

# 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

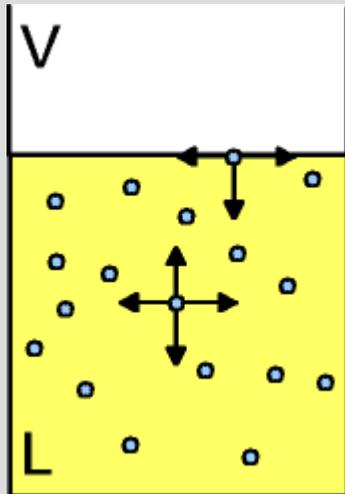
27.01. 12. Auslegung und Betrieb von Kristallisatoren,

## **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:  $dW = \gamma_{LV} dA$
- $\gamma_{LV}$  = Oberflächenspannung oder spez. Grenzflächenenergie

# Oberflächenspannung – Grenzflächenspannung einiger Stoffe

## Oberflächenspannung $\gamma_{LV}$ gegen Dampf

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

## Grenzflächenspannung $\gamma_{LL}$ gegen Wasser

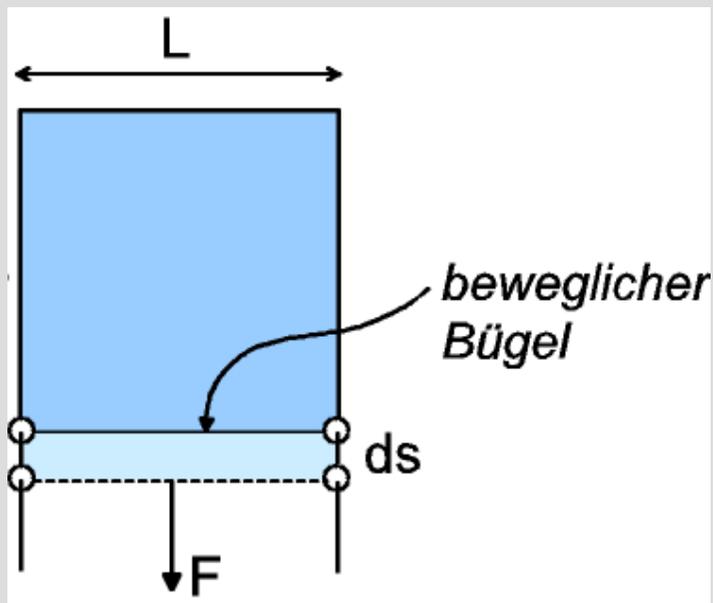
Benzol	35 mN/m	hydrophob
n-Octan	50,8	
n-Octanol	8,5	hydrophile Alkohol-Gruppe

# Bestimmung der Oberflächenspannung

z.B. Filmwaage (Langmuir)

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

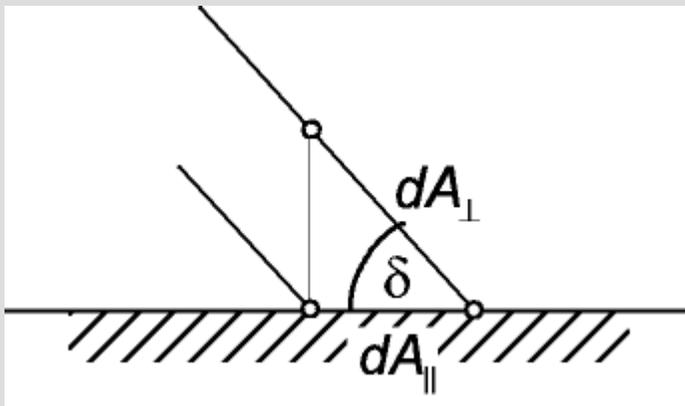
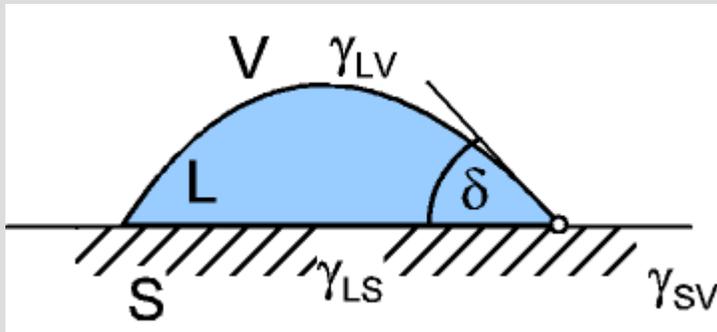
$$\gamma_{LV} = \frac{F}{2 \cdot L}$$



