

5. Vorlesung „Grundlagen der Produktgestaltung“

WS 2008/2009

Kapitel 1 Einführung

21.10. 1. Einführung

28.10. 2. Beispiel „Intelligentes Herbizid“, Miniprojekt „Produkt-Analyse“

Kapitel 2 Grundlegende Prinzipien

04.11. 3. Film „Produkt-Gestaltung“

11.11. 4. Film „Produkt-Gestaltung“

18.11. 5. Film „Produkt-Gestaltung“, Grenzflächen, Benetzung

25.11. 6. Kapillardruck, Festigkeit von Agglomeraten

02.12. 7. Innovationsmanagement, Rollenspiel

09.12. 8. Konzeptuelle Produktgestaltung

Kapitel 3 Beispiel „Kristallisation“

16.12. 9. Thermodynamisches Gleichgewicht

13.01. 10. Kristallographie, Habitus

20.01. 11. Keimbildung, Wachstum, Partikelgrößenverteilung

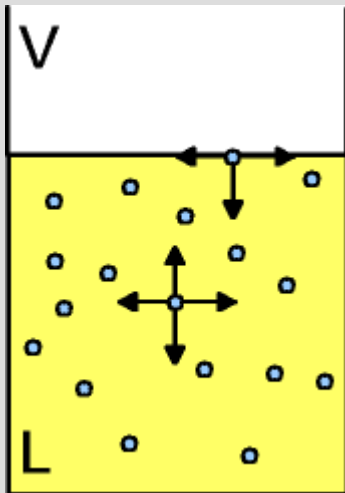
27.01. 12. Auslegung und Betrieb von Kristallisatoren,

Kapitel 4 Beispiel „Kolloidale Systeme“

03.02. 13. Eigenschaften und Anwendungen von kolloidalen Systemen, Stabilität

10.02. 14 Wechselwirkungen, DLVO-Theorie, Aggregation

Grenzflächenenergie



- In einer kondensierten Phase (z.B. Flüssigkeit, liquid L) herrschen zwischen den Molekülen attraktive und repulsive Kräfte, die im Mittel im Gleichgewicht miteinander stehen.
- An einer Grenzfläche zu Dampf (vapour V) erfahren die Flüssigkeitsmoleküle eine erhöhte zur Flüssigkeit hin gerichtete resultierende Kraft.
- Um ein Molekül aus dem Kern der Flüssigkeit an die Grenzfläche zu bewegen, muss deshalb an dem System Arbeit verrichtet werden.
- Durch diese Arbeit wird die Innere Energie des Systems um die sogenannte Grenzflächenenergie erhöht.
- Die Grenzflächenenergie ist der Grenzfläche dA proportional, also: $dW = \gamma_{LV} dA$
- γ_{LV} = Oberflächenspannung oder spez. Grenzflächenenergie

Oberflächenspannung – Grenzflächenspannung einiger Stoffe

Oberflächenspannung γ_{LV} gegen Dampf

Wasser	72,8 mN/m
Benzol	28,9
Paraffin, fl	33,1
Quecksilber	486

Grenzflächenspannung γ_{LL} gegen Wasser

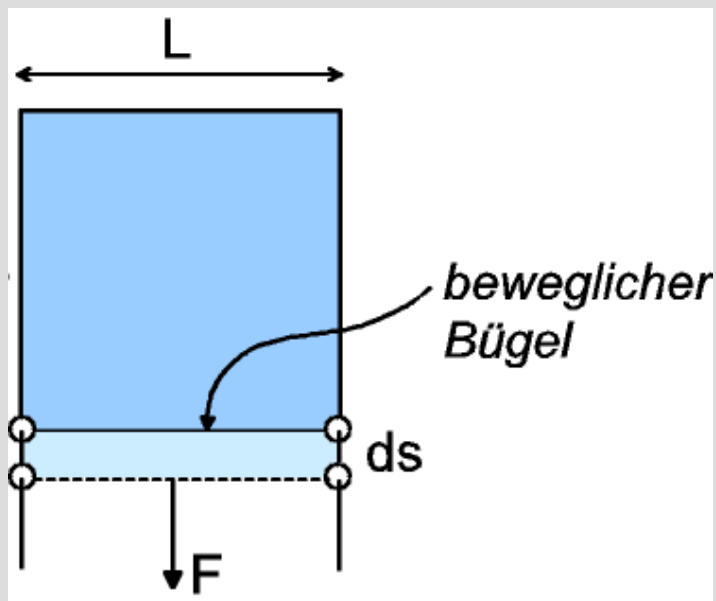
Benzol	35 mN/m	hydrophob
n-Octan	50,8	
n-Octanol	8,5	hydrophile Alkohol-Gruppe

Bestimmung der Oberflächenspannung

z.B. Filmwaage (Langmuir)

$$dW = F \cdot ds = \gamma_{LV} \cdot dA \quad \text{Arbeit zur Erzeugung von neuer Oberfläche } dA$$
$$= \gamma_{LV} \cdot 2 \cdot L \cdot ds$$

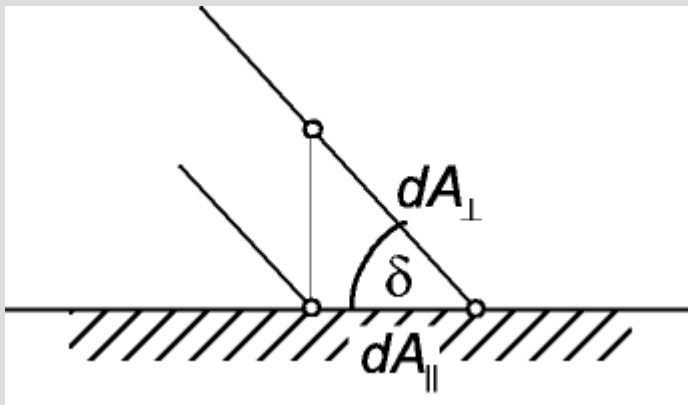
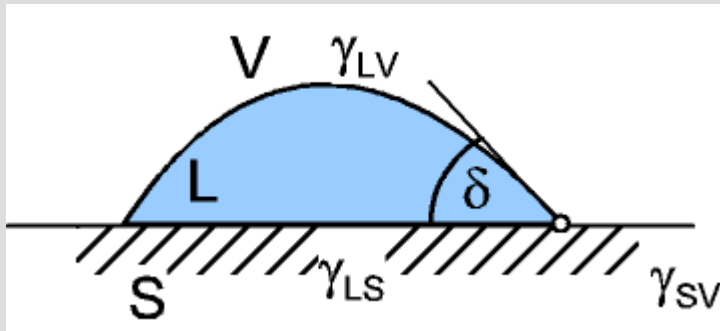
$$\gamma_{LV} = \frac{F}{2 \cdot L}$$



andere Methoden:
z.B. „pendant drop“
Bestimmung der Oberflächenspannung
aus Tropfenform

Bestimmung der spezifischen Grenzflächenenergie (1)

z.B. aus Kontaktwinkel



im Gleichgewicht gilt:

$$0 = \gamma_{LS} dA_{\parallel} - \gamma_{SV} dA_{\parallel} + \gamma_{LV} dA_{\perp}$$

mit

$$dA_{\parallel} = dA_{\perp} \cos \delta$$

folgt Gleichung von Young

$$\gamma_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} / \cos \delta$$

noch unbekannte Grösse: γ_{SV}

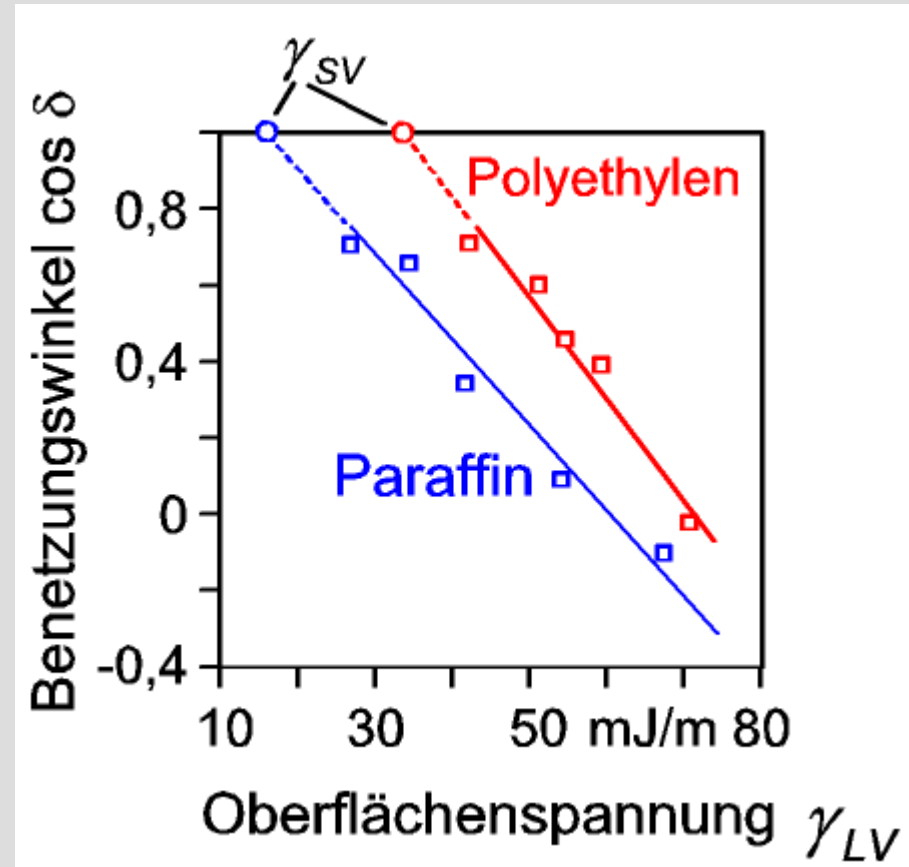
Bestimmung der spezifischen Grenzflächenenergie (2)

Bestimmung von γ_{SV}

Es wird der Benetzungswinkel unterschiedlicher Flüssigkeiten L auf dem zu untersuchenden Feststoff S gemessen. Bei vollständiger Spreitung ($\cos \delta = 1$) ist es für den Tropfen energetisch gleichwertig, ob L mit V oder S mit V in Kontakt steht, also ist

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV}$$

Der gesuchte Messpunkt muss durch Extrapolation ermittelt werden.

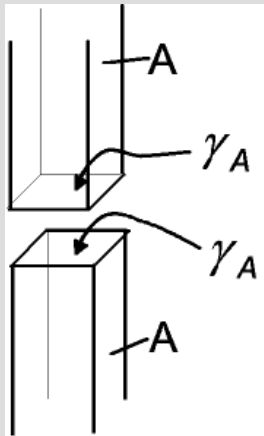


Quelle:

H. Fox, W. Zisman, *J. Colloid Sci.* 7 (1952) 428

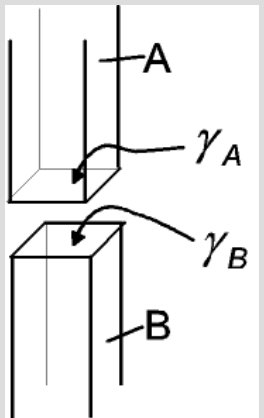
Kohäsion, Adhäsion

flächenspezifische
Arbeit zur Schaffung
einer neuen Oberfläche



Kohäsion

$$W_{\text{Kohäsion}} = 2 \cdot \gamma_A$$



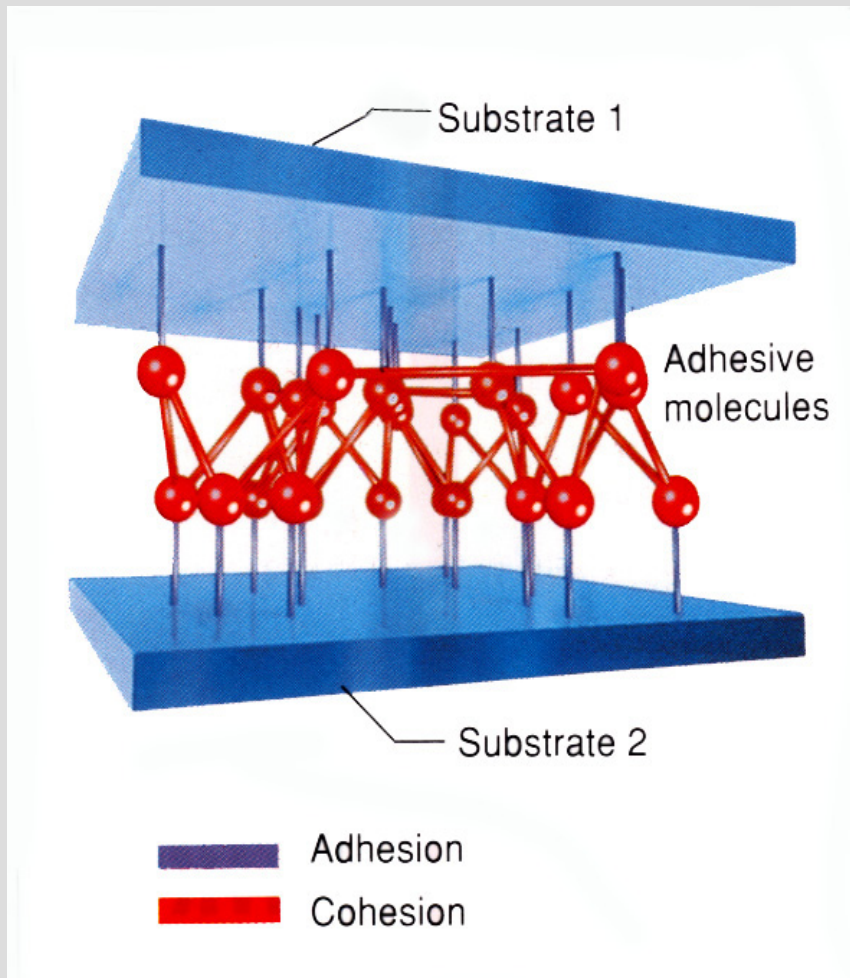
Adhäsion

$$W_{\text{Adhäsion}} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

Je nach Umgebung kann es sich bei γ_A und γ_B um eine Oberflächen- oder um eine Grenzflächen­spannung handeln.

γ_{AB} ist die Grenzflächen­spannung zwischen A und B.

Klebstoffe



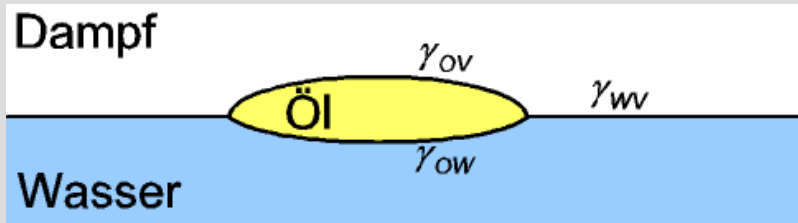
LOCTITE

Die Eigenschaften von **Klebstoffen** werden durch das Zusammenspiel von **Adhäsion** mit den zu verklebenden Oberflächen und der **Kohäsion** innerhalb des Klebstoffs bestimmt.

Beispiele:

- 3M-Post-it Sticker
(geringe Adhäsion mit Untergrund)
- schlecht ablösbares Preisschild
(Ad-/Kohäsion besser als Papierfestigkeit)
- Uhu-Alleskleber, Pritt-Stift
(Kohäsion nach Lösemittel-Verdunstung)
- Sekundenkleber, 2-Komponenten-Kleber
(Kohäsion nach Polymerisation)

Spreitung von Öl auf Wasser



Spreitung findet statt, wenn die Affinität der Ölmoleküle untereinander geringer ist, als die Affinität zum Wasser, wenn also für den Spreitungskoeffizienten S gilt:

$$S = W_{\text{Adhäsion}} - W_{\text{Kohäsion}} > 0$$

mit

$$S = (\gamma_{ov} + \gamma_{ow} - \gamma_{wv}) - 2 \gamma_{ov}$$

$$S = \gamma_{ow} - (\gamma_{ov} + \gamma_{wv})$$

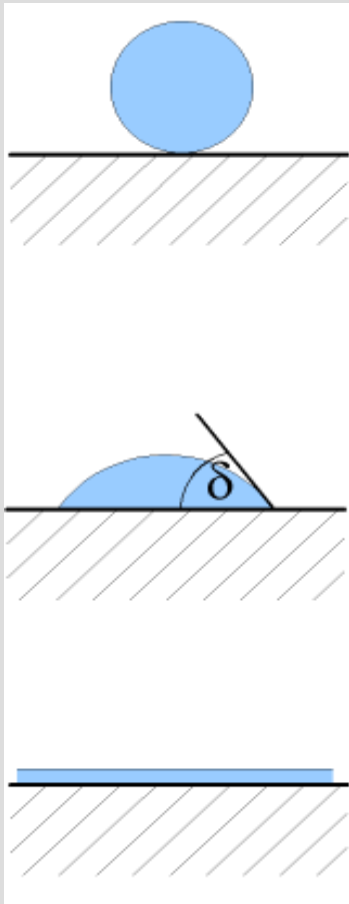
Anfängliche Spreitungskoeffizienten S auf Wasser bei 20°C

Substanz	S in mN/m
Ethylalkohol	50
Propionsäure	46
Ethylether	45
Essigsäure	45
Aceton	42
Undecylensäure	3
Ölsäure	2
Chloroform	1
Benzol	0,9
Hexan	0,3
Oktan	0,02
Ethylendibromid	-0,3
Paraffin, Fl.	-13

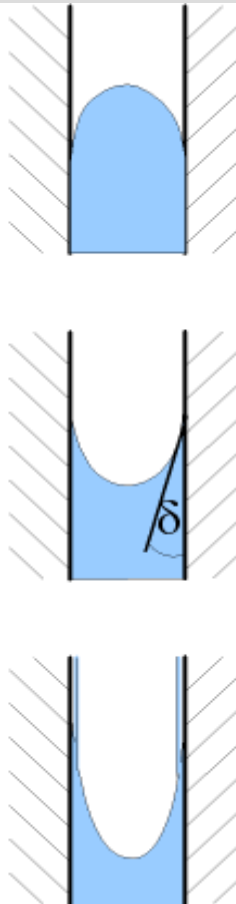
W. Harkins "The Physical Chemistry of Surface Films", New York (1952)

Kontaktwinkel und Benetzung

Tropfen



Kapillare

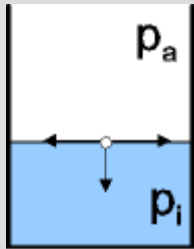


keine Benetzung, $\delta = 180^\circ$
max. gemessen: $\delta \sim 110^\circ$
Ablaufen von Tropfen: $\delta > 100^\circ$

Benetzung, $90^\circ < \delta < 180^\circ$

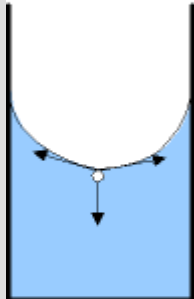
Spreitung, $\delta = 0^\circ$

Kapillardruck



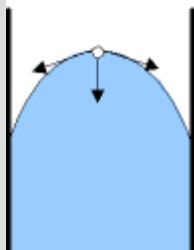
$$p_K = (p_i - p_a) = 0$$

Eine ebene Flüssigkeitsoberfläche weist keinen Kapillardruck auf.



$$p_K = (p_i - p_a) < 0$$

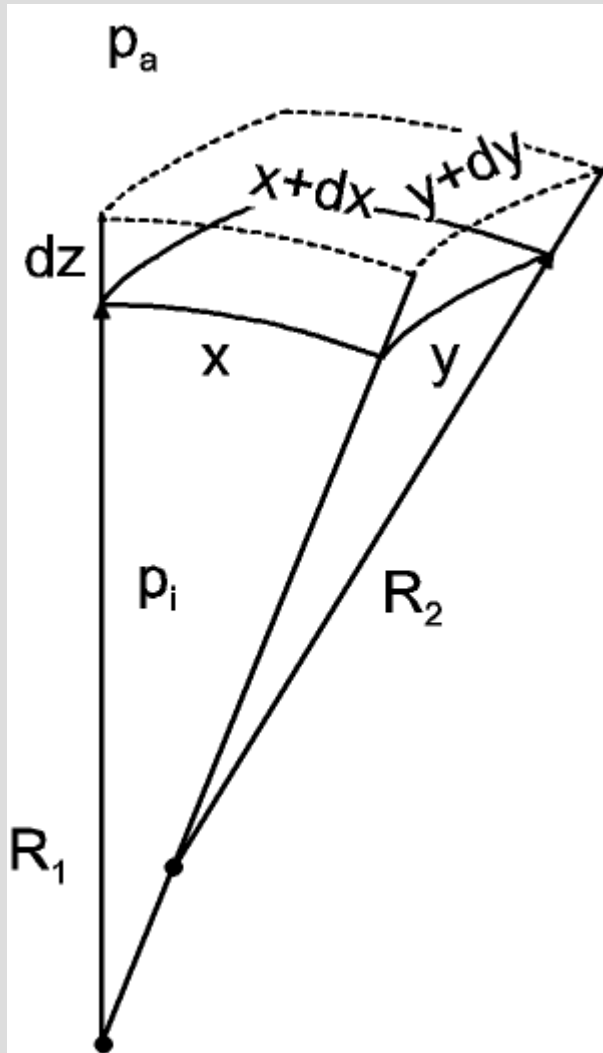
Konkave Flüssigkeitsoberflächen (z.B. Blasen) haben einen negativen Kapillardruck.



$$p_K = (p_i - p_a) > 0$$

Konvexe Flüssigkeitsmenisken (z.B. Tropfen) haben einen positiven Kapillardruck.

Kapillardruck durch gekrümmten Flüssigkeits-Meniskus



Im mechanischen Gleichgewicht befindet sich das System in Ruhe. Dann gilt:

$$0 = -p_K dV + \gamma dA \quad \text{mit Kapillardruck} \quad p_K = p_i - p_a$$

$$0 = -p_K xydz + \gamma((x+dx)(y+dy) - xy)$$

$$0 = -p_K xydz + \gamma(ydx + xdy)$$

Nebenrechnung:

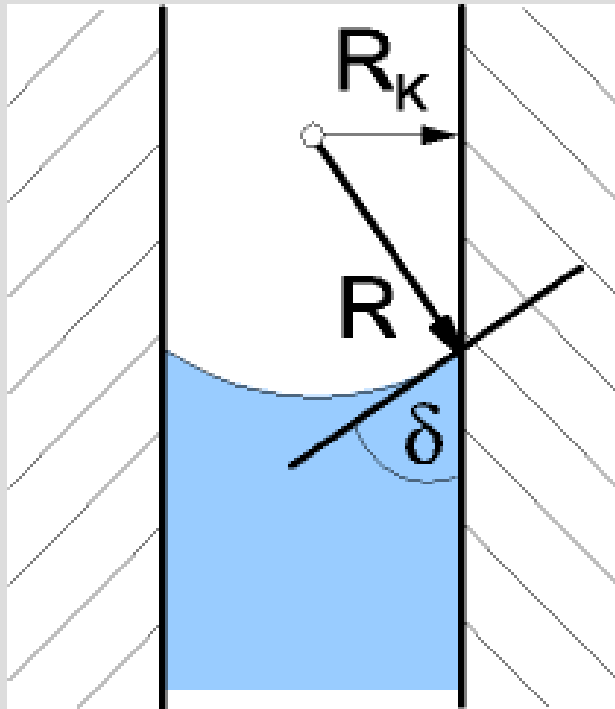
$$\frac{x}{R_1} \approx \frac{x+dx}{R_1+dz}; \quad \frac{y}{R_2} \approx \frac{y+dy}{R_2+dz}$$

$$dx = \frac{x}{R_1} dz, \quad dy = \frac{y}{R_2} dz$$

$$\Rightarrow dA = xydz \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$p_K = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{oder für Kugel: } p_K = \gamma \frac{2}{R}$$

Flüssigkeit in Poren



Aus geometrischen Überlegungen lässt sich folgender Zusammenhang zwischen Krümmungsradius R des Meniskus, Kapillarradius R_K und Benetzungswinkel δ ableiten:

$$R = \frac{R_K}{\cos \delta}$$

Für den Kapillarradius R_K gilt:

$$R_K = \frac{1}{2} d_h$$

mit dem hydraulischen Durchmesser d_h für monodisperse Schüttungen aus Partikeln des Durchmessers x :

$$d_h = \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) x$$

ε ist Porosität der Schüttung

Kapillardruck in porösen Gütern

Einsetzen von R in $p_K = \gamma_{LV} \frac{2}{R}$.

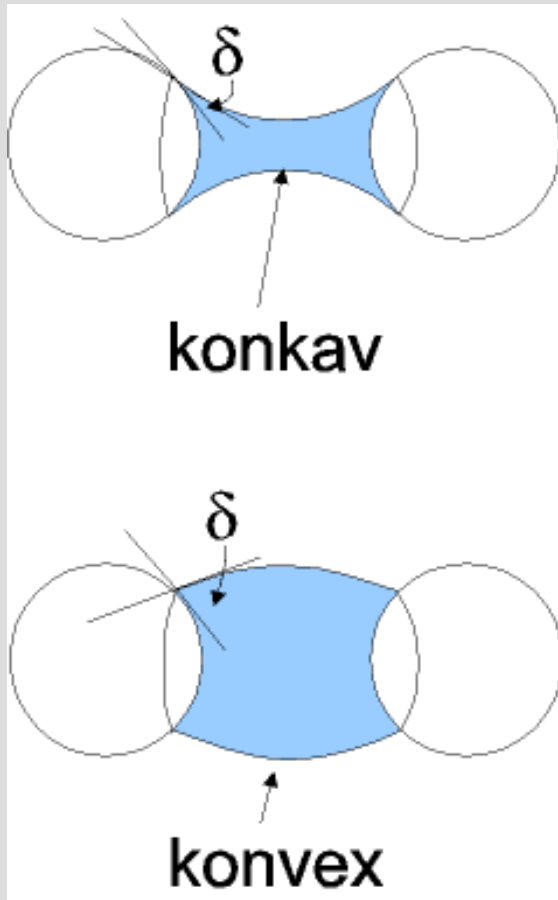
liefert

$$p_K = b \cdot \gamma_{LV} \cos \delta \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{X}$$

mit einer stoffspezifischen Konstanten b .

siehe Gleichung (7) in: K. Borho et al. „Produkteigenschaften und Verfahrenstechnik“, Chemie-Ingenieur-Technik 63 (1991) Nr. 8, 792-808.

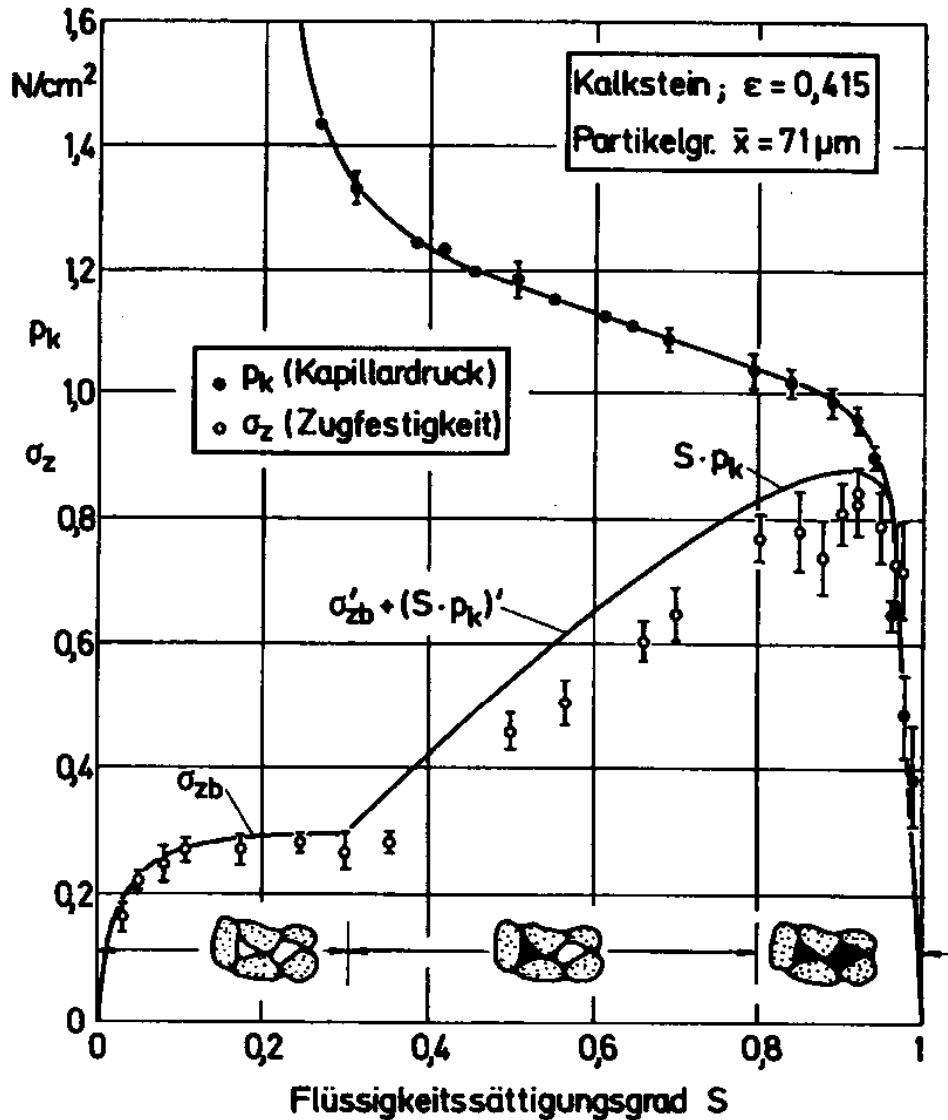
Kapillardruck abhängig vom Benetzungswinkel



gute Benetzung
konkave Flüssigkeitsbrücke
 $p_K < 0$
→ positive Haftkraft

schlechte Benetzung
konvexe Flüssigkeitsbrücke
 $p_K > 0$
→ negative Haftkraft

Zugfestigkeit von Agglomeraten



Berechnete und gemessene Zugfestigkeit σ_z sowie gemessener Kapillardruck p_k eines Kalksteinhaufwerkes in Abhängigkeit vom Wasser-sättigungsgrad S. Die Balken geben die 95% Vertrauensbereiche der Messwerte an.

Quelle: H. Schubert

Zugfestigkeit von Agglomeraten

Nach *Rumpf* berechnet sich die Zugfestigkeit von Agglomeraten nach der Gleichung

$$\sigma_z \sim \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{F}{x^2}$$

F = Haftkraft zwischen den Partikeln

ε = Porosität des Agglomerates

x = Größe der Primärpartikel