

Kurzmitteilung

Kapillarkräfte in Suspensionen: Rheologische Eigenschaften und potenzielle Anwendungen

Erin Koos¹, Jens Dittmann^{1,2,*} und Norbert Willenbacher¹

DOI: 10.1002/cite.201100059

Es hat sich gezeigt, dass in Suspensionen Kapillarkräfte zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase eine tragende Rolle bzgl. der rheologischen Eigenschaften spielen. Im Rahmen dieses Beitrages wird aufgezeigt, dass das rheologische Verhalten einer in der kontinuierlichen Phase dispergierten dispersen Phase deutlich durch die Zugabe einer geringen Menge (< 1 %) nicht mit der Hauptphase mischbaren Zweitphase modifiziert werden kann, was auf Kapillarkräfte zurückzuführen ist. Diesen Effekt kann man sich nun zum gezielten Einstellen von Produkteigenschaften zu Nutze machen.

Schlagwörter: Kapillarkräfte, Produkteigenschaften, Rheologie, Suspension*Eingegangen:* 02. Mai 2011; *akzeptiert:* 07. Juni 2011

Capillary Forces in Suspensions: Rheological Features and Potential Applications

It has been found that in suspensions capillary forces play an essential role between the disperse phase and the continuous phase in respect of their rheological behavior. In this review it is shown, that the rheological behavior of a disperse phase, which is dispersed in a continuous phase, can be changed significantly by adding a small amount (< 1 %) of a secondary liquid that is not mixable with the bulk phase. This effect now can be used to modify product properties specifically.

Keywords: Capillary forces, Product properties, Rheology, Suspension

1 Problemstellung

Die Fließeigenschaften disperser Systeme werden auf der einen Seite im Wesentlichen durch van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte, Brownsche Molekularbewegung und sterische Wechselwirkungen beeinflusst [1–3]. Auf der anderen Seite wirkt sich die entsprechende Feststoffvolumenkonzentration, Partikelgröße und Partikelform auf die rheologischen Eigenschaften aus [4]. Es konnte nun gezeigt werden, dass auch Kapillarkräfte eine wesentliche Rolle für die Fließeigenschaften von Suspensionen spielen können.

Dies kann in Analogie zu feuchten Schüttgütern im System fest/flüssig/gasförmig betrachtet werden. Die Zugfestigkeit feuchter Schüttgüter ist eine Funktion des Sättigungsgrades an Feuchte im Haufwerk [5]. Die Feuchte liegt dann als Zwickelflüssigkeit in den Kapillaren der Schüttung vor und bildet Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln aus. Wie gut oder schlecht die Flüssigkeitsbrücken ausgebildet werden hängt vom Benetzungsverhalten der Flüssigkeit zum Feststoff ab. Ähnlich verhalten sich kapillare Suspensionen: Gibt man eine geringe Menge Zweitflüssigkeit (< 1 %) zu den in einer Hauptflüssigkeit dispergierten Feststoffpartikeln hinzu, so äußert sich dies im Fließverhalten der Suspension, was in Abb. 1 gezeigt wird. Bei der Fließgrenze sowie der Viskosität ist eine Zunahme um mehrere Dekaden zu beobachten. Das Stoffsystem fest/flüssig/flüssig hat hierbei die entscheidende Randbedingung, dass die beiden Flüssigkeiten nicht mischbar, sowie unterschiedlich gut benetzend bzgl. des Feststoffes sein müssen.

Im Rahmen dieses Beitrages wird das Grundprinzip der kapillaren Suspensionen näher erläutert, die verwendeten Messmethoden der vermessenen Stoffsysteme vorgestellt sowie einige Anwendungsbeispiele gegeben.

¹Dr. Erin Koos, M.Sc. Jens Dittmann (jens.dittmann@kit.edu), Prof. Dr. rer. nat. Norbert Willenbacher, Karlsruher Institut für Technologie, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Gotthard-Franz-Straße 3, 76131 Karlsruhe, Germany. ²Vortrag beim Jahrestreffen des ProcessNet-Fachausschusses Rheologie, Würzburg, Februar 2011.