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

# Bestimmung der spezifischen Grenzflächenenergie (1)

z.B. aus Kontaktwinkel



im Gleichgewicht gilt:

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

mit

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

folgt Gleichung von Young

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

noch unbekannte Grösse:  $\gamma_{SV}$

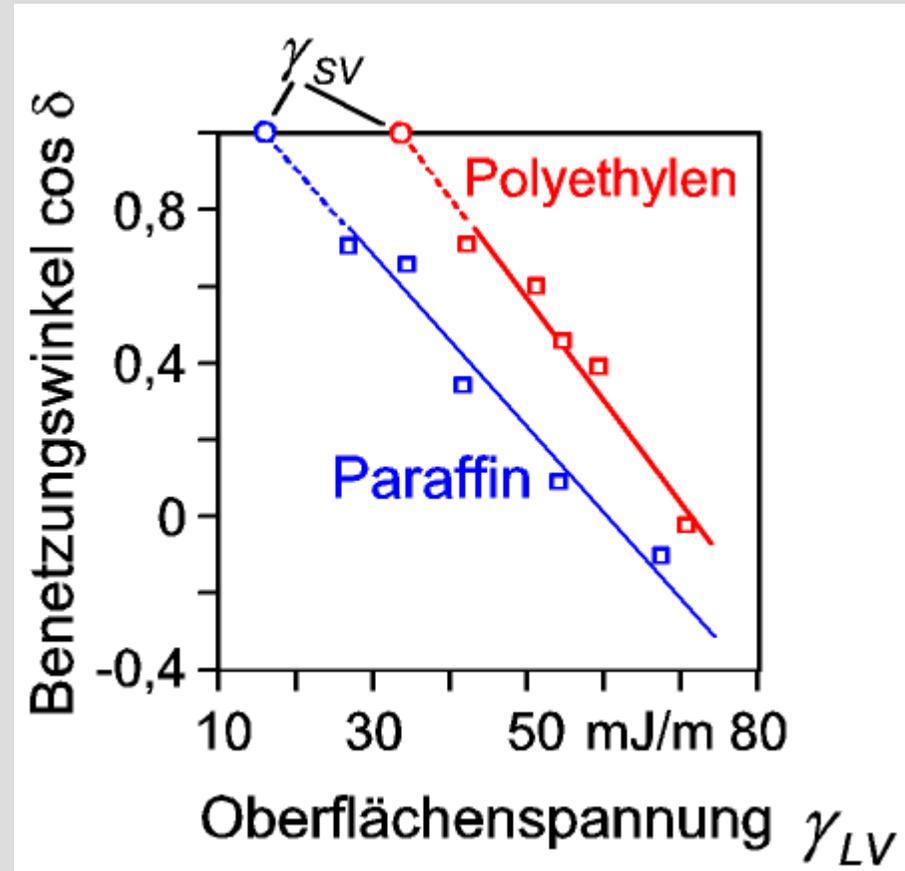
## Bestimmung der spezifischen Grenzflächenenergie (2)

### Bestimmung von $\gamma_{SV}$

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.

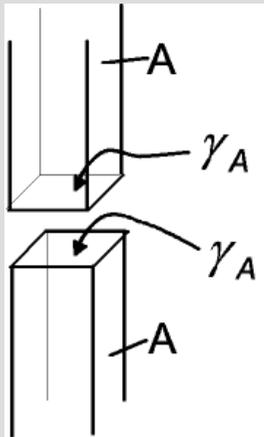


Quelle:

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

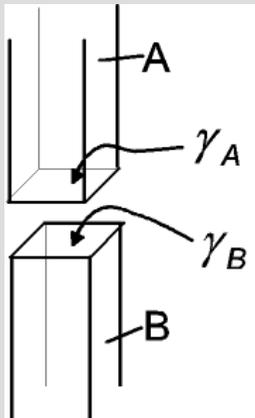
# Kohäsion, Adhäsion

flächenspezifische  
Arbeit zur Schaffung  
einer neuen Oberfläche



Kohäsion

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



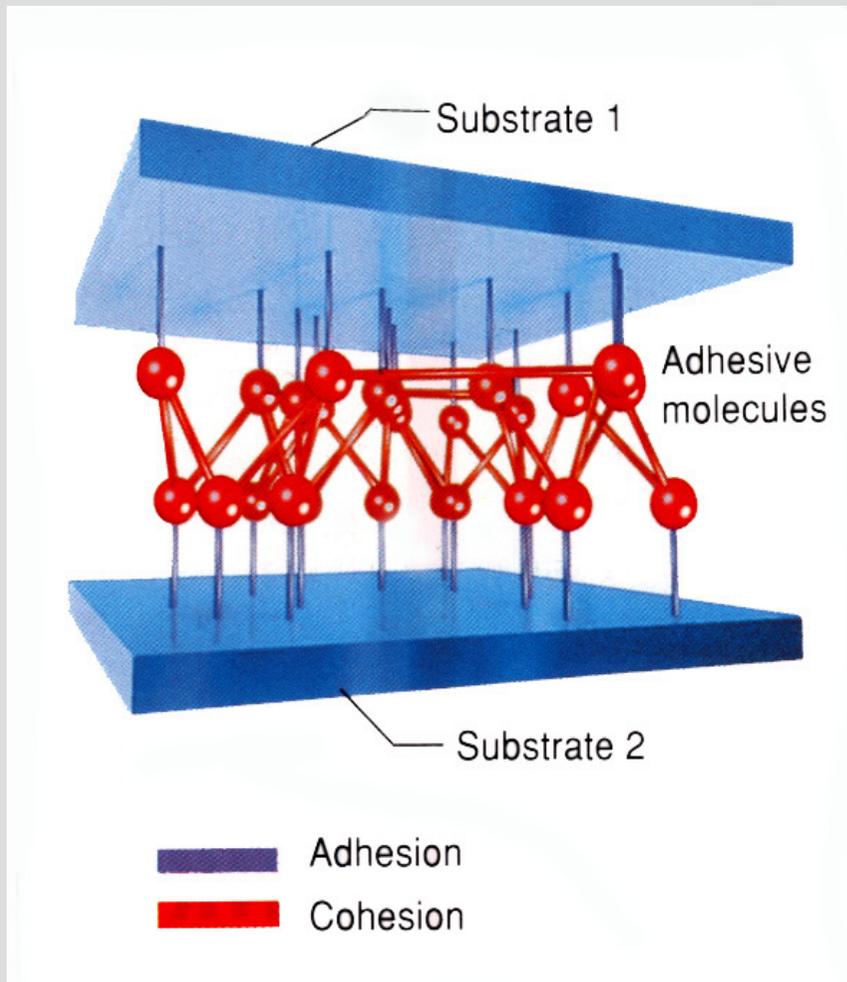
Adhäsion

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

Je nach Umgebung kann es sich bei  $\gamma_A$  und  $\gamma_B$  um eine Oberflächen- oder um eine Grenzflächenspannung handeln.

$\gamma_{AB}$  ist die Grenzflächenspannung zwischen A und B.

