

**Ultraschallspektroskopische  
und rheologische Charakterisierung von  
konzentrierten o/w-Emulsionen mit Stabilisatoren**

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rer. nat.  
des Fachbereichs Chemie  
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Uwe Boetcher

Inchenhofen 2009

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage  
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Winter

Der praktische Teil dieser Arbeit wurde in den Jahren 2005-2007 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II bei Prof. Rehage an der Universität Dortmund (jetzt: TU Dortmund) durchgeführt.

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rehage für die Betreuung und die hilfreichen Anregungen für meine Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Winter danke ich ganz herzlich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Für die Hilfestellung bei Experimenten danke ich Herrn Dipl.-Ing. Dominik Fuchs, Lehrstuhl für Thermodynamik (FBRM-Messungen), Herrn Dr. Anuj Shukla (dynamische und statische Lichtstreuung), Herrn Dr. Andreas Zühlke, Institut für Umweltforschung (GC-MS Spektrum), Herrn Dr. Krivanek, Institut für Physikalische Chemie (Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessungen).

Der Firma Henkel KGaA danke ich für die Bereitstellung der PIT Emulsion.

Der Feinmechanikwerkstatt der TU-Dortmund danke ich für die Herstellung des thermostatisierten Blockes für das DT-1200 und der Lösemittelfalle für das Viskosimeter VE2.

Für die Durchsicht der Arbeit danke ich den Herren Dr. Degen und Dr. Oetzel.

Vor allem gilt mein Dank meiner Frau, die mir in der gesamten Zeit der Anfertigung des Textes in allen Belangen stets hilfreich zur Seite stand.

## Veröffentlichungen

Degen, P., Shukla, A., Boetcher, U., Rehage, H., „Self-assembled ultra-thin coatings of Octadecyltrichlorosilane (OTS) formed at the Surface of Iron Oxide Nanoparticles”, *Colloid and Polymer Science* 286, 2, **2008**.

Oetzel, C., Boetcher, U., Klank, D., „Stabilitätsuntersuchungen von Dispersionen mittels optischer, akustischer und elektroakustischer Messverfahren“, Tagungsband zum 4. Symposium „Produktgestaltung in der Partikeltechnologie“, Pfinztal **2008**.

Oetzel, C., Boetcher, U., „Ultrasound spectroscopy and multiple light scattering for analysis of the state of dispersion of concentrated Silica-Slurries”, *Ceramic forum international* 5, **2009**, E 37-E 41.

## Vorträge

4. ZSIGMONDY Kolloquium, „Particle size, zetapotential and stability of concentrated o/w-emulsions measured with ultrasonic spectroscopy and light scattering“, Essen, April **2008**.

“Optische Methoden zur Charakterisierung von konzentrierten Dispersionen”, Messe „Powtech“, Nürnberg **2008**.

„Optische Messmethode zur Verfolgung des Trocknungsverhaltens dünner Schichten“, 12. Seminar „Beschichtungen und Bauchemie“, Veranstalter: Vincentz Network, Kassel, Oktober **2008**.

Nanoseminar Netzsch, „Ultrasonic spectroscopy: analysis of particle size and stability without mistakes in sample preparation“, Selb, April, **2009**.

## Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Inchenhofen, \_\_\_\_\_

Ort, Datum

\_\_\_\_\_

Unterschrift

*Tote Fliegen verderben gute Salben.*

Prediger 10, 1

*Öl und Wasser sind nicht mischbar.*

Altes Sprichwort

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Emulsionen.....	3
2.1	Das HLB-Konzept.....	4
2.2	Emulgiertechnik.....	5
2.3	Koagulationskinetik in Emulsionen.....	11
2.4	DLVO Theorie.....	14
2.5	Additive zur Stabilitätserhöhung – Polyelektrolyte und Polymere.....	16
2.6	Mechanismen in Emulsionen mit Polymeren.....	17
3	Ultraschallspektroskopie zur Bestimmung der Teilchengröße und des Zetapotenzials.....	20
3.1	Historische Entwicklung der akustischen Theorien <sup>[24]</sup> .....	20
3.2	Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Teilchengrößenbestimmung von Emulsionen mittels Ultraschall <sup>[55]</sup> .....	21
3.3	Physikalische Grundlagen der Schallwellenausbreitung in homogenen Medien.....	21
3.4	Physikalische Grundlagen der Schallwellenausbreitung in Dispersionen... 24	
3.4.1	Die ECAH-Theorie.....	25
3.4.2	Das Phasenkopplungsmodell von DUKHIN und GOETZ.....	25
3.4.3	Das hydrodynamische Zellenmodell.....	27
3.4.4	Beschreibung der einzelnen Schallmechanismen.....	28
3.4.4.1	Intrinsische Verluste.....	29
3.4.4.2	Verluste durch Streuung.....	29
3.4.4.3	Visko-inertiale Verluste.....	30
3.4.4.4	Thermische Verluste.....	31
3.4.4.5	Strukturverluste.....	33
3.4.4.6	Der Superpositionsansatz.....	34
3.5	Vergleich der akustischen Spektroskopie mit anderen Partikelgrößenbestimmungsmethoden.....	35
3.6	Dämpfungsmessungen mit dem DT-1200 <sup>[24]</sup> .....	36
3.7	Die diffuse Doppelschicht.....	37
3.7.1	Modelle der diffusen Doppelschicht.....	37
3.7.2	Kolloidale Eigenschaften von Emulsionen.....	40
3.7.3	Die polarisierte, nicht überlappte diffuse Doppelschicht.....	41
3.8	Elektroakustik.....	43

3.8.1	Historische Entwicklung der Elektroakustik.....	43
3.8.2	Der kollektive Vibrationsstrom in konzentrierten Systemen .....	45
3.8.3	Das Zetapotenzial .....	45
3.8.4	Messmethode der Elektroakustik beim DT-1200.....	49
4	Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM) .....	52
4.1	Software zur FBRM-Messung .....	54
5	Rheologische Untersuchungen .....	57
5.1	Verwendetes Rheometer.....	57
5.2	Beschreibung der durchgeführten Messmethoden.....	59
5.2.1	Fließkurven .....	59
5.2.2	Amplitudentest .....	61
5.2.3	Frequenztest .....	63
5.2.4	Kriech-/Retardationstest.....	64
5.3	Rheologische Daten aus akustischen Messungen.....	66
5.4	Rheologie von Suspensionen und Emulsionen .....	70
5.4.1	Historische Entwicklung .....	71
5.4.2	Einflussfaktoren auf das Fließverhalten von Emulsionen.....	73
5.4.2.1	Teilchengröße und -verteilung .....	74
5.4.2.2	Teilchenform .....	75
5.4.2.3	Teilchenladung.....	75
5.4.2.4	Teilchenkonzentration.....	76
5.4.2.5	Verhalten im Scherfeld.....	78
5.4.3	Polymer enthaltende Emulsionen.....	79
6	Ergebnisse .....	82
6.1	Verwendete Chemikalien .....	82
6.2	Verwendete Messgeräte .....	82
6.3	Verwendete Geräte .....	83
6.4	GC-MS Spektrum von Kerosene.....	83
6.5	Herstellung der Emulsionen .....	87
6.6	Messungen am Ultraschallspektrometer DT-1200 .....	88
6.6.1	Ermittlung der Partikelgrößenverteilung .....	88
6.6.1.1	Grenzen und Genauigkeit der Messmethode.....	89
6.6.1.2	Messergebnisse.....	90
6.6.2	Erkenntnisse aus den Schallabschwächungsspektren.....	98
6.6.3	Messungen der Schallgeschwindigkeit .....	100
6.6.4	Longitudinale Wellenmoduln .....	103
6.6.5	Elektroakustische Messungen.....	104
6.6.5.1	Grenzen und Genauigkeit der Messmethode.....	104
6.6.5.2	Ermittlung des Zetapotenzials.....	105

6.6.5.3	MAXWELL-WAGNER Frequenz.....	107
6.6.5.4	Der Parameter $K r$ .....	108
6.7	Partikelgrößenbestimmung mit der FBRM-Sonde .....	110
6.7.1	Vor- und Nachteile der Messmethode.....	110
6.7.2	Praktische Durchführung und Messergebnisse.....	111
6.8	Vergleichende Übersicht der Partikelmessungen beider Methoden.....	113
6.9	Messungen der elektrischen Leitfähigkeit .....	114
6.10	Rheologische Messungen .....	116
6.10.1	Messung NEWTONScher Flüssigkeiten bekannter Viskosität .....	116
6.10.2	Viskositätsmessungen.....	117
6.10.3	Cox-Merz-Regel .....	125
6.10.4	Oszillationsmessungen .....	126
6.10.5	Kriech- Retardationstest.....	127
6.10.6	KELVIN-Modell im Kriechtest .....	131
6.11	Untersuchung einer PIT-Emulsion.....	132
6.11.1	Messergebnisse .....	133
7	Zusammenfassung .....	139
8	Ausblick.....	142
9	Literaturverzeichnis .....	144
10	Anhang .....	157
10.1	Beschreibung der Funktionen aus Abschnitt 3.8.2 .....	157
10.1.1	Spezialfall w/o Emulsionen.....	159
10.2	Zusammensetzung und Herstellungsparameter der Emulsionen.....	160
10.3	Tabellarische Übersichten weiterer Ergebnisse .....	167
10.4	Dichtemessungen und thermischer Expansionskoeffizient .....	172
10.5	Longitudinale Moduln .....	176
10.6	Definition wichtiger kolloidchemischer Begriffe <sup>[190, 191]</sup> .....	178

## Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
$A$	$\text{m s}^{-2}$	Beschleunigung
$A$	1	Kanalbereichsgrenze
$A$	1	Präexponentieller Faktor
$b$	m	Zellradius
$B$	1	Kanalbereichsgrenze
$B$	1	Hilfsgröße
$c$	$\text{m s}^{-1}$	Schallgeschwindigkeit
$C$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Wärmekapazität
$c$	$\text{mol l}^{-1}$	Konzentration
$c_i$	1	Kanalgrenze
$C_s$	$\text{A s V}^{-1}$	Integrale Doppelschichtkapazität
$D$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$Du$	$\text{m}^{-1}$	DUKHIN-Zahl
$e$	C	Elementarladung
$E$	$\text{V m}^{-1}$	Elektrische Feldstärke
$E$	J	Energie
$E_V$	$\text{J m}^{-3}$	Energiedichte
$F$	$\text{N m}^{-2}$	Kraft
$F$	$\text{C mol}^{-1}$	FARADAY-Konstante
$F$	1	Funktion der Elektroakustik, die die Hüllenrelaxation beschreibt
$g$	$\text{m s}^{-2}$	Erdbeschleunigung
$G'$	Pa	Speicheranteil des Schubmoduls
$G''$	Pa	Verlustanteil des Schubmoduls
$G^*$	Pa	Komplexes Schubmodul
$G$	1	Funktion der Elektroakustik, die den Frequenzterm berücksichtigt
$h$	$\mu\text{m}$	Mittlerer Teilchenabstand
$h_1$		Hilfsgleichung
$h_2$		Hilfsgleichung

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$H_1$	$\text{N m}^{-1}$	Erster HOOKE-Koeffizient
$H_2$	$\text{N s m}^{-1}$	Zweiter HOOKE-Koeffizient
$H$		Hilfsgleichung
$I$		Intensität der Schallwelle
$I$		Hilfsgleichung
$I_1$		Hilfsgleichung
$I_2$		Hilfsgleichung
$I_{12}$		Hilfsgleichung
$I_{23}$		Hilfsgleichung
$J$	$\text{Pa}^{-1}$	Komplianz
$J$	1	Anzahl der Messungen
$k$	1	Numerischer Parameter
$k$		Komplexe Wellenzahl
$k_1$		EINSTEIN-Koeffizient
$k_2$		hydrodynamischer Interaktionsparameter
$k_B$	$\text{J K}^{-1}$	BOLTZMANN-Konstante
$K$	$\text{Pa}$	Kompressionsmodul
$K_G$	$\text{C m}^{-2}$	Oberflächenladung
$K$	$\text{S m}^{-1}$	Elektrische Leitfähigkeit
$K_1, K_2$	1	Parameter der MOONEY-Gleichung
$m$	$\text{kg}$	Masse
$M$	$\text{Pa}$	Longitudinalwellenmodul
$M'$	$\text{Pa}$	Speicheranteil des Longitudinalwellenmoduls
$M''$	$\text{Pa}$	Verlustanteil des Longitudinalwellenmoduls
$M$	$\text{N m}$	Drehmoment
$M_i$	1	Kanalmittelpunkt
$M_W$	$\text{g mol}^{-1}$	Molgewicht
$n$	1	Partikelanzahl
$n_i$	1	Anzahl der ungewichteten Partikel

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$N_{Ca}$	1	Kapillarzahl
$N$	$\text{mol}^{-1}$	AVOGADRO-Zahl
$N_1$		Erste Normalspannungsdifferenz
$N_2$		Zweite Normalspannungsdifferenz
$p$	Pa	Druck
$P$	W	Leistung
$P_V$	$\text{W m}^{-3}$	Leistungsdichte
$P$	Pa	Schalldruck
$P_r$	1	Polydispersität
$P$	Pa s	Poise
$r$	m	Radius
$r_A$	m	Kollisionsradius
$R$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
$R$	m	Radius
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$U$	1	Umdrehungen
$u$	$\text{m s}^{-1}$	Strömungsgeschwindigkeit
$u$	$\text{m s}^{-1}$	Schallgeschwindigkeit
$V$	V	Potenzial
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$w_i$	1	Kanalgewichtung
$x$	m	Teilchenabstand
$x_g$	m	mittlerer Teilchenradius (mean)
$z$		Hilfsgleichung
$z$	1	Ionenwertigkeit
$Z$	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Akustische Impedanz
<b>Griechische Symbole</b>		
$\alpha$	rad	Kegelwinkel
$\alpha$	$\text{dB cm}^{-1} \text{MHz}^{-1}$	Schalldämpfung
$\beta$	$\text{K}^{-1}$	Isobarer thermischer Expansions-

Symbol	Einheit	Bedeutung
		koeffizient
$\beta_{ad}$	$\text{m}^2 \text{N}^{-1}$	Adiabatische Kompressibilität
$\gamma$	1	Deformation
$\hat{\gamma}$		Amplitude der Deformation
$\gamma$	1	hydrodynamischer Reibungskoeffizient
$\dot{\gamma}$	$\text{s}^{-1}$	Scherrate
$\delta$	m	charakteristische Distanz
$\epsilon_R$	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$	Permittivität (Dielektrizitätskonstante)
$\zeta$	V	Zetapotenzial
$\eta, \eta_S$	$\text{Pa s}$	Dynamische (Scher-) Viskosität
$\eta_R$	1	Relative Viskosität
$\eta_V$	$\text{Pa s}$	Volumenviskosität
$\eta_0$	$\text{Pa s}$	Nullviskosität
$\theta, \vartheta$	°	Winkel
$\kappa$	$\text{m}^{-1}$	reziproke DEBYE-Länge
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\Lambda$	s	Retardationszeit im KELVIN/VOIGT-Modell
$\mu_D$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$	dynamische elektrophoretische Mobilität
$\nu$	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$	kinematische Viskosität
$v$	$\text{M s}^{-1}$	Partikelgeschwindigkeit
$\rho$	$\text{g cm}^{-3}$	Dichte
$\sigma$	1	Standardabweichung (der Partikelgrößenverteilung)
$\sigma_g$	1	Standardabweichung der lognormalen Verteilungskurve
$\tau$	$\text{Pa}$	Schubspannung
$\tau$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	thermischer Leitfähigkeitskoeffizient
$\phi$	1	Volumenanteil
$\phi$	°	Phase des Schalls
$\Psi$	V	Potenzial

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$\Psi_D$	V	STERN-Potenzial
$\omega$	rad s <sup>-1</sup>	Kreisfrequenz
$\omega_{MW}$	s <sup>-1</sup>	MAXWELL-WAGNER-Frequenz
$\Omega$	rad s <sup>-1</sup>	Winkelgeschwindigkeit
$\Omega$		Hydrodynamischer Widerstandskoeffizient
<b>Indizes</b>		
<i>0</i>		Vakuum
<i>c</i>		Kompressions-
<i>e</i>		elastisch
<i>E</i>		Emulsion
<i>i</i>		<i>i</i> -te Fraktion
<i>in</i>		Eingangs-
<i>int</i>		intrinsisch
<i>L</i>		Longitudinal, liquid
<i>M</i>		Bulkphase (=Medium, äußere Phase)
<i>out</i>		Ausgangs-
<i>P</i>		Partikel (=innere Phase)
<i>R</i>		Relativ
<i>sc</i>		Streuungs- (=scatter)
<i>st</i>		Struktur-
<i>T</i>		Thermisch
<i>th</i>		Thermisch
<i>vis</i>		viskos
$\eta$		viskos
$\sigma$		bezogen auf die Oberfläche
<b>Abkürzungen</b>		
<i>CCC</i>	mol L <sup>-1</sup>	Kritische Koagulationskonzentration
<i>CLD</i>		Chord length distribution

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
<i>CVI</i>	$\text{mV s}^{1/2} \text{g}^{-1/2}$	Kolloidaler Vibrationsstrom
<i>CMC</i>	$\text{mol l}^{-1}$	kritische Mizellbildungskonzentration
<i>CMC</i>		Carboxymethylcellulose
<i>FBRM</i>	-	Focused beam reflectance measurement
<i>GC</i>		Gaschromatographie
<i>HLB</i>	1	Hydrophilic-lipophilic-balance
<i>IDM</i>		Induziertes Dipolmoment
<i>LVE</i>		Linear viskoelastischer Bereich
<i>PCS</i>	-	Photonen Korrelationsspektroskopie
<i>PGV</i>	-	Partikelgrößenverteilung

## 1 Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, mithilfe der Ultraschallspektroskopie umfassende Erkenntnisse über o/w-Emulsionen zu gewinnen. Zusätzlich sollen mit rheologischen Experimenten speziell im hochkonzentrierten Bereich der Einfluss der Teilchengröße auf die Fliesseigenschaften untersucht werden.

Dafür wurden einfache o/w-Modellemulsionen *mit* bzw. *ohne* Zusatz wasserlöslicher Polymere untersucht. Beide Typen finden in vielen Bereichen ihre Anwendung. Als Produkte kommen sie beispielsweise in Lebensmitteln, Pharmazeutika, Kosmetika, Reinigungsmitteln, Herbiziden, Farben, Schmierstoffen, Bitumen und Treibstoffen in den Handel. Industriell werden sie in der Prozesstechnik, im Straßen- und Bergbau, in der Foto-, Papier-, Holz-, Bau-, Mineralöl- und der Textilindustrie verwendet <sup>[1]</sup>.

Da Emulsionen vielfach in großtechnischen Prozessen hergestellt werden, stellt sich für den Verfahrenstechniker die Frage nach der Auslegung der Rührwerke für die Formulierung und auch die sich anschließende Beförderung durch Pumpen etc. will bedacht sein. Für Emulsionen im Lebensmittelbereich sind Faktoren wie Streichbarkeit oder Ruhestrukturstärke, die für Produkte wie beispielsweise Mayonnaise relevant sind, von Bedeutung. Diese genannten Aspekte können durch Erkenntnisse aus rheologischen Experimenten verbessert werden. Dabei hat nicht nur die Auswahl der verwendeten Inhaltsstoffe und deren Menge, sondern auch der Dispersitätsgrad einen Einfluss auf die Fließeigenschaften von Emulsionen.

Eine weitere wesentliche Herausforderung besteht also darin, Kenntnisse über die Größe der Teilchen zu gewinnen, um so die gewünschte Partikelgröße und eventuell die Breite ihrer Verteilung im Prozess einzustellen bzw. im Sinne des Produktdesigns verbessern zu können. Hier bieten sich dem Naturwissenschaftler seitens der quantitativen Analytik eine Fülle von Methoden, wobei jede einzelne mit Vor- und Nachteilen behaftet ist oder unter Umständen für die entsprechende Aufgabe gar nicht geeignet ist.

Bei einer großen Zahl der optischen Messverfahren müssen die meist opaken Emulsionen stark verdünnt werden. Dies ist schwierig, weil genaugenommen die exakte Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase ermittelt werden müsste, um dispersionsrelevante Parameter wie beispielsweise pH-Wert und Leitfähigkeit annähernd konstant zu halten. Zum Beispiel wird dies bei kosmetischen

## 1. Einleitung

---

Endprodukten mit zwischen 10 und ca. 40 unterschiedlichen Substanzen schon ein schwieriges Unterfangen, da sich zudem einige Stoffe nicht ausschließlich in der Wasser- bzw. Ölphase aufhalten werden. Für eine o/w-Emulsion wird also eine ausschließliche Verdünnung mit Wasser eine mehr oder weniger große Verfälschung mit sich bringen. Außerdem verkleinern sich durch Verdünnung die interpartikulären Wechselwirkungen und eventuelle bereits gebildete Flocken können möglicherweise wieder zerfallen.

Das Einbringen akustischer Wellen in konzentrierte Dispersionen eröffnet die Möglichkeit, anhand ihrer Abschwächung die Partikelgrößenverteilung und durch Messung des kolloidalen Vibrationsstroms das Zetapotenzial – einen der wichtigsten Stabilitätsparameter für Dispersionen – zu bestimmen. Diese beiden Methoden können mittlerweile als gut validiert, aber im Vergleich zu optischen Methoden noch als deutlich unterrepräsentiert angesehen werden. Es gibt seitens der Messtechnik unterschiedlich realisierte Varianten der angewendeten Wellentypen und der Detektorenanordnung. Das in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren nutzt Tone-Burst-Wellen. Dies sind kurze Wellenpakete gleicher Amplitude.

Bei ergänzender Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Dispersion und der Schallgeschwindigkeit eröffnen sich mit der Vielzahl der daraus gewonnenen Parameter Einblicke in die Dicke der Doppelschicht, das Überlappungsvolumen, die die Oberflächenleitfähigkeit der Teilchen charakterisierende DUKHIN-Zahl und die MAXWELL-WAGNER-Frequenz.

In jüngster Zeit wurde auch eine direkte Verbindung von akustischen Messergebnissen mit rheologischen Eigenschaften geschaffen. Damit ist beispielsweise eine Unterscheidung zwischen NEWTONschen und nicht-NEWTONschen Systemen möglich.

Die größere Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet der Akustik beschäftigt sich mit Teilchengrößen- bzw. Zetapotenzialbestimmung in konzentrierten *Suspensionen*, nur wenige mit *Emulsionen*. Zur rheologischen Untersuchung anhand von longitudinalen Ultraschallwellen gibt es lediglich eine verschwindend geringe Anzahl von Publikationen.

## 2 Emulsionen

Um eine möglichst stabile Makroemulsion herzustellen, ist einiges Hintergrundwissen notwendig. Bei Modellemulsionen, wie in der vorliegenden Arbeit, kommen im Gegensatz zu kommerziell eingesetzten Emulsionen relativ wenige Komponenten zum Einsatz. Dennoch sind mehrere Fragen vorab zu klären. So muss der Emulgator bzw. ein Emulgatoremischung passend ausgewählt werden. Zum einen ist er in der Regel verantwortlich, welcher Emulsionstyp resultiert (o/w- oder w/o Emulsion) und weiterhin sind chemische Ähnlichkeiten des Emulgators mit der Ölphase einerseits und der Wasserphase andererseits zur Stabilisierung hilfreich. Ein Einsatz von Verdickern der Wasserphase verringert die Teilchenbewegung und somit die Destabilisierungsvorgänge. Die chemische Natur des Verdickers und seine Konzentration sind also geeignet einzusetzen. Die Stabilität einer Emulsion kann weitgehend mit der DLVO-Theorie beschrieben werden.

Nicht zuletzt ist die optimale Wahl der zur Herstellung eingesetzten Rühr- und Homogenisieretechnik von großer Bedeutung für die resultierenden Eigenschaften der Emulsion. Die hier genannten Grundlagen, Theorien und Techniken sollen in diesem Kapitel behandelt werden.

Eine Makroemulsion besteht typischerweise aus zwei nicht mischbaren flüssigen Komponenten, meistens Öl und Wasser, sowie einem Emulgator oder einer Emulgatoremischung. Je nach Art der Anwendung kommen weitere Stoffe wie beispielsweise Verdicker, Konservierungsmittel, Lösevermittler, Schutzkolloide, Entschäumer, Zusätze gegen Verkrusten, Duftstoffe oder pharmazeutische Wirkstoffe dazu.

Wenn Öltröpfchen in Wasser verteilt sind, wird von einer o/w Emulsion gesprochen. Wasser stellt dann die „äußere“ Phase, Öl die „innere“ Phase dar. Der umgekehrte Fall wird w/o Emulsion genannt. Weiterhin gibt es die Möglichkeit, dass die Tröpfchen einer w/o Emulsion wiederum in Wasser verteilt sind. Dies ist ein Beispiel einer multiplen w/o/w Emulsion und auch hier ist die umgekehrte Phasenfolge möglich (o/w/o).

## 2. Emulsionen

---

Seit 1907 sind so genannte PICKERING-Emulsionen bekannt, deren Stabilität daher rührt, dass sich Feststoffteilchen mit wesentlich kleinerem Durchmesser als die Tröpfchen der inneren Phase auf deren Grenzschicht verteilen.

Einen exotischen Typ auf dem Gebiet der Emulsionen stellen w/w Emulsionen sowie o/o Emulsionen dar. Sie werden meist mit Block- oder Kammpolymeren sterisch stabilisiert<sup>[2]</sup>. W/w Emulsionen spielen eine Rolle in biologischen Prozessen<sup>[2, 3]</sup>.

Durch die Weiterentwicklung technischer Emulgatoren wurden in den letzten Jahren neue Marktbereiche erschlossen, weil sich dadurch Emulsionen optimal für bestimmte Einsatzbereiche produzieren ließen.

Da Makroemulsionen im Gegensatz zu Mikroemulsionen thermodynamisch nicht stabil sind und somit zur Entmischung neigen, werden ein oder mehrere folgender Möglichkeiten zur Erhöhung der Lebensdauer verwendet:

- ✓ Vergrößerung der Viskosität der kontinuierlichen Phase,
- ✓ Dichteunterschied zwischen äußerer und innerer Phase verringern,
- ✓ Herstellung kleinerer Tröpfchen,
- ✓ Herstellung einer möglichst einheitlichen Tröpfchengröße,
- ✓ HLB-Wert optimal einstellen,
- ✓ Zetapotenzial erhöhen,
- ✓ Dipolmoment der Ölphase verringern (bei o/w Emulsionen).<sup>[4]</sup>

Die Art der Anwendung entscheidet über weitere Stabilitätsanforderungen wie Temperaturbeständigkeit, Unempfindlichkeit gegenüber Säure-, Base- oder Salzzusatz und Beständigkeit gegenüber mechanischen Einwirkungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Stabilitätsverbesserung hauptsächlich über die Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase erreicht.

### **2.1 Das HLB-Konzept**

Es gibt verschiedene Konzepte, Emulgatoren hinsichtlich ihres Emulgierverhaltens zu klassifizieren. Das bekannteste ist das –allerdings nur für nichtionische Emulgatoren gültige– HLB-Konzept (=hydrophilic-lipophilic-balance) nach GRIFFIN. Die HLB-Skala reicht von 0 bis 20, wobei laut Regel von BANCROFT öllösliche Emulgatoren niedrige HLB-Werte von 3-8 aufweisen und bevorzugt w/o Emulsionen

## 2. Emulsionen

---

bilden. Emulgatoren mit Werten von 8-18 sind überwiegend wasserlöslich und bilden o/w Emulsionen. <sup>[5, 6]</sup>

Allerdings kann ein gegebener Emulgator durchaus auch den jeweils anderen Emulsionstyp ausbilden, da weitere Faktoren wie Phasenvolumenverhältnis, Ladung des Grenzflächenfilmes, mechanische Einflüsse, Temperatur und die Reihenfolge der Zusätze eine Rolle spielen<sup>[7]</sup>.

In **Tabelle 2.1** sind für einige Öle beispielhaft die erforderlichen HLB-Werte aufgeführt, die zur Herstellung von o/w- bzw. w/o Emulsionen nötig sind.

**Tabelle 2.1:** Zur Emulgierung erforderliche HLB-Werte <sup>[7]</sup>

Öl	o/w	w/o
Lanolin	10-11	8
Paraffinöl	11	8
Stearinsäure	15	6
Vaseline	12	5-7

Eine geringere benötigte Emulgatormenge bei gleicher Emulsionsstabilität kann erreicht werden, wenn statt der Verwendung nur eines Emulgators eine Mischung aus zwei nichtionischen Emulgatoren verwendet wird. Auch eine Mischung von nichtionischem- und ionischem Emulgator führt zu sehr guten Ergebnissen, da der Phasengrenzflächenfilm in diesem Fall durch die nichtionische Komponente eine gute *Elastizität* und aufgrund der ionischen Komponente eine gute *Stabilität* durch die gleichsinnige Ladung aufweist <sup>[7]</sup>.

### 2.2 Emulgiertechnik

Generell können kleine Tröpfchen durch Zerkleinern hergestellt werden oder durch Aggregation von Molekülen. Letztgenannte Methode spielt für Emulsionen nur eine untergeordnete Rolle, sodass folgende Techniken genannt werden können <sup>[7]</sup>:

- ✓ Schnelllaufendes Rührwerk (Rotor-Stator-System),
- ✓ Schüttel- oder Schlagmaschine,
- ✓ Emulgierzentrifuge,
- ✓ Mischpumpe,

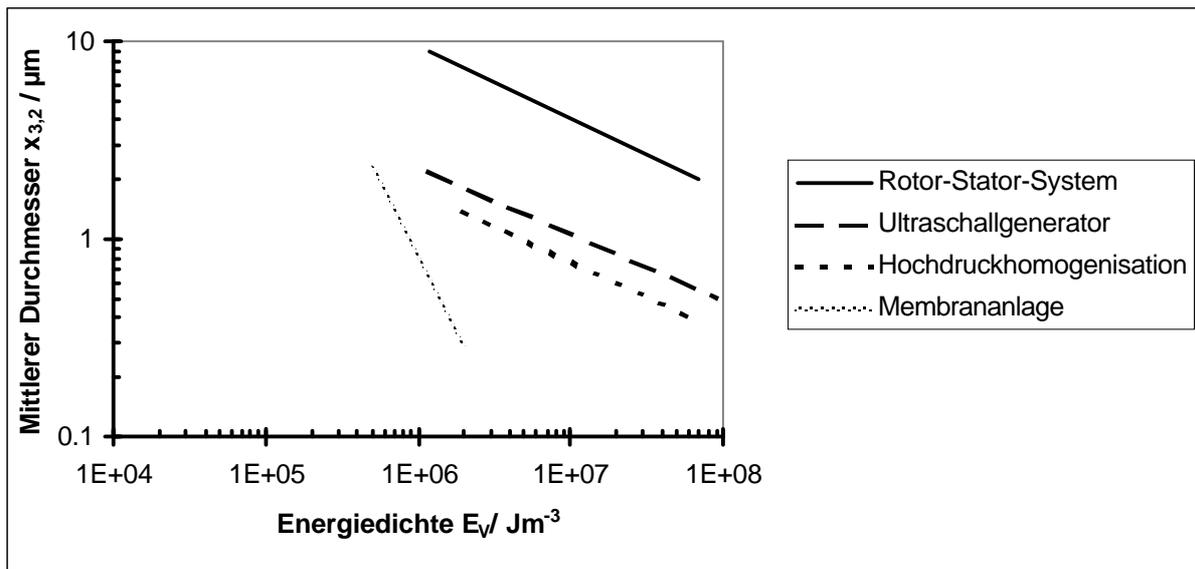
## 2. Emulsionen

---

- ✓ Vibrator,
- ✓ Ultraschallgenerator,
- ✓ Hochdruckhomogenisator,
- ✓ Membrananlage,
- ✓ Kolloidmühle.

Die Betriebsweise kann *kontinuierlich* bei langer oder kurzer Verweilzeit, *batch-weise* oder *im Umlauf* erfolgen.

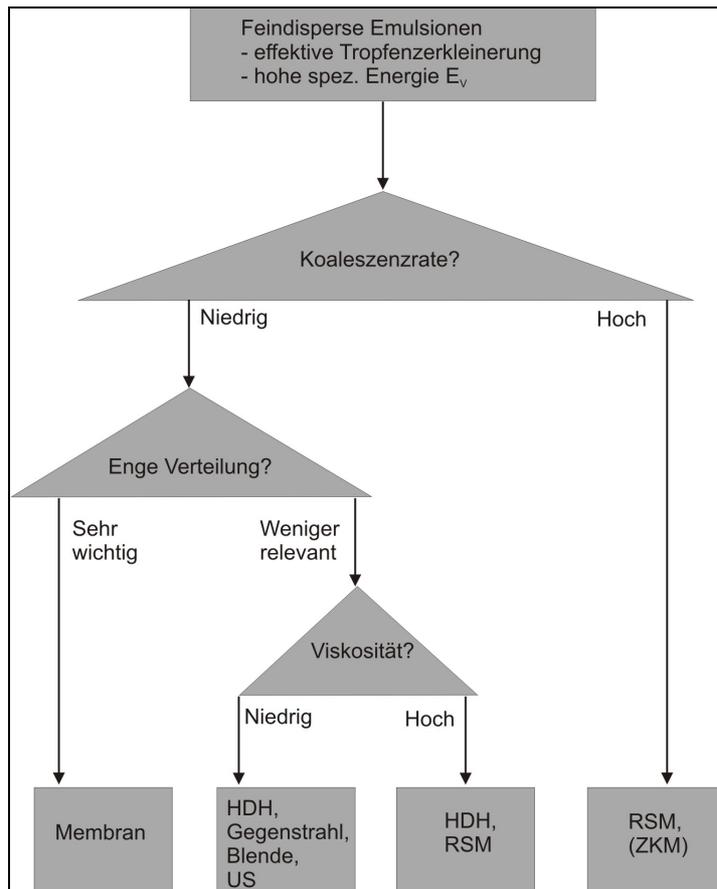
In **Abbildung 2.1** ist am Beispiel von Rapsöl in Wasser die erreichbare mittlere Partikelgröße,  $x_{3,2}$ , über der nötigen einzutragenden Energie aufgetragen. Erkennbar ist, dass die erreichbare Partikelgröße bei doppeltlogarithmischer Auftragung umgekehrt proportional zur eingetragenen Energie ist. Des Weiteren lässt sich ablesen, dass es für jede Technik eine untere Grenze gibt, wobei das Rotor-Stator-Prinzip die größten und der Membranprozess die feinsten Emulsionen liefern. Der Membranprozess ist auch deshalb sehr effektiv, weil er für die Erzeugung kleiner Partikel vergleichsweise wenig Energie benötigt.



**Abbildung 2.1:** Einfluss des Energieeintrags auf die mittlere Partikelgrößen bei verschiedenen Emulgiertechniken <sup>[1]</sup>.

Allerdings ist nicht jede Emulgiertechnik für alle Systeme geeignet. **Abbildung 2.2** beschreibt die Auswahlkriterien.

## 2. Emulsionen



**Abbildung 2.2:** Auswahlverfahren der passenden Emulgiertechnik (RSM: Rotor-Stator-Maschine; ZKM: Zahnkranz-Dispergiermaschine; HDH: Hochdruckhomogenisator; US: Ultraschall) <sup>[1]</sup>.

Die hier zum Einsatz gekommenen Emulgiertechniken, das Rotor-Stator-Prinzip und der Ultraschallgenerator, sollen nachfolgend kurz beschrieben werden.

Beim Rotor-Stator-Prinzip erfolgt die Tröpfchenerzeugung durch mechanische Kräfte: Der innen befindliche, sich bei hoher Geschwindigkeit drehende gezahnte Rotor presst die Flüssigkeit durch den außen befindlichen gezähnten Stator. Die mechanischen Kräfte bewirken RAYLEIGH-TAYLOR- und KELVIN-HELMHOLTZ-Instabilitäten. Ein Tropfen wird *dann* zerkleinert, wenn die Deformation die kritische WEBER-Zahl überschreitet <sup>[1]</sup>.

Diese Herstellung ergibt keine monodispersen Tröpfchengrößenverteilungen. Dafür gibt es folgende Gründe <sup>[8]</sup>:

- ✓ Die *Dynamik des Aufbrechens* in einem Turbulenzfeld, in dem die beanspruchenden Wirbel eine Intensitätsverteilung besitzen,

## 2. Emulsionen

- ✓ Die *Dynamik der Koaleszenz*. Sie ist ein stochastischer Prozess. Durch die Anwendung von Mengenbilanzgleichungen ist bei Verwendung empirischer und halbempirischer Ansätze für die Wahrscheinlichkeiten der miteinander konkurrierenden Vorgänge der Dispergierung und der Koaleszenz die Berechnung der Tröpfchengrößenverteilung möglich.

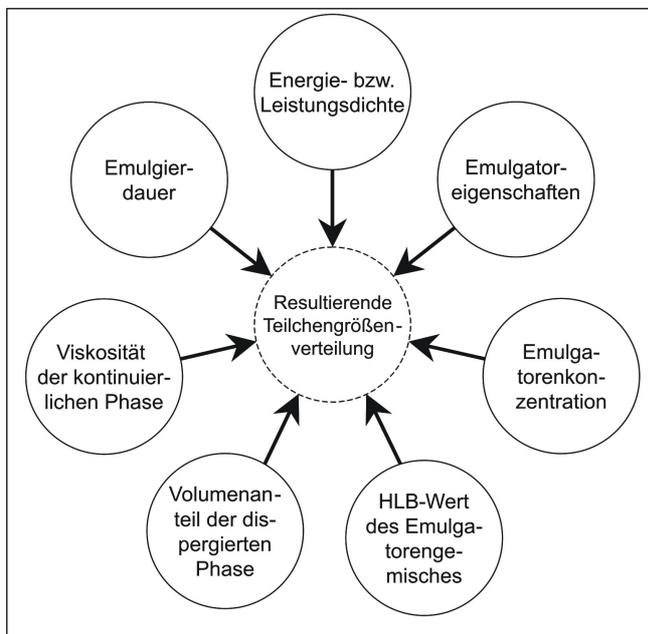
Die mittleren Tropfendurchmesser sind für diese Herstellmethode bei turbulenter Durchmischung und kontinuierlicher Betriebsweise nach **Gleichung 2.1** von der Energiedichte und der Viskosität der inneren Phase abhängig <sup>[1]</sup>.

$$2\bar{r} \propto E_V^{-0.25 \dots -0.4} \eta_P^{0 \dots 0.75} \quad \text{mit} \quad E_V = \frac{E}{V} \quad (2.1)^1$$

Für kontinuierliche Betriebsweise mit langer Verweilzeit, aber auch für batch-weise und im Umlauf betriebene Prozesse ist der mittlere Tropfendurchmesser anstatt von der Energiedichte von der Leistungsdichte (**Gleichung 2.2**) und des weiteren von der Viskosität der inneren Phase und der mittleren Verweilzeit in der Dispergierzone abhängig:

$$2\bar{r} \propto P_V^{-0.25 \dots -0.4} \eta_P^{0 \dots 0.75} f(t_{res}) \quad \text{mit} \quad P_V = \frac{P}{V} \quad (2.2)$$

Die Gleichung gilt für Rotor-Stator-Systeme und Ultraschallemlgierung.



**Abbildung 2.3:** Einflussfaktoren auf die resultierende Teilchengrößenverteilung beim Emulgieren.

<sup>1</sup> Die Bedeutung jeglicher Variablen in allen auftretenden Gleichungen wird nicht im Text sondern in der Übersichtstabelle am Anfang erklärt.

## 2. Emulsionen

---

Neben der eingesetzten Emulgiertechnik haben aber auch der verwendete Emulgator bzw. Emulgatorgemische und dessen (deren) Konzentration(en) einen wesentlichen Einfluss auf die resultierende Partikelgröße.

**Abbildung 2.3** gibt dazu eine kurze Übersicht.

Eine Erfordernis an den Emulgator ist beispielsweise, dass er die durch Dispergierung neu entstandenen Oberflächen schnell belegen sollte. Ist dies aufgrund seiner Eigenschaften oder aufgrund hoher Viskosität nicht möglich, so wird durch die weiter erfolgende erzwungene Teilchenbewegung wieder Partikelkollision erfolgen. Diese kann zu Koaleszenz führen, sofern zu wenig Teilchenoberfläche mit Emulgator belegt ist.

Bei Rezepturen mit geringem Volumenanteil der dispergierten Phase findet während der Herstellung wenig Koaleszenz statt, da die Teilchen vergleichsweise selten kollidieren. Mit steigendem Anteil allerdings ist Koaleszenz dann begünstigt, da Kollisionen häufig sind.

Ein hoher Energieeintrag kann allerdings auch zur Inversion der Emulsion führen. Bekanntes Beispiel hierfür ist die seit Jahrhunderten angewendete Butterherstellung durch Schlagen, Stoßen oder Rollen.

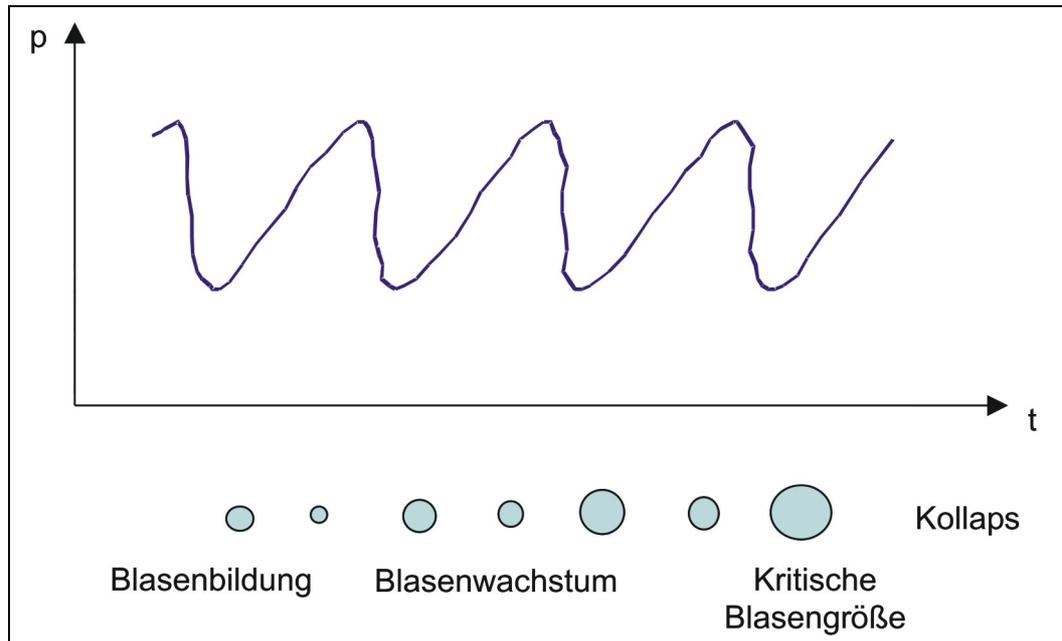
Das der Ultraschallerzeugung zugrunde liegende Prinzip ist der umgekehrte piezoelektrische Effekt: Mit einem Generator wird eine hochfrequente elektrische Schwingung erzeugt, die durch ein piezoelektrisches Material in mechanische Schwingung gleicher Frequenz umgewandelt wird. Sie liegen für diese Anwendung zwischen 20 kHz und 10 GHz. Eine Sonotrode transportiert diese Schwingung in das zu emulgierende Fluid <sup>[9]</sup>.

Bei der Verwendung eines Ultraschallgenerators, der in die Mischung eintaucht, geschieht die Dispergierung durch Schwingungen an der Spitze der Sonotrode, die Kavitationen verursachen. Als Kavitation wird die druckschwankungsbedingte Bildung (=Expansion) und Auflösung (=Kompression) von Hohlräumen in Flüssigkeiten bezeichnet. Demnach können in der Expansionsphase Blasen entstehen, die unter bestimmten Bedingungen bis zum Erreichen einer kritischen Blasengröße anwachsen, um dann zu kollabieren <sup>[9]</sup>. **Abbildung 2.4** zeigt diesen Vorgang.

Niedrig energetische Schallwellen haben einen sinusförmigen Verlauf . Da aber bei hochenergetischem Ultraschall die Druckänderungen örtliche Temperaturschwan-

## 2. Emulsionen

kungen mit sich bringen, ergibt sich durch die lokal höhere Schallgeschwindigkeit aufgrund erhöhter Temperatur ein sägezahnartiger Kurvenverlauf. <sup>[10]</sup>



**Abbildung 2.4:** Kavitation im Ultraschallfeld <sup>[9]</sup>.

Die stark inhomogene Energiedichteverteilung des Ultraschallfeldes kann in bimodalen Partikelgrößenverteilungen resultieren, wenn die durch Voremulgierung erzeugten Tropfen –z.B. durch Rotor-Stator– nicht oder nur wenig durch das Ultraschallfeld zerkleinert werden. Dies ist im Batchbetrieb bei schlechter Durchmischung oder in großen Behältern der Fall <sup>[1]</sup>. Die Ultraschallmischung wird etwa seit 1950 angewendet. <sup>[11]</sup>

Abgesehen von den in dieser Arbeit eingesetzten *Geräten* gibt es hauptsächlich vier *Arten*, eine Emulsion herzustellen, die auch maßgeblich das Resultat beeinflussen können <sup>[12]</sup>:

- Bei der *Agent-in-Wasser-Methode* wird der Emulgator direkt in Wasser gelöst und das Öl dann unter starkem Rühren zugegeben. Es bilden sich o/w Emulsionen, wobei bei weiterer Zugabe von Öl Inversion eintreten kann.
- Für die *Agent-in-Öl-Methode*, in der Kosmetikindustrie auch „*kontinentale*“ Methode genannt, wird der Emulgator in Öl gelöst und dann wird entweder unter portionsweiser Zugabe von Wasser emulgiert oder durch Zugabe der Mischung in Wasser.

## 2. Emulsionen

---

- Für seifenstabilisierte Emulsionen eignet sich die *Nascent-Soap-Methode*, bei der die Fettsäure in Öl gelöst wird und der alkalische Teil in Wasser. Beim Zusammengeben beider Phasen reagiert die Fettsäure mit der alkalischen Komponente und es bildet sich die Emulsion.
- Bei der in der Kosmetikindustrie als „*englische*“ Methode bezeichneten *alternierenden Zugabe* wird der Emulgator vorgelegt und dann werden abwechselnd Öl und Wasser in kleinen Portionen zugegeben.

Zusätzlich wird bei vielen Formulierungen mit höherer Temperatur bei der Herstellung gearbeitet bzw. mit unterschiedlichen Temperaturen bei den einzelnen Teilschritten.<sup>[13]</sup>

Eine einfache Methode der Prüfung, ob eine o/w- oder eine w/o Emulsion vorliegt, ist beispielsweise die Leitfähigkeitsmessung. Wasser leitet im Gegensatz zu Ölen den elektrischen Strom um Größenordnungen besser. Somit besitzen o/w Emulsionen höhere Leitfähigkeiten.

**Tabelle 2.2** gibt Aufschluss über den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Transparenz einer Emulsion.

**Tabelle 2.2:** Abhängigkeit der Transparenz von der Partikelgröße <sup>[13]</sup>.

Mittlere Partikelgröße / $\mu\text{m}$	Aussehen
>1	Milchig weiß
0,1 – 1	Blau-weiß
0,05 – 0,1	Grau, halbtransparent
< 0,05	Transparent

### 2.3 Koagulationskinetik in Emulsionen

Emulsionen sind einer Vielzahl von Mechanismen unterworfen, die unerwünschte Veränderungen ihrer Eigenschaften bewirken können: Einwirkung von Sonnenlicht kann Radikalreaktionen bewirken und Luftsauerstoff kann zum Ranzigwerden der Ölphase führen. Neben diesen chemischen Einflüssen gibt es noch die biologischen Faktoren, bei denen Mikroorganismen die Hauptrolle spielen. Schließlich bleiben noch die physikalischen bzw. physikochemischen Prozesse, die zur Entmischung der Emulsion führen. Diese sollen im Folgenden erläutert werden.

## 2. Emulsionen

---

Zu den grundlegenden kinetischen Prozessen, die in Emulsionen ablaufen, gehören

- ✓ Ostwaldreifung (große Tropfen wachsen auf Kosten der kleinen),
- ✓ Koaleszenz,
- ✓ Flockung,
- ✓ Aufrahmen bzw. Sedimentation durch die Gravitation,
- ✓ Phaseninversion,
- ✓ Brechen der Emulsion.

Alle tragen zur Vergrößerung der Tröpfchen oder Phasentrennung bei. Deshalb sind (Makro-)emulsionen thermodynamisch nicht stabil.

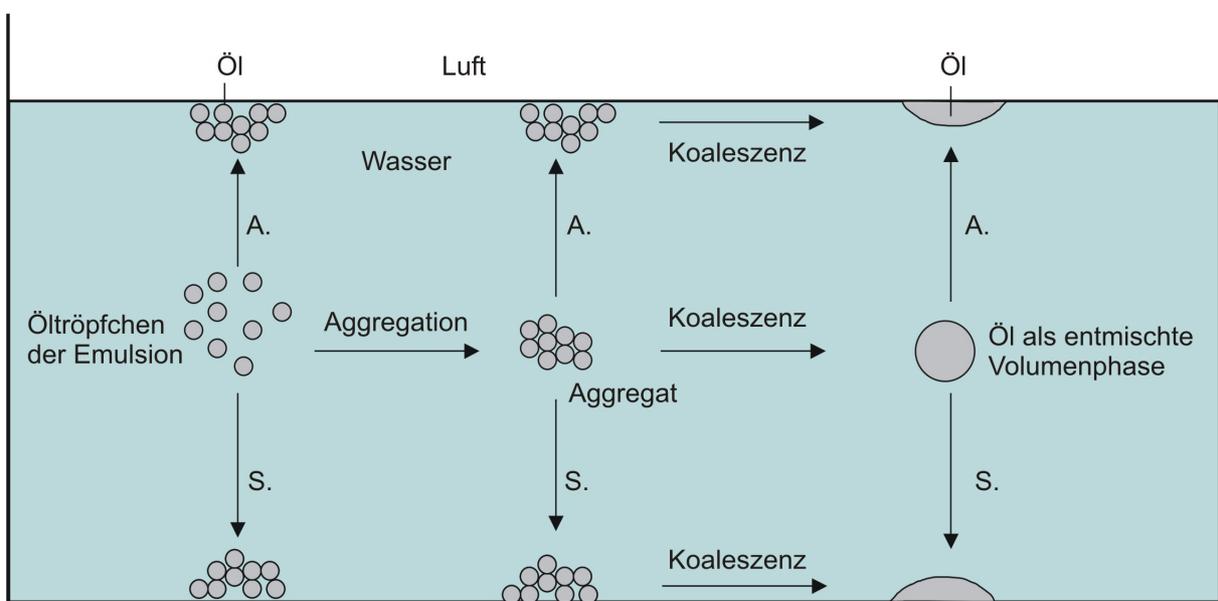
In **Abbildung 2.5** sind die wichtigsten Mechanismen dargestellt, die im Laufe der Zeit erfolgen können: die durch die BROWNSche Teilchenbewegung stattfindenden Kollisionen führen teilweise zu Aggregaten, die wiederum zu größeren Tropfen koaleszieren können. Anschließend kommt es zur Entmischung. Je nach Dichteverhältnis kommt es in einer Emulsion zum Aufrahmen oder zur Sedimentation der dispergierten Tröpfchen.

Die Aufrahm- bzw. Sedimentationsgeschwindigkeit  $\frac{dx}{dt}$  wird durch das STOKES-Gesetz nach **Gleichung 2.3** quantifiziert.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2gr_p^2(\rho_P - \rho_M)}{9\eta_M} \quad (2.3)$$

Demnach wirkt die Steigerung der Viskosität der äußeren Phase einer Entmischung antiproportional entgegen, wohingegen diese proportional zum Dichteunterschied und zum Quadrat der Teilchenradien ist. Das STOKES-Gesetz geht von sphärischen Teilchen monomodaler Verteilung bei niedriger Konzentration ohne Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung aus. Es existieren Ansätze für höhere Konzentrationen.

## 2. Emulsionen



**Abbildung 2.5:** Mechanismen in o/w Emulsionen (A. = Aufrahmen, S. = Sedimentation) <sup>[1]</sup>

Die Koaleszenzgeschwindigkeit wird von der Temperatur, dem Grenzflächenfilm, den Teilchen selbst und der äußeren Phase beeinflusst <sup>[12]</sup>. Die Temperatur spielt eine sehr große Rolle, da die Grenzflächenspannung, die Viskosität, die Teilchengeschwindigkeit und die Löslichkeit des Emulgators ihrerseits von ihr abhängig sind. Seitens des Films sind seine elektrischen und sterischen Barrieren sowie seine rheologischen Eigenschaften zu nennen, da er bei Koaleszenz aufreißen muss. Seitens der Bulkphase beeinflussen die Viskosität und das Phasenvolumenverhältnis und seitens der Teilchen ihre Größenverteilung die Stabilität.

SMOLUCHOWSKI erarbeitete 1916 eine Theorie der *schnellen* Koagulation <sup>[14,15]</sup>. Ausgehend von monodispersen Kugeln, bei denen jeder diffusionsbedingte Stoß zum Teilchenwachstum führt, also keine Aktivierungsenergie nötig ist, stellte er folgende **Gleichung** auf:

$$n = \frac{n_0}{1 + 8\pi D r_A n_0 k t} \quad (2.4)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  enthält die BOLTZMANNkonstante, absolute Temperatur und im Nenner die dynamische Viskosität. Demnach sinkt die Anzahl der Stöße bei steigender Viskosität und steigt mit der Diffusion.

MÜLLER konnte zeigen, dass die Polydispersität nur geringen Einfluss auf die Kinetik besitzt <sup>[16,17]</sup>.

## 2. Emulsionen

---

Laut SMOLUCHOWSKI wird von *perikinetischen* Bedingungen gesprochen, wenn allein die BROWNSCHE Bewegung die Koagulation bestimmt. Wenn zusätzlich durch Rühren Kollisionen der Partikel stattfinden, wird von *orthokinetischen* Bedingungen gesprochen.

Die SMOLUCHOWSKI-Theorie sagt eine etwa zweifach zu schnelle Koagulation voraus, weil sie unter anderem nicht das notwendige Abfließen der kontinuierlichen Phase aus dem Zwischenpartikelbereich bei Teilchenannäherung berücksichtigt.

Für die Betrachtung der aufgrund abstoßender Kräfte gehemmten, *langsamen* Koagulation setzte SMOLUCHOWSKI die Aktivierungsenergie  $E_A \neq 0$ , sodass nur eine um den Faktor  $W$  verminderte Anzahl von Stößen zum Teilchenwachstum führen. Nach REERINK und OVERBEEK ist der Faktor  $W$  vereinfacht direkt vom Maximum  $V_{max}$  der Potenzialkurve der im folgenden beschriebenen DLVO-Theorie abhängig:

$$W = k \exp\left(\frac{V_{max}}{kT}\right) \quad (2.5)$$

Ihre 1954 ausgearbeitete Näherungslösung sagt eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Stabilitätsfaktor  $W$  und der logarithmischen Teilchenkonzentration voraus, was sich experimentell an Silberiodidsolen bestätigen ließ <sup>[18]</sup>.

### 2.4 DLVO Theorie

Im Gleichgewichtszustand, also in Abwesenheit „externer“ Faktoren wie z.B. eines elektrischen oder hydrodynamischen Feldes kann die Stabilität einer Emulsion durch die 1941 entwickelte DLVO-Theorie <sup>[19,20]</sup> erklärt werden (DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY, OVERBEEK). Basis der Theorie ist das Zusammenspiel von VAN-DER-WAALS-Attraktionskräften, die mit sinkendem Abstand rasch größer werden, und elektrostatischen Abstoßungskräften aufgrund der elektrochemischen Doppelschicht der kugelförmigen Teilchen, die vereinfacht betrachtet exponentiell mit dem Abstand fallen.

Aufsummierung beider ergibt beispielsweise eine in **Abbildung 2.6** dargestellte Potenzialabstandsfunktion. Bei kleinen Abständen befindet sich ein primäres Minimum, in dem Koaleszenz stattfindet, bei größeren meist ein sekundäres Minimum, das mit reversibler Flokkulation der Teilchen verbunden ist. Das bereits in **Abschnitt 2.3** erwähnte dazwischen liegende Maximum  $V_m$  ist die Potenzialbarriere, die bei einem stabilen System recht stark ausgeprägt ist.

## 2. Emulsionen

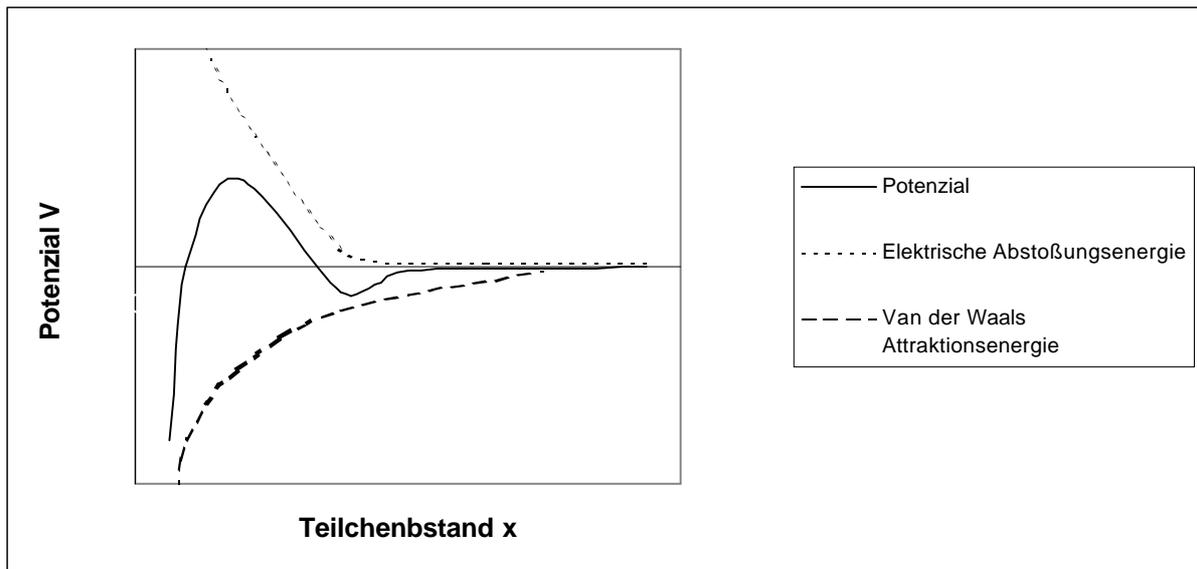


Abbildung 2.6: Potenzialkurve nach der DLVO-Theorie.

Für gleich große Kugeln bei großen Abständen gilt für das Potenzial

$$V = \frac{32\pi \varepsilon r k_B^2 T^2 \gamma^2}{e^2 z^2} \exp(-\kappa x) \quad (2.6)$$

Wobei

$$\gamma = \frac{\exp[z e \psi / (2kT)] - 1}{\exp[z e \psi / (2kT)] + 1} \quad (2.7)$$

gilt.

Meist liegt die Potenzialbarriere im Bereich der DEBYE-Länge. Die Teilchen benötigen eine ausreichende Energie, um sie zu überwinden und in den Bereich des primären Minimums zu gelangen. Wenn dies geschieht, koagulieren die Teilchen. Bei Erreichen der durch **Gleichung 2.8** gegebenen kritischen Koagulationskonzentration verschwindet diese Barriere ganz.

$$C_{CCC} = \frac{9,85 \cdot 10^4 \varepsilon^3 R^5 T^5 \gamma^4}{N A^2 e^6 z^6} \quad (2.8)$$

Bei konstanter Temperatur besteht demnach lediglich eine Abhängigkeit von  $A$  und deutlich eine von der Ionenwertigkeit  $z$ .

Eine Schwäche des DLVO-Modells ist die fehlende Berücksichtigung der Auswirkung des Dispersionsmediums auf die Teilchenwechselwirkung. Phänomene wie beispielsweise die Überbrückungsflockung kann sie nicht erklären. Eine Theorie, die

## 2. Emulsionen

---

sich abgesehen von den rein elektrostatischen Wechselwirkungen auch mit chemischen Aspekten beschäftigt, ist die von LYKLEMA beschriebene DLVOE-Theorie (Buchstabe E = extended) <sup>[21]</sup>. Die DLVOE-Theorie behandelt beispielsweise:

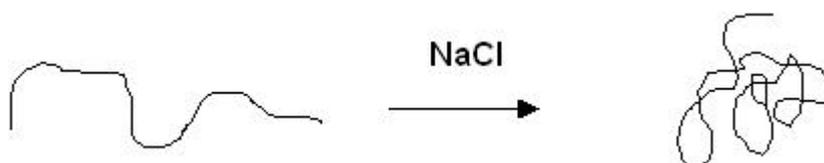
- Einfluss der Ionengröße,
- Nicht-elektrostatische (spezifische) Adsorption,
- Zusammenhang zwischen den Ionen und der Wasserstruktur

Dadurch ist die DLVOE-Theorie beispielsweise besser als die DLVO-Theorie in der Lage, die im 19. Jahrhundert entwickelte SCHULZE-HARDY-Regel zu erklären <sup>[21]</sup>.

Andere Wissenschaftler versuchten sich ebenso an der Verbesserung der DLVO-Theorie. So untersucht das kontrovers diskutierte SI-Modell von SOGAMI und ISE das Phasenverhalten konzentrierter geladener Kolloide mit großen Doppelschichten. <sup>[21]</sup>

### **2.5 Additive zur Stabilitätserhöhung – Polyelektrolyte und Polymere**

Die in dieser Arbeit verwendeten Verdicker sind **Polyelektrolyte**. In diesem Fall handelt es sich um anionische Polymerketten mit  $\text{Na}^+$  als Gegenion. Durch die abstoßenden Kräfte innerhalb der Kette ist das Polymer bestrebt, bei niedrigen Konzentrationen in Wasser keine typische Knäuelform, sondern eine mehr gestreckte Konformation einzunehmen. Ein einfacher Weg, einen Polyelektrolyten (wieder) in eine Knäuelform zu bringen, ist der Zusatz von Elektrolyten wie beispielsweise  $\text{NaCl}$  (**Abbildung 2.7**). Dies wirkt sich dann auch signifikant auf die Viskosität aus, da die Knäuele im Gegensatz zur eher gestreckten Form weniger Widerstand gegen Scherkräfte leisten, weil sie sich beispielsweise weniger gegeneinander verzahnen (vgl. Abschnitt **5.4.2.3**).



**Abbildung 2.7:** Veränderung der Polyelektrolytkonformation bei Zugabe von Elektrolyt.

## 2. Emulsionen

---

Ein weiteres Phänomen von Polyelektrolyten ist, dass die im Vergleich zur Polymerkette mobileren Gegenionen sich inhomogen in Gruppen anordnen können: MANNING Gegenionen Kondensation.<sup>[68]</sup>

Die elektrostatische Abstoßung der Polymerkette untereinander führt also wie erwähnt zu ihrer Streckung, wenn genügend Platz vorhanden ist. Demzufolge kann es im Gegensatz zu wässrigen Lösungen nichtionischer Polymere zu einem zunächst paradox erscheinenden Viskositätsverhalten kommen: Mit sinkender Polyelektrolytkonzentration kommt es zu steigender Viskosität. Erklärbar ist dies eben durch die genannte Formveränderung des Knäuels.

Bei den hier eingesetzten unterschiedlichen Konzentrationen wurde dieses Verhalten allerdings bei keinem der verwendeten Polyelektrolyten beobachtet.

Weitere Faktoren, die die Viskosität von Polymerlösungen steuern, sind die mittlere Molmasse, die Kraft des Solvents und die Flexibilität bzw. Steifheit der Polymerkette.

### **2.6 Mechanismen in Emulsionen mit Polymeren**

Der Einsatzbereich von **Polymeren** in Emulsionen ist vielfältig. So können sie als Verdicker, Tensid oder Flockungshilfsmittel eingesetzt werden. In kommerziellen Emulsionen kommen zum Beispiel Stärke, Dextrine, Pektine, Methylcellulose, Na-Alginat, Wachse und Eiweißkörper wie z.B. Gelatine, Caseine, Gummiarten und Johannisbrotkernmehl zur Anwendung<sup>[12]</sup>.

Abgesehen von der Änderung der Viskosität treten bei der Zugabe von Polymeren zu einer Emulsion je nach Konzentration unterschiedliche Effekte auf, die hier kurz anhand von **Abbildung 2.8** erläutert werden sollen.

Zunächst einmal muss geklärt werden, ob eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Polymerknäuel und den Partikeln vorliegt. Dieser Adsorptionsprozess wird durch folgende Faktoren beeinflusst:<sup>[22]</sup>

- Affinität des Polymers zur Wasser- bzw. Ölphase,
- Wechselwirkung zwischen Polymer und Emulgator (wenn ein Emulgator niedriger und ein Polymer hoher Molmasse vorliegen),
- Konzentration der dispergierten Phase,
- Molgewicht des Polymers,
- Temperatur.

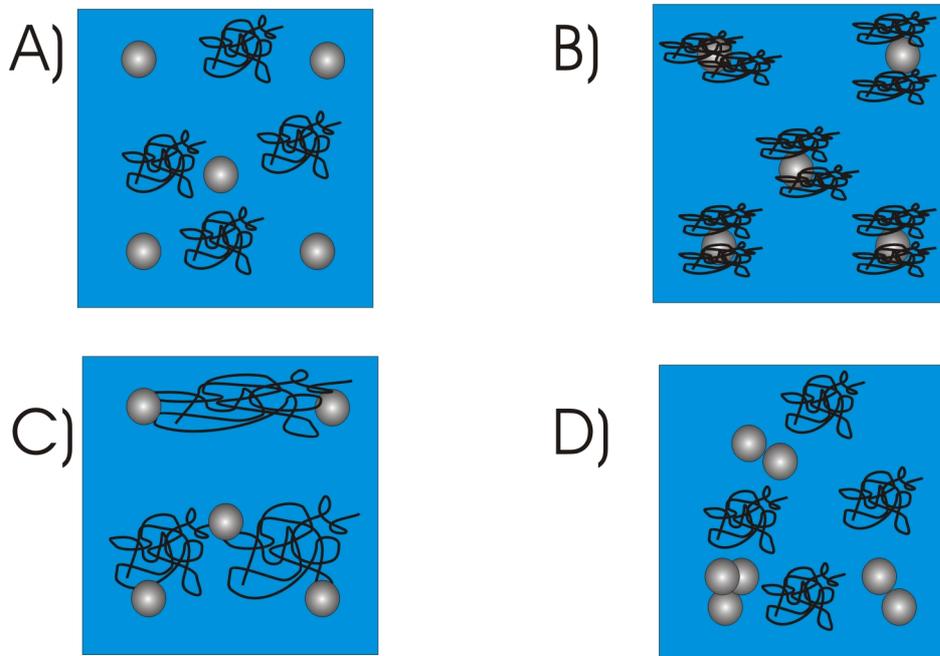
## 2. Emulsionen

---

Ist die Wechselwirkung zwischen Polymer und kontinuierlicher Phase stärker als mit der dispergierten Phase, so ist es möglich, dass überhaupt keine Adsorption stattfindet. Das Polymer wirkt dann als Verdicker (**Abbildung 2.8, A**).

Liegt hingegen Polymeradsorption vor, können folgende Vorgänge ablaufen:<sup>[23]</sup> Vorwiegend Blockcopolymer adsorbieren mit Teilen ihrer Knäuelabschnitte an einem Partikel. Dies führt zur *sterischen Stabilisierung* der Emulsion, weil Flockung verhindert wird (**Abbildung 2.8, B**).

*Brückenflockung - bridging flocculation*: Durch die Verbrückung von zwei oder mehr Teilchen durch Polymere hohen Molekulargewichts kommt es zu einer Destabilisierung der Emulsion durch Flockung (**Abbildung 2.8, C**). Die dabei wirkenden Kräfte sind verhältnismäßig stark, sodass die resultierenden Flocken erst bei recht hohen Scherkräften wieder deflokkuliert werden.



**Abbildung 2.8:** Einfluss der Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikeln auf die Emulsionsstabilität nach <sup>[23]</sup>

*Verminderungsflockung (depletion flocculation, **Abbildung 2.8, D**)*: Hohe Polymerkonzentration führt dazu, dass Konzentrationsgradienten auftreten können, wenn Interpartikelbereiche durch Teilchenbewegungen zeitweise polymerfrei sind. Ist dies der Fall, herrscht aufgrund des Konzentrationsgradienten ein osmotischer Druck, der dazu führt, dass das noch vorhandene Lösungsmittel -hier Wasser- sozusagen wegen des Polymers abgezogen wird und sich die Partikel infolgedessen

## 2. Emulsionen

---

annähern müssen. Im Vergleich zur *Brückenflockung* ist die Stabilität solcher Flocken gegen Scherkräfte geringer.

*Verminderungsstabilisierung:* bei noch weiterer Konzentrationserhöhung ist die Entstehung eines solchen Gradienten nicht mehr möglich und die Polymere im Bereich zwischen den Partikeln stabilisieren diese gegen Flokkulation.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass je nach Polymertyp und Konzentration eine Stabilisierung oder Destabilisierung der Emulsion auftritt.

Bei steigender Polymerkonzentration erhöht sich im allgemeinen die Viskosität des Systems, was eine weitere Stabilisierung bedeutet.

## 3 Ultraschallspektroskopie zur Bestimmung der Teilchengröße und des Zetapotenzials

Das in dieser Arbeit eingesetzte Ultraschallspektrometer verwendet akustische Dämpfungsmessungen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und elektroakustische Messungen zur Ermittlung des Zetapotenzials und weiterer kolloidalen Eigenschaften. Zunächst werden die akustischen Messungen behandelt, anschließend die letztgenannten.

### 3.1 Historische Entwicklung der akustischen Theorien <sup>[24]</sup>

Wahrscheinlich als erster beschäftigte sich NEWTON Ende des 17. Jahrhunderts mit der Berechnung der Schallgeschwindigkeit in homogenen Flüssigkeiten <sup>[25]</sup>.

Mitte des 19. Jahrhunderts formulierte STOKES eine Theorie der Schallabschwächung, die nur auf hydrodynamischen Gesetzmäßigkeiten beruht <sup>[26,27]</sup>. KIRCHHOFF ergänzte diese 20 Jahre später, indem er thermodynamische Aspekte mitberücksichtigte <sup>[28,29]</sup>.

Ebenso formulierte SEWELL 1910 eine hydrodynamische Theorie der Schallabschwächung in heterogenen Medien, die knapp 40 Jahre später von ISAKOVICH –für Systeme bis 30 Gewichtsprozent– durch die Einführung des Mechanismus' thermischer Verluste verbessert wurde <sup>[30,31]</sup>.

Die grundlegenden Arbeiten zur Schallausbreitungen in dispersen Systemen stammen dann aus den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts: EPSTEIN, CARHART, ALLEGRA und HAWLEY entwickelten die so genannte ECAH-Theorie, die gute Voraussagen für niedrige Konzentrationen liefert, d.h. Systeme ohne Partikel-Partikel-Wechselwirkungen <sup>[32,33]</sup>. Sie besteht aus zwei Stufen. In der ersten, „Einpartikel-Stufe“, werden alle Ultraschallstörungen berücksichtigt, die in der Umgebung eines einzelnen Partikels stattfinden. Die zweite „makroskopische Stufe“ schafft eine Verbindung zwischen der ersten Stufe und der makroskopischen Ebene. Da die ECAH-Theorie keine Interpartikelwechselwirkungen berücksichtigt, ist sie nur für verdünnte Systeme gültig.

Erweiterungen zur eben genannten ersten Stufe machten ab 1973 das Zellenmodell <sup>[34]</sup> und das Zellen-Hülle-Modell <sup>[35,36]</sup>. Für die zweite Stufe gelangen weitere Verbesserungen durch die Berücksichtigung von Streuung und Mehrfachstreuung <sup>[37-</sup>

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

<sup>41]</sup>, ab 1988 durch das Phasenkopplungsmodell <sup>[42-44]</sup> und nachfolgend durch eine phänomenologische Betrachtung von TEMKIN <sup>[45,46]</sup>.

UUSITALO konnte 1983 als erster Partikelgrößen mit akustischen Messungen bestimmen <sup>[47]</sup>.

#### **3.2 Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Teilchengrößenbestimmung von Emulsionen mittels Ultraschall<sup>[55]</sup>**

Erste systematische Untersuchungen von Emulsionen durch Ultraschall erfolgten in den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts von MCCLEMENTS und POVEY. Sie widmeten sich submikronen Emulsionen zur Prüfung, ob die Messmethode prinzipiell geeignet ist.<sup>[61]</sup> DUKHIN et al. und MCCLEMENTS widmeten sich der Frage, ab welchen Teilchenkonzentrationen der Einfluss auf die Schalldämpfung nichtlinear wird. Resultat war hier auch, dass die Beantwortung der Frage abhängig von der Teilchengröße ist. Die Ursache der Nichtlinearität liegt in der Wechselwirkung thermischer Felder benachbarter Partikel.<sup>[187, 192]</sup> Modelle zur Quantifizierung dieser nichtlinearen Effekte wurden in mehreren Veröffentlichungen publiziert.<sup>[35, 44, 58]</sup>

Mit der Frage der praktischen Anwendbarkeit auf wässrige Alkan-Emulsionen, in denen Ostwaldreifung stattfindet, beschäftigten sich WEISS et al.<sup>[193]</sup> Weitere Arbeiten widmen sich der Größenbestimmung in Mikroemulsionen <sup>[194]</sup> und geflockten Emulsionen.<sup>[195]</sup>

#### **3.3 Physikalische Grundlagen der Schallwellenausbreitung in homogenen Medien**

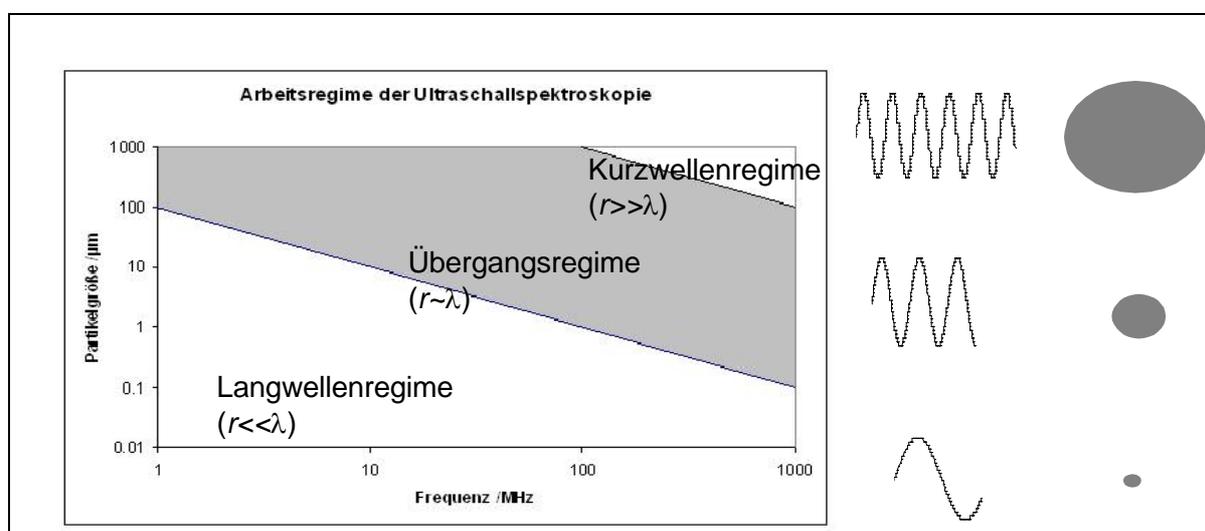
Der Bereich des Ultraschalls beginnt bei 20 kHz. Technisch können heutzutage bereits Frequenzen größer 1 GHz erzeugt werden <sup>[48]</sup>. Die Wellenlängen bei der Schallausbreitung in Wasser reichen dabei von 70 mm bis 1,4  $\mu\text{m}$ .

In der Wellenphysik ist das Verhältnis Partikelgröße zu Wellenlänge eine zentrale Größe. Zur Berechnung dient der Realanteil der komplexen Kompressionswellenzahl sowie der Partikelradius. Die Kompressionswellenzahl ist wie folgt definiert (Gleichung 3.1)

### 3. Ultraschallspektroskopie

$$k^* = \left( \frac{\omega}{c} + i\alpha \right) \quad (3.1)$$

Der wichtigste Arbeitsbereich für die hier verwendete Ultraschallspektroskopie ist das in **Abbildung 3.1** dargestellte Langwellenregime, bei dem die Wellenlängen des Schalls im Messbereich deutlich größer sind als die Partikeldurchmesser. Dort erfolgen nur dissipative Mechanismen, das heißt, Streuung, Interferenz- und Tunneleffekte treten nicht auf. An das Langwellen- schließt sich das Übergangsregime an, bei dem hauptsächlich Streuung des Schalls auftritt.<sup>[49]</sup> Es folgt das Kurzwellenregime, bei dem der Partikelradius wesentlich größer als die Wellenlänge ist. Hier erfolgt Beugung des Schalls an der Phasengrenze.



**Abbildung 3.1:** Übersicht über die verschiedenen Bereiche der Ultraschallspektroskopie<sup>[49]</sup>.

Generell sind bei der Ausbreitung von Schall in einem homogenen Medium abgesehen von Schallwellen an der Oberfläche zwei Wellenarten von Bedeutung. Die eine ist die Longitudinalwelle, bei der sich die Moleküle des Mediums vor- und rückwärts in der Richtung der Wellenausbreitung bewegen. Die andere ist die Transversalwelle, die senkrecht zur eben genannten Wellenausbreitung steht. Letztgenannte Wellen können sich in Flüssigkeiten im Gegensatz zu Festkörpern nur in sehr begrenztem Maße ausbreiten, weshalb hier nur die Longitudinalwellen betrachtet werden.

Zunächst soll die akustische Wellengleichung für Flüssigkeiten abgeleitet werden: Die Schallausbreitung ist generell dadurch möglich, dass von der Schallquelle ausgehend Materie in Bewegung gesetzt wird. Wird ein Volumenelement  $dV$  im Schallfeld betrachtet, so muss eine äquivalente Menge Materie, die in das

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

Volumenelement eintritt, dieses auch wieder verlassen. Ist dies nicht bzw. nur in einem geringen Maße der Fall, reagiert das System aufgrund des Massenerhaltungsgesetzes mit einer Dichteerhöhung. Dies führt direkt zur **Kontinuitätsgleichung (3.2)**.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla(\rho u) \quad (3.2)$$

Des Weiteren kann ausgehend vom zweiten NEWTONschen Gesetz  $F=m a$  die als lineare **EULERgleichung** bekannte Beziehung zwischen Teilchengeschwindigkeit und akustischem Druck aufgestellt werden **(3.3)**

$$\rho_0 \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla p \quad (3.3)$$

Die Ausbreitung einer Schallwelle erfolgt hauptsächlich adiabatisch. Die Kombination von **Gleichung (3.2)** und **(3.3)** unter Berücksichtigung, dass der Vorgang adiabatisch ist, führt zur akustischen Wellengleichung in Flüssigkeiten <sup>[24]</sup>:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{1}{c_L^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (3.4)$$

Die Lösung dieser Wellengleichung beschreibt die Druckwelle, die sich in x-Richtung ausbreitet:

$$p(x, t) = p_0 \exp(-\alpha_L x) \exp[i(\omega t - \phi)] \quad (3.5)$$

Eine wichtige Größe der Schallausbreitung in Flüssigkeiten ist die akustische Impedanz  $Z$ , die analog zur elektrischen Impedanz des OHMSchen Gesetzes wie folgt definiert ist:

$$Z = \frac{p}{v} \quad (3.6)$$

Der Schalldruck  $p$  lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$p = \rho_L c_L \left( 1 - i \frac{\alpha_L \lambda}{2\pi} \right) v \quad (3.7)$$

Einsetzen von **(3.7)** in **(3.6)** ergibt **Gleichung (3.8)** für die akustische Impedanz:

$$Z = \rho_L c_L \left( 1 - i \frac{\alpha_L \lambda}{2\pi} \right) \quad (3.8)$$

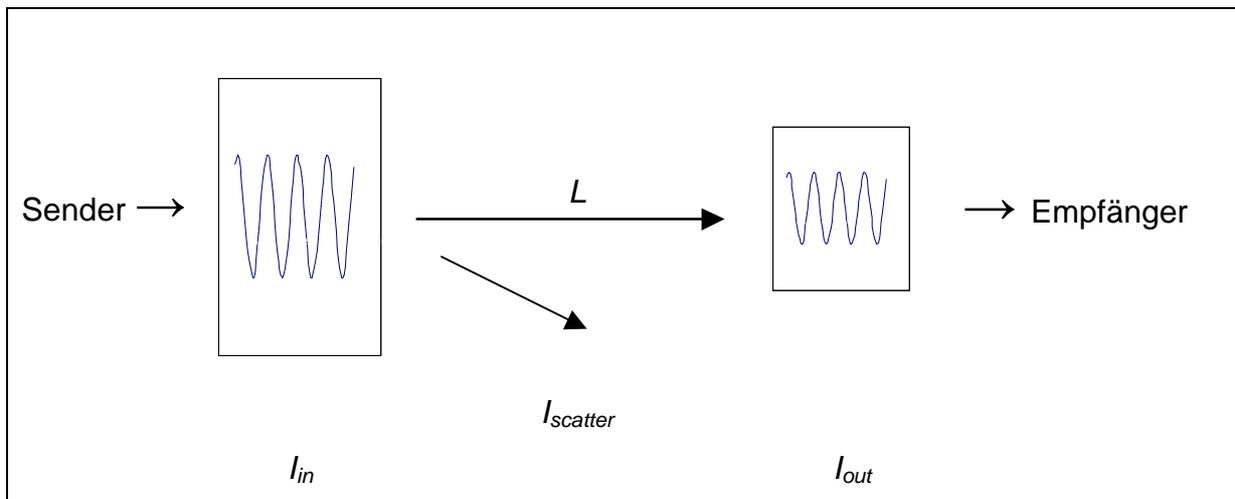
Da für die meisten Kolloide im Frequenzbereich von 1 – 100 MHz der Beitrag der Schallabschwächung zur Impedanz vernachlässigbar ist, kann bei bekannter Schall-

### 3. Ultraschallspektroskopie

geschwindigkeit des Systems seine Dichte errechnet werden <sup>[24]</sup>. Die longitudinale Schallgeschwindigkeit wird aus dem Quotienten des Bulkmoduls und der Dichte gebildet **(3.9)**. Das Bulkmodul entspricht der Kompressibilität.

$$c_L = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad \text{(3.9)}$$

Eine einfache Darstellung der Schallausbreitung ist in **Abbildung 3.2** zu sehen. Die ausgesendete Schallwelle ( $I_{in}$ ) wird auf ihrem Weg der Länge  $L$  abgeschwächt und teilweise gestreut ( $I_{scatter}$ ). Daher erreicht nach der Flugzeit  $t$  nur eine Schallwelle ( $I_{out}$ ) mit geringerer Amplitude unter Phasenverschiebung den Empfänger.



**Abbildung 3.2:** Schema der Schallausbreitung im Ultraschallspektrometer .

### 3.4 Physikalische Grundlagen der Schallwellenausbreitung in Dispersionen

Die Auswertung der Ultraschallabschwächungsspektren des DT-1200 erfolgt anhand einer von DUKHIN und GOETZ entwickelten „Superpositionstheorie“. Sie ist eine Kombination mehrerer Theorien <sup>[24]</sup>: Bezüglich der bereits erwähnten „Einpartikel-Stufe“ wird für die viskosen Verluste das hydrodynamische Zellenmodell gewählt. Für die thermischen Verluste wird das Kern-Hülle-Modell eingesetzt. Bezüglich der „makroskopischen Stufe“ wird zur Berechnung des Streuungsanteils die Streutheorie von MORSE und für die Absorption das Phasenkopplungsmodell verwendet.

Bislang existiert keine einheitliche Theorie, die *alle* Mechanismen in kolloidalen Systemen berücksichtigen kann.

#### 3.4.1 Die ECAH-Theorie

Das Ziel bei der Entwicklung der ECAH-Theorie war es, eine universale Theorie zu schaffen, die für alle  $ka$ -Werte bei beliebigen Konzentrationen gültig ist.

Die Ausbreitung des Schalls in einem heterogenen Medium wird durch drei Potentiale beschrieben: das Kompressionspotenzial,

$$\left(\nabla^2 k_c^2\right) \phi_c = 0 \quad \text{mit} \quad k_c = \frac{\omega}{c} + i\alpha \quad (3.10)$$

das thermische Potenzial,

$$\left(\nabla^2 k_T^2\right) \phi_T = 0 \quad \text{mit} \quad k_T = (1+i) \sqrt{\frac{\omega \rho c_p}{2\tau}} \quad (3.11)$$

und das viskose Potenzial

$$\left(\nabla^2 k_s^2\right) \phi_\eta = 0 \quad \text{mit} \quad k_s = \sqrt{\frac{\omega^2 \rho}{-i\omega\eta}} \quad (3.12)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems kann bei Annahme sphärischer Geometrie durch LEGENDRE-Polynome erfolgen. Um die auftretenden Konstanten bestimmen zu können, müssen dann noch die Randbedingungen festgelegt werden. Eben dieser Teil der Theorie ist sehr komplex. Als Resultat ergibt sich die „Einpartikelstufe“ der ECAH-Theorie. Die „makroskopische Stufe“ wurde von EPSTEIN ausgearbeitet <sup>[32]</sup>.

#### 3.4.2 Das Phasenkopplungsmodell von DUKHIN und GOETZ

Das Phasenkopplungsmodell für die Schallabschwächung nach DUKHIN und GOETZ, gültig im Langwellenregime, beschäftigt sich mit der Schallausbreitung in hochkonzentrierten heterogenen Medien, wobei allerdings die Schallstreuung keine Berücksichtigung findet. Es geht von dem Ansatz aus, bei dem Punktmassen beider Phasen über Masse- bzw. Impulserhaltungsgleichungen miteinander koppeln. Weiterhin wird eine monochromatische longitudinale Welle verwendet. Für gering konzentrierte Dispersionen kommen die ECAH-Theorie und das Phasenkopplungsmodell zu den gleichen Resultaten. <sup>[48]</sup>

Analog zur Betrachtung des Schallfeldes im homogenen Medium berechnet sich der Druckgradient in einer *monodispersen* Dispersion für die innere Phase anhand von **Gleichung (3.13)** und für die äußere Phase mit **Gleichung (3.14)** <sup>[50]</sup>.

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

$$-\varphi \nabla p = \varphi \rho_P \frac{\partial u_P}{\partial t} + \gamma (u_P - u_M) \quad (3.13)$$

$$-(1-\varphi) \nabla p = (1-\varphi) \rho_M \frac{\partial u_M}{\partial t} + \gamma (u_P - u_M) \quad (3.14)$$

mit dem Reibungskoeffizient  $\gamma$  (3.15):

$$\gamma = \frac{9\eta\varphi\Omega}{2r^2} \quad (3.15)$$

$\Omega$  ist der *hydrodynamische* Reibungskoeffizient, analog zum  $c_w$ -Wert in Luft.

Durch den Reibungskoeffizienten  $\gamma$  werden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen im Modell berücksichtigt.

Wird, nach DUKHIN und GOETZ<sup>[50]</sup>, ein *polydisperses* System in  $N$  Klassen unterteilt, so besitzt jede dieser Klassen einen Partikelradius  $r_i$ , eine Volumenfraktion  $\varphi_i$ , einen Reibungskoeffizienten  $\gamma_i$  und eine Partikelgeschwindigkeit  $u_i$ . Dementsprechend ergeben sich  $N$  Gleichungen für die Fraktionen und eine Gleichung für die umgebende Bulkphase. Bei Verwendung des Ausdrucks für eine monochromatische Welle kann die Schallgeschwindigkeit aus **Gleichungen 3.13 und 3.14** ausgedrückt werden als:

$$u_m = -\frac{\nabla p}{i\omega\rho_M} + \frac{\sum_i \gamma_i x_i}{(1-\varphi)i\omega\rho_M} \quad (3.16)$$

Die  $i$ -te Fraktion der Partikel besitzt im Phasenkopplungsmodell folgende Schallgeschwindigkeit:

$$u_{i,P} = \frac{\left(\frac{\rho_P}{\rho_M} - 1\right) \nabla p}{\left(i\omega\rho_P + \frac{\gamma_{i,P}}{\varphi_{i,P}}\right) \left(1 + \frac{\rho_P}{(1-\varphi)\rho_M} \sum_{i=1}^N \frac{\gamma_{i,P}}{i\omega\rho_P + \frac{\gamma_{i,P}}{\varphi_{i,P}}}\right)} + u_M \quad (3.17)$$

Bei Kombination der Gleichungen für  $i$  Fraktionen und Berücksichtigung des Massenerhaltungssatzes kann die komplexe Wellenzahl  $k^*$  berechnet werden, die allerdings noch keine thermodynamischen Effekte berücksichtigt. Das Phasenkopplungsmodell in der Variante von PENDSE u. a. trägt ihnen jedoch Rechnung<sup>[52]</sup>.

#### 3.4.3 Das hydrodynamische Zellenmodell

Das Zellenmodell ist bereits für verschiedene hydrodynamische Phänomene angewendet worden <sup>[34]</sup>. Deshalb lag eine Anwendung auf akustische Messungen nahe. Bei dem für konzentrierte Systeme von HAPPEL bzw. KUWABARA 1958 entwickelten Zellenmodell wird jedes Partikel separat betrachtet und gedanklich in einer Zelle mit dem Radius  $b$  platziert. Die betrachtete Flüssigkeit wird als nicht komprimierbar angenommen. Im Modell gibt es drei Skalenhierarchien <sup>[34]</sup>:

- ✓ mikroskopische Skala,
- ✓ Zellenskala,
- ✓ makroskopische Skala.

Viskosität, Dichte, Temperatur und andere Parameter charakterisieren die mikroskopische Skala. Die Messergebnisse wie Schallabschwächung und Schallgeschwindigkeit sind der makroskopischen Skala zugeordnet. Die wichtigste gesuchte Information über die Emulsion – die Partikelgröße – ist der Zellenskala zugeordnet. Die Partikelrelativgeschwindigkeit kann bei Annahme von Inkompressibilität der Flüssigkeit anhand der NAVIER-STOKES-Gleichung formuliert werden:

$$\rho_M \frac{du}{dt} = \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u + \nabla p \quad (3.18)$$

Die Randbedingungen an der *Partikeloberfläche* lauten bei Verwendung von Polarkoordinaten bezüglich des Partikels,  $r$  und  $\theta$ :

$$u_r \Big|_{r=d/2} = u_P - u_M \quad (3.19)$$

$$u_\theta \Big|_{r=d/2} = -(u_P - u_M) \quad (3.20)$$

An der *Zellenoberfläche* unterscheidet sich die Randbedingung bei der Variante - von KUWABARA <sup>[53]</sup>:

$$\operatorname{rot} u \Big|_{r=b} = 0 \quad (3.21)$$

- und von HAPPEL <sup>[54]</sup>:

$$\prod_{r\theta} \Big|_{r=b} = \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + r \frac{\partial}{\partial r} \frac{u_\theta}{r} = 0 \quad (3.22)$$

für beide ist allerdings die zweite Randbedingung gleich:

$$u_r \Big|_{r=b} = 0 \quad (3.23)$$

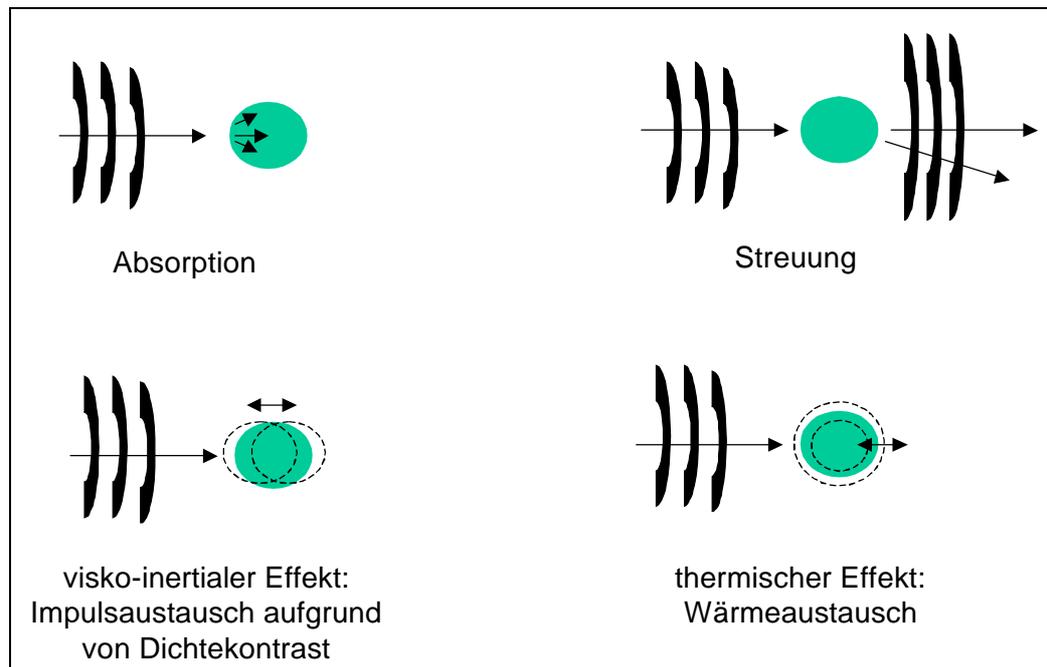
### 3. Ultraschallspektroskopie

Das HAPPELSche Zellenmodell ist für akustische Messungen besser geeignet, da es die Energiedissipation besser berücksichtigt. Dagegen findet das KUWABARA-Modell mehr bei elektroakustischen Messungen Anwendung <sup>[50]</sup>. Das Zellenmodell kann durch Erweiterung auch auf den polydispersen Fall angewendet werden <sup>[34]</sup>.

#### 3.4.4 Beschreibung der einzelnen Schallmechanismen

Im Falle von heterogenen Systemen wie Emulsionen gibt es mehrere Wechselwirkungsmöglichkeiten der Schallwelle mit den Partikeln, die schematisch in **Abbildung 3.3** dargestellt sind. Die dargestellten Mechanismen Absorption, Streuung, visko-inertialer Mechanismus, thermischer Mechanismus sowie Strukturanteile der Schallabschwächung werden nachfolgend erläutert.

Grundsätzlich wird, wie auch bei elektromagnetischen Wellen, ein Superpositionsansatz verwendet, wobei die gesamte gemessene Schallabschwächung  $\alpha_T$  als Summe von Schallabsorption und Schallstreuung verstanden wird <sup>[24]</sup>. Die Superposition ist möglich aufgrund der Voraussetzung, dass im Langwellenregime gearbeitet wird.



**Abbildung 3.3:** Wechselwirkung der Schallwelle mit kolloidalen Teilchen nach [55].

### 3.4.4.1 Intrinsische Verluste

Die *intrinsische* Schallabschwächung  $\alpha_{int}$  ist die Absorption von Schall auf molekularer Ebene. Sie erfolgt also auch in homogenen Medien und ist durch **Gleichung (3.24)** gegeben.

$$\alpha_{int} = \frac{10}{fL} \log \frac{I_{in}}{I_{out}} \quad (3.24)$$

Für Wasser, eine NEWTONSche Flüssigkeit, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Schallabschwächung bei logarithmischer Frequenzskala. Nicht NEWTONSche Flüssigkeiten besitzen nichtlineare Abhängigkeit und ihr Kurvenverlauf lässt sich meist gut mit einem Potenzansatz 3. Grades beschreiben <sup>[24]</sup>.

In heterogenen Systemen kann die intrinsische Abschwächung anhand von **Gleichung (3.25)** beschrieben werden <sup>[50]</sup>.

$$\alpha_{int} = \frac{(1-\varphi) \frac{\alpha_M}{c_M} + \varphi \frac{\rho_M \alpha_P}{\rho_P \alpha_M}}{\sqrt{\frac{1-\varphi}{c_m^2} + \frac{\varphi \rho_M}{\rho_P c_P^2}}} \sqrt{\frac{\rho_S}{\rho_M}} \quad (3.25)$$

### 3.4.4.2 Verluste durch Streuung

Der Beitrag der *Streuung*  $\alpha_{sc}$  zur Schallabschwächung tritt hauptsächlich bei Partikeln  $>3\mu\text{m}$  bei Frequenzen  $>10\text{ MHz}$  auf und ist als einziger der hier genannten Effekte nicht mit Dissipation von Energie verbunden <sup>[50]</sup>. Somit handelt es sich um eine elastische Streuung, bei der die kinetische Energie erhalten bleibt. Der Großteil des gestreuten Teils der Schallwellen erreicht aber nicht den Empfänger, da Sender und Empfänger linear angeordnet sind.

Die „Abschwächung“ durch Streuung kann geschrieben werden als:

$$\alpha_{sc} = \frac{\varphi \omega^4 r^3}{2c_M^4} \left[ \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{\rho_M c_M^2}{\rho_P c_P^2} \right)^2 + \left( \frac{\rho_P - \rho_M}{2\rho_P + \rho_M} \right)^2 \right] \quad (3.26)$$

Da die Schallfrequenz mit der vierten Potenz eingeht, hat sie einen sehr starken Einfluss auf die Streuung. Da der Radius kubisch in die Streuung eingeht, tragen

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

große Partikel im Vergleich zu kleinen wesentlichen Anteil am Verlust durch Streuung.

MORSE stellte folgende Gleichung auf, die es erlaubt, die Partikelgröße (Median) aus dem Maximum der Schallabschwächungskurve zu ermitteln, sofern die mittlere Teilchengröße  $>3\mu\text{m}$  ist.<sup>[56]</sup>

$$kr = \frac{2\pi r}{\lambda_{Max}} \approx 2 \quad (3.27)$$

Der Überlappungsbereich der Schallstreuung und der -abschwächung im Bereich von 3-100 MHz ist klein. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber optischen Bestimmungsmethoden, wo dies nicht der Fall ist.<sup>[24]</sup>

#### 3.4.4.3 Visko-inertiale Verluste

Die *visko-inertiale* Schallabschwächung  $\alpha_{vis}$ : Aufgrund des Dichteunterschieds zwischen Partikel und Medium kommt es bei der Schallausbreitung zu Oszillationen der Partikel. Ein Teil der Energie wird in Reibungswärme umgewandelt (s. **Abbildung 3.3**).

Die charakteristische Distanz  $\delta_v$ , mit der sich die durch das Partikel erzeugte Scherwelle in die äußere Phase ausbreitet, ist

$$\delta_v = \sqrt{\frac{2\nu}{\omega}} \quad (3.28)$$

Das heißt, dass die Partikel sich bei einem Abstand  $>2\delta_v$  in Bezug auf den viskosen Mechanismus nicht beeinflussen.

Die visko-inertiale Schallabschwächung lässt sich aus dem imaginären Anteil der komplexen Kompressionswellenzahl ermitteln (vgl. **3.10**):

$$\alpha_{vis} = -\text{Im } k_c^* \quad (3.29),$$

die Schallgeschwindigkeit hingegen aus dem Realanteil der Kompressionswellenzahl:

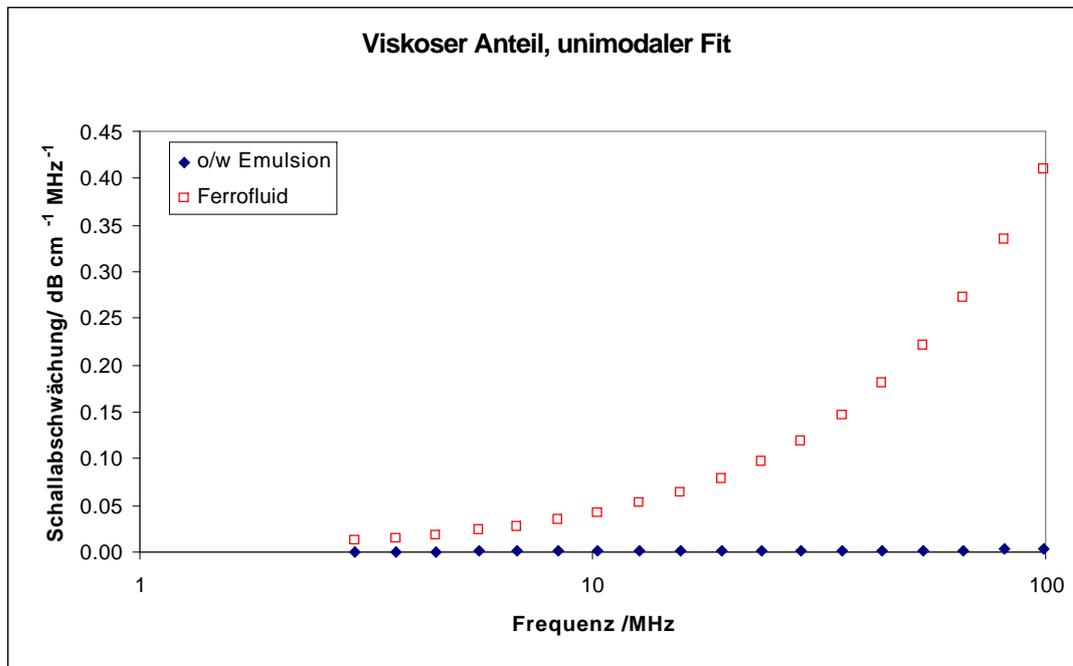
$$c_s = \frac{\omega}{\text{Re } k_c^*} \quad (3.30)$$

Der viskose Anteil ist groß bei harten Partikeln  $<3\mu\text{m}$ . (z.B. Oxide und Pigmente in keramischen Suspensionen), wohingegen er bei Emulsionen sehr gering ist, weil hier „weiche“, verformbare Partikel vorliegen, weshalb diese jeweils nicht als ganzes

### 3. Ultraschallspektroskopie

oszillieren, sondern hauptsächlich durch Wärmeaustausch reagieren. **Abbildung 3.4** zeigt den Unterschied deutlich: Verglichen wird eine 2 Vol.-%ige o/w Emulsion mit einem 2,4 Vol.-%igen wässrigen Ferrofluid.

Der viskose Mechanismus ist eng verwandt mit dem oben genannten elektrokinetischen Mechanismus.

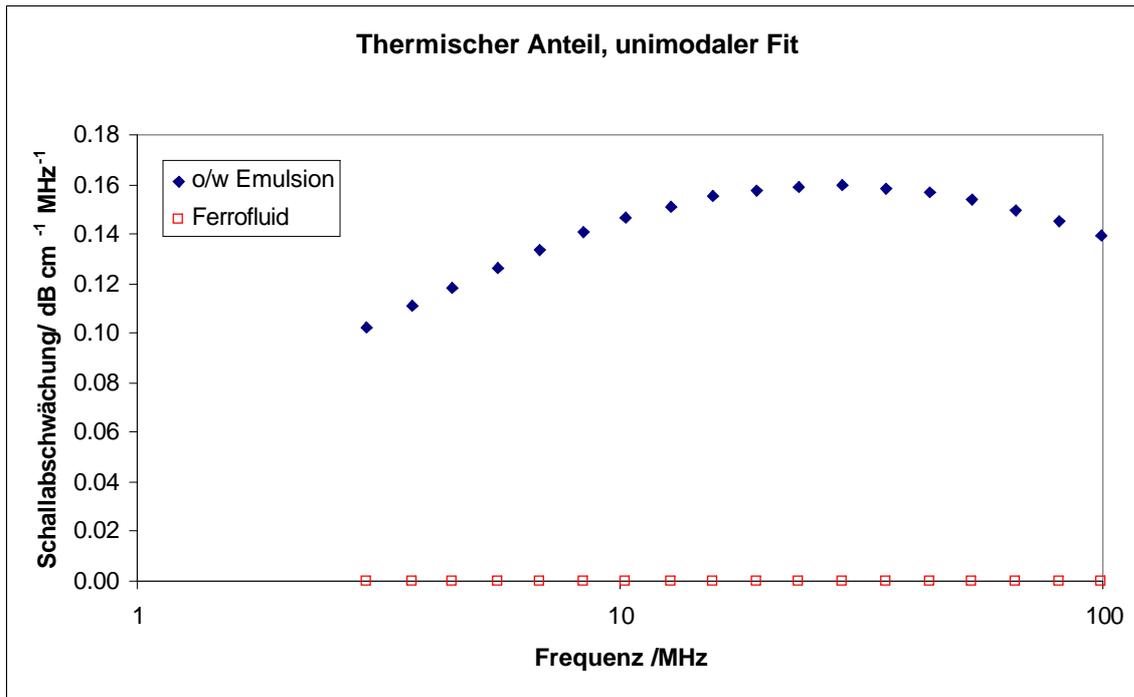


**Abbildung 3.4:** Vergleich der viskosen Anteile der Schallabschwächung einer Emulsion mit einer Suspension.

#### 3.4.4.4 Thermische Verluste

Der *thermische Effekt* bewirkt den Schallabschwächungsanteil  $\alpha_{th}$  und ist thermodynamischer Natur. Er ist der dominante Effekt bei weichen, kleinen Partikeln (ca.  $<1 \mu\text{m}$ ) wie Latices, Wachssuspensionen und Emulsionen mit kleinem Dichtekontrast und ist für harte Partikel äußerst gering, wie **Abbildung 3.5** belegt.

### 3. Ultraschallspektroskopie



**Abbildung 3.5:** Vergleich des thermischen Anteils der Schallabschwächung einer Emulsion mit einer Suspension. Es handelt sich um die gleichen Dispersionen wie für **Abbildung 3.4**.

Der thermische Effekt ist komplizierter als der visko-inertiale. Sein Auftreten ist dadurch begründet, dass weiche Teilchen im Gegensatz zu harten deformierbar sind. Zunächst finden in beiden Phasen durch die Ultraschallwelle Druck- und somit Dichteschwankungen statt. Durch die Kopplung von Druck und Temperatur kommt es in beiden Phasen zu Temperaturfluktuationen, die an der Phasengrenze in Temperaturgradienten manifestieren. Harte Teilchen erfahren somit eine Oszillation in der Schallwelle, weiche Teilchen eine Pulsation.<sup>[24]</sup>

Analog zum viskosen Dämpfungsmechanismus kann eine Eindringtiefe der thermischen Welle in die Bulkphase formuliert werden **(3.31)**:

$$\delta_t = \sqrt{\frac{2\tau_M}{\omega\rho_M c_{p,M}}} \quad \text{(3.31)}$$

Die Gleichung offenbart die Abhängigkeit der Eindringtiefe bei einer gegebenen Probe von der Wellenlänge. Die Eindringtiefe der Scherwelle, erzeugt durch den visko-inertialen Effekt, ist im Vergleich zu der thermischen Welle in wässrigen Systemen um etwa den Faktor 2,6 höher.<sup>[50]</sup> Dies führt dazu, dass sich die Scherwellen harter Partikel mit hohem Dichtekontrast bereits bei einer geringeren Volumenkonzentration überlappen als die thermischen Wellen. Anders formuliert ist

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

der thermische Effekt für die allermeisten Flüssigkeiten nicht so sensibel auf Interpartikelwechselwirkungen wie der visko-inertiale (vgl. **Abschnitt 6.6.2**)<sup>[50]</sup>.

Für den Fall, dass im Langwellenregime gearbeitet wird, lässt sich der thermische Effekt anstatt mit der ECAH-Theorie einfacher durch die von ISAKOVICH gegebene **Gleichung (3.32)** beschreiben<sup>[31]</sup>.

$$\alpha_{th} = \frac{3\varphi T c_M \rho_M \tau_M}{2r^2} \left( \frac{\beta_M}{\rho_M c_{p,M}} - \frac{\beta_P}{\rho_P c_{p,P}} \right)^2 \operatorname{Re} \left( \frac{1}{1 - i z_M} - \frac{\tau_M \tanh z_P}{\tau_P \tanh z_P - z_P} \right)^{-1} \quad (3.32)$$

mit

$$z_{M,P} = (1 + i) r \sqrt{\frac{\omega \rho_{M,P} c_{p,M,P}}{2\tau_{M,P}}} \quad (3.33)$$

Die Gleichung gilt bis zu Volumenkonzentrationen von 30%. HEMAR et al. verwenden die Kern-Hülle-Theorie für Einzelpartikel und das Streumodell für die Makroskopische Theorie (vgl. **Abschnitt 3.4.3**) und erhalten dadurch ein Modell mit Gültigkeit bis zum Konzentrationsbereich von 50 Vol.-%.<sup>[35, 36, 57, 58]</sup>

Für den Sonderfall, dass die Dichte der Partikel genauso groß ist wie die Dichte des umgebenden Mediums, ergibt sich keine Relativbewegung zwischen beiden Medien. Allerdings wird die Kompressibilität beider unterschiedlich sein. Dadurch tritt Reibung aufgrund von unterschiedlich schneller Expansion und Kompression auf. Deshalb gibt es auch in solch einem Fall an der Grenze Partikel / äußere Phase einen kleinen Temperaturgradienten.

#### 3.4.4.5 Strukturverluste

Schallabschwächung durch einen *Strukturanteil*  $\alpha_{st}$  tritt bei elastischen Systemen wie zum Beispiel Netzwerken oder konzentrierten Suspensionen mit Struktur auf. Sie werden durch die Ultraschallwellen zur Schwingung angeregt. Diese überträgt sich an die benachbarten Teilchen nicht verlustfrei sondern unter teilweiser Umwandlung in Wärme.

Die Anwendung des rheologischen Modells von ROUSE, BUECHE und ZIMM<sup>[59]</sup> auf die Akustik hat MCCANN durchgeführt<sup>[60]</sup>. Dabei wird ein Netzwerk als ein Kugel-Feder-System aufgefasst. Die Kugeln dissipieren Energie gemäß dem viskosen Mechanismus. Die Federn verhalten sich nach der Spannungs-Dehnungs-Beziehung. Zusätzlich führte MCCANN einen HOOKEschen Faktor  $H1$  ein, der die elastische Kraft der Feder auf die Kugel quantifiziert. DUKHIN und GOETZ ergänzen

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

dazu den zweiten HOOKEschen Faktor  $H_2$ , der analog zum VOIGT-Modell die Geschwindigkeit der Auslenkung als dissipativen Term mitberücksichtigt <sup>[24]</sup>. Beide Faktoren sind unterschiedlich, werden aber als unabhängig von der Partikelgröße angenommen.

Der Summand der HOOKEschen Kraft für die Wellengleichung der Partikel des Phasenkopplungsmodells **(3.34)** lautet:

$$F_{i,Hook} = H_1 \Delta x_{i,P} + H_2 \frac{\partial x_{i,P}}{\partial t} \quad (3.34)$$

Es ist auch noch der *elektrokinetische Mechanismus* zu nennen, bei dem die Schallwelle mit der Doppelschicht des Partikels wechselwirkt. Messungen haben aber ergeben, dass sein Beitrag äußerst gering ist, weshalb er nicht in das Superpositionsmodell mit einfließt <sup>[62]</sup>.

#### 3.4.4.6 Der Superpositionsansatz

Die Summierung aller bis hier genannten Schallabschwächungseffekte ergibt -im Langwellenregime- anhand des Superpositionsansatzes die Schallabschwächung  $\alpha_T$ :

$$\alpha_T = \alpha_{int} + \alpha_{sc} + \alpha_{vis} + \alpha_{th} + \alpha_{st} \quad (3.35)$$

Bei allen dargestellten Theorien, die auf fest/flüssig- und flüssig/flüssig-Systeme angewendet werden können, werden nur die Eigenschaften des umgebenden Fluids und der Partikel berücksichtigt. Im Falle von Dispersionen ist jedoch praktisch immer neben eventuell anderen Zusätzen eine oder mehrere grenzflächenaktive Substanzen vorhanden, die sich bekanntlich an der Grenzfläche Teilchen/kontinuierliche Phase anreichern. Ihr Einfluss geht also nicht in die vorgenannten Betrachtungen mit ein.

In Arbeiten von BABICK wird für Emulsionen der Emulgator jedoch mit berücksichtigt. Er konnte zeigen, dass ein signifikanter Einfluss der Emulgatorschicht für niedermolekulare Emulgatoren nur vorliegt, wenn die mittlere Partikelgröße 300 nm unterschreitet <sup>[55]</sup>. Der Emulgatorfