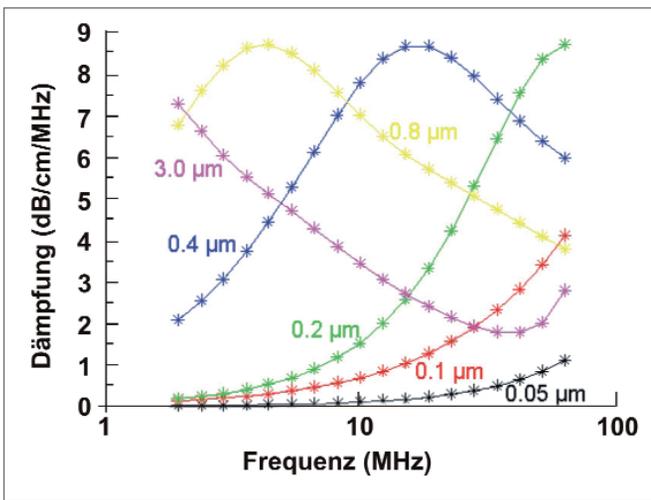


Abbildung 5 Visko-inertialer Effekt verschiedener wässriger, 20 vol-%iger Modellsuspensionen (Dichte 3 g/cm³)

Die modellhafte Beschreibung des viskosen Effektes begann bereits in den 40iger Jahren. An dieser Stelle sei zunächst auf die Arbeiten von Urick [1] und Ament [2] hingewiesen. Ament's Modell berücksichtigte bereits, dass die einzelnen Phasen zu bestimmten Anteilen auftreten und erlaubte darüber hinaus die Berücksichtigung verschiedener disperser Phasen. Die bekannteste akustische Theorie ist sicherlich die ECAH Theorie, die von Epstein, Carhart, Allegra und Hawley entwickelt wurde [3-4]. Sie gilt allerdings nur für verdünnte Systeme und beschreibt sowohl den viskosen als auch thermischen Effekt. Die im DT-100 integrierte Theorie zur Modellierung des visko-inertialen Effektes ist das sog. erweiterte Phasenkopplungsmodell (PKM) von Dukhin und Goetz [5-6].

2.2 thermischer Effekt:

Dieser Mechanismus ist thermodynamischer Natur. Die durchgehende Ultraschallwelle führt sowohl in disperser als auch kontinuierlicher Phase zu Druck- bzw. Dichteschwankungen. Durch die thermodynamische Kopplung von Druck und Temperatur kommt es in den Phasen zu unterschiedlichen Temperaturfluktuationen, die sich an der Phasengrenzfläche in der Ausbildung von Temperaturgradienten äußern (Abb. 6). Der Temperaturengleich resultiert in einer Erhöhung der Schwingungsenergie. Dieser Effekt ist dominant für Emulsionen und spielt auch eine Rolle für organische Suspensionen. Für wässrige Suspensionen spielt er normalerweise keine Rolle.

In Abb. 7 ist der thermische Effekt bei einer Latexsuspension (mittlere Partikelgröße 160 nm) in Abhängigkeit vom Latex-Gewichtsanteil gezeigt.

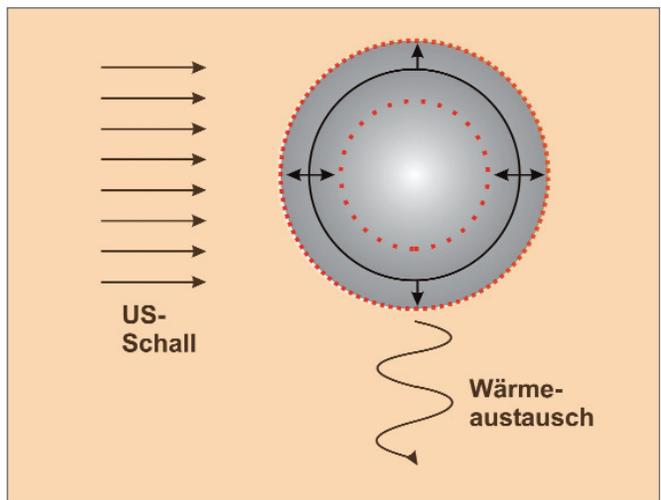


Abbildung 6 Thermischer Effekt

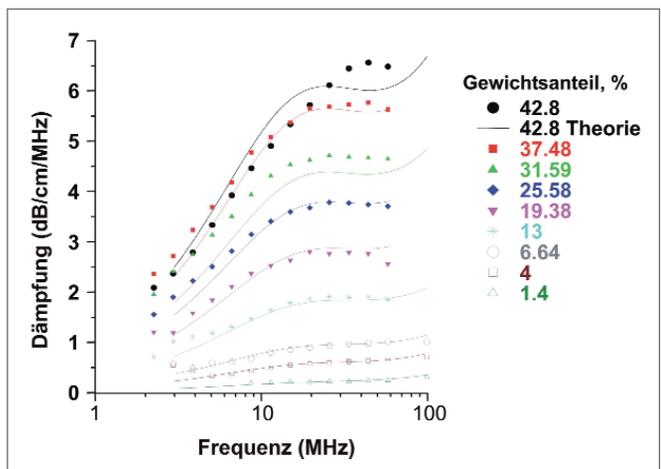


Abbildung 7 Thermischer Effekt am Beispiel einer Latexsuspension bei unterschiedlichem Latexgehalt, mittlere Partikelgröße 160 nm

Vergleicht man die 19,38 vol-%ige Latexsuspension mit der 0,2 µm-Modellsuspension aus Abb. 5, was in etwa gleichen Verhältnissen hinsichtlich mittlere Partikelgröße und Anteil disperser Phase entspricht, so zeigt sich, dass der viskose Abschwächungseffekt deutlich stärker als der thermische ist (ca. 3 dB/cm/MHz maximale Dämpfung bei der Emulsion im Vergleich zu ca. 9 dB/cm/MHz bei der Suspension). Bei der Modellierung des thermischen Effektes sei hinsichtlich der Historie wieder zunächst auf die ECAH-Theorie hingewiesen. Die im DT-100 integrierte Theorie zur Beschreibung dieses Effektes ist das Modell der Partikel-Milieu-Kopplung (PMK) nach Isakovich [7].

2.3 Struktureffekt:

Dieser Dämpfungsmechanismus tritt in strukturierten Dispersionen auf (hochkonzentrierte Dispersionen oder Systeme mit Bindern). Die individuelle Beweglichkeit der Teilchen in der kontinuierlichen Phase ist dabei stark beeinflusst durch die anderen vorhandenen Teilchen. Solche strukturierten Systeme besitzen sowohl dissipative als auch elastische Eigenschaften. Im Modell kann man sich die Teilchen als über Federn verbunden vorstellen (Abb. 8, Rouse-Bueche-Zimm-Modell, integriert im DT-100 [8]) – die Federn repräsentieren dabei den elastischen Anteil. Der viskose Widerstand der sich durch die Flüssigkeit bewegenden Teilchen, im Modell repräsentiert durch das Dämpfungsmodul, ist umgekehrt proportional zum Stokes'schen Widerstandswert. Der zusätzliche Energieverlust kann über das Hooke'sche Gesetz bestimmt werden:

$$F = X\Delta X + \delta \frac{\Delta X}{\Delta t} \quad (3)$$

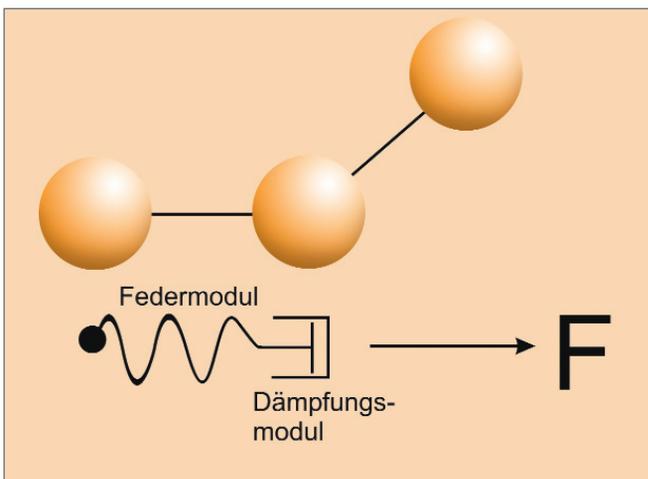


Abbildung 8 Struktureffekt

Aus der Theorie ergibt sich, dass der dissipative Anteil des Mechanismus der für die Schalldämpfung relevante ist. Dies wird deutlich aus Abb. 9: die linke Abbildung zeigt den Einfluss des Hooke'schen Elastizitätskoeffizienten auf die Dämpfung einer 40-vol-%igen Aluminiumoxid-Suspension ($d_{50} = 1 \mu\text{m}$).

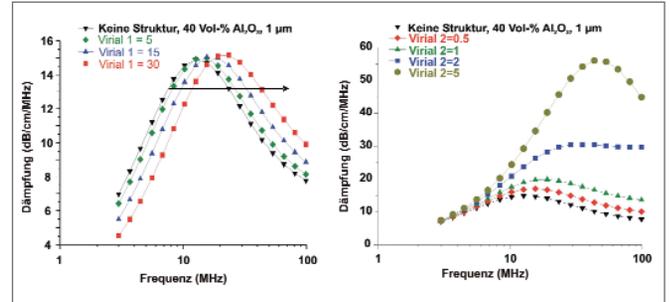


Abbildung 9 Struktureffekt bei einer 40 vol-%igen Al_2O_3 -Suspension ($d_{50} = 1 \mu\text{m}$), links: der Hooke'sche Elastizitätskoeffizient (virial 1), rechts: der Hooke'sche Verlustkoeffizient (virial 2)

Offensichtlich bleibt die Kurvenform von diesem Parameter unbeeinflusst, lediglich das Dämpfungsmaximum verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Die rechte Abbildung zeigt den Einfluss des Hooke'schen Verlustkoeffizienten auf das Dämpfungsspektrum dieser Suspension. Hier ändert sich die Kurvenform signifikant, dieser Parameter ist als zusätzlicher Fittparameter geeignet.

3. Schallstreuung:

Streuung von Schallwellen an Teilchen in einer Dispersion funktioniert nach ähnlichen Gesetzmäßigkeiten wie bei der Lichtstreuung. Es handelt sich hierbei nicht um einen dissipativen Effekt, sondern die Schallwelle wird teilweise umgelenkt in andere Raumrichtungen, die Gesamtenergie des Wellenfeldes bleibt erhalten (Abb. 10). Effekte, die dabei eine Rolle spielen, sind Reflexion und Brechung an den Phasengrenzflächen als auch Beugung am Teilchen selbst. Die Streuung spielt nur im sogenannten Langwellenregime eine Rolle, d.h. für den Fall, dass die Ultraschallwellenlänge wesentlich größer als der Teilchendurchmesser ist. Bei der Ultraschallspektroskopie ist das erst bei Teilchen ab ca. 5 µm der Fall.

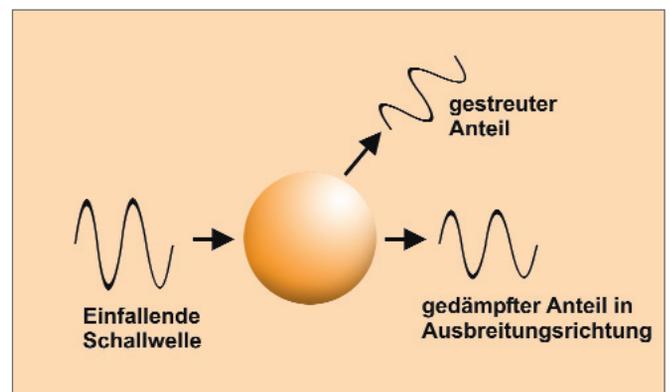


Abbildung 10 Schallstreuung

Die ersten Ansätze zur Beschreibung der Schallstreuung am Einzelpartikel gehen auf Rayleigh im Jahr 1880 zurück. Die ECAH-Theorie beschreibt die Streuung für verdünnte Systeme. Das im DT-100 eingebundene Modell für konzentrierte Systeme ist eine Modifikation der Morseschen Theorie [9]. Intrinsische und dissipative Effekte sowie die Schallstreuung

sind in erster Näherung voneinander unabhängige Mechanismen. Das akustische Superpositionsmodell [6] besagt nun, dass die totale akustische Dämpfung α_T einer akustischen Welle in einer Dispersion sich als Summe aller Einzeldämpfungsmechanismen schreiben lässt:

$$\alpha_T = \alpha_{int} + \alpha_{vis} + \alpha_{th} + \alpha_{st} + \alpha_{sc} \quad (4)$$

In Abb. 11 ist das Superpositionsprinzip graphisch dargestellt: das gemessene Spektrum (schwarze Kurve) setzt sich aus allen Mechanismen 1 bis 5 zusammen. Der intrinsische Verlust im Dispergiermedium ist unabhängig von der Teilchengröße und wird vor der Auswertung als Backgroundmessung vom Gesamtspektrum abgezogen. Das verbliebene Spektrum setzt sich nunmehr zusammen aus den partikelabhängigen Effekten 1 bis 4, wird auf der Basis der in der Software integrierten spezifischen Theorien angefitet und daraus die Partikelgröße bestimmt.

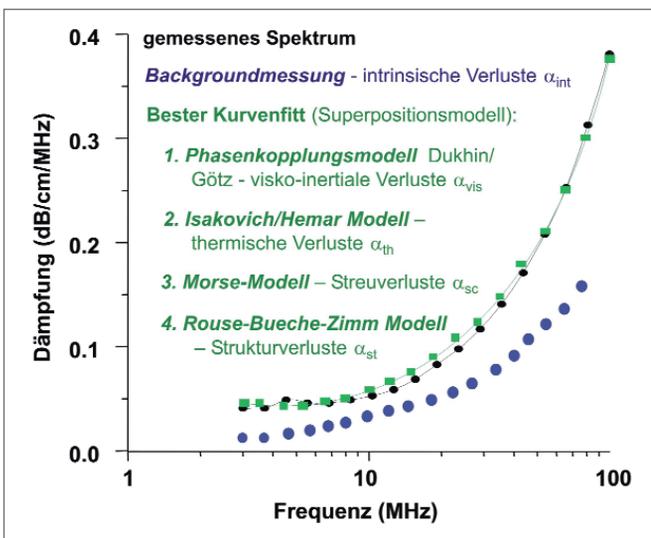


Abbildung 11 Graphische Darstellung des Superpositionsprinzips

Messtechnische Realisierung: das Ultraschallspektrometer DT-100

In die Messkammer des DT-100 (Abb. 12) wird die zu vermessende Dispersion eingefüllt. Neben dem akustischen Sensor können Sonden zur pH-, Temperatur-, Leitfähigkeits- und Zetapotenzialmessung integriert und mit einem Titrator für automatische Messungen in Abhängigkeit des pH-Wertes oder einer Additivmenge ergänzt werden.

Aus der Steuerbox des DT-100 wird ein hochfrequentes Signal gesendet, welches vom fest installierten Sender über einen Piezoumwandler in die Ultraschallwelle transferiert wird. In der Messkammer, einem Block aus äußerst resistentem Polymer (Kynar), befindet sich die zu analysierende Dispersion. Über den Sender wird die Ultraschallwelle in die Dispersion eingekoppelt, gedämpft und vom gegenüberliegenden Detektor empfangen. Das gedämpfte Signal wird zur Auswertung (Bestimmung der Partikelgröße) herangezogen.

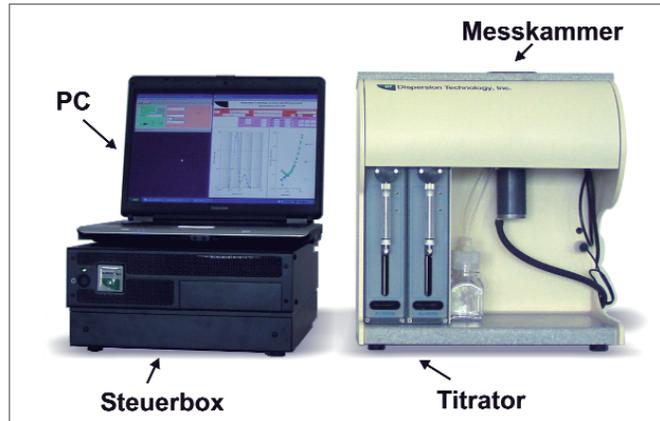


Abbildung 12 Ultraschallspektrometer DT-100

Das Messprinzip ist das sog. „tone burst“-Verfahren. Wellenpakete mit einer sehr engen Frequenzverteilung und wenigen Schwingungszyklen werden durch die in der Dispersionskammer (Abb. 13) gefüllte Dispersion gesendet. Durch die Signalschwächung und -verzögerung werden Schalldämpfung und -geschwindigkeit bestimmt. Der Abstand Schallsender zum Empfänger ist variabel. Dadurch ist es möglich, eine größere Bandbreite an Dispersionskonzentrationen akkurat zu charakterisieren. Bei niedrigeren Abständen zeigen hochkonzentrierte Dispersionen ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, während Systeme niedrigerer Konzentration nur bei größeren Abständen ausreichend schwächen und damit gut messbar sind.

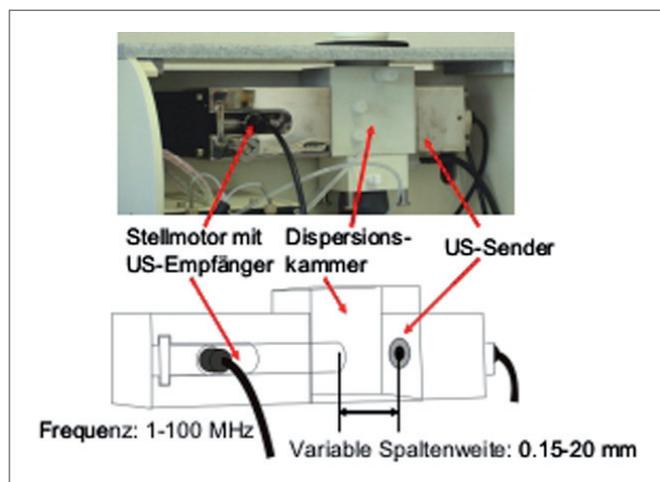


Abbildung 13 Akustischer Messblock zur Partikelgrößenmessung

Der Frequenzbereich des DT-100 beträgt 1-100 MHz. Der Sender-Frequenz-Abstand kann zwischen 0,1 und 21 mm variiert werden. Bei der Messung werden mindestens 800 Signale pro Abstand und Frequenz aufgenommen und gemittelt. Das Signal-Rausch-Verhältnis jeder Messung kann online abgerufen werden (Abb. 14).

Die Messung kann sowohl an in Ruhe befindlicher Dispersion als auch im Durchfluss erfolgen.

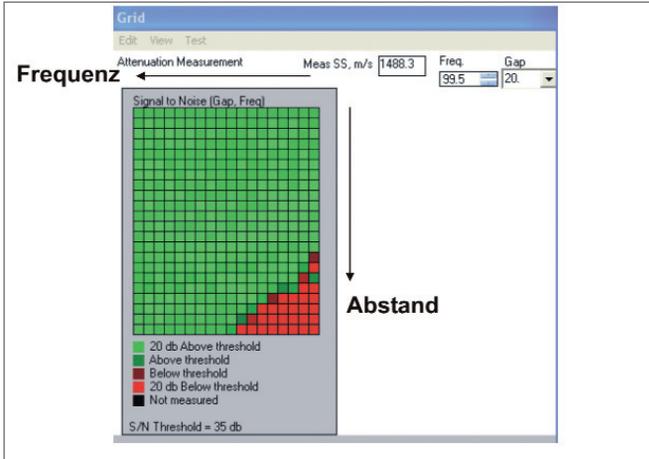


Abbildung 14 Beispiel für den Online-Abwurf des Signal-Rausch-Verhältnisses aller aufgenommenen Messpunkte einer akustischen Dämpfungsmessung

Durchführung einer Partikelgrößenmessung mit dem DT-100

Zur Durchführung einer Partikelgrößenmessung mit dem Ultraschallspektrometer DT-100 müssen die Phasen der Dispersion definiert werden (1 und 2 in Abb. 15). Die erforderlichen Parameter werden in eine Microsoft-Access-basierte Datenbank eingetragen, wo sie für Folgemessungen jederzeit aufgerufen werden können. Eine Phase (flüssig oder fest) muss also nur einmal definiert werden. Je nach Dispersions-typ (Suspension, Emulsion) müssen unterschiedliche Parameter bekannt sein.

Für die flüssige Phase benötigt man im Falle von Suspensionen mit harten (rigid) Teilchen lediglich die Kenntnis der Dichte (3 in Abb. 15), im Falle einer Emulsion ist die Kenntnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten hilfreich, aber nicht zwingend erforderlich. Viskosität und intrinsische Dämpfung der Flüssigkeit können durch einmalige Messung mit dem Ultraschallspektrometer bestimmt werden, wenn deren Werte in der Datenbank noch nicht vorliegen. Für die dispergierte(n) Phase(n) ist im Falle einer Suspension die Kenntnis der Dichte (4 in Abb. 15) sowie der Konzentration (5 in Abb. 15 als Massen-%, Vol.-% oder Einwaage) relevant. Für Emulsionen sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient der dispersen Phase bekannt sein oder während der Messung ermittelt werden. Von Vorteil ist, wenn vorab die mittlere Teilchengröße der Phase als grob ($d_{50} > 5 \mu\text{m}$) bzw. fein ($d_{50} < 5 \mu\text{m}$) eingestuft wird. Dies lässt sich meist aus dem Sedimentationsverhalten der Proben einfach abschätzen.

Liquid media		Content				Density SSpeed	
		%wt	%vl	gm	ml		
water		90	95.21	99.7	100	997	1497
silica, Ludox		10	4.79	11.08	5.04	2.2	5900
Dispersed system Total				110.78	105.04	1.055	1490.6

Abbildung 15 Eingabeparameter einer Silica-Ludox Partikelgrößenmessung mit dem DT-100

Nach der Messung des akustischen Dämpfungsspektrums wird automatisch das theoretische an das gemessene Spektrum angefügt. Aus den ermittelten Fittparametern ergibt sich die Partikelgrößenverteilung. Aus der Auswahl der dispersen Phase(n) resultiert, welches Modell bzw. welche Kombination aus Modellen für den Fitt herangezogen werden:

1. Für feine Partikel ($< 5 \mu\text{m}$) spielen nur dissipative Mechanismen eine Rolle. Handelt es sich um harte Teilchen (z. B. Keramiken, Metalle), wird nur der visko-inertiale Effekt berücksichtigt. Bei weichen Partikeln kommen zusätzlich thermische Anteile hinzu und bei Emulsionen (flüssig-flüssig-Dispersionen) ist der thermische Effekt ausschließlich wirksam.
2. Für grobe Partikel ($> 5 \mu\text{m}$) werden zusätzlich Streuverluste berücksichtigt.
3. Im Falle hochkonzentrierter Dispersionen oder bei Systemen mit Binderanteil werden zusätzlich Struktureffekte berücksichtigt. Ein deutlicher Hinweis für diese Dispersionseigenschaft ergibt sich aus dem Vergleich der gemessenen Schallgeschwindigkeit durch die Dispersion mit der theoretisch berechneten Schallgeschwindigkeit. Ist die gemessene Schallgeschwindigkeit deutlich größer als die berechnete, so kann man von in Kontakt stehenden bzw. vernetzten Teilchen ausgehen, die den Schall schneller leiten als isolierte Partikel in Dispersion.