# Klebstoffe



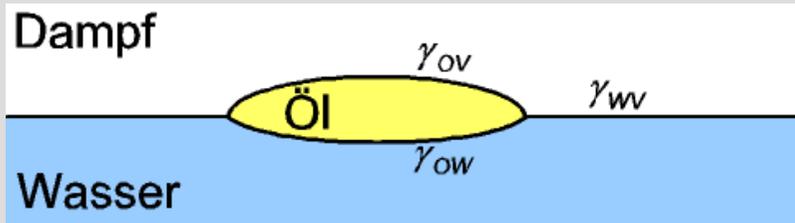
**LOCTITE**

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

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

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

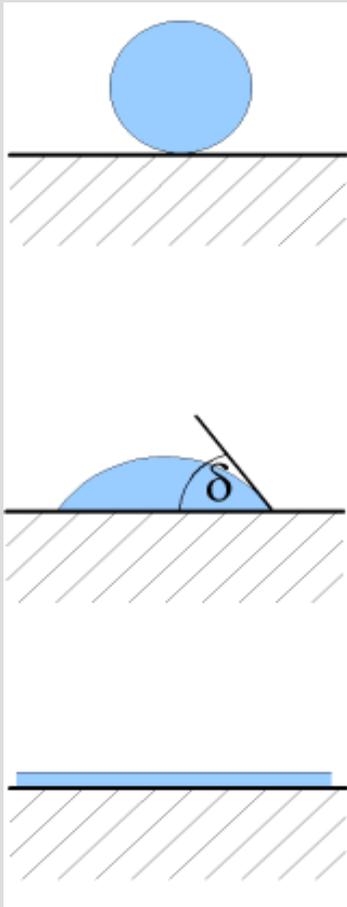
## Anfängliche Spreitungskoeffizienten $S$ auf Wasser bei 20°C

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

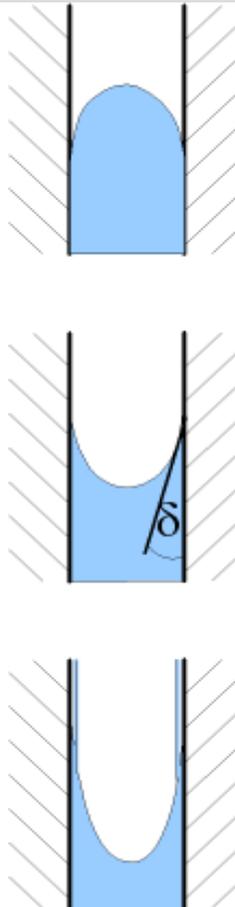
W. Harkins "The Physical Chemistry of Surface Films", New York (1952)

# Kontaktwinkel und Benetzung

Tropfen



Kapillare

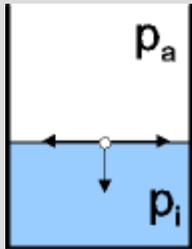


keine Benetzung,  $\delta = 180^\circ$   
max. gemessen:  $\delta \sim 110^\circ$   
Ablaufen von Tropfen:  $\delta > 100^\circ$

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

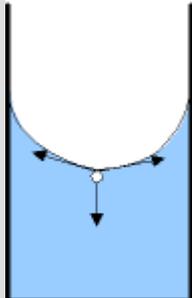
Spreitung,  $\delta = 0^\circ$

# Kapillardruck



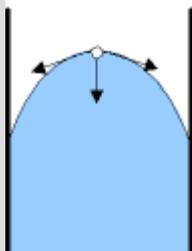
$$p_K = (p_i - p_a) = 0$$

Eine ebene Flüssigkeitsoberfläche weist keinen Kapillardruck auf.



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

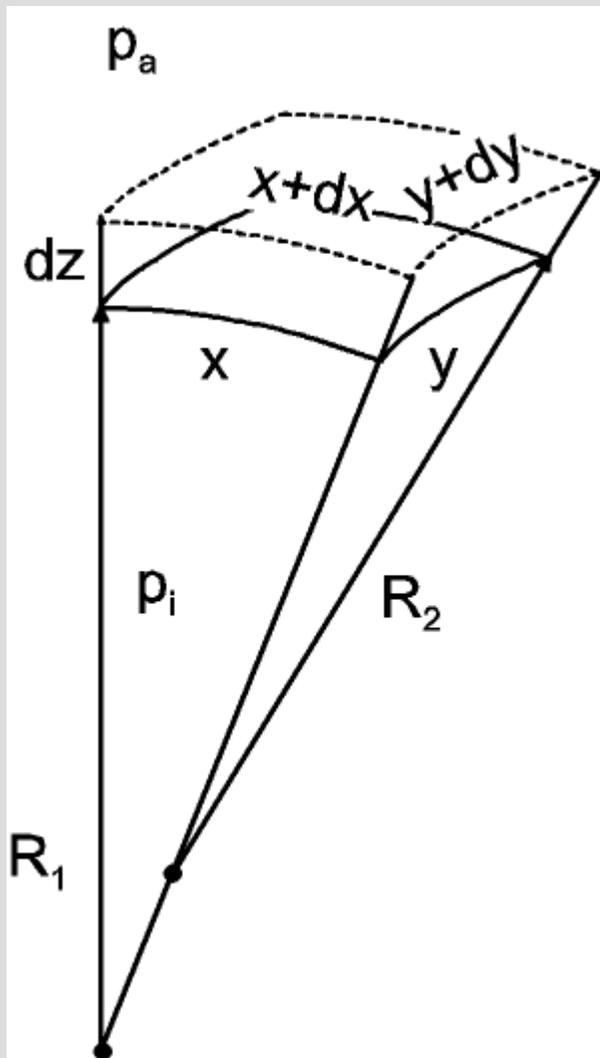
Konkave Flüssigkeitsoberflächen (z.B. Blasen) haben einen negativen Kapillardruck.



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

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:

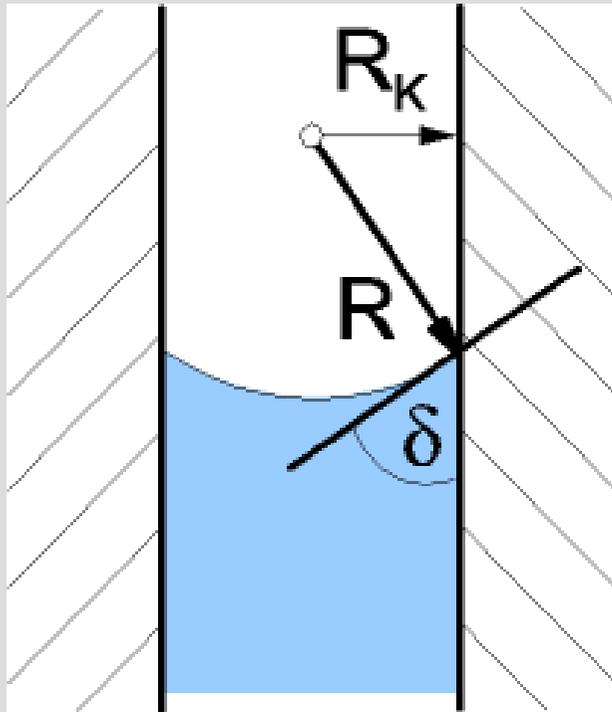
$$\frac{x}{R_1} \approx \frac{x+dx}{R_1+dz}; \quad \frac{y}{R_2} \approx \frac{y+dy}{R_2+dz}$$

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

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

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

# Flüssigkeit in Poren



Aus geometrischen Überlegungen lässt sich folgender Zusammenhang zwischen Krümmungsradius  $R$  des Meniskus, Kapillarradius  $R_K$  und Benetzungswinkel  $\delta$  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  $x$ :

