

Partikelgrößenverteilung durch Sedimentation

1. Theoretische Grundlagen

Die Charakterisierung von dispergierten Systemen wie Suspensionen und Emulsionen ist bedeutungsvoll für technische Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen. Das betrifft Nanomaterialien (Was ist bei Nanomaterialien zu beachten?), Beschichtungen, Papier-, Keramik-, Kosmetik-, oder auch Schlammwässerung. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (PSD, angelsächsisch: **P**article **S**ize **D**istribution) erfordert durch Messwertaufnahme bei unterschiedlichen Konzentrationen, da das Verdünnen die Eigenschaften der Teilchen und ihre Wechselwirkung in der Suspension bzw. Emulsion (Was ist hier der Unterschied) beeinflussen können. Das können intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Teilchen sein, welche einen Einfluss auf das Ergebnis haben können. Aus dieser Sicht besitzt die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung durch analytische Zentrifugation ein gewisses Potenzial, da diese Methode prinzipiell Rückschlüsse auf die Partikelgrößenverteilung zulässt, wenn stoffliche Parameter wie Dichte der Partikel und fluiden Phase, Viskosität der fluiden Phase und komplexer Brechungsindex der Probe bekannt sind. Prinzipiell ist dieses Gerät zur Qualitätssicherung geeignet, insbesondere um die Stabilität von Dispersionen zu überprüfen. Diese Fragestellung kann prinzipiell ohne die Kenntnis aller stofflichen Parameter mit dem Lumisizer beantwortet werden.

Die analytische Zentrifuge - LUMiSizer® (LUM GmbH, Berlin Deutschland) - wird verwendet, um raum- und zeitaufgelöste Extinktionprofile zu erstellen, welche die Intensität des Lichts als Funktion der Zeit und Position über die gesamte Länge der Probe gleichzeitig ermittelt. Der Aufbau ist in Abb. 1 dargestellt.

Werkstoffkunde

Praktikum zur Werkstoffkunde

Partikelgrößenverteilung durch Sedimentation/ Dispersionsstabilität

- 2 -

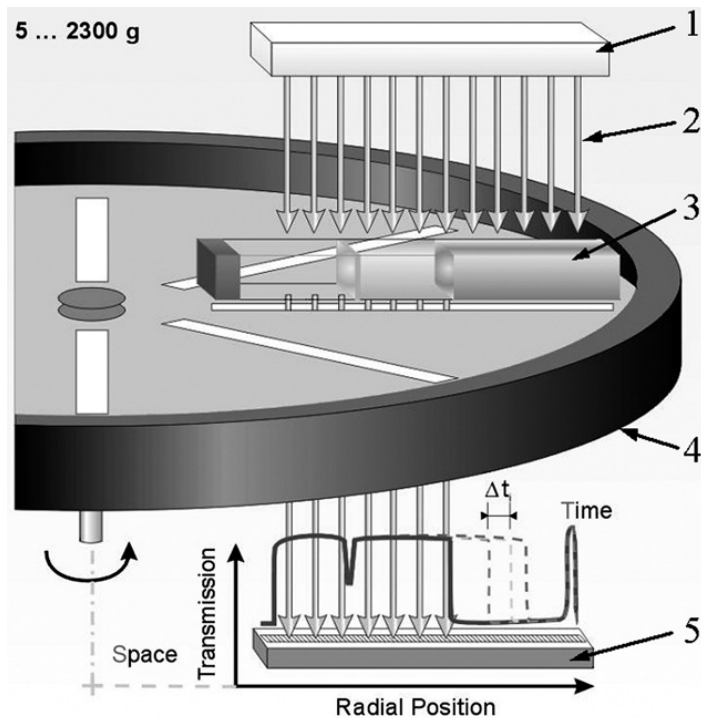


Abb. 1. Messsystem der analytischen Zentrifuge. Die Lichtquelle (1) sendet parallel NIR-Licht (2), die durch die Probe-Zellen (3) liegend auf dem Rotor (4) übergeben wird. Die Verteilung der lokalen Übertragung wird über die gesamte Länge der Probe durch den CCD-Line-Detektor (5) aufgezeichnet.

Die Daten werden als Funktion der Position in der Probe dargestellt. Abb. 2 zeigt das Transmissionsprofil einer Probe, welche sich mit fortschreitender Messzeit entmischt. Das ist erkennbar an einem Ansteigen der Transmission. Dabei gilt, dass die Probe an der Position r als vollständig entmischt betrachtet werden kann, wenn die Transmission der fluiden Phase erreicht worden ist. Der Verlauf der Profile enthält die Informationen über die Kinetik der Trennung und ermöglicht Aussagen zur Partikelcharakterisierung (bei Kenntnis aller stofflichen Parameter) Die Wanderung der Phasengrenze wird bei dieser Messung aufgezeichnet.

Werkstoffkunde

Praktikum zur Werkstoffkunde

Partikelgrößenverteilung durch Sedimentation/ Dispersionsstabilität

- 3 -

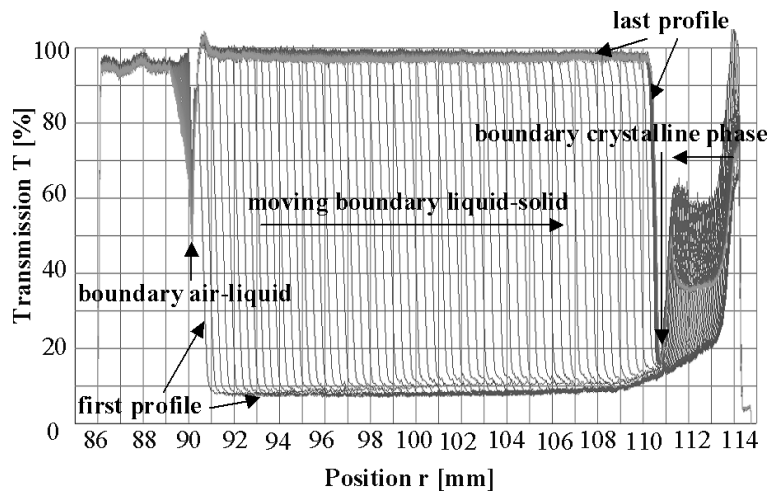


Abb.. 2: Übertragung Profile während des Laufs eines monodispersen Perlglanzpigments bei 2000 Umdrehungen pro Minute

Wie bereits erwähnt, aus der Kinetik können Rückschlüsse auf die Entmischung und Dispersionsstabilität gezogen werden. Die Profile sind charakteristisch für die PSD. Zwei Schritte sind für die Berechnung der Partikelgrößenverteilung wichtig. Dabei bildet das Stokes'sche Gesetz (Gleichung?) die Grundlage für die durchzuführenden Auswertungen. Zuerst erfolgt die Bestimmung der Partikelgröße als Funktion der Sedimentationsgeschwindigkeit mit dem Stokes Gesetz wobei die Extinktion aus den Transmissionsdaten mit dem Lambert-Beer-Gesetz erfolgt, Gl. 1. Da die Messung räumlich und zeitlich aufgelöst erfolgt, stehen prinzipiell zwei analytische Verfahren zur Verfügung, um die Partikelgrößenverteilung zu berechnen.

Bei der Variante 1 erfolgt eine Variation der Extinktion bei jedem Punkt der Probe über die Zentrifugationszeiten (konstante Position). Variante 2 sieht vor, dass die Extinktion über die gesamte Länge der Probe analysiert wird, was zu einer gewählten Zeit des Zentrifugation (konstante Zeit) erfolgt. Die zweite Methode hat den Vorteil, dass eine analytische Lösung mit algebraischen Gleichungen möglich ist und es ermöglicht, die Zeit der Messung erheblich reduzieren, da es nicht erforderlich ist, dass alle Partikel betrachtet werden.

$$E = -\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (1)$$

(T : Transmission der Probe, T_0 : Transmission der dispersen Phase)

Werkstoffkunde

Praktikum zur Werkstoffkunde

Partikelgrößenverteilung durch Sedimentation/ Dispersionsstabilität

- 4 -

Die ermittelten Profile sind charakteristisch für die PSD. Mit dem Stokes Gesetz, Gl. (2), kann die Partikelgröße x für sphärische Partikel bei ungehinderter Sedimentation in einem laminaren System berechnet werden. Nach Gl. (2) entspricht ρ_p der Teilchendichte, ρ_f ist die Dichte der fluiden Phase, η_f entspricht der dynamischen Viskosität, r_0 ist die Startposition der Partikel ist, r_m ist die Messposition und t_m ist die Messung der Zeit. Aus dieser Gleichung wird deutlich, dass ein Auftrennen nach Größen der Partikel erfolgt.

$$x = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_f}{(\rho_p - \rho_f) \cdot \omega^2 \cdot t_m} \cdot \ln\left(\frac{r_m}{r_0}\right)} \quad (2)$$

Das Lambert-Beer-Gesetz ist nur gültig, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen der Streuung (experimenteller Wert Extinktion) und Konzentration der Partikel in der Dispersion existiert. Bei höheren Konzentration tritt Mehrfachstreuung auf. Das bedeutet, dass Licht welches an einem Teilchen gestreut wird zumindest noch an einem weiteren Teilchen gestreut wird. Unter diesen Bedingungen gilt nicht mehr das Lambert-Beer'sche Gesetz (Warum?).

Die Stabilität einer Dispersion ist nicht mehr gegeben, wenn Sedimentation der Partikel beginnt. Das ist an einem Ansteigen der Transmission in der Küvette zu erkennen. Abb. 3 ist dafür ein exemplarisches Beispiel. Das linke Profil steht für eine Probe ohne Sedimentation, während mit fortschreitender Zeit die Transmission zunimmt, was durch Sedimentation (Phasentrennung) hervorgerufen wird (Warum ist ab 103,5 mm die Transmission Null? Was ist dort passiert?)

Werkstoffkunde

Praktikum zur Werkstoffkunde

Partikelgrößenverteilung durch Sedimentation/ Dispersionsstabilität

- 5 -

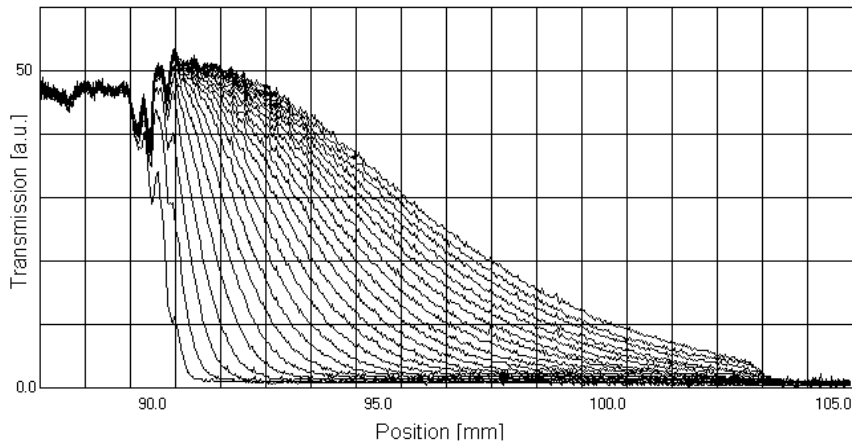


Abb. 3: Änderung der Transmissionsprofile (Aufnahme alle 60 s) einer Pigmentdispersion bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 rpm.

Aus diesen Daten ist die Konstruktion zeitlichen Profile möglich, welche Informationen zur Phasentrennung an einer bestimmten Position in der Küvette ermöglichen. Die Lösung gilt als vollständig phasensepariert, wenn die Transmission der fluiden Phase erreicht ist. Diese Zeit kann als ein Gütekriterium in der Qualitätssicherung verwendet werden, um die Stabilität von Dispersionen zu beurteilen, oder auch bei laufender Produktion um zu entscheiden, ob eine Charge freigegeben oder gesperrt wird.

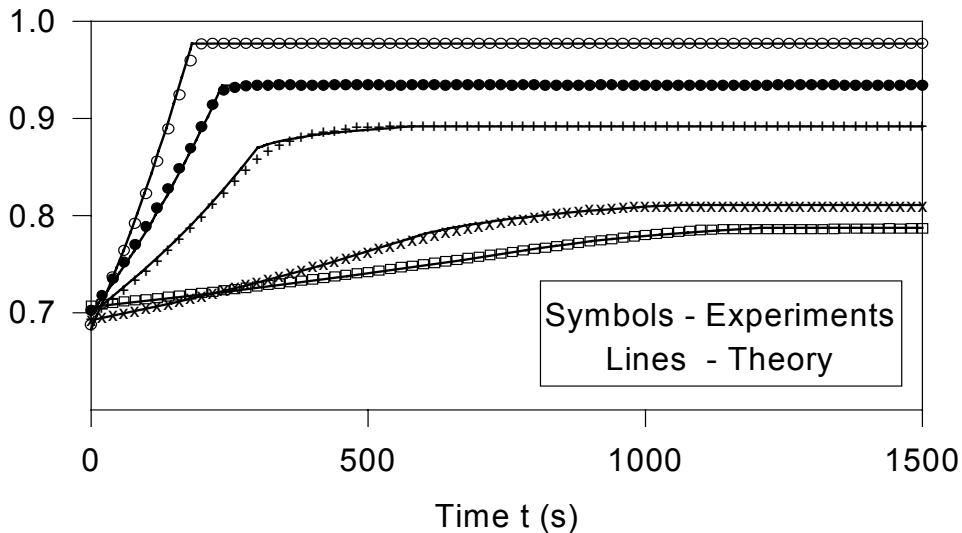


Abb. 4: Zeitliche Änderung der Transmission an einer Position x in der Küvette

2. Aufgabenstellung

- Bestimmen Sie die Partikelgrößenverteilung von zwei Dispersionen, welche Ihnen zu Beginn des Versuchs übergeben werden. Notieren Sie sich die stofflichen Daten aus den Datenblättern der Dispersion.
- Die Dispersion wird verdünnt und die unterschiedlichen Verdünnungen werden miteinander verglichen. Begründen Sie Ihre Entscheidungen!
- Bestimmen Sie die Stabilität der Dispersionen (Zeit der vollständigen Entmischung)! Diskutieren Sie die Ergebnisse.

3. Chemikalien

- 1 wässrige Lackdispersion eines Copolymeren
- 1 organische Dispersion von SiO_2 - Partikeln in Methoxypropylacetat
- Wasser
- Methoxypropylacetat

4. Messtechnik + Arbeitsmittel

- Lumisizer der Firma LUM

Werkstoffkunde

Praktikum zur Werkstoffkunde

Partikelgrößenverteilung durch Sedimentation/ Dispersionsstabilität

- 7 -

- Küvetten für Lumisizer mit 2 mm Stärke
- Einwegpipetten
- Einweggläschen
- Laborwaage

5. Versuchsdurchführung

- Stellen Sie drei Verdünnungen für die erste Dispersion her (nach Vorgabe)
- Füllen Sie die verdünnten Lösungen in die Küvette bis zur Füllhöhe und geben Sie jeder Küvette eine Markierung/Bezeichnung. Achten Sie darauf wie Küvetten manuell bewegt werden (Wo sollte man auf keinen Fall anfassen? Warum?)!
- Wiederholen Sie die Schritte 1-2 für die 2. Dispersion
- Gehen Sie mit den Proben zum Messgerät, schalten sie es ein und starten Sie die Software
- Beginnen Sie eine neue Messung und geben Sie die die Probandaten für die einzelnen Probenpositionen an
- Definieren Sie das Experiment (Rotationsgeschwindigkeit, Zeit)
- Bestücken Sie den Lumisizer mit den Proben
- Starten Sie die Messung
- Beurteilen Sie bei den ersten Messungen anhand der Transmission, ob Sie im linearen Bereich von Lambert-Beer sind. Brechen Sie das Experiment ab, wenn die Transmission zu gering ist. In diesem Fall haben Sie falsch verdünnt. Beginnen Sie dann wieder bei Punkt 1.
- Bestimmen Sie mit der Software die Partikelgrößenverteilung
- Bestimmen Sie mit der Software die Stabilität der Dispersionen

6. Ergebnisdiskussion

Partikelgrößenverteilung

- Diskutieren Sie das Ergebnis bei unterschiedlichen Verdünnungen. Begründen Sie Ihre Entscheidungen!

Werkstoffkunde
Praktikum zur Werkstoffkunde
**Partikelgrößenverteilung durch Sedimentation/
Dispersionsstabilität**

- 8 -

- Führen Sie die Auswertung an unterschiedlichen Positionen der Küvette durch! Welche Position ist dabei geeignet um möglichst präzise die Partikelverteilung zu bestimmen? Begründung!

Stabilität der Dispersionen:

- Diskutieren Sie das Ergebnis bei unterschiedlichen Verdünnungen. Begründen Sie Ihre Entscheidungen!

Machen Sie in allen Fällen eine kurze qualitative Fehlerdiskussion!

7. Literatur

T. Dethloff, T. Sobisch, D. Lerche, Part. Part. Syst. Charact. 23 (2006) 184-187.

Dieser Artikel ist als Anhang beigefügt.