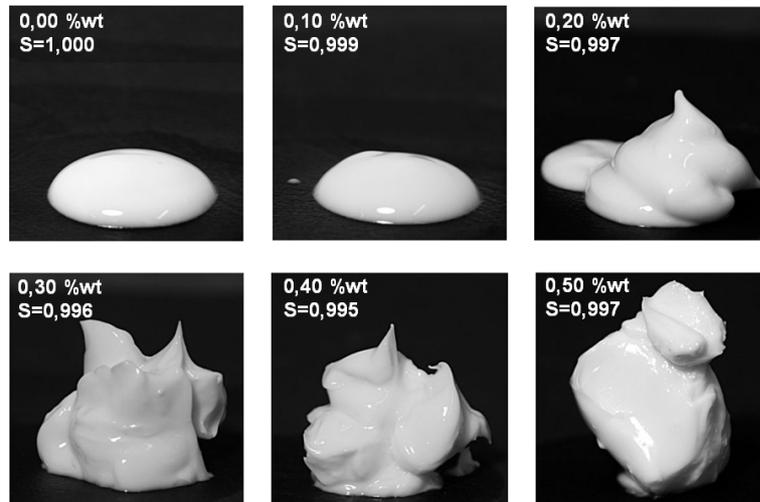


Abbildung 1. Änderung des Fließverhaltens einer Suspension bestehend aus hydrophob modifiziertem Calciumcarbonat ($d_{50} = 1,6 \mu\text{m}$, $\phi = 0,111$), dispergiert in DINP (Diisononylphthalat) und Zugabe von Wasser als Zweitflüssigkeit. Der Randwinkel zwischen Haupt- und Zweitflüssigkeit beträgt $\theta_{\text{HZ}} = 139,2^\circ$, S stellt den Sättigungsgrad der Dispersion bezogen auf die besser benetzende Flüssigkeit (hier DINP) dar.

2 Messprinzip und Versuchsaufbau

Bei kapillaren Suspensionen werden grundlegend die in Abb. 2 dargestellten Fälle unterschieden. Man unterscheidet zwischen der Hauptflüssigkeit (H), die deutlich im Überschuss zur Zweitflüssigkeit (Z) vorliegt. Ist der Randwinkel θ_{HZ} kleiner 90° spricht man vom besser benetzenden Fall; die Zweitflüssigkeit benetzt den Feststoff besser als die Hauptflüssigkeit. Entsprechend liegt bei θ_{HZ} größer 90° der schlechter benetzende Fall vor; die Zweitflüssigkeit benetzt also den Feststoff schlechter als die Hauptflüssigkeit. Dass in beiden Fällen die Zweitflüssigkeit in den Kapillaren zwischen den in der Hauptflüssigkeit dispergierten Partikeln vorliegt, geht aus den Kontrastaufnahmen aus Abb. 2 hervor; ebenso die Struktur der Anordnung. Es wurden hydrophile und hydrophobisierte Glaspartikel in Diisononylphthalat (DINP) dispergiert. Die Zweitflüssigkeit ist jeweils Wasser und es liegen Randwinkel von $\theta_{\text{HZ}} = 49,4^\circ$ und $\theta_{\text{HZ}} = 99,3^\circ$ vor.

Sowohl beim besser als auch beim schlechter benetzenden Fall wird durch Zugabe der Zweitflüssigkeit eine Änderung des Fließverhaltens bewirkt, worauf im Folgenden eingegangen wird.

2.1 Charakterisierung kapillarer Suspensionen

Zur Charakterisierung des Dreiphasensystems fest/flüssig/flüssig wird der sich ausbildende Randwinkel θ_{HZ} zwischen den beiden Flüssigkeiten verwendet. Die Berechnung des sich einstellenden Randwinkels θ_{HZ} erfolgt ausgehend von der allgemeinen Young-Gleichung [6] gemäß

$$\gamma_{\text{FH}} - \gamma_{\text{FZ}} = \gamma_{\text{HZ}} \cos \theta_{\text{HZ}} \quad (1)$$

γ_{FH} und γ_{FZ} sind jeweils durch die Ausdrücke

$$\gamma_{\text{FH}} = -\cos \theta_{\text{LH}} \gamma_{\text{LH}} + \gamma_{\text{FL}} \quad (2)$$

$$\gamma_{\text{FZ}} = -\cos \theta_{\text{LZ}} \gamma_{\text{LZ}} + \gamma_{\text{FL}} \quad (3)$$

gegeben, woraus man

$$\cos \theta_{\text{HZ}} = \frac{\cos \theta_{\text{LZ}} \gamma_{\text{LZ}} - \cos \theta_{\text{LH}} \gamma_{\text{LH}}}{\gamma_{\text{HZ}}} \quad (4)$$

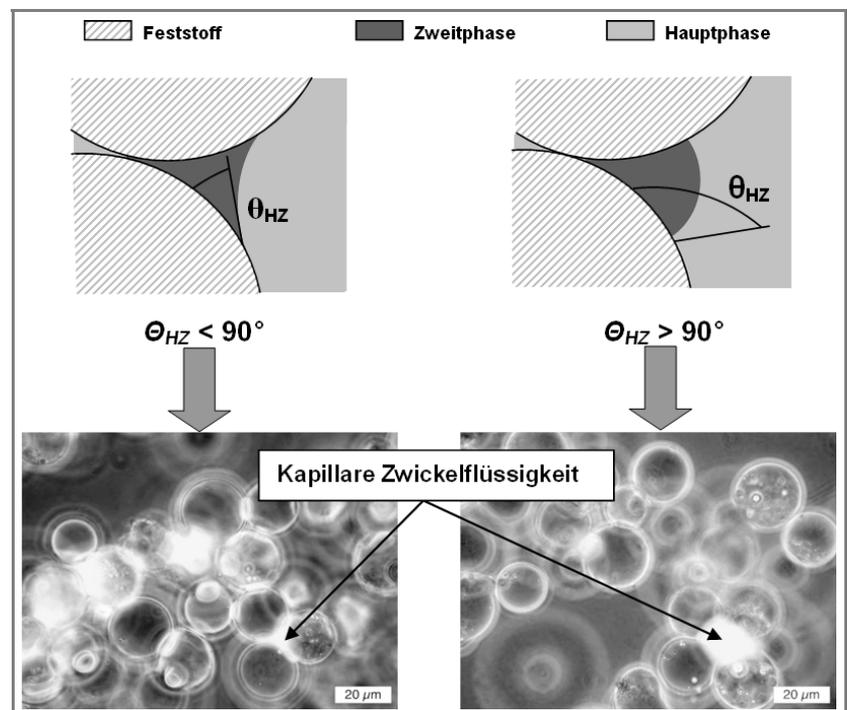


Abbildung 2. Prinzipdarstellung der zwei möglichen Fälle kapillarer Suspensionen. Die Zweitflüssigkeit ist besser benetzend als die Hauptflüssigkeit (links), d. h. $\theta_{\text{HZ}} < 90^\circ$; die Zweitflüssigkeit ist schlechter benetzend als die Hauptflüssigkeit (rechts), d. h. $\theta_{\text{HZ}} > 90^\circ$. Das Beispiel zeigt jeweils Glaspartikel (links: hydrophil, $\theta_{\text{HZ}} = 49,4^\circ$, rechts: hydrophob, $\theta_{\text{HZ}} = 99,3^\circ$), dispergiert in DINP sowie Wasser als Zweitflüssigkeit (jeweils 1 Gew.-%).

erhält. Nun kann die Oberflächenspannung der Haupt- und Zweitflüssigkeit γ_{LH} bzw. γ_{LZ} an Luft, sowie die Grenzflächenspannung γ^*_{HZ} zwischen Haupt- und Zweitflüssigkeit mittels Wilhelmy-Platte [7] bestimmt werden. Die Randwinkel der Haupt- und Zweitflüssigkeit an Luft zum Feststoff (θ_{LH} , θ_{LZ}) werden mit der modifizierten Washburn-Methode [8] gemessen und schließlich der Randwinkel θ_{HZ} zwischen Haupt- und Zweitflüssigkeit über Gl. (4) berechnet.

Zur Untersuchung der Änderung des Fließverhaltens bei Zugabe der Zweitflüssigkeit zur Stammsuspension, bestehend aus dem in der Hauptflüssigkeit dispergierten Feststoff, wurde die Menge der zugegebenen Zweitflüssigkeit in Kombination mit dem Feststoffgehalt Φ und der mittleren Partikelgröße $d_{50, \text{Partikel}}$ variiert. Zur formalen Beschreibung des zugegebenen Volumenanteils an Zweitflüssigkeit wird die Sättigung S verwendet.

$$S = \frac{V_{\text{besser benetzend}}}{V_{\text{besser benetzend}} + V_{\text{schlechter benetzend}}} \quad (5)$$

Dies bedeutet, dass bei Werten für $S \sim 0$ der Fall $\theta_{HZ} < 90^\circ$ vorliegt und die zugegebene Zweitflüssigkeit besser benetzt. Bei Werten für $S \sim 1$ liegt der Fall $\theta_{HZ} > 90^\circ$ vor und die zugegebene Zweitflüssigkeit benetzt schlechter.

2.2 Versuchsdurchführung

Zum Aufbereiten der kapillaren Suspensionen wurde ein Dissolvrührer verwendet. Der Feststoff wurde bei 500 s^{-1} in der Hauptflüssigkeit dispergiert und anschließend die Zweitflüssigkeit hinzugegeben. Bei den so aufbereiteten kapillaren Suspensionen wurde zur Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften die Fließgrenze τ_F per Scherrheometer (Haake Mars II) und Kegel-Platte Messspalt (HC20/1-1°; HC35/1-1°; HC50/1-1°) bestimmt. Zur Bestimmung von τ_F wurde die Tangentenschnitt-Methode [9] herangezogen. Die Durchführung aller Versuche erfolgte bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck.

3 Ergebnisse

Tab. 1 zeigt eine Übersicht verschiedener getesteter Stoffsysteme unterteilt in Stoffsysteme mit $\theta_{HZ} < 90^\circ$ und $\theta_{HZ} > 90^\circ$. Wie aus der in Tab. 1 aufgeführten Materialvielfalt hervorgeht sind kapillare Suspensionen aus verschiedensten Stoffsystemkombinationen universell herstellbar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass lediglich das entsprechende Wechselspiel zwischen besserer und schlechterer Benetzbarkeit der Haupt- und Zweitflüssigkeit zum Feststoff berücksichtigt werden muss. Es handelt sich um einen rein physikalischen Effekt. Die Polarität der verwendeten Flüssigkeiten und des Feststoffes sind also von wesentlicher Bedeutung beim Erzeugen kapillarer Suspensionen. In Abhängigkeit des Feststoffes und des sich ergebenden Randwinkels θ_{HZ} wurden Wasser, DINP und Siliconöl als Haupt- bzw. Zweitflüssigkeit eingesetzt. Als Feststoff wurden Plastisole und Oxide aufbereitet.

3.1 Rheologische Charakterisierung

Abb. 3 zeigt die Gegenüberstellung von zwei Stoffsystemen für $\theta_{HZ} < 90^\circ$ und $\theta_{HZ} > 90^\circ$. Dargestellt ist die Fließgrenze τ_F als Funktion der eingestellten Sättigung S . Sowohl bei $\theta_{HZ} < 90^\circ$ als auch bei $\theta_{HZ} > 90^\circ$ wird durch Zugabe der Zweitflüssigkeit eine starke Zunahme der Fließgrenze um mehrere Dekaden beobachtet bis ein Maximum erreicht ist.

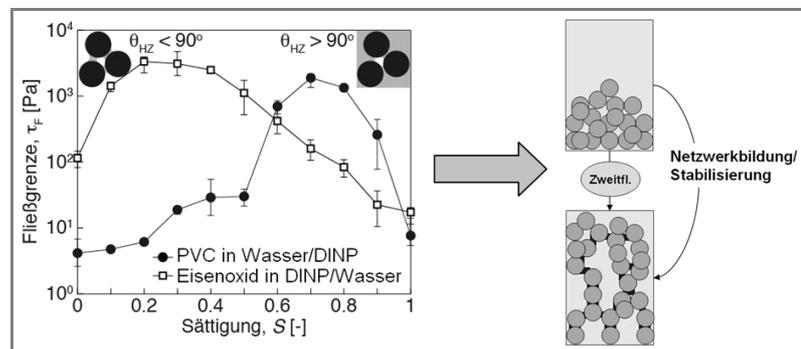


Abbildung 3. Vergleich des Verlaufs der Fließgrenze kapillarer Suspensionen für zwei unterschiedliche Stoffsysteme als Funktion der Sättigung mit $\theta_{HZ} < 90^\circ$ und $\theta_{HZ} > 90^\circ$. Im System $\theta_{HZ} < 90^\circ$ liegt Eisenoxid ($\Phi = 0,2$) mit DINP als Hauptflüssigkeit und Wasser als Zweitflüssigkeit ($\theta_{HZ} \approx 21,8^\circ$) vor. Bei System $\theta_{HZ} > 90^\circ$ handelt es sich um PVC ($\Phi = 0,3$) mit Wasser als Hauptflüssigkeit und DINP als Zweitflüssigkeit ($\theta_{HZ} \approx 101,6^\circ$).

Tabelle 1. Übersicht verschiedener untersuchter Stoffsysteme zur Erzeugung kapillarer Suspensionen unter Angabe des sich einstellenden Randwinkels θ_{HZ} . Mit (+) gekennzeichnete Feststoffe wurden hydrophobiert.

	Feststoff	Mittlere Partikelgröße d_{50} [μm]	Hauptflüssigkeit	Zweitflüssigkeit	Randwinkel θ_{HZ} [$^\circ$]
Besser benetzender Fall, $\theta_{HZ} < 90^\circ$	Siliciumdioxid	1,2; 2,8; 4,8; 12,3; 18,5	DINP	Wasser	49,4
	Eisenoxid	4,5	DINP	Wasser	21,8
	Kieselsäure	2; 5; 50	Harz	Wasser	79,2
Schlechter benetzender Fall, $\theta_{HZ} > 90^\circ$	Siliciumdioxid (+)	1,2; 2,8; 4,8; 12,3; 18,5	DINP	Wasser	99,3
	Calciumcarbonat (+)	0,8	Siliconöl	Wasser	106,3
	Polyvinylchloride	1,0; 14,9; 16,3	Wasser	DINP	101,6

Es findet ein Übergang von flüssig zu gelartig statt. Dies ist damit zu begründen, dass es durch Zugabe der Zweitflüssigkeit zur Agglomeration in der Suspension kommt. Es bildet sich ein Partikelnetzwerk aus (s. Abb. 3 rechts), das im Idealfall homogen verteilt vorliegt. Man kann jedoch auch von Stabilisation sprechen, da die Partikel über den Kapillareffekt in Verbindung mit der Zweitflüssigkeit in der Hauptflüssigkeit stabilisiert werden. Bei Überschreiten des Maximums durch weitere Zugabe an Zweitflüssigkeit wird ein Abfallen der Fließgrenzen beobachtet.

Im betrachteten Beispiel von Abb. 3 liegt dieses Maximum für $\theta_{\text{HZ}} < 90^\circ$ im Bereich $S \approx 0,2$, für $\theta_{\text{HZ}} > 90^\circ$ bei $S \approx 0,7$. Beim qualitativen Vergleich des Verlaufs der Fließgrenze kapillarer Suspensionen mit der Zugfestigkeit feuchter Schüttgüter [5] ist der sich ähnelnde Kurvenverlauf auffällig.

Die nähere Betrachtung der Randbereiche von Sättigungen mit $S \sim 0$ und $S \sim 1$ ist in Abb. 4 dargestellt. Abb. 4a zeigt den Fall $\theta_{\text{HZ}} > 90^\circ$ für das Stoffsystem Calciumcarbonat (hydrophobiert) mit Wasser als Hauptflüssigkeit und DINP als Zweitflüssigkeit bei variablem ϕ sowie normiert auf die Fließgrenze der Suspension ohne Zweitflüssigkeit. Hieraus wird deutlich, dass selbst bei geringsten Mengen Zweitflüssigkeit mit $S < 1\%$ bereits ein Anstieg der Fließgrenze um mehrere Dekaden erfolgt. Durch die Normierung wird ersichtlich, dass dies unabhängig vom Feststoffgehalt geschieht und auf den Anteil der eingebrachten Zweitflüssigkeit zurückzuführen ist.

