

13. und 14. Vorlesung „Grundlagen der Produktgestaltung“

Inhalt und Termine, 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, Kapillardruck,
25.11. 6. Innovationsmanagement
02.12. 7. 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

login: *student* pwd: *materialien_tvt*

Kolloidale Systeme

1. Einführung

1.1 Definition „Kolloidale Systeme“

- disperse Phase (Teilchen) mit charakteristischer Abmessung 1 nm bis 1 μm
- diese Abmessungen liegen in der Grössenordnung der Wellenlänge des Lichtes. Deshalb gibt es charakteristische optische Effekte wie: Streuung, Beugung, Durchsichtigkeit, photonische Effekte
- disperse Phase (fest-amorph, fest-kristallin, flüssig, gasförmig)
- energetische Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Teilchen untereinander und zwischen den kolloidalen Teilchen und der umgebenden kontinuierlichen Phase bestimmen das Verhalten und die Struktur des kolloidalen Systems (Stabilität, Rheologie, Agglomeration, Koaleszenz).

Lehrbücher, Literaturquellen:

G. Lagaly, *Colloids*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A7, S. 341ff.

P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag

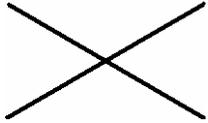
J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Academic Press, Vol. 1 + 2

D.F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain*, Wiley-VCH

Kolloidale Systeme

1. Einführung

1.2 Klassifizierung

disperse Phase kontinu- ierliche Phase	Gas	Flüssigkeit	Feststoff
Gas		Nebel Aerosol	Rauch Aerosol
Flüssigkeit	flüssiger Schaum	Emulsion	Suspension
Feststoff	fester Schaum	feste Emulsion	Legierung

= thematischer Schwerpunkt in der Vorlesung „Produktgestaltung“

Kolloidale Systeme

1. Einführung

1.3 Herstellung, Vorkommen

Fällung

(z.B. TiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , SiO_2 , Pigmente, API-Active Pharmaceutical Ingredients, ...)

Pyrolyse (Aerosil[®], Katalysatoren, ...) oder unvollständige Verbrennung (Ruß, ...)

Mahlung (Pigmente, Katalysatoren, ...)

RESS - Rapid Expansion of Supercritical Solutions (APIs, ...)

und

natürliche Vorkommen

(Ton und andere Minerale, Diatomeen Erde, Meeresschlamm, Waldbrände, Vulkanausbrüche, Pollen, ...)

Kolloidale Systeme

2. Produktbeispiele

Chemische Industrie	Farben, Pigmente, Klebstoffe, Papier- und Textilausrüstung, Oberflächentechnik, Verdicker, Schmiermittel, Katalysatoren, Adsorbentien, Lichtempfindliche Materialien, Filtrationshilfsmittel, Stäube
Pharmazeutisch/kosmetische Industrie und Nahrungsmittel	Emulsionen, Microemulsionen (<1 µm), Cremes, Retard-Formulierungen, Bioverfügbarkeit, Geschmack, Geruch, Sensorik
Werkstoffwissenschaften	Sinterpulver (Metalle, Keramik), Gefügeaufbau, Asphalt, Beton, Ton, Steine, Erden, Bodenmechanik, Porosität
z.B. Ölgewinnung	Enhanced oil recovery, Emulsionsstabilisierung und –zerstörung, Bohrflüssigkeit, Verkrustung in Rohrleitungen

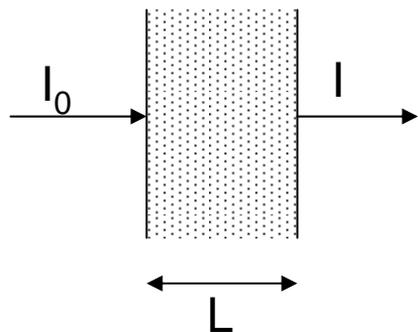
Kolloidale Systeme

3. Eigenschaften kolloidaler Systeme

3.1 Optische Eigenschaften

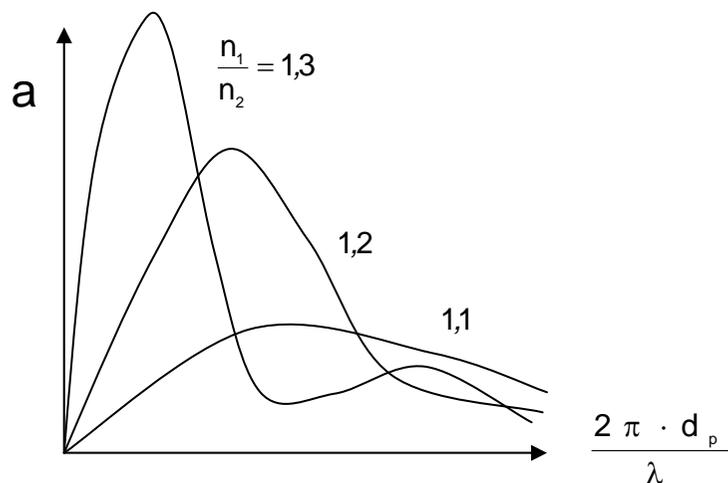
(wichtige Anwendungstechnische Eigenschaft, aber auch wichtig zur Analyse kolloidaler Systeme)

Trübung (= Intensitätsverlust bei Durchstrahlung einer kolloidalen Lösung)



empirisches Gesetz von BEER

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-a \cdot L \cdot c)$$



Defintionen

I/I_0	Intensitätsverlust bei Durchstrahlung
L	durchstrahlte Länge
a	molarer Absorptionskoeffizient
c	Konzentration in mol/l
n_1, n_2	Brechungsindex disp., konti