Fazit

Die moderne Ultraschallspektrometrie erlaubt die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in konzentrierten Dispersionen und damit eine prozessnahe Charakterisierung. Zur korrekten Auswertung ist generell die Kenntnis des Anteils der dispersen Phase(n) Voraussetzung. Darüber hinaus ist bei Suspensionen die Kenntnis des Dichtekontrastes zwischen kontinuierlicher und disperser Phase erforderlich, bei Emulsionen der thermische Ausdehnungskoeffizient hilfreich. Die Ultraschallspektrometer DT-100 und DT-1200 messen die akustische Dämpfung über einen Frequenzbereich von 1 bis 100 MHz bei variablem Sender-Detektor Abstand. Dies erlaubt, bei Implementierung moderner Theorien in die Software, die Messung von Partikeln von 5 nm bis 1000 μm sowie in einem Konzentrationsmessbereich von 0,1 bis 50 Vol.-%.

Literatur

- [1] Urick, R.J., „The absorption of sound in Suspensions of irregular Particles“, *J. Acoust. Soc. Am.* 20, 3, 283-289 (1948).
- [2] Ament, W.S., „Sound propagation in Gross mixtures“, *J. Acoust. Soc. Am.* 25, 641-683 (1953).
- [3] Allegra, J.R., Hawley, S.A., „Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsion: Theory and Experiments2“, *J. Acoust. Soc. Am.* 51, 1545-64 (1972).
- [4] Epstein, P.S., „On the Absorption of sound by suspension and emulsions“, in *Applied Mechanics (Th. Von Karman Anniversary Volume)*, 162-188 (1941).
- [5] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J., *Langmuir* 1996, 12, 4336-4344.
- [6] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J., *Ultrasound for Characterizing Colloids - Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology*; Elsevier: Amsterdam, 2002.
- [7] Isakovitch, M.A., *Zh. Experim. I Teor. Fiz.* 18, 907, (1948).
- [8] Mason, W.P., „Dispersion and Absorption of sound in high polymers“, in *Handbuch der Physik*, vol.2, *Acoustica*, part1 (1968).
- [9] Morse, P.M., Uno Ingard, K., „*Theoretical Acoustics*“, 1968 McGraw-Hill, NY Princeton University Press, NJ, 925 p (1986).

Prozessnahe Messung kolloidaler Eigenschaften (Zetapotenzial) mit den Elektroakustikgeräten DT-300 und DT-1200

Einleitung und Motivation

Für viele Anwendungen in der Grundlagen- und angewandten Forschung sowie zum Verständnis von industriellen Prozessen ist ein möglichst umfassendes Wissen über die kolloidalen Eigenschaften flüssiger Dispersionen unumgänglich. Zetapotenzial, dynamische Mobilität und Dicke der diffusen Schicht sind beispielsweise für alle Vorgänge, die mit der Bewegung von kolloidalen Teilchen in elektrischen Feldern zu tun haben, essentielle Größen. Man denke hier an Trennverfahren in der Medizintechnik, oder an Beschichtungs- oder Formgebungsprozesse in der Metall- oder keramischen Industrie. Aber auch Stabilität einer Dispersion gegen Sedimentation, Agglomeration oder Aufräumung sowie Fließfähigkeit und Verarbeitbarkeit sind eng mit diesen Größen verknüpft.

Bei optischen Verfahren wie Mikroelektrophorese oder Laser-Doppler-Methode ist immer eine sehr starke Verdünnung der Dispersion erforderlich. Die Charakterisierung ist daher zum einen nicht prozessnah, zum anderen sind Oberflächenpotenziale abhängig von den Eigenschaften des Teilchens und des umgebenden Mediums. Durch die Verdünnung wird aber das umgebende Medium verändert. Zudem stören bei hochdichten Partikeln Sedimentation sowie bei hochleitfähigen Systemen Flüssigkeitsströmungen die Messungen bei der Elektrophorese empfindlich. Mit Hilfe der elektroakustischen Methode ist man im Gegensatz dazu in der Lage, prozessnah in der konzentrierten Originalprobe die oben genannten kolloidalen Eigenschaften zu bestimmen. Aufgrund der bekannten Feststoffkonzentration lassen sich oberflächen- oder einwaage-spezifisch Titrationsexperimente durchführen.

Im Folgenden sollen zunächst wichtige Begriffe der Kolloidchemie kurz beschrieben und anschließend auf die Bestimmung dieser Größen mithilfe der elektroakustischen Methode genauer eingegangen werden.

Kolloidale Größen

Ein kolloidales Teilchen bildet nach dem Stern'schen Doppelschichtmodell eine an der Partikeloberfläche fest anhaftende Ladungsschicht (Sternschicht) aus (Abb. 1). Die kolloidalen Eigenschaften eines Teilchens in einer Dispersion sollen an dieser Stelle in zwei Gruppen aufgeteilt werden: Eigenschaften in stationärem Zustand und solche in Bewegung.

Betrachtet man das in Abb. 1 dargestellte Sternsche Doppelschichtmodell bei einem Teilchen in stationärem Zustand, so sind zunächst zwei kolloidale Größen zur Charakterisierung wichtig: das Sternpotenzial Ψ_D und die Debyelänge κ^{-1} . Aus der Boltzmannstatistik und der Poissongleichung ergibt sich für die Ionenverteilung κ^2 um ein geladenes Teilchen [1]:

$$\kappa^2 = F^2 \sum_i \frac{c_i z_i}{\epsilon_0 \epsilon_m RT} \quad (1)$$

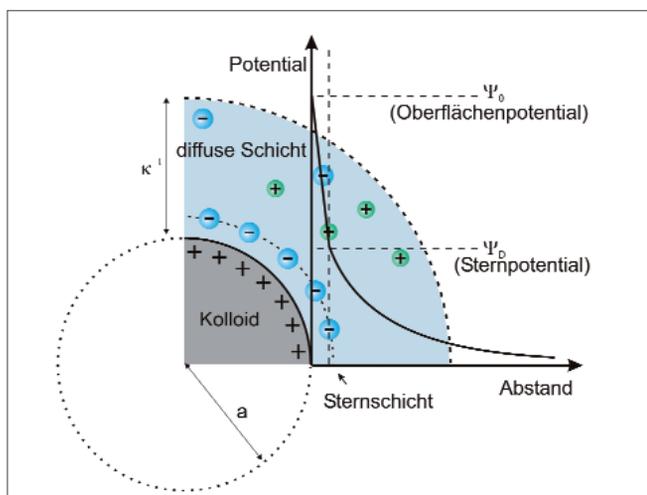


Abbildung 1 Sternsches Doppelschichtmodell für ein kolloidales Teilchen im Ruhezustand

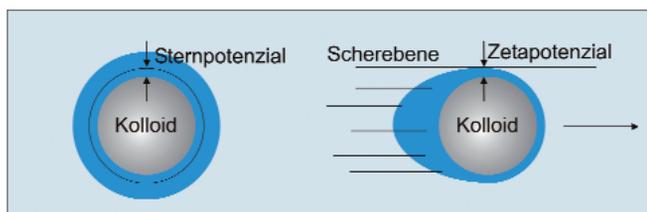


Abbildung 2 Kolloidales Teilchen im Ruhezustand und in Bewegung

Die Debyelänge ergibt sich aus der reziproken Wurzel dieser Ionenverteilung und entspricht der Dicke der diffusen Doppelschicht. Dabei ist c_i die Elektrolytkonzentration und z_i die Wertigkeit des Ions i , ϵ_0 sowie ϵ_m dielektrische Konstante und Dielektrizitätszahl, F die Faradaykonstante, R die allg. Gaskonstante und T die Temperatur. In der Literatur verbreitet ist der κa -Wert, das Produkt aus Partikelgröße a und reziproker Debyelänge. Dieser Wert gibt das Verhältnis von Doppelschichtdicke zum Partikelradius an. Das Sternpotenzial Ψ_D ist ein theoretisches Konstrukt und kann nicht gemessen werden. Es entspricht aber etwa dem Zetapotenzial (s. u.).

Bei einem Teilchen in Bewegung sind insbesondere zwei Größen von Interesse: das Zetapotenzial ζ und die Teilchengeschwindigkeit v . Das Zetapotenzial (Abb. 2) ist bei einem sich bewegendem Teilchen die Potentialdifferenz zwischen der Ebene der abgescherten diffusen Schicht und dem reinen Dispergiermedium. Die Teilchengeschwindigkeit ist immer abhängig vom angelegten Feld, welches das Teilchen zur Bewegung bringt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit definiert man daher die Größe Beweglichkeit oder Mobilität μ . Befindet sich das Teilchen in einem elektrischen Gleichfeld, so ist μ definiert als

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2)$$

Im Falle der Elektroakustik hat man es aber mit einem Wechselfeld (akustische Welle) zu tun. Man spricht daher von der dynamischen Mobilität μ_D .

Bestimmung kolloidaler Eigenschaften aus dem kolloidalen Vibrationsstrom

Elektroakustische Messung – Messprinzip

Das Messprinzip der elektroakustischen Messung ist in Abb. 3 dargestellt. Ein hochfrequentes Signal (RF-Puls) wird über einen Piezoumwandler in eine Ultraschallwelle umgewandelt. Über einen Einschwingquarz und einen Pufferstab wird die Ultraschallwelle in Form eines sehr eng frequenten, kurzen Schallpulses in die Dispersion eingekoppelt. Die in der Dispersion befindlichen kolloidalen Teilchen werden aufgrund ihrer Trägheit bzgl. des Dispersionsmittels eine frequente Relativbewegung ausführen. Dadurch verschieben sich die Teilchen relativ zu ihrer diffusen Doppelschicht, es entstehen kurzzeitig Dipole, die einen messbaren Wechselstrom erzeugen, den kolloidalen Vibrationsstrom CVI. Dieser wird als Potential zwischen zwei Elektroden gemessen und zur Charakterisierung der Probe hinsichtlich kolloidaler Eigenschaften herangezogen. Im Folgenden soll der theoretische Zusammenhang zwischen den Messgrößen CVI und Leitfähigkeit und den Bestimmungsgrößen Zetapotenzial, dynamische Mobilität und Doppelschichtdicke erläutert werden.

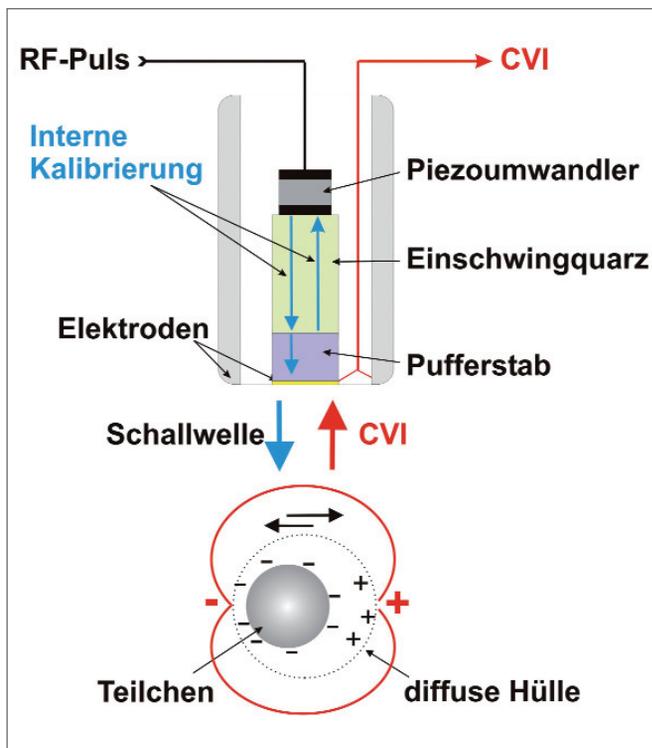


Abbildung 3 Messprinzip der elektroakustischen Messung

Elektroakustische Theorien

Bereits im Jahre 1933 fand Debye [2] heraus, dass akustische Wellen, die sich in Ionenlösungen ausbreiten, aufgrund der unterschiedlichen Ionenmassen und Ionenreibungskoeffizienten alternierende Potenziale zwischen Bereichen in der Lösung und damit messbare Ströme verursachen können. Man bezeichnet dieses Phänomen als Ionenvibrationspotenzial (IVP). Bei kolloidalen Dispersionen wurde ein ähnliches Phänomen zum ersten Mal 1938 von Hermans [3] and Rutgers [4] und 1951 von Enderby und Booth [5] in einer Theorie dargestellt: das kolloidale Vibrationspotenzial (CVP). Zwischen 1960 und 1980 gab es eine Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten, die auf der ursprünglichen Theorie von Enderby und Booth aufbauten. In den 80igern wurde erstmals der inverse Effekt, die ElectroSonic Amplitude (ESA) beschrieben. Ziel war es, den sehr komplexen und nur für verdünnte Dispersionen gültigen Ansatz von Enderby und Booth zu vereinfachen und auf konzentrierte Systeme auszudehnen. Die beiden wichtigsten folgenden Arbeiten waren die von Marlow, Fairhurst und Pendse [6], die ein zur Beschreibung von hydrodynamischen Effekten gängiges Zell-Modell (Levine cell model [7]) auf die Elektroakustik adaptierten, um die Enderby-Booth-Theorie auf konzentrierte Dispersionen auszuweiten. Die Theorie war jedoch mathematisch zu komplex. Einen alternativen Weg beschrieb O'Brien 1988 [8]: Er postulierte einen Zusammenhang zwischen der sog. dynamischen Mobilität (das Wechselfeldäquivalent zu Mobilität oder elektrophoretischer Mobilität) und den messbaren, elektroakustischen Größen (ESA und CVP bzw. CVI = kolloidaler Vibrationsstrom). Er postulierte darüber hinaus, dass seine Theorie auch für konzentrierte Systeme gültig ist.