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

$\varepsilon$  ist Porosität der Schüttung

## Kapillardruck in porösen Gütern

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

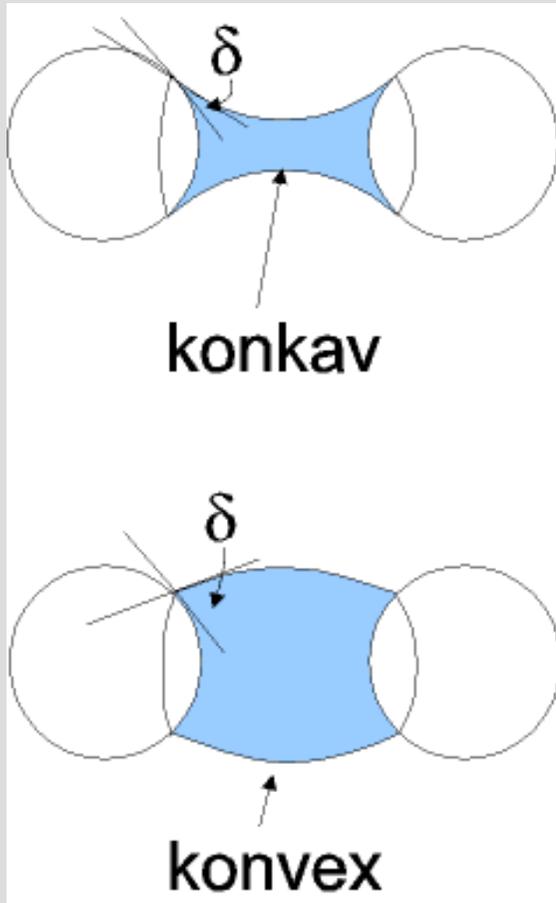
liefert

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

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.*

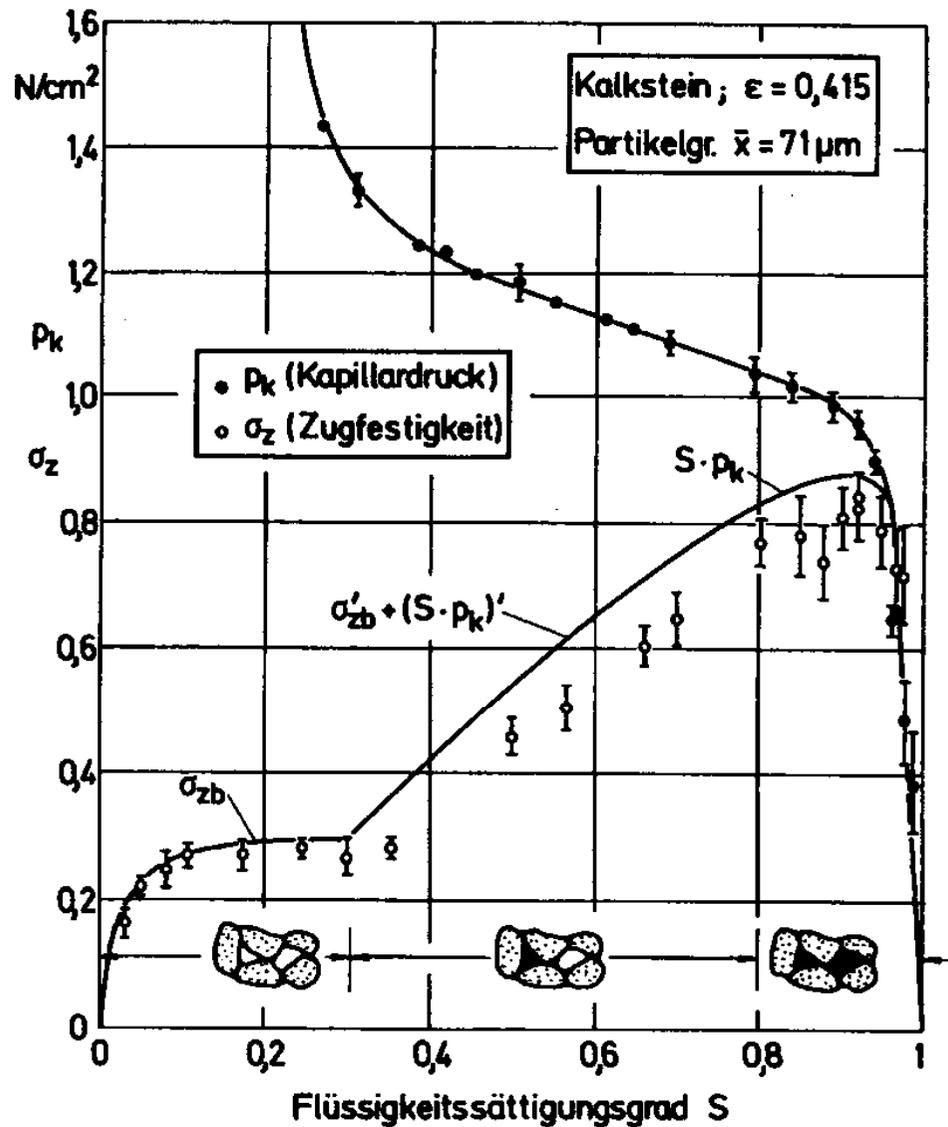
# Kapillardruck abhängig vom Benetzungswinkel



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  $\sigma_z$  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

$\varepsilon$  = Porosität des Agglomerates

$x$  = Größe der Primärpartikel