Kolloidale Systeme

3. Eigenschaften kollidaler Systeme

3.1 Optische Eigenschaften

- Streuung (Mie'sche -Theorie → vollständige Theorie für $d_p/\lambda = 0 \dots > 10$)
hier: Rayleigh'sche – Theorie → nur für kleine Partikel mit $d_p/\lambda < 0,05$

$$\frac{I}{I_0} = A \cdot c \cdot \tilde{M}_r \cdot g(\Theta)$$

mit

$$A \approx \frac{d_p^6}{r^2 \cdot \lambda^4}$$

und

$$g(\Theta) = 1 + \cos^2 \Theta \text{ (unpolarisiertes Licht)}$$

$$g(\Theta) = \sin^2 \Theta \text{ (polarisiertes Licht)}$$

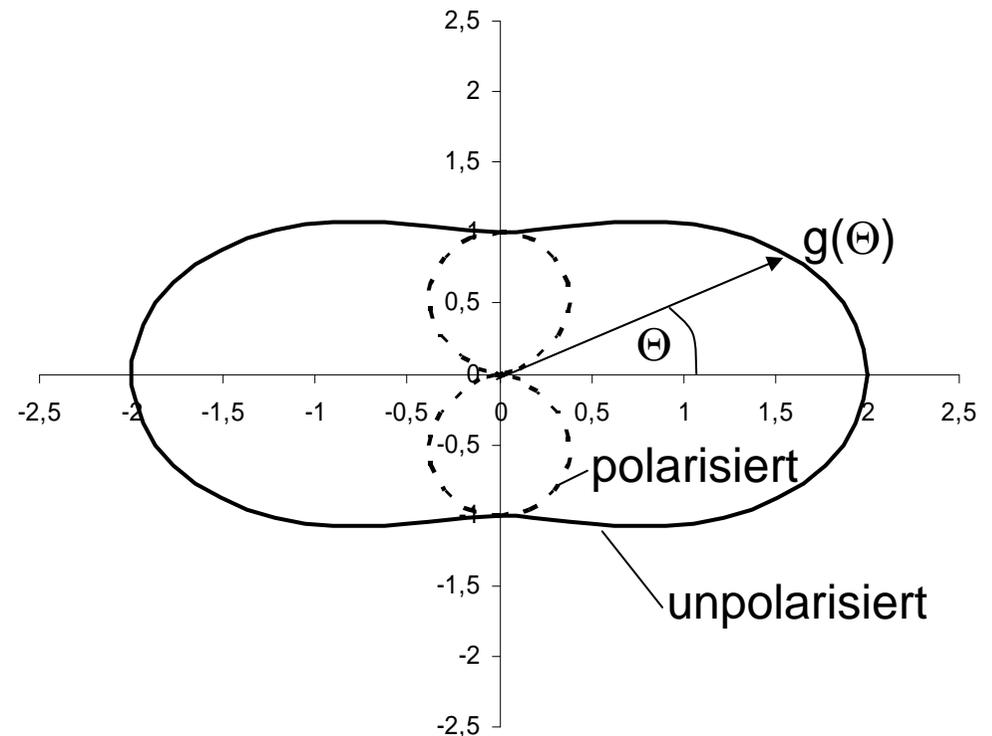
Defintionen

I/I_0 Intensitätsverlust bei Durchstrahl

c Konzentration in mol/l

\tilde{M}_r relative Molekülmasse

Warum ist der Himmel blau? Wegen $1/\lambda^4$!



Kolloidale Systeme

3. Eigenschaften kolloidaler Systeme

3.2 Stabilität von kolloidalen, lyophoben Systemen (l/l und s/l)

Ein kolloidales System wird als stabil bezeichnet, wenn es auch nach längerer Zeit noch homogen geblieben ist, und wenn keine „Phasentrennung“ der dispersen von der kontinuierlichen Phase stattfindet.

Phasentrennung ist meist das Ergebnis von Sedimentation in einem äußeren Feld. Sie wird begünstigt durch **Flockungs-**, **Agglomerations-** und **Aggregationsvorgänge**.

Stabilisierung erfolgt durch abstossende Kräfte, z.B. durch elektrostatische Abstossung gleichartig geladener Teilchen oder durch sterische Abstossung mittels adsorbierter Polymere.



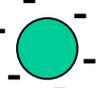
Man unterscheidet *lyophile* und *lyophobe* Kolloide. Auf der Oberfläche der *lyophilen* Kolloide spreitet die kontinuierliche Phase. Es gibt keinen energetischen Vorteil durch Aggregation. Das kolloidale System ist thermodynamisch stabil (spontane Dispergierung, Verhalten wie eine „wahre“ Lösung). Auf der Oberfläche *lyophober* Kolloide spreitet die kontinuierliche Phase nicht. Das System ist thermodynamisch instabil. Aggregationsvorgänge bieten einen energetischen Vorteil.

Kolloidale Systeme

3. Eigenschaften kolloidaler Systeme

Destabilisierung durch Salzzugabe

Beobachtung: Elektrostatisch stabilisierte Kolloide können durch Salzzugabe destabilisiert werden. Oberhalb einer bestimmten Salzkonzentration c_K kommt es zur Koagulation. Der Wert von c_K hängt von der Valenz des Gegenions ab:

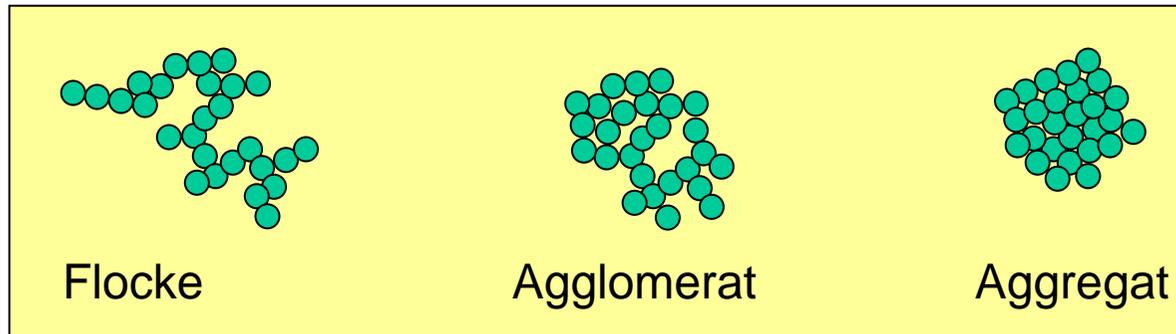
Valenz, ν	Koagulationskonzentration, c_K	z.B. Kation für 
1	25 – 150 mmol/l	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+$ (c_K -Werte)
2	0,5 – 3 mmol/l	Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...
3	0,01 – 0,1 mmol/l	Al^{3+} , Fe^{3+} (liegt vor bei pH 2 – 3, häufige Verwendung als Flockungshilfsmittel)

Wirkung: Das Gegenion schirmt die Oberflächenladung ab. Bei Überschreiten von c_K kommen sich die Partikel aufgrund ihrer Brown'schen Bewegung vermehrt so nahe, dass die immer auch wirkenden attraktiven Kräfte (van-der-Waals) die repulsiven Kräfte (elektrostatisch) übertreffen.

Kolloidale Systeme

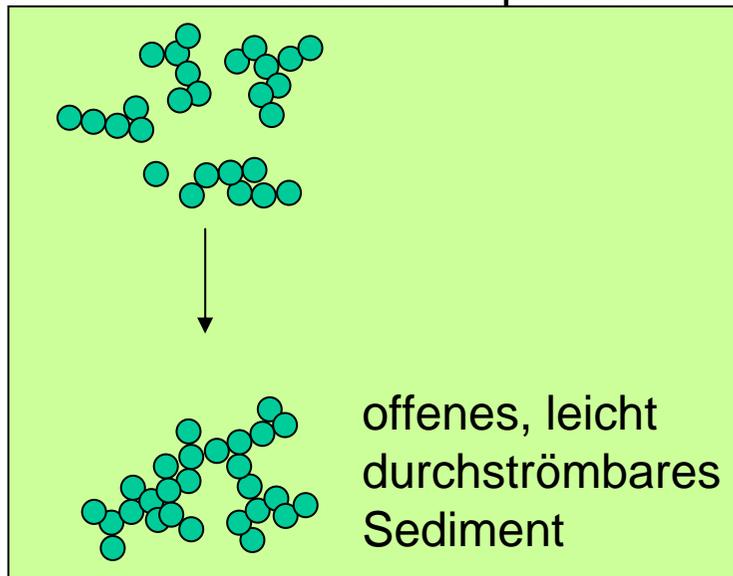
3. Eigenschaften kolloidaler Systeme

3.3 Flockulation, Agglomeration, Aggregation

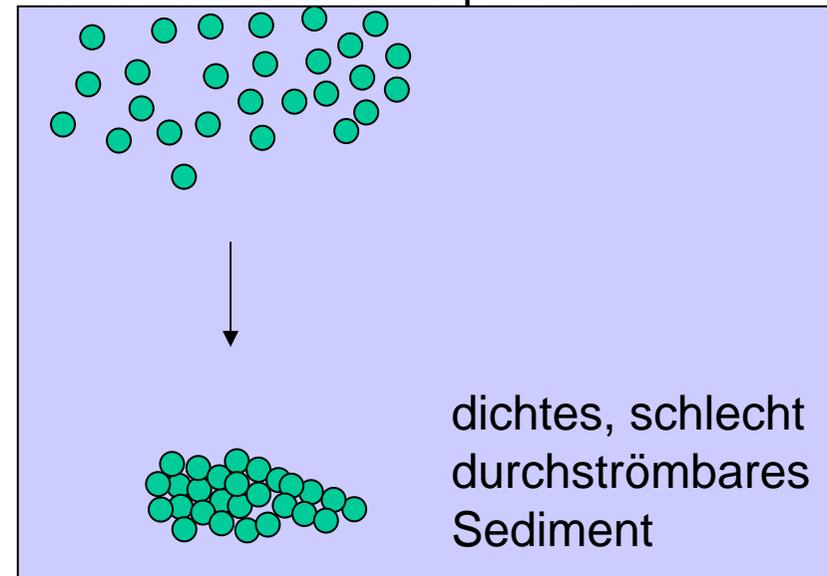


Sedimentation

aus destabilisierter Suspension



aus stabilisierter Suspension

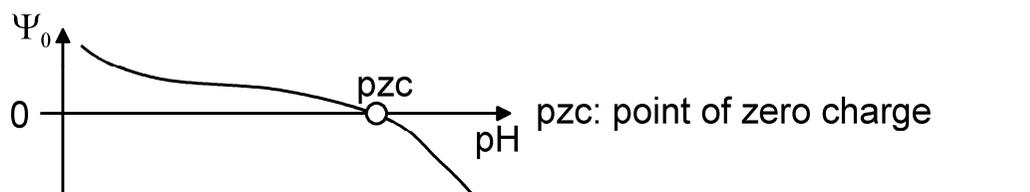
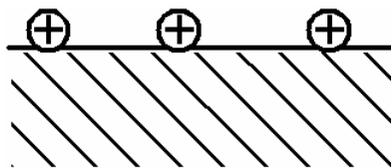


Kolloidale Systeme

4. DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

Die DLVO-Theorie beschreibt die Wechselwirkung zwischen kolloidalen Teilchen in einer flüssige (meist wässrigen) Umgebung als Wechselspiel zwischen **van-der-Waals Anziehung** und **elektrostatischer Abstossung**.

Voraussetzung: Die kolloidalen Teilchen besitzen eine Oberflächenladung Ψ_0 , z.B. wegen:

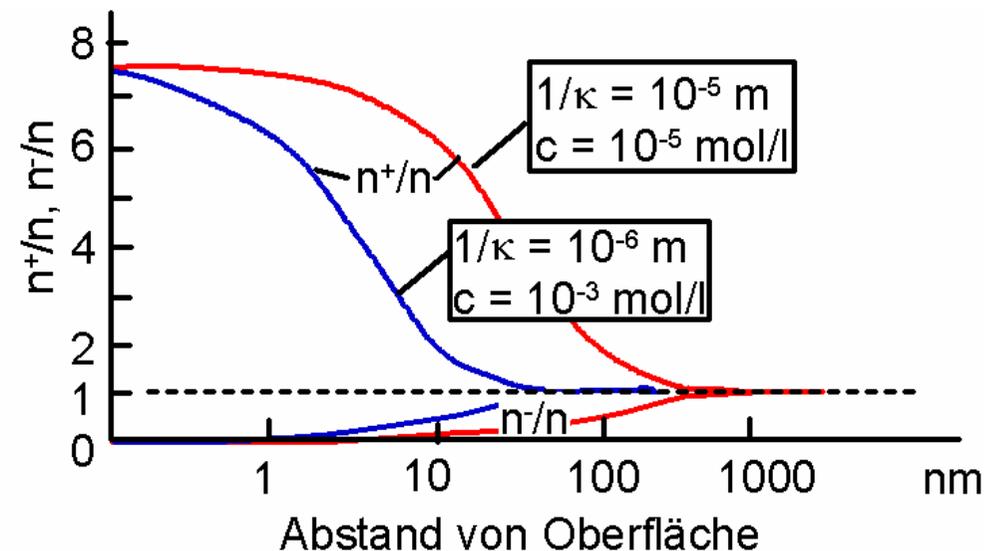
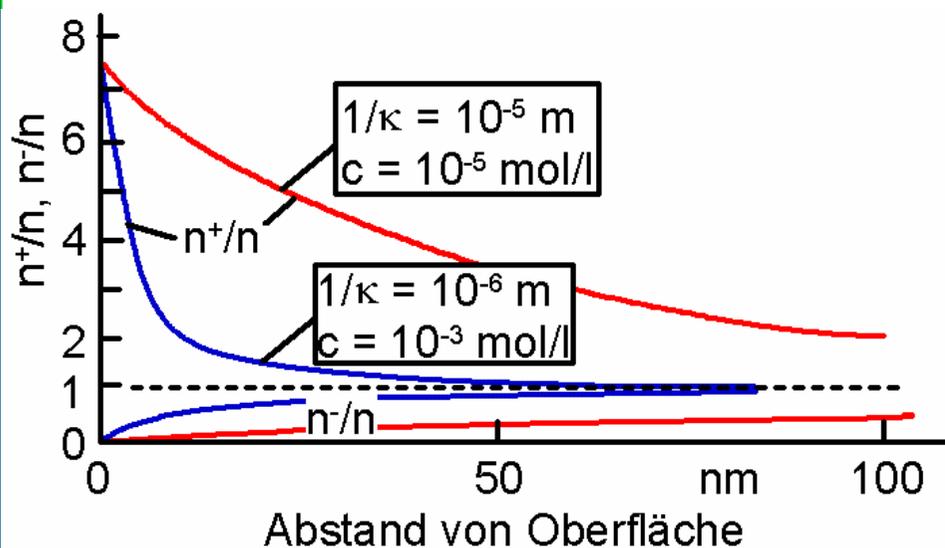
isomorphe Substitution oder unbesetzte Kationenposition	z.B. bei SiO_2 : Al^{3+} statt Si^{4+}
Säure-/Base-Gleichgewicht von OH^- - Oberflächengruppen	
Überschuss einer Ionensorte an der Partikeloberfläche	z.B. Überschuss von Ba^{2+} oder SO_4^{2-} bei BaSO_4 -Partikeln je nach Fällungsbedingungen
Adsorption von Ionen („Stern-Schicht“)	

Kolloidale Systeme

4. DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

Konzentrationsverlauf von Ionen in der Nähe von elektrisch geladenen Oberflächen

Ionenkonzentrationen in Flüssigkeiten fluktuieren auf Grund thermischer Bewegung um eine mittlere Konzentration (Brown'sche Bewegung). Im Mittel herrscht Elektroneutralität. In der Nähe von elektrisch geladenen Oberflächen wird diese in der Flüssigkeit vorliegende Elektroneutralität gestört (Diffuse Schicht, Guy-Chapman). Die Gegen-Ionen reichern sich in der Nähe der geladenen Oberfläche an, die Co-Ionen reichern sich ab. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche verschwindet diese Störung. Charakteristische Abklinglänge der Störung ist die Debye-Hückel-Länge $1/\kappa$. Die unten stehenden Diagramme zeigen den Konzentrationsverlauf von mono-valenten Ionen in der Nähe eines plättchenförmigen Partikels, das ein elektrost. Oberflächenpotential von $\Psi_0 = -50$ mV besitzt (lin. und log. Auftragung).



Kolloidale Systeme

4. DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

Debye-Hückel-Länge

allgemein

$$\kappa^2 = \frac{F^2 \cdot \sum_i \nu_i c_i}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot T}$$

$$\text{mit } F = 9,6 \cdot 10^5 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}} \text{ und } \varepsilon_0 = 8,9 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{m}}$$

wenn nur ein Salz mit $\nu^+ = \nu^- = \nu$ (z.B. NaCl, MgSO₄), dann ergibt sich daraus:

$$\kappa^2 = \frac{2 \cdot F^2 \cdot \nu^2 \cdot c}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot T}$$

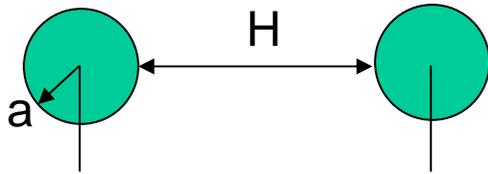
und in Wasser mit $\varepsilon = 78,5$ bei 25 °C und c in mol/l folgt:

$$\kappa = 32,86 \cdot 10^6 \cdot \nu \cdot \sqrt{c} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Kolloidale Systeme

4. DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

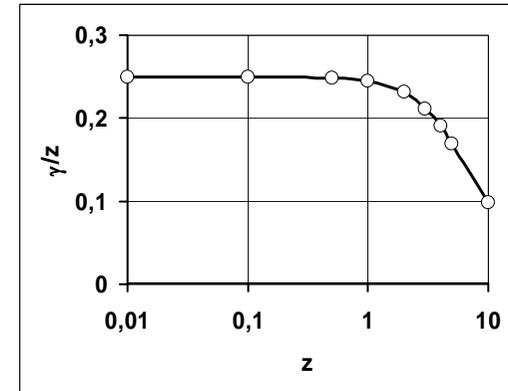
Geometrie



Repulsives Potential V_R zwischen kugelförmigen Partikeln aufgrund elektrost. Abstossung

$$\int_{\infty}^H F_R(H) dr = V_R(H) = 32 \cdot \pi \cdot a \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \left(\frac{R \cdot T}{v \cdot F} \right)^2 \cdot \gamma^2 \exp(-\kappa \cdot H)$$

$$\text{mit } \gamma = \frac{\exp\left(\frac{z}{2}\right) - 1}{\exp\left(\frac{z}{2}\right) + 1}, \text{ und } z = \frac{v \cdot F \cdot \Psi_0}{R \cdot T}$$



Attraktives Potential V_A zwischen kugelförm. Partikeln aufgrund van-der-Waals Anziehung

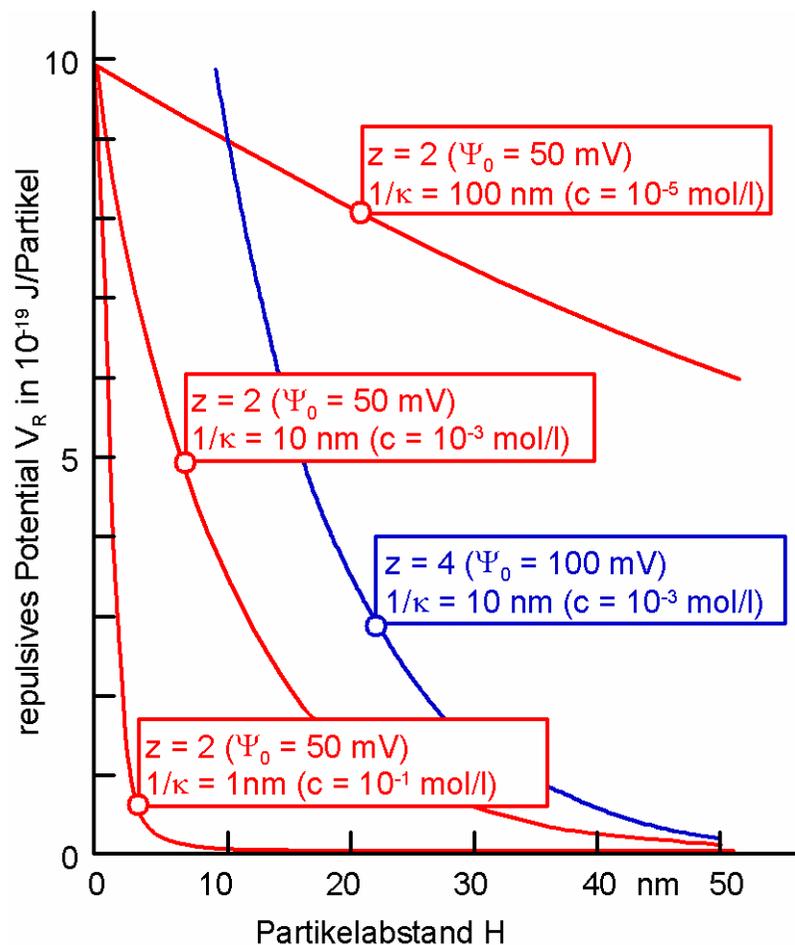
$$\int_{\infty}^H F_A(H) dr = V_A(H) = -\frac{A}{12} \left(\frac{L}{H} + 2 \cdot \ln \frac{H}{L} \right) \text{ mit } L = a + 0,75 \cdot H$$

Hamaker-Konstante A = 0,3 - $1 \cdot 10^{-20}$ J (Latex = org. Polymerteilchen)
0,5 - $5 \cdot 10^{-20}$ J (Salze, Oxide),
5 - $30 \cdot 10^{-20}$ J (Metalle)

Kolloidale Systeme

4. DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

Verlauf des repulsiven Potentials V_R zwischen 2 kugelförmigen Partikeln (100 nm) in Gegenwart eines monovalenten, vollständig dissoziierten Elektrolyts mit der Konzentration c



Fazit:

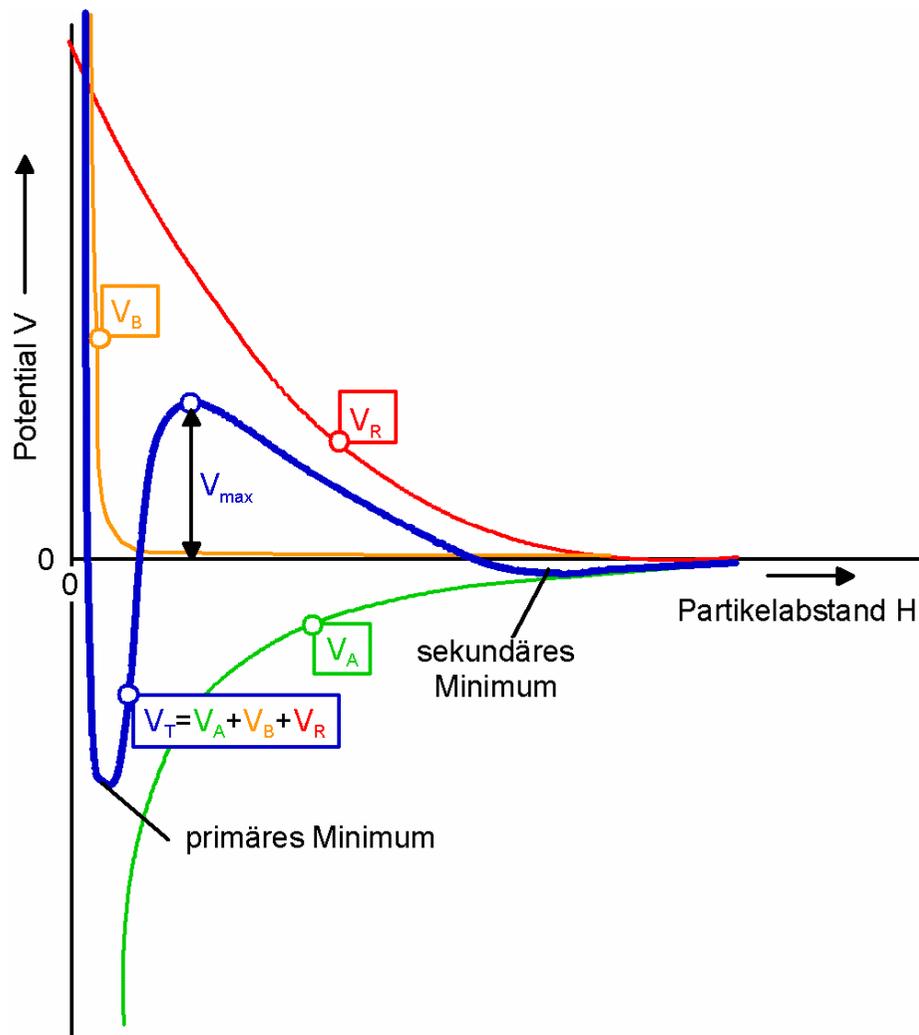
Wesentliche Einflussparameter auf den Verlauf von V_R sind

- elektrostat. Oberflächenpotential Ψ_0
- Konzentration c des Elektrolyten

Kolloidale Systeme

4. DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

Verlauf des Gesamt-Potentials als Superposition von *van-der-Waals* Attraktion und *Born'scher* und *elektrostatischer* Abstossung



V_T	Gesamt-Potential
V_A	attraktives Potential <i>van-der-Waals</i>
V_B	repulsives Potential <i>Born'sche Abstossung</i>
V_R	repulsives Potential <i>elektrostatische Abstossung</i>

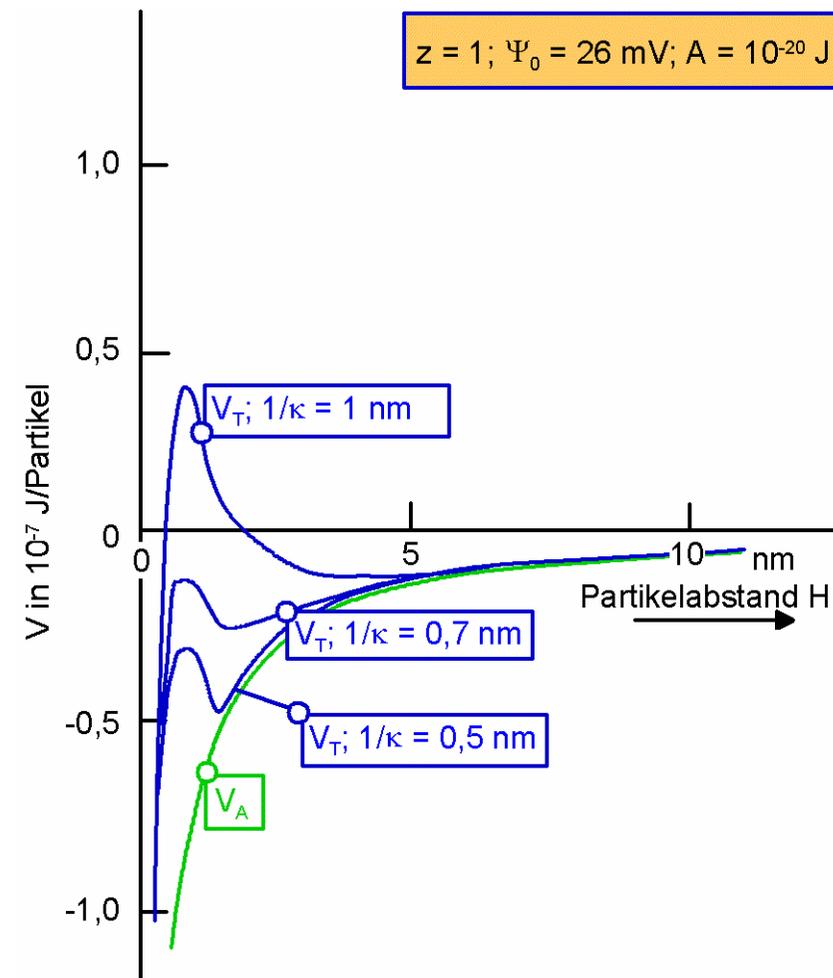
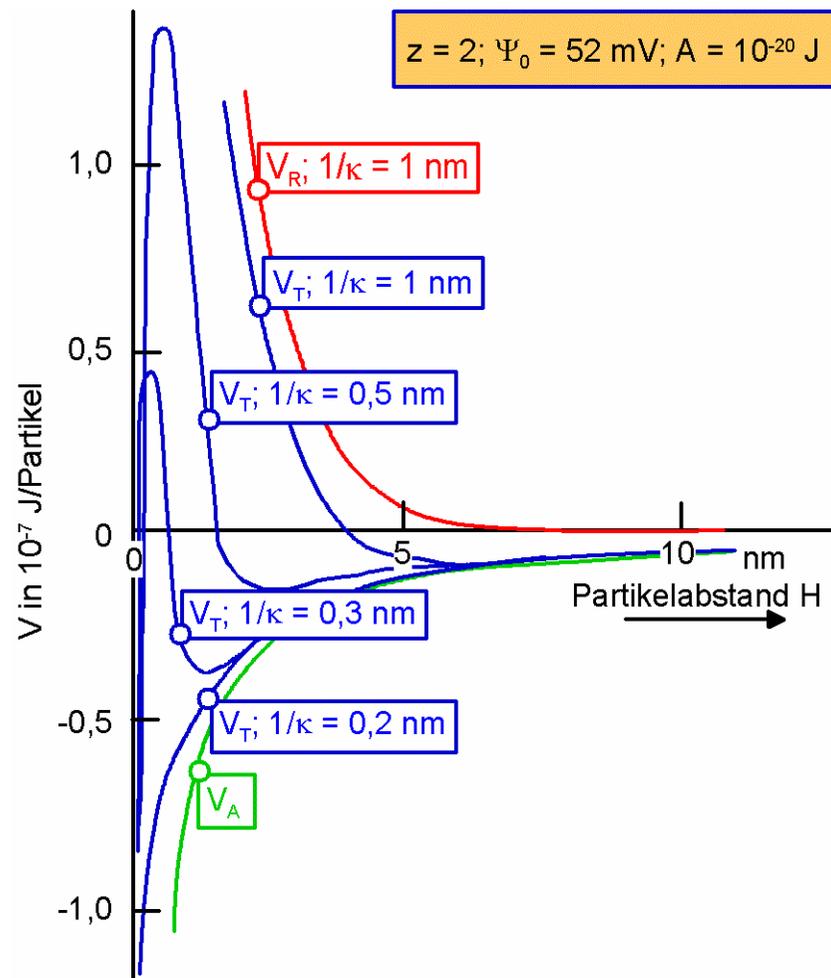
Stabilität eines kolloidalen Systems
Ein kolloidales System wird als stabil angesehen, wenn die tatsächliche Aggregationsrate um den Faktor 10^5 kleiner ist, als die Brown'sche Kollisionsrate. Dies ist im allgemeinen der Fall, wenn

$$V_{\max} > 15 kT$$

Kolloidale Systeme

4. DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

Beeinflussung des Verlaufs des Gesamt-Potentials durch das Oberflächenpotential Ψ_0 und die Debye-Länge $1/\kappa$

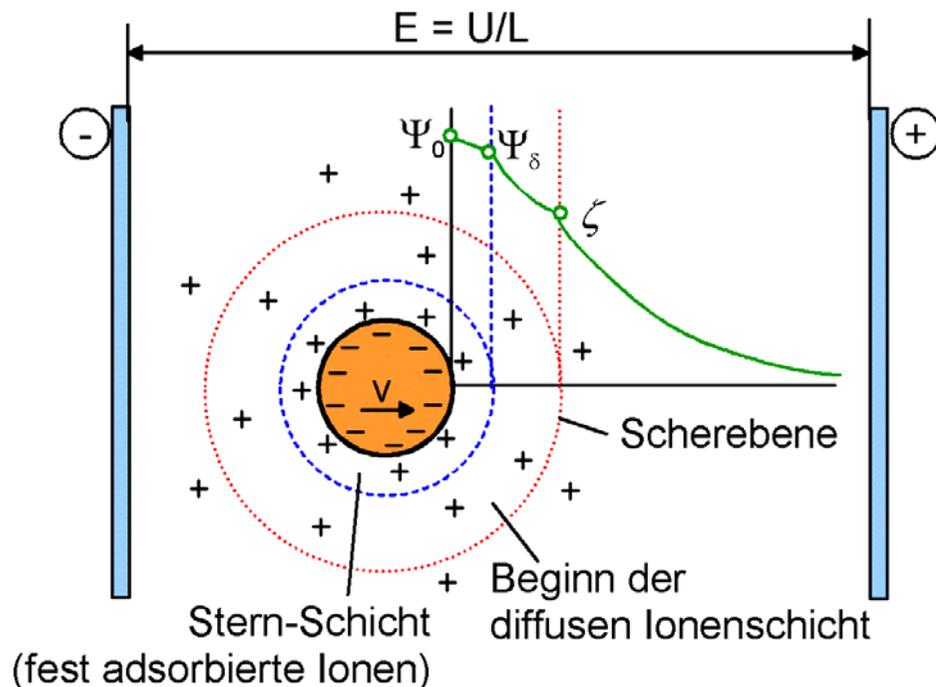


Kolloidale Systeme

5. Oberflächenpotential Ψ_0 und ζ -Potential

Das Oberflächenpotential Ψ_0 kann nicht gemessen werden. Eine Charakterisierung seines ungefähren Wertes erfolgt über das (messbare) ζ -Potential.

Die Bestimmung des ζ -Potentials erfolgt über die Messung der elektrophoretischen Beweglichkeit $u = v/E$ der geladenen Teilchen in einem elektrischen Feld der Stärke E (v : Partikelgeschwindigkeit). Das ζ -Potential ist dasjenige Potential, welches das geladene Partikel inclusive der sich mit ihm mitbewegenden diffusen Ionenwolke aufweist (= Potential an der Scherebene).



Kolloidale Systeme

5. Oberflächenpotential Ψ_0 und ζ -Potential

Bestimmung von ζ aus Kräftegleichgewicht zwischen

- Strömungswiderstand

$$F_{\eta} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R \cdot v$$

- elektrostatische Kraft

$$F_E = E \cdot q$$

mit

$$q = \zeta \cdot 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R; \quad \text{gültig für kleine Partikel } (2 \cdot R \ll 1/\kappa).$$

Somit ergibt sich folgende Bestimmungsgleichung für das ζ -Potential:

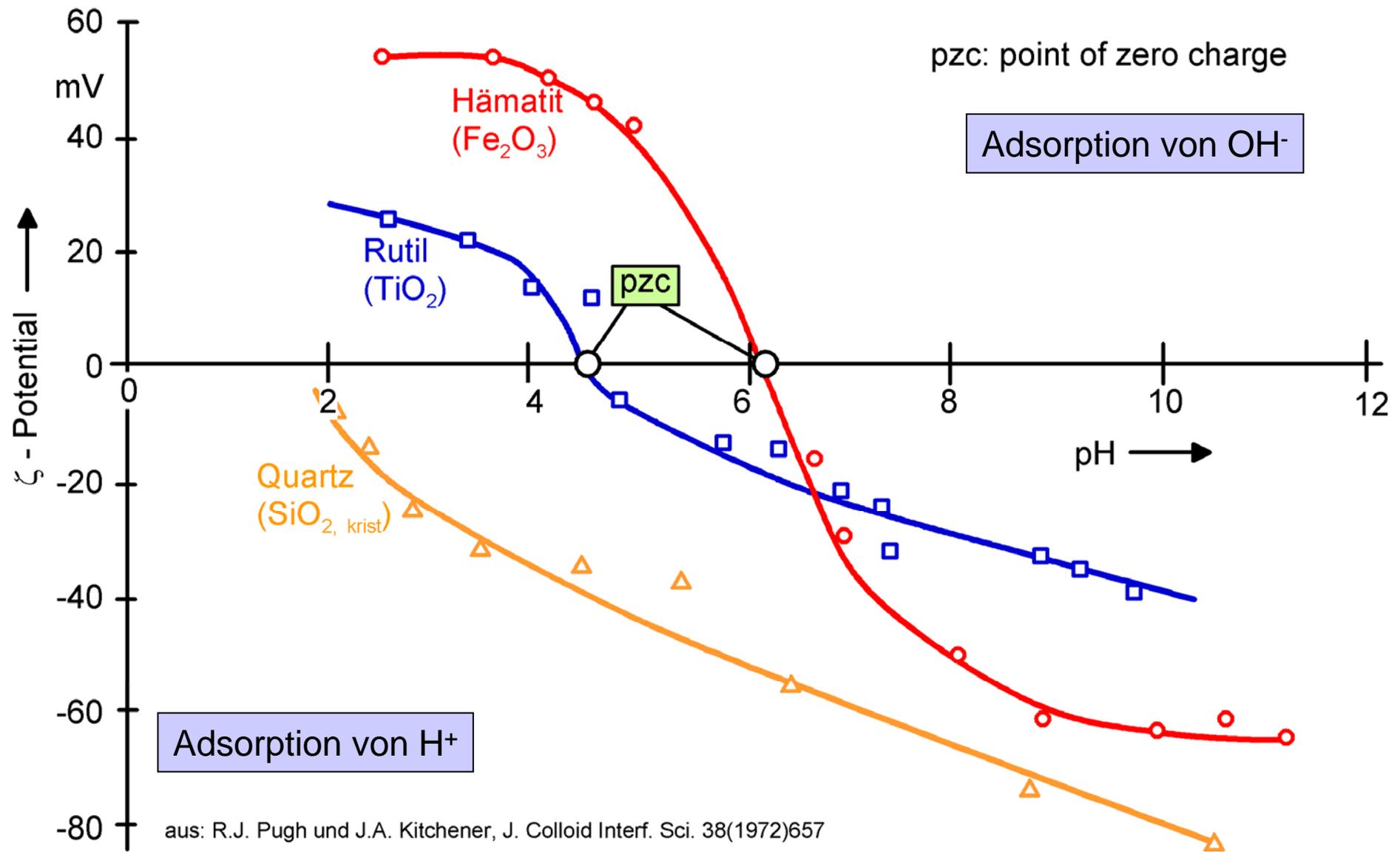
$$u = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\eta} \cdot \zeta \quad (\text{Hückel – Gleichung})$$

Für grosse Partikel ($2 \cdot R \gg 1/\kappa$) gilt:

$$u = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\eta} \cdot \zeta \quad (\text{Smoluchowski – Gleichung})$$

Kolloidale Systeme

5. ζ -Potential – Einfluss des pH-Wertes auf oxidische Partikel



Kolloidale Systeme

5. ζ -Potential – spezielle Effekte

Beispiel: Umkehrung des ζ -Potentials von Latex-Partikeln durch Al^{3+} -Ionen:

„It is assumed, that recharging is brought about by the adsorption of hydrolyzed metal ions.“