1999 hat eine international besetzte Gruppe von Wissenschaftlern (Shilov (Ukraine), Ohshima (Japan), Goetz (USA) und Dukhin (USA)) den Ansatz von Enderby und Booth entscheidend weitergeführt. Einen wichtigen Teil bildete die Entwicklung eines elektroakustischen Analogons zur elektrokinetischen Theorie (Smoluchowski [9]), welche die elektro-phoretische Beweglichkeit kolloidaler Partikel beschreibt: Smoluchowski dynamic electroacoustic limit (SDEL-Theorie) [10-11]. Diese soll im folgenden kurz beschrieben werden.

Die SDEL-Theorie

Die SDEL-Theorie ist nur für geringe Wellenfrequenzen gültig. Ursache dafür ist, dass die Grundlage eine Gleichgewichtsbeziehung verschiedener thermodynamischer Größen ist, die nur im quasi stationären Feld, d. h. bei sehr geringen Frequenzen gültig ist (Onsager-Beziehung [12]). Abb. 4 veranschaulicht diesen Ansatz: durch die eintretende Ultraschallwelle entsteht ein Druckgradient ∇P , der die Flüssigkeit relativ zum Teilchen verschiebt, es entsteht ein kolloidales Vibrationspotenzial CVP. Neben diesem Effekt entsteht ein elektroosmotischer Strom $\langle I \rangle$ und ein elektroosmotischer Fluss $\langle V \rangle$. Nach der Onsager Beziehung stehen die Quotienten aus CVP und ∇P sowie $\langle V \rangle$ und $\langle I \rangle$ im Gleichgewicht.

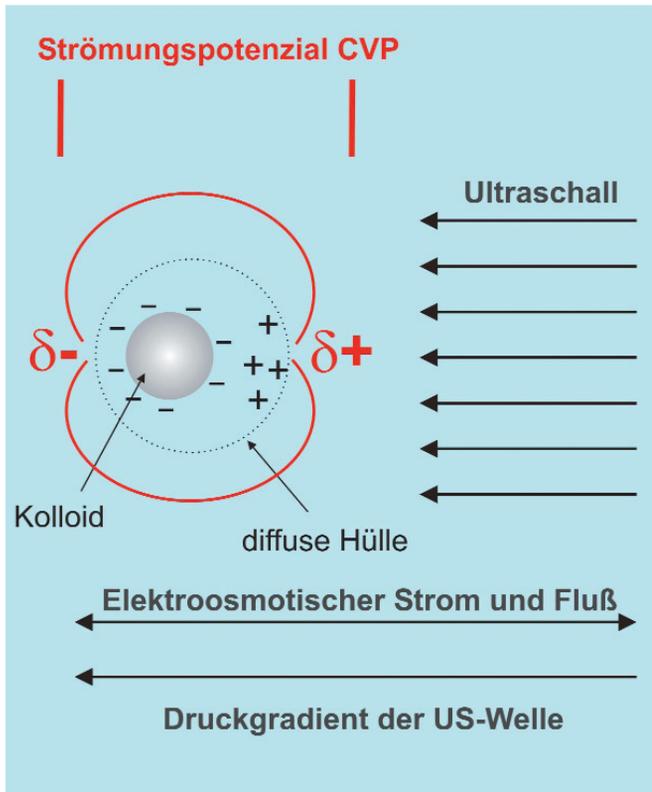


Abbildung 4 Ansatz für die SDEL-Theorie nach Onsager

Auf dieser Grundlage und unter Einbeziehung der Smoluchowski-Beziehung für Elektrophorese ergibt sich die SDEL-Theorie zu

$$\frac{CVI_{\omega \rightarrow 0}}{\nabla P} = \frac{\epsilon_m \epsilon_0 \zeta \varphi K_s (\rho_p - \rho_s)}{\eta K_m \rho_s} \quad \text{und} \quad 3)$$

$$\mu_d = \frac{\epsilon_m \epsilon_0 \zeta K_s (\rho_p - \rho_s) \rho_m}{\eta K_m (\rho_p - \rho_m) \rho_s} \quad 4)$$

Dabei sind ϵ_0 und ϵ_m die Dielektrizitätskonstante und -zahl, ζ das Zetapotenzial, ρ die Dichte mit den Indizes π für Partikel, σ für Dispersion und m für Medium, K die elektrische Leitfähigkeit (gleiche Indexierung), j der Volumenanteil und h die intrinsische Viskosität. Die SDEL-Theorie ist gültig für beliebige Teilchenkonzentrationen und dünne Doppelschichten ($\kappa a \gg 1$). Darüber hinaus muss die Oberflächenleitfähigkeit vernachlässigbar sein ($Du \ll 1$). Diese Einschränkungen der SDEL-Theorie bzgl. der Anwendbarkeit führten zu einer allgemein gültigeren Theorie, die von oben bereits genannter Gruppe von Wissenschaftlern entwickelt wurde.

Die advanced CVI-Theorie

Die advanced CVI-Theorie, wie sie im DT-300 implementiert ist, setzt sich aus einer Lösung für polare sowie einer für unpolare Systeme zusammen. Beide Lösungen müssen getrennt betrachtet werden. Entscheidend für die Gültigkeit einer der beiden Theorien ist die Frage, ob im System die Doppelschichten überlappen oder isoliert vorliegen. Dementsprechend ist der wichtigste Parameter hier der κa -Wert.

Advanced CVI-Theorie für polare Systeme [10, 11]

Ausgangspunkt der Überlegungen ist die bereits oben erwähnte Theorie von O'Brien [8], der einen Zusammenhang zwischen dem experimentell gemessenen elektroakustischen Signal (CVI) und der dynamischen elektrophoretischen Mobilität μ_d postuliert.

$$CVI = A(\omega) \cdot F(Z_T, Z_s) \cdot \varphi \cdot \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} \cdot \mu_d \cdot \nabla P \quad \text{und} \quad (5)$$

$$\mu_d = \frac{2\epsilon_m \epsilon_0 \zeta}{3\eta} \cdot G(s) \cdot (1 + F(Du, \omega')) \quad (6)$$

$A(\omega)$ ist dabei eine Gerätekonstante, $F(Z_T, Z_s)$ eine Funktion der akustischen Impedanz von Empfänger und Dispersion, φ der Feststoffgehalt, ρ_p und ρ_m sind die Dichten von Partikel und Medium und ∇P der Druckgradient der Ultraschallwelle. $G(s)$ ist die frequenzabhängige Trägheit der Teilchen, $F(Du, \omega')$ der Einfluss der Maxwell-Wagner-Polarisation der Doppelschicht.

Berücksichtigt man nun, dass die Funktionen G und F für konzentrierte Systeme von der Partikelkonzentration abhängen und geht zu polydispersen Systemen über, so ergeben sich für den kollektiven Vibrationsstrom CVI sowie die dynamische Mobilität die Beziehungen:

$$CVI = \sum_{i=1}^N CVI_i \quad \text{und} \quad (7)$$

$$\mu_d = \frac{2\epsilon_m \epsilon_0 \zeta}{3\eta} \cdot \frac{(\rho_s - \rho_m) \rho_s}{(\rho_p - \rho_m) \rho_m} \cdot \sum_{i=1}^N G(s_i, \varphi) \cdot (1 + F_i) \quad (8)$$

Diese Gleichungen gelten jetzt für fast beliebig konzentrierte (< 50 Vol-%), polydisperse Dispersionen mit polarem Dispersionsmedium. Der nächste Schritt ist nun, die Gültigkeit der Theorie für alle Oberflächenleitfähigkeiten und Messfrequenzen zu erreichen.

Oberflächenleitfähigkeit:

Die Oberflächenleitfähigkeit tritt tangential zur Partikeloberfläche auf (Abb. 5). Sie beeinflusst die Wanderungsgeschwindigkeit bzw. Mobilität des Teilchens in extern angelegten Feldern und wird in der SDEL-Theorie ebenso wie in der Smoluchowski-Theorie für Bewegungen im elektrischen Gleichfeld nicht berücksichtigt.

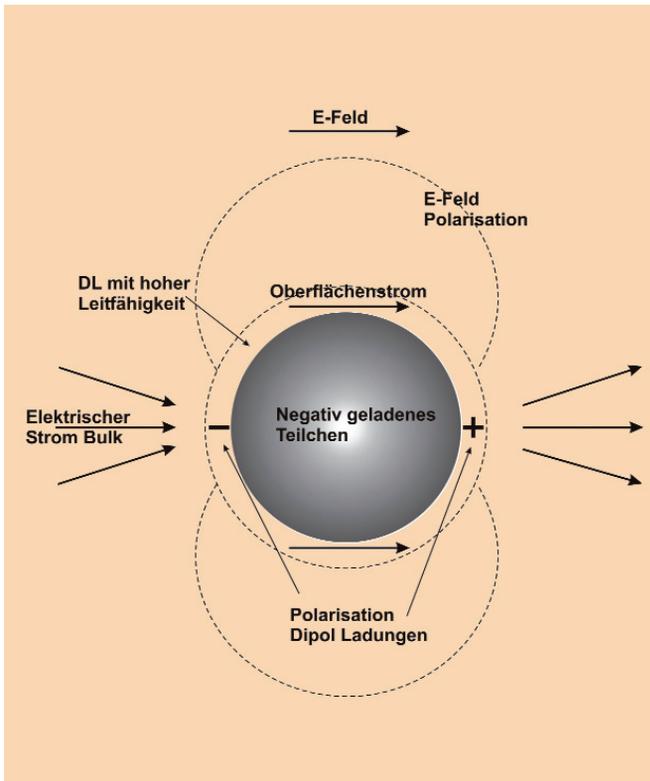


Abbildung 5 Oberflächenleitfähigkeit eines Partikels

Der Effekt geht meist über die Scherebene hinaus, setzt sich dementsprechend aus zwei Anteilen, dem der gebundenen Ionen in der ruhenden Ebene sowie dem der Ionen in der diffusen Schicht zusammen [1]. Er nimmt mit zunehmender Ionenkonzentration und mit ansteigendem Zetapotenzial zu. Die Ionenbewegung zwischen Scherebene und Oberfläche verringert die Mobilität des Teilchens. Mit der SDEL-Theorie erhält man für solche Systeme zu geringe Zetapotenziale. Der Einfluss der Oberflächenleitfähigkeit wird durch die Dukhin'sche Zahl Du beschrieben. Sie ist definiert als:

$$Du = \frac{K^\sigma}{aK^L} \quad (9)$$

wobei K^σ die Oberflächenleitfähigkeit, K^L die Leitfähigkeit des Elektrolyten und a der Partikelradius ist. Je näher Du gegen 1 geht, desto stärker ist also der Effekt der Oberflächenleitfähigkeit.

$$\mu_d = \frac{2\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_s) \rho_m}{(\rho_p - \rho_m) \rho_s} \cdot \sum_{i=1}^N G_i(s_i, \varphi_i) \cdot (1 + F_i(Du_i, \omega', \varphi)) \quad (10)$$

Maxwell-Wagner Relaxation – Einfluss der Frequenz

Ab einer bestimmten Ultraschallfrequenz entspricht die Zeit für die maximale Auslenkung der Doppelschicht aus der Gleichgewichtslage exakt der Diffusionszeit der Ionen für die Debye-Länge: Maxwell-Wagner-Frequenz (MW-Frequenz).

Für größere Frequenzen als die MW-Frequenz müssen aus diesem Grunde Schwankungen der Oberflächenladungsdichte berücksichtigt werden. Dies ist bei der SDEL-Theorie nicht der Fall, daher gilt diese nur für Frequenzen unterhalb der MW-Frequenz. In der „Advanced CVI-Theorie für polare Systeme“ wird dieser Effekt durch eine spezielle Funktion berücksichtigt, welche die feldinduzierte Oberflächenladungsveränderung berücksichtigt [10-11]. Formal wird diese Abhängigkeit in der Funktion $F_i(Du_i, \omega', \varphi)$ berücksichtigt.

Advanced CVI-Theorie für unpolare Systeme [13]

Bei unpolaren Systemen dehnt sich die diffuse Schicht sehr stark aus. Ursache dafür ist eine sehr geringe Ladungsträgerkonzentration in der Dispersion, obwohl die Permittivitäten gering sind. Die κa -Werte werden sehr klein. In Abhängigkeit von der Konzentration ist eine Überlagerung der Doppelschichten sehr wahrscheinlich. In stark unpolaren Systemen überlappen die Doppelschichten bereits bei einem Volumenanteil von 0,04 %. Die oben beschriebene SDEL-Theorie sowie die Advanced CVI-Theorie für polare Systeme ist nicht gültig. Eine Theorie für derartige Systeme mit überlappender Doppelschicht wurde von Shilov et. al. entwickelt [13]. Er fand folgenden Ausdruck für die dynamische elektrophoretische Mobilität:

$$\mu_d = \frac{2\varepsilon_m \varepsilon_0 RT}{9\eta \Omega F} (\kappa a)^2 \cdot \frac{1-\varphi}{\varphi} \cdot \sinh \frac{F\zeta}{RT} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_s + i\omega(1-\varphi) \frac{2a^2}{9\eta \Omega} \rho_p \rho_m} \quad (11)$$

Ω ist ein aus dem Stokesschen Gesetz bekannter Koeffizient ($F = 6\pi\eta a \Omega v$). Wie aus der Gleichung ersichtlich, ist die Mobilität dabei eine Funktion des Zetapotenzials ζ und des Volumenanteils φ . Man muss daher die Fälle dünne Doppelschicht und dicke Doppelschicht unterscheiden. Bei dünner Doppelschicht sind Oberflächenladungsdichte und Zetapotenzial reine Oberflächeneigenschaften, unabhängig vom Volumenanteil der dispersen Phase. Bei dicken Doppelschichten gilt hingegen die Beziehung zwischen Oberflächenladung σ und Zetapotenzial ζ :

$$\sigma = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \frac{1-\varphi}{\varphi} \cdot \varepsilon_m a \kappa^2 \sinh \tilde{\zeta} \quad (12)$$

Das bedeutet, dass das Zetapotenzial bei dicken Doppelschichten keine reine Oberflächeneigenschaft mehr ist, sondern darüber hinaus vom Feststoffgehalt abhängt. Dies kann zu falschen Schlussfolgerungen bzgl. Ionenadsorption an kolloidalen Oberflächen führen. Dementsprechend ist eine Angabe sowohl des Zetapotenzials als auch der eigentlich relevanten Oberflächenladung (als wahrer Parameter der Oberflächeneigenschaften) erforderlich.

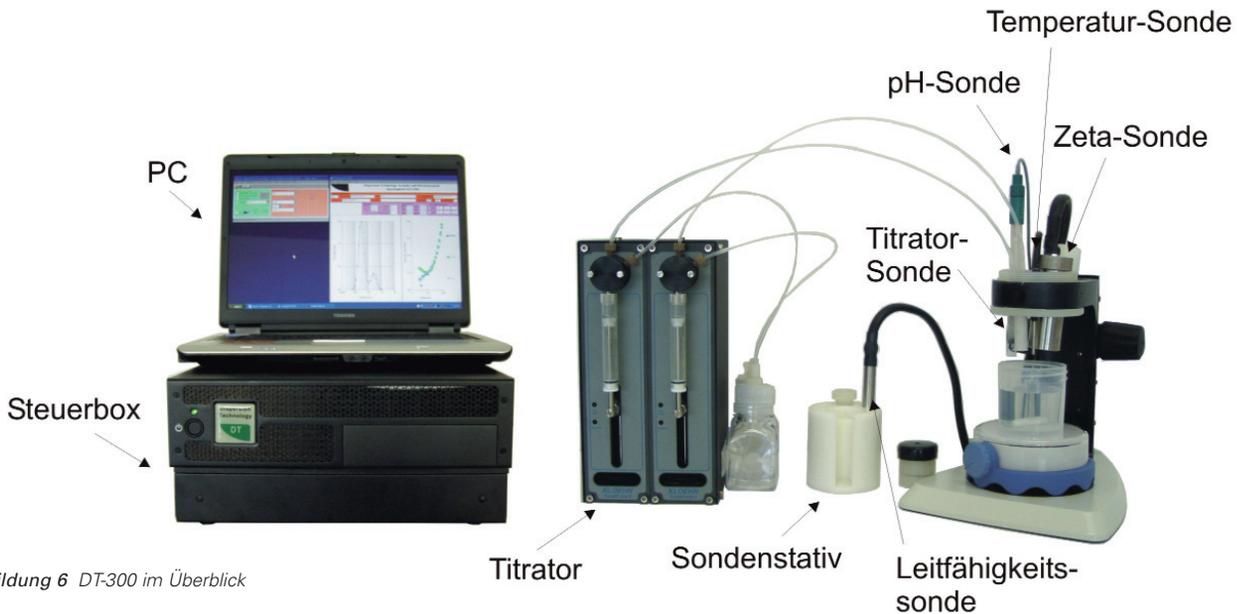


Abbildung 6 DT-300 im Überblick

Messtechnische Realisierung: Das elektroakustische Messgerät DT-300

Mit dem DT-300 (Abb. 6) können in der gezeigten Konfiguration neben dem Zetapotenzial auch pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur parallel gemessen werden. Der Titrator ermöglicht softwaregesteuert die Untersuchung aller Messgrößen in Abhängigkeit des pH-Wertes, eines zudosierten Additivs oder von der Zeit.

Die Zetapotenzialmessung arbeitet wie in Abb. 3 dargestellt. Die Zetapotenzialsonde (Abb. 7) besteht vor allem aus einer Edelstahlelektrode, die gleichzeitig die Hülle darstellt, einer Goldelektrode sowie einer keramischen Isolation.

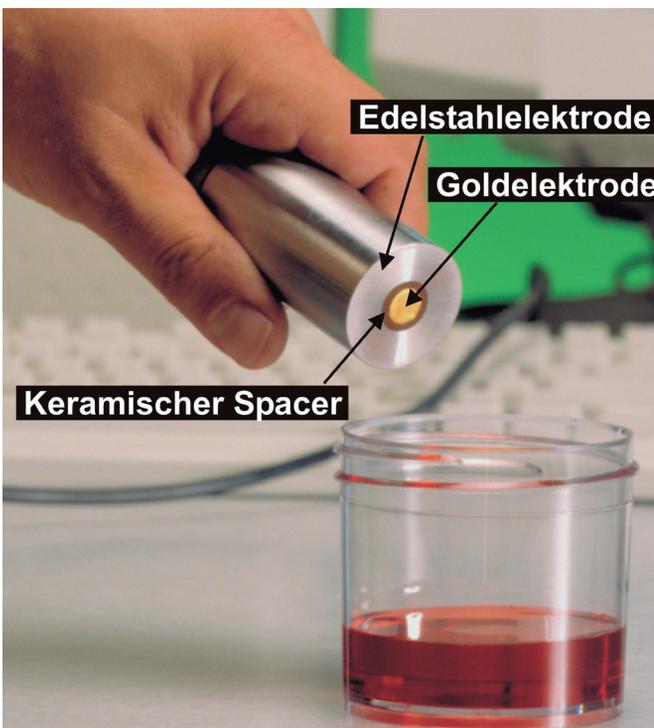


Abbildung 7 Zetapotenzialmesssonde

Die gesendete Ultraschallwelle hat standardmäßig eine Frequenz von 3 MHz, da sich diese Frequenz bei den meisten Anwendungen als vorteilhaft erwiesen hat. Die Frequenz kann aber auch variiert werden. Es werden mindestens 800 Schallimpulse in die Probe gesendet. Wird durch die Probe nur ein sehr geringes Signal verursacht oder ist die Dispersion instabil, erfolgen in kurzer Zeit bis zu 1,6 Mio. Pulse. Analog wie bei der Partikelgrößenmessung mittels Ultraschallspektrometer kann das Zetapotenzial sowohl im Durchfluss als auch im ruhenden Zustand der Dispersion gemessen werden.

Durchführung und Auswertung einer Messung der kolloidalen Eigenschaften mit dem DT-300

Zur Durchführung der Messung der kolloidalen Eigenschaften mit dem Elektroakustikgerät DT-300 müssen zunächst die einzelnen Phasen der Dispersion definiert und einmalig in die Datenbank eingetragen werden. Generell benötigt man für die flüssige Phase die Dichte, dynamische Viskosität und dielektrische Konstante, für die disperse Phase lediglich die Dichte. Von der Gesamtdispersion muss der Anteil der dispergierten Phase bekannt sein. Abb. 8 zeigt das elektroakustische Messergebnis einer nanoskaligen Silika-Dispersion.

Die im Feld „CVI experiment and input“ dargestellten Werte in schwarzer Farbe sind Messwerte, die blauen sind berechnete Größen. „Magnitude“ ist die Amplitude des kolloidalen Vibrationsstroms (CVI), „phase“ seine Phasenverschiebung zur eingekoppelten Ultraschallwelle. „Size“ und „st.dev“ sind Mittelwert und Standardverteilung der dispersen Phase. Sie können alternativ eingegeben oder über die CVI-Messung bestimmt werden. Für feine Partikel (ca. < 400 nm) beeinflusst

Sample Definition		measured on	
0.1225	silica X	in	water
Sample ID	beta only	File Name	temperature 24.48 pH 9.22 porosity fraction 3
CVI experiment and input		Classic theory	
magnitude	1808471	size	0.1
d. mobility	1.83232	st. dev	0.3
phase	182.68	size phase	114
		Conductivity	S/m
			0.08
		Debye length	0.0041
		ka	12152

Abbildung 8 elektroakustisches Messergebnis einer 12,25 Gew-%igen nanoskaligen Silika-Dispersion

die Partikelgrößenverteilung die Messung nicht oder kaum und muss nur für die Bestimmung des genauen κa -Wertes eingegeben werden. Bei großen Teilchen dagegen beeinflusst die zunehmende Teilchensträgheit das Messsignal (Korrekturwert „size-phase“). Die Größe „d. mobility“ ist die über Gleichung (4) bestimmte dynamische Mobilität der Teilchen. Im Feld „Conductivity“ ist der Messwert die Leitfähigkeit in S/m. Die Debye-Länge ergibt sich dann über Gleichung 1. κa ist das Produkt aus reziproker Debye-Länge und Partikelradius.

Die oben beschriebenen SDEL- und advanced-CVI-Theorien ermöglichen die Charakterisierung nahezu aller wässrigen und organischen Dispersionen hinsichtlich kolloidaler Eigenschaften. Standardmäßig wird über die SDEL-Theorie ausgewertet, die in vielen Fällen problemlos anwendbar ist. Sie unterliegt folgenden Einschränkungen:

Sie gilt nur, wenn die Doppelschichtdicke deutlich kleiner als die Partikelgröße ist ($\kappa a \gg 1$, Richtwert ist $\kappa a > 10$). Sie vernachlässigt die Oberflächenleitfähigkeit. Streng genommen ist sie nur für sehr kleine Dukhin'sche Zahlen ($Du \ll 1$) gültig. Sie gilt nur für isolierte Doppelschichten, nicht aber für überlappende. Dies bedeutet, dass bei einer bestimmten Leitfähigkeit und Partikelgröße der Füllgrad der Dispersion begrenzt ist.

Eine graphische Darstellung dieser Einschränkungen zeigt Abb. 9.

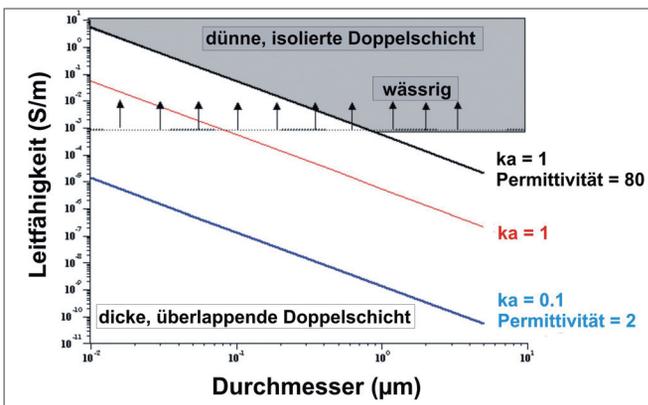


Abbildung 9 Gültigkeitsbereich der SDEL-Theorie

Ist die SDEL-Theorie nicht gültig, so müssen die advanced-CVI-Theorien für polare und unpolare Systeme angewendet werden. Über die Kenntnis der Leitfähigkeit der Dispersion lassen sich Doppelschichtdicke und Dukhin'sche Zahl ermitteln. Für die advanced-CVI-Theorie für polare Systeme gelten die Einschränkungen 2 und 3 der SDEL-Theorie nicht, sie ist typischerweise für Leitfähigkeiten > 0.001 S/m anwendbar. Für stark unpolare Systeme (Leitfähigkeiten < 0.001 S/m) gilt die Theorie nach Shilov (s.o.). Um die advanced-CVI-Theorien korrekt anwenden zu können, muss dementsprechend die Leitfähigkeit der Dispersion bekannt sein.

Im Falle der in Abb. 8 dargestellten Messung ergeben sich für das Zetapotenzial der SDEL- (Classic) und advanced-CVI-Theorie die in Abb. 10 gezeigten Werte. Da der κa -Wert nahe 10 liegt, stößt die SDEL-Theorie an ihre Grenzen, der korrekte Wert für das Zetapotenzial ist $-19,98$ mV.

Sample Definition		in		measured on	
01225	wt fraction of silica X	water		2006-09-08 08:44:27	
Sample ID	silica only	File Name		temperature [24.4] pH [5.22] porosity/fracture [5]	
CVI experiment and input		- Classic theory		Conductivity	
magnitude	1808471	size	0.1	S/m	0.08
d. mobility	1.83232	st dev	0.3	(mV)	15.57
phase	182.66	size-phase	0.14	Debye length	3.0041
				κa	12.153
				Advanced CVI aqueous	19.98
				charge T0.6L/cm sq	18.1803
				charges per particle	0
				zeta potential	0.857
				C (mV)	0

Abbildung 10 Auswertung bzgl. Zetapotenzials des in Abbildung 7 gezeigten Beispiels

Für die meisten Anwendungen kommen die Einschränkungen für die SDEL-Theorie nicht zum Tragen und die Unterschiede zu der advanced-Theorie sind marginal. Die advanced-Theorien decken dagegen nahezu alle Dispersionen ab, zur Anwendung ist lediglich die Kenntnis der Leitfähigkeit erforderlich, die deshalb meist parallel gemessen wird.

Fazit

Mithilfe der Elektroakustik lassen sich konzentrierte Dispersionen hinsichtlich ihrer kolloidalen Eigenschaften, insbesondere des Zetapotenzials, prozessnah charakterisieren. Zur korrekten Auswertung ist die Kenntnis des Anteils der dispersen Phase erforderlich. Darüber hinaus muss der Dichtekontrast zwischen kontinuierlicher und disperser Phase sowie die Permittivität des Dispersionsmittels bekannt sein.

Die Elektroakustikgeräte DT-300 und DT-1200 messen den kolloidalen Vibrationsstrom (CVI) des Systems über eine spezielle Sender-Detektor-Sonde. Die Software verwendet modernste Theorien über den Zusammenhang zwischen den Messwerten CVI und Leitfähigkeit auf der einen, und den Parametern Zetapotenzial, Debyelänge, Dukhin'sche Zahl und dynamische Mobilität auf der anderen Seite: dies erlaubt eine Charakterisierung in den meisten polaren und unpolaren Dispersionsmedien.

Literatur

- [1] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R., „Dispersionen und Emulsionen, Steinkopf, Darmstadt, ISBN 3-7985-1087-3 (1997)
- [2] Debye, P., „A method for the determination of the mass of electrolyte ions“, J. Chem. Phys., (1933), 13-16
- [3] Hermans, J., Philos. Mag., 25, 426 (1938)
- [4] Rutgers, A. J.; Rigole W., „Ultrasound vibration potentials in colloid solutions, in solutions of electrolytes and pure liquids“, Trans. Faraday Soc., 54, 139-143 (1958)
- [5] Booth, F. and Enderby, J. “On Electrical Effects due to Sound Waves in Colloidal Suspensions”, Proc. of Amer.Phys.Soc., 208A, 32 (1952)
- [6] Marlow, B.J., Fairhurst, D. and Pendse, H.P., “Colloid Vibration Potential and the Electrokinetic Characterization of Concentrated Colloids”, Langmuir, 4,3, 611-626 (1983)
- [7] Levine, S.; Neale, G. H., „The Prediction of Electrokinetic Phenomena within Multiparticle Systems. 1. Electrophoresis and Electroosmosis“, J. of Colloid and Interface Sci., 47, 520-532 (1974)
- [8] O'Brien, R.W. “Electro-acoustic Effects in a dilute Suspension of Spherical Particles”, J.Fluid Mech., 190, 71-86 (1988)
- [9] M. v. Smoluchowski, Elektrische Endosmose und Strömungsströme, in: Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, L. Graetz, Editor. (1921), Leipzig, S. 366-387.
- [10] Dukhin, A.S., Shilov, V.N, Ohshima, H., Goetz, P.J “Electroacoustics Phenomena in Concentrated Dispersions. New Theory and CVI Experiment”, Langmuir, 15, 20, 6692-6706, (1999)
- [11] Dukhin, A.S., Shilov, V.N, Ohshima, H., Goetz, P.J “Electroacoustics Phenomena in Concentrated Dispersions. Effect of the Surface Conductivity”, Langmuir, 16, 2615-2620 (2000)
- [12] Lyklema, J., „Fundamentals of Interface and Colloid Science“, vol. 1-3, Academic Press, London-NY, 1995-2000
- [13] Shilov, V.N., Borkovskaja, Yu.B., and Dukhin A.S. “Electroacoustic theory for concentrated colloids with arbitrary κa . Nano-colloids. Non-aqueous colloids.”, JCIS, submitted

News - Messung viskoelastischer Eigenschaften mit den akustischen Rheometern DT-600 und DT-1200

Motivation

Die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Dispersionen können von modernen Scherviskosimetern durch Oszillationsmessungen bestimmt werden. Der klassische Frequenzbereich reicht dabei bis ca. 1000 Hz. Wie verhalten sich jedoch die Systeme, wenn sie mit deutlich höheren Frequenzen beansprucht werden? Dies ist eines der Ziele der akustischen Rheometrie. Der Einsatz von akustischen Wellen erlaubt die Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von flüssigen Dispersionen zwischen 1 und 100 MHz, ist in diesem Sinne also eine neue, ergänzende Methode zu klassischen Scherviskosimetern. Ein besonderer Vorzug ist dabei die Möglichkeit, bei mechanischer Belastung anfällige Systeme, z. B. Gelstrukturen, zerstörungsfrei zu messen. Ein weiterer zentraler Punkt ist die Möglichkeit, eine bislang nur schwer zugängliche Größe, die Bulkviskosität, zu messen und daraus neue Erkenntnisse über Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade von Molekülen zu gewinnen. Im Folgenden soll zunächst das neue akustische Rheometer DT-600 vorgestellt werden. Im Anschluss werden Anwendungsmöglichkeiten besprochen. Eine kurze Zusammenstellung der Grundlagen oszillatorischer Rheologiemessungen finden Sie im letzten Kapitel.

Dehnviskositätsmessungen mit dem akustischen Rheometer DT-600

Zusammenhang zwischen akustischer Dämpfung und Rheologie

Oszillationsmessungen können von modernen Scherviskosimetern durchgeführt werden. Die zyklische Beanspruchung wird dabei durch rotierende Zylinder oder Platten erzeugt, deren Frequenz im Hertzbereich liegt. Die Scherung, beginnend an der Grenzfläche Platte-Dispersion, wird dann aufgrund der geringen Frequenz im gesamten System in einer Richtung stattfinden, d.h. in der ersten Hälfte des Oszillationszyklus.

Erhöht man die Beanspruchungsfrequenz signifikant, so werden in der Dispersion bestimmte Bereiche entgegengesetzt beansprucht sein. Genau dies ist mit akustischen Wellen möglich, da diese Kompressionswellen sind, die zyklisch bestimmte Bereiche der Dispersion komprimieren, andere expandieren. Will man eine akustische Druckwelle mathematisch beschreiben, so bedient man sich der komplexen Schreibweise. Der Druck P der Welle zu einem bestimmten Zeitpunkt t an einem bestimmten Ort x ist gegeben durch

$$P(x, t) = P_0 e^{-\alpha x} e^{i(\omega t - \omega x / v)} \quad (1)$$

Dabei ist P_0 der Ausgangsdruck der Welle, α die akustische Dämpfung (in Np/m), v die Schallgeschwindigkeit (in m/s) und ω die Frequenz der Oszillation (in Hz). ω liegt dabei in der Größenordnung Megahertz, also eine ca. um den Faktor 10^4 schnellere Beanspruchung, als bei Scherviskosimetern.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich bei der zyklischen Belastung durch Ultraschallwellen nicht um reine Scherbelastungen handelt. Aber auch von einer statischen Kompressionsbelastung unterscheidet sie sich signifikant. In der Literatur wird diese Art der Oszillationsbeanspruchung als longitudinal bezeichnet [2]. Anzumerken bleibt, dass Litovitz und Davis dazu einen so genannten komplexen Longitudinal-Modul M^* eingeführt haben, ähnlich zu G^* [3]. Da die wichtigen Beziehungen für beide dieselben sind, kann für beide die gleiche Bezeichnung gewählt werden, bei Berücksichtigung der Beanspruchung im Index. Im folgenden wird daher G'_{long} für diesen Modul verwendet. Für den elastischen Anteil und den Verlustanteil ergeben sich die Beziehungen [4]

$$G'_{\text{long}} = \rho \omega^2 v^2 \frac{\omega^2 - \alpha_{\text{long}}^2 v^2}{[\omega^2 + \alpha_{\text{long}}^2 v^2]^2} \quad \text{und} \quad (2)$$

$$G''_{\text{long}} = \rho \omega^2 v^2 \frac{\alpha_{\text{long}} v}{[\omega^2 + \alpha_{\text{long}}^2 v^2]^2} \quad (3)$$

Es gibt zwei wesentliche Unterschiede bei der Verwendung von longitudinalen und Scherwellen: zum einen ist die Eindringtiefe bei longitudinalen Wellen wesentlich größer. Bei 100 MHz beträgt sie in Wasser für Scherwellen nur ca. $1 \mu\text{m}$, bei Longitudinalwellen dagegen 10 cm. Mit zunehmender Frequenz nimmt sie jeweils stark ab. Dementsprechend lassen sich deutlich größere Frequenzbereiche mit longitudinalen Wellen messen.

Einen weiteren wesentlichen Unterschied stellt die Belastungsart dar [5]: bei der Scherbeanspruchung spielt nur die klassische dynamische Viskosität η eine Rolle, da nur Translationsbewegungen der Moleküle initiiert werden. Bei der longitudinalen Beanspruchung werden darüber hinaus Rotations- und Schwingungsbewegungen der Moleküle angeregt, welche mit der sogenannten Volumenviskosität zusammenhängen. Die einzige Möglichkeit, derartige Rotations- und Schwingungseffekte in komplexen Flüssigkeiten zu erfassen, stellt die Verwendung von Longitudinal-Wellen dar.

Newtonsche Flüssigkeiten sind solche, deren Viskosität unabhängig von der Belastung (Scherung, Kompression) konstant ist. Bei der akustischen Rheologie ist in diesem Fall die Dämpfung linear abhängig von der Frequenz. Den Zusammenhang zwischen Longitudinal-Wellen und Viskosität für newtonsche Flüssigkeiten stellt die Navier-Stokes-Gleichung dar [6]

$$\rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + (v \nabla) v \right] = -\text{grad} P + \eta \Delta v + (\eta^b + \frac{4}{3} \eta) \text{grad} \text{div} v \quad (4)$$

Dabei ist ρ die Dichte, t die Zeit, v die Fluidgeschwindigkeit, Π der Druck der Welle, η die dynamische Viskosität. In dieser eher komplexen Gleichung stellt der rechte Term die Berücksichtigung der Kompressibilität der Flüssigkeit dar. Der zusätzliche Term η^b ist dabei die Volumen- oder auch Bulkviskosität. In den meisten rheologischen Tests wird die Flüssigkeit als inkom-

pressibel angenommen und die Volumenviskosität spielt daher keine Rolle. Für inkompressible Flüssigkeiten reduziert sich die Navier-Stokes-Gleichung demnach auf

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\text{grad}P + \eta \Delta \mathbf{v} \quad (5)$$

Nach Stokes ergibt sich aus Gleichung (12) im Fall newtonscher, inkompressibler Flüssigkeiten für den Zusammenhang zwischen Schalldämpfung α_{long} und Viskosität η [7]

$$\alpha_{long} = \frac{2\omega^2 \eta}{3\rho v^3} \quad (6)$$

und für kompressible Flüssigkeiten [2]

$$\alpha_{long} = \frac{2\omega^2}{3\rho v^3} \left[\frac{4}{3}\eta + \eta^b \right] \quad (7)$$

Auf der Basis dieser Beziehungen kann man die longitudinale Viskosität definieren, welche den Energieverlust in einer longitudinalen Welle beschreibt. Dabei gilt:

$$\eta_{long} = \frac{4}{3}\eta + \eta^b \quad \text{für newtonsche Flüssigkeit} \quad (8)$$

und

$$\eta_{long} = \frac{2\alpha_{long} \rho v^3}{\omega^2} \quad \text{für nicht-newtonsche Flüssigkeiten} \quad (9)$$

Offensichtlich ist die longitudinale Viskosität frequenzunabhängig für newtonsche Flüssigkeiten, nicht-newtonsche sind dagegen von der Frequenz abhängig.

Mittels akustischer Rheologie kann Folgendes gemessen werden:

1. Mit Hilfe von Gleichung (6) können newtonsche Flüssigkeiten hinsichtlich dynamischer Viskosität η vermessen werden.
2. Durch die Messung eines akustischen Dämpfungsspektrums (α_{long} vs. ω) können Newton-Tests durchgeführt werden.
3. Unter Kenntnis der dynamischen Viskosität η einer Flüssigkeit kann die Volumenviskosität η^b bestimmt werden (Gl. 7).
4. Mittels Gleichung (2) und (3) lassen sich elastischer und Verlustmodul G'_{long} bzw. G''_{long} einer Dispersion bestimmen.

Messtechnische Realisierung: Akustische Rheometer DT-600 und DT-1200

Die Dispersion (bzw. reine Flüssigkeit) wird in die Messkammer eingefüllt und hinsichtlich ihrer akustischen Dämpfung mit dem DT-600 (Abb. 1) vermessen. Darüber hinaus wird die Schallgeschwindigkeit bestimmt. Mit Hilfe des Titrators lassen sich Messungen in Abhängigkeit vom pH-Wert oder definiert zudosierter Menge von Additiven durchführen.

Die Messung der akustischen Dämpfung erfolgt analog der Partikelgrößenbestimmung in einem Frequenzbereich von 1 bis 100 MHz und bei verschiedenen Sender-Detektor-



Abbildung 1 Akustisches Rheometer DT-600

Abständen (18 Frequenzen, 21 Abstände). Der akustische Dämpfungskoeffizient α_{exp} ist definiert als

$$\alpha_{exp} [dB/cm/MHz] = \frac{10}{f [MHz] L [cm]} \log \frac{I_{in}}{I_{out}} \quad (10)$$

Dabei ist f die Frequenz der Pulse und L der Abstand zwischen Sender und Detektor. Die Schallgeschwindigkeit wird nach dem time-of-flight-Prinzip ermittelt. Das Instrument misst die Zeitverzögerung zwischen emittierter und detektierter Welle für verschiedene Abstände. Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich aus der linearen Beziehung $c = L/t$. Sie wird messtechnisch für eine zeitlich optimale Abfolge der Ultraschallpulse benötigt. Darüber hinaus besitzt das Gerät Temperaturmess- und -kontrollsonden.

Durchführung rheologischer Untersuchung mit dem DT-600

Newton-Test

Nach Befüllen der Messkammer mit der Dispersion wird zunächst deren akustisches Dämpfungsspektrum zwischen 1 und 100 MHz gemessen. Abb. 2 zeigt die Spektren von deionisiertem Wasser im Vergleich mit einer 10 Gew-%igen Polymerdispersion.

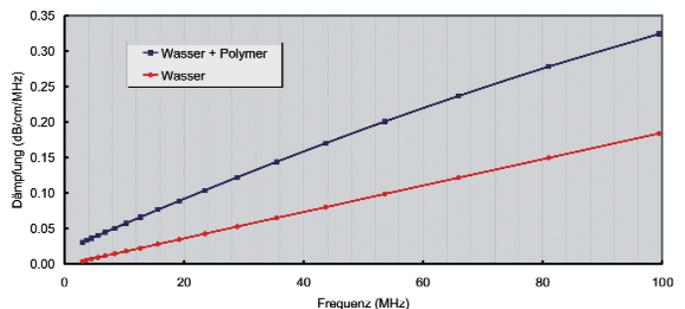


Abbildung 2 Gemessenes akustisches Dämpfungsspektrum (Wasser und Polymerdispersion) für rheologische Tests

Anhand des gemessenen Dämpfungsspektrums α_{exp} (dB/cm / MHz) vs. f (MHz) kann bereits geschlussfolgert werden, ob sich die Flüssigkeit bzw. Dispersion newtonsch oder nicht-newtonsch verhält. Im Fall newtonscher Flüssigkeit (Wasser) hängt die Dämpfung linear von der Frequenz ab. Die Wellenfrequenz f ist dabei mit der Kreisfrequenz ω und der Wellenlänge λ verknüpft über

$$\lambda = \frac{2\pi V}{\omega} = \frac{V}{f} \quad (11)$$

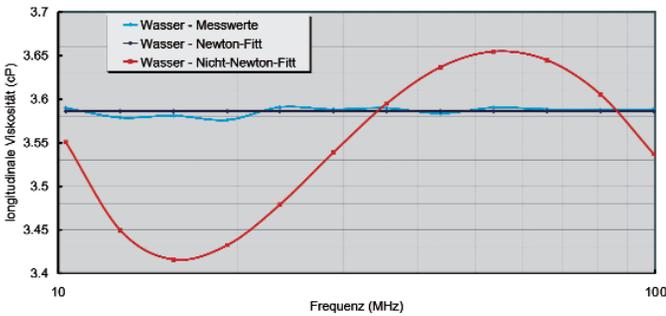


Abbildung 3 Spezifischer Newton-Test für die newtonsche Flüssigkeit Wasser

Alternativ kann ein spezifischer Newton-Test durchgeführt werden: hierzu werden die frequenzspezifischen Dämpfungswerte über Gleichung (6) in die longitudinale Viskosität η_{long} umgerechnet. Dazu muss die Dichte der Dispersion bekannt sein. Für newtonsche Flüssigkeiten ist η_{long} unabhängig von der Frequenz konstant. Abb. 3 zeigt den Newton-Test für die newtonsche Flüssigkeit Wasser.

Standardmäßig wird der Test für einen Frequenzbereich von 10 - 100 MHz durchgeführt, da bei geringeren Frequenzen die Wellenlänge vergleichbar groß zum Sender-Detektor-Abstand wird (z.B. 1,5 mm bei 1 MHz). Es kommt dadurch zu Beugungseffekten, die eine spezielle Geometriekalibrierung der Zelle für die kleinen Frequenzen (1 bis 10 MHz) erforderlich macht. Der Frequenzbereich 10 -100 MHz ist unabhängig von der Kalibrierung und wird daher für den Newton-Test herangezogen. Desweiteren gilt: je stärker die Gesamtdämpfung der Flüssigkeit ist, z.B. bei höher konzentrierten Dispersionen, desto geringer ist der Einfluss der Wellenbeugung und kann vernachlässigt werden. Dies gilt auch für Partikelgrößenmessungen.

Bei dem Test wird eine spezielle statistische Prozedur verwendet, mit deren Hilfe entschieden wird, ob eine Flüssigkeit bzw. Dispersion als newtonsch oder nicht-newtonsch einzuordnen ist. Näheres dazu findet sich in [2].

Bulk-Viskositätsmessung

Die Bulk- oder Volumenviskosität η^b newtonscher Flüssigkeiten kann aus Gleichung 7 bestimmt werden. Da der genaueste zu messende Dämpfungswert immer der bei 100 MHz ist, wird dieser zur Bestimmung von η^b herangezogen. Dazu muss allerdings die dynamische Viskosität η der Flüssigkeit/Dispersion bekannt sein. Aus (7) ergibt sich dann (in SI-Einheiten):

$$\eta^b \left[\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{sec}} \right] = \frac{2\alpha_{100\text{MHz}} [\text{dB/cm/MHz}] \cdot \rho [\text{kg/m}^3] \cdot v^3 [\text{m/sec}]}{4\pi \cdot 8.69 \cdot 10^{12}} - \frac{4}{3} \eta \left[\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{sec}} \right] \quad (12)$$

Aus [2] resultiert die Annahme, dass die Bulkviskosität ein deutlich sensitiverer Parameter hinsichtlich der Molekularstruktur der Flüssigkeit ist, als die dynamische Viskosität. Einige Beispiele zeigt Tab. 1. Darüber hinaus gibt es anscheinend keine feste Korrelation zwischen beiden Größen.

Bestimmung von Speicher-, Verlustmodul und Kompressibilität

Aus den Gleichungen (2) und (3) sowie aus der gemessenen Schallgeschwindigkeit lassen sich einfach Speichermodul G' , Verlustmodul G'' (in Abhängigkeit von der Frequenz) sowie Kompressibilität der Flüssigkeit/Dispersion bestimmen (Tab. 1).

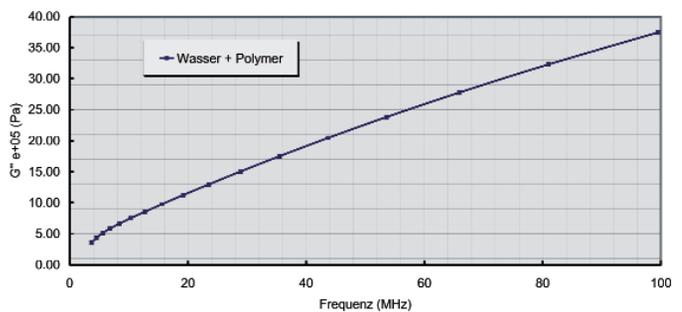


Abbildung 4 Bestimmung des Verlustmoduls G'' aus dem Dämpfungsspektrum aus Abbildung 2 (Polymer-Dispersion)

Name	Dämpfung 100 MHz, 25°C (dB/cm/MHz)	Dynamische Viskosität (Literaturwert in cP)	Bulk-Viskosität (cP)	Schallgeschwindigkeit (m/sec)	Kompressibilität E10 (1/Pa)	Speichermodul G' E09 (Pa)
Wasser	0.186	0.89	2.43	1496	0.63	2.23
Ethanol	0.42	1.074	1.47	1147	1.36	1.03
Hexan	0.6	0.3	2.49	1078	1.84	0.77
Toluol	0.72	0.56	7.69	1308	0.92	1.53
Cyclohexan	2.07	0.894	17.43	1256	1.15	1.23

Tabelle 1 Dämpfungskoeffizient, Speichermodul, Kompressibilität, Schallgeschwindigkeit, dynamische – und Bulkviskosität verschiedener newtonscher Flüssigkeiten bei 25°C [2]

Einige Grundlagen oszillatorischer Rheologiemessungen (Anhang)

Neben reinen viskosen Eigenschaften zeigen Dispersionen allgemein auch elastische Eigenschaften. Die meisten reinen Flüssigkeiten sind vom Charakter her hauptsächlich viskos mit eher geringen, elastischen Anteilen. Elastizität beinhaltet Informationen über Strukturen innerhalb des Materials: eine geringe Elastizität bedeutet schwache Strukturen.

Die in der Summe bezeichneten „viskoelastischen Eigenschaften“ lassen sich wie folgt darstellen: elastische Anteile werden durch Feder-, viskose durch Dämpfungselemente beschrieben (Abb. 5).

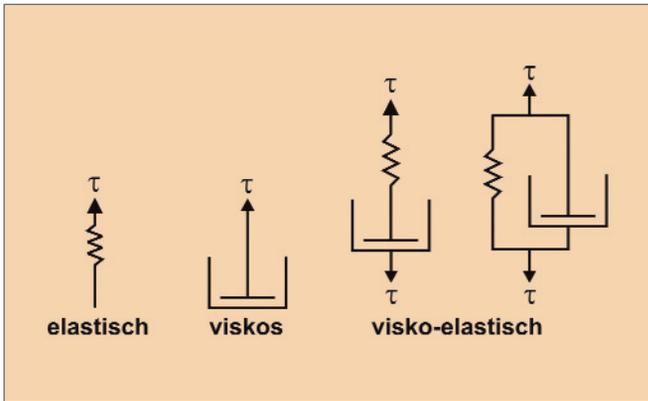


Abbildung 5 Beschreibung viskoelastischer Eigenschaften durch Feder- und Dämpfungselemente

Viskoelastisches Verhalten lässt sich nicht durch statische Deformationsversuche untersuchen, sondern erfordert andersartige Belastungsarten. Eine sehr elegante Möglichkeit sind Oszillationsbeanspruchungen, deren Charakteristik im folgenden betrachtet werden soll.

Bei einer Oszillationsbeanspruchung wird eine periodische Schubspannung τ an eine Dispersion angelegt – als Reaktion ergibt sich eine ebenfalls periodische Deformation γ der Dispersion. Die Amplitude der Auslenkung ist dabei gering gehalten, damit die Messung im linearen viskoelastischen Bereich bleibt (dieser wird weiter unten erläutert).

Man nehme nun an, eine kleine, periodische Schubspannung τ wird mit einer Frequenz f an eine Dispersion angelegt. Die Antwort der Dispersion auf diese Belastung wird eine ebenfalls periodische Dehnung γ mit gleicher Frequenz f , aber i. a. nicht in Phase sein. Das bedeutet, dass es eine charakteristische Phasenverschiebung θ zwischen τ und γ geben wird. Berücksichtigt man die Beziehung $\omega = 2\pi f$ zwischen Schwingungs- und Kreisfrequenz, so kann man schreiben:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \text{ und } \tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t - \theta) \quad (13)$$

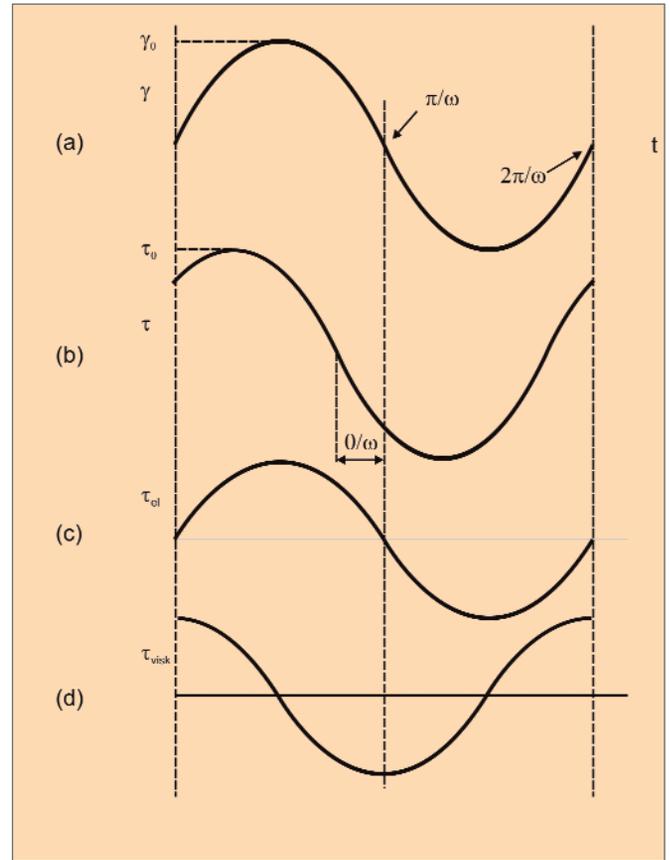


Abbildung 6 Oszillationsversuch – Spannung und Deformation

Abb. 6 (a) und (b) zeigen diese Situation graphisch [1].

Normalerweise schreibt man diese Kreisfunktionen als komplexe Größen (Projektion auf die Kreisebene). Es ergibt sich:

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \text{ und } \tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t - \theta)} \quad (14)$$

Dabei sind τ_0 und γ_0 jeweils die maximale Spannung bzw. Dehnung. Diese Beziehung gilt allerdings nur im linear viskoelastischen Bereich. Darüber hinaus gilt dann zwischen beiden Größen die Beziehung

$$\tau^* = G^* \gamma^* \quad (15)$$

wobei G^* der so genannte komplexe Schermodul ist. Setzt man ein und berücksichtigt $e^{-i\theta} = \cos \theta - i \sin \theta$, so gilt

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{-i\theta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \theta - i \sin \theta) = G' - iG'' \quad (16)$$

mit

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \theta \text{ und } G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \theta$$

G' ist der sog. Speichermodul oder elastische Anteil, G'' der Scherverlustmodul oder viskose Anteil. Das Verhältnis

$$\tan \theta = \frac{G''}{G'} \quad (17)$$

gibt an, in welchem Ausmaß das Material elastische – bzw. viskose Eigenschaften besitzt.

Dieses mathematische Konstrukt muss nun auf den Begriff der Viskosität übertragen werden. Zunächst ist die Viskosität η definiert als Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$.

mit
$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{mit} \quad \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (18)$$

Bestimmt man von einer periodischen Dehnung γ nun die Scherrate, so ergibt sich

$$\dot{\gamma} = -\gamma_0 \omega \sin \omega t \quad (19)$$

Dementsprechend kann man eine komplexe Viskosität η^* definieren:

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad \text{mit} \quad \eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{und} \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (20)$$

Es bleibt anzumerken, dass bei rein elastischem Materialverhalten die Phasenverschiebung θ zwischen angelegter Spannung und gemessener Dehnung Null ist. Im Fall einer idealviskosen (newtonschen) Flüssigkeit gilt: $\eta' = \eta$ und $\eta'' = 0$. Dann ist die Phasenverschiebung θ zwischen angelegter Spannung und gemessener Dehnung genau 90° .

Literatur

- [1] Van Vliet, T.; Lyklema, J., „Rheology“, In „Fundamentals of Interface and Colloid Science – VOLUME IV: PARTICULATE COLLOIDS“, Elsevier, 2005, 6.1 – 6.89, ISBN: 0-12-460529-X
- [2] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J., „Rheology and Acoustics“, to be published
- [3] Litovitz, T. A.; Davis, C. M., In „Physical acoustics“, Ed. W. P. Mason, vol. 2, chapter 5, Academic Press, New York
- [4] Williams, P. R.; Williams, R. L., „The determination of dynamic moduli at high frequencies“, *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 42, 267-282, 1992
- [5] Temkin, S., „Elements of Acoustics“, Acoustical Society of America, 2001
- [6] Morse, P. M.; Ingard, K. U., „Theoretical Acoustics“, Princeton University Press, MJ, 1986
- [7] Stokes, K. K., „On the theories of the internal friction in fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids“, *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 8, 22, pp. 287-342, 1845

Impressum

Herausgeber:
 Quantachrome GmbH & Co. KG
 Rudolf-Diesel-Straße 12
 85235 Odelzhausen
 Telefon +49 8134-9324-0
 Telefax +49 8134-9324-25
 info@quantachrome.de
 www.quantachrome.de

Redaktion:
 Dr. Christian Oetzel, Dr. Dietmar Klank

Abbildungen:
 Quantachrome GmbH & Co. KG, Fotolia

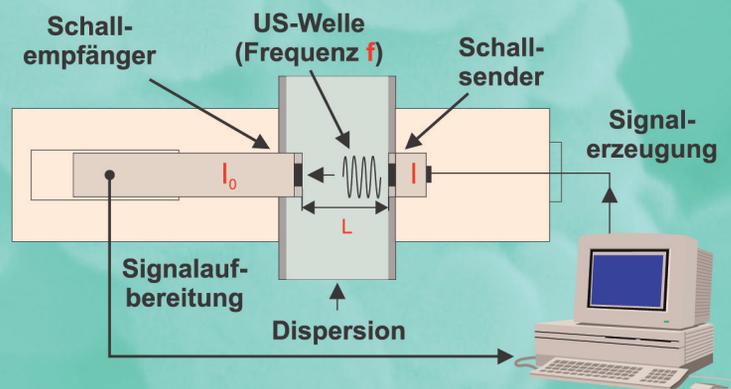


Charakterisierung von Dispersionen und Pulvern



Ultraschall zur Dispersionscharakterisierung

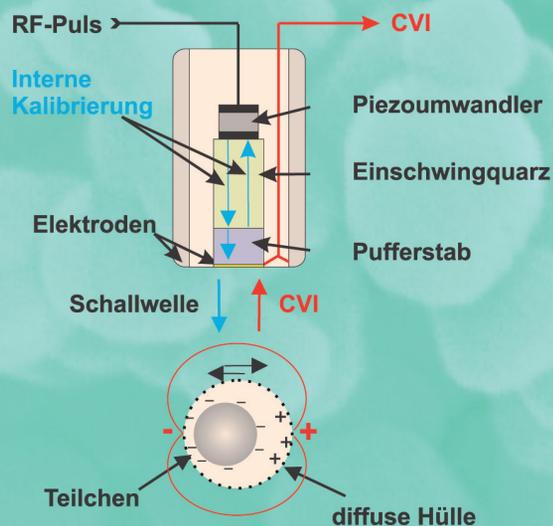
Ultraschallspektrometrie



DT-100: Partikelgröße in konzentrierten Dispersionen

DT-600: viskoelastische Eigenschaften
im Megahertzbereich - zerstörungsfrei

Elektroakustik



DT-300: Zetapotenzial in konzentrierten Dispersionen

Quantachrome
Your partner in
particle characterization

www.quantachrome.de