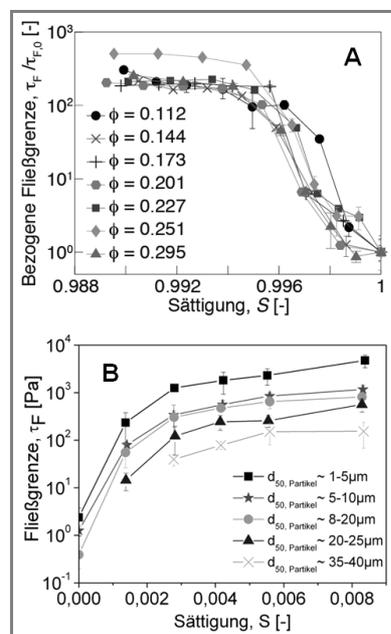


Abbildung 4. Durch geringe Mengen Zweitflüssigkeit kann die Fließgrenze für Stoffsysteme mit $\theta_{\text{HZ}} < 90^\circ$ und $\theta_{\text{HZ}} > 90^\circ$ deutlich um mehrere Dekaden geändert werden. a) Bezogene Fließgrenze $\tau_F / \tau_{F,0}$ als Funktion von S und variiertem ϕ für das Stoffsystem Calciumcarbonat (hydrophobiert) mit Siliconöl als Hauptflüssigkeit und Wasser als Zweitflüssigkeit; b) Fließgrenze τ_F als Funktion der Sättigung S für das Stoffsystem Siliciumdioxid mit DINP als Hauptflüssigkeit und Wasser als Zweitflüssigkeit bei variiertem mittlerer Partikelgröße $d_{50, \text{Partikel}}$.

Abb. 4b zeigt den Bereich $\theta_{\text{HZ}} < 90^\circ$ unter Verwendung von Siliciumdioxid mit DINP als Hauptflüssigkeit und Wasser als Zweitflüssigkeit. Aufgetragen ist die Fließgrenze als Funktion der Sättigung bei variiertem Partikelgröße. Auch hier ist bereits bei sehr geringen Mengen Zweitflüssigkeit ($S < 1\%$) ein Anstieg der Fließgrenze um mehrere Dekaden zu beobachten. Die Zunahme der Fließgrenze mit der Sättigung verläuft für alle Partikelgrößen ähnlich. Die Absolutwerte für τ_F nehmen jedoch mit abnehmender Partikelgröße stark zu.

3.2 Anwendungsbeispiel

Wie bereits beschrieben, kann der Kapillareffekt in Suspensionen zur Stabilisierung einer dispersen Phase in der kontinuierlichen Phase genutzt werden. Dies macht den Effekt für viele Anwendungen interessant, bei denen es beim Produktdesign notwendig ist, hydrophile Partikel in einer hydrophoben Flüssigkeit – oder umgekehrt – dauerhaft zu dispergieren. Abb. 5b zeigt dies beispielhaft anhand eines

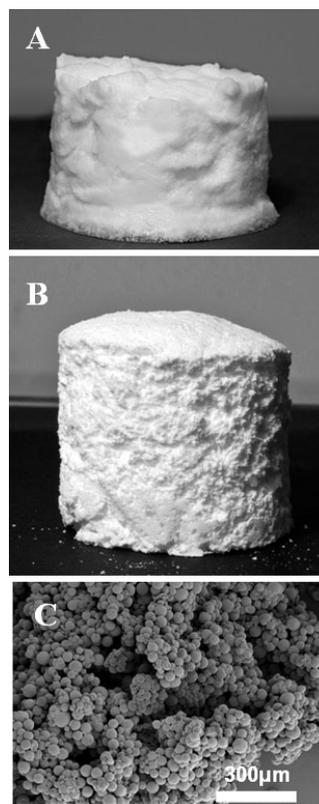


Abbildung 5. a) Erscheinungsbild von PVC-Partikeln ohne Zugabe der Zweitflüssigkeit; b) offenporiger Polymerschäum, hergestellt aus einer kapillaren Suspension, sowie c) dessen Ausprägung als REM-Aufnahme nach Trocknung und Sintern der Partikel. Das zugrundeliegende Stoffsystem besteht aus PVC (hydrophobiert) als Feststoff, Wasser als Hauptflüssigkeit, sowie DINP als Zweitflüssigkeit, θ_{HZ} liegt bei $70,2^\circ$. Nach der Aufbereitung wurde jeweils bei 100 mbar und 70°C getrocknet bzw. bei 100°C für 1 h die Partikel gesintert.

PVC-Schaumes. PVC (hydrophob) mit $\Phi = 0,2$ wurde in Wasser als Hauptflüssigkeit dispergiert und durch Zugabe von 0,2 Gew.-% DINP als Zweitflüssigkeit bei $\theta_{\text{HZ}} \approx 70,2^\circ$ stabilisiert. Im Anschluss hieran wurde das Wasser bei 100 mbar und 70°C verdampft und anschließend die Partikel bei 100°C für 1 h gesintert. Die resultierende offenporige Struktur geht aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme aus Abb. 5c hervor. Das aufbereitete Stoffsystem aus Abb. 5a besteht lediglich aus PVC und der Hauptflüssigkeit ohne die Zugabe der Zweitflüssigkeit. Bei dem Vergleich von Abb. 5a und b wird der Einfluss der Zweitflüssigkeit deutlich. Ohne Zweitflüssigkeit kommt es zu einer Sedimentation der PVC-Partikel in der Suspension, die Bildung von Partikelnetzwerken und somit der resultierenden offenporigen Struktur bleibt aus.

4 Schlussfolgerung

Neben den bisher bekannten Kräften spielen auch Kapillarkräfte bzgl. der rheologischen Eigenschaften in dispersen Systemen eine entscheidende Rolle. Es wurde gezeigt, dass durch Dispergieren des pulverförmigen Feststoffs in der Hauptflüssigkeit und Zugabe einer Zweitflüssigkeit die rheologischen Eigenschaften deutlich modifiziert werden können. Dies ist auf das Ausbilden von Partikelnetzwerken in der Hauptflüssigkeit zurückzuführen. Die Zweitflüssigkeit muss den Feststoff besser oder schlechter benetzen als die Hauptflüssigkeit und darf mit dieser nicht mischbar sein. Man kann sich dies nun geschickt zu Nutze machen, um Stabilisierungsaufgaben beim Produktdesign disperser Systemen zu lösen, was kapillare Suspensionen in vielerlei Hinsicht interessant für industrielle Anwendungen macht.

Formelzeichen

$d_{50, \text{Partikel}}$	[μm]	mittlere Partikelgröße
S	[-]	Sättigung
V	[mL]	Flüssigkeitsvolumen
γ	[mN m^{-1}]	Oberflächenspannung
γ^*	[mN m^{-1}]	Grenzflächenspannung
θ	[$^\circ$]	Randwinkel
τ_{F}	[Pa]	Fließgrenze
Φ	[-]	Volumenbruch

Indizes

H	Hauptflüssigkeit
Z	Zweitflüssigkeit
F	Feststoff

Literatur

- [1] T. F. Tadros, *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim **2010**.
- [2] R. Buscall, P. D. A. Mills, R. F. Stewart, D. Sutton et al., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1987**, *24* (2), 183–202.
DOI: 10.1016/0377-0257(87)85009-7
- [3] C. Allain, M. Cloitre, M. Wafra, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74* (8), 1478–1481. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.1478
- [4] R. G. Egres, N. J. Wagner, *J. Rheol.* **2005**, *49* (3), 719–746.
DOI: 10.1122/1.1895800
- [5] H. Schubert, *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*, 1st ed., Springer, Berlin **1982**.
- [6] B. P. Binks, J. H. Clint, *Langmuir* **2002**, *18* (4), 1270–1273.
DOI: 10.1021/la011420k
- [7] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, 1st ed., Springer, Berlin **2002**.
- [8] G. Meichsner, T. G. Mezger, J. Schröder, *Lackeigenschaften messen und steuern*, 1st ed., Vincentz Network, Hannover **2003**.
- [9] T. Mezger, *Das Rheologiehandbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 3rd ed., Vincentz Network, Hannover **2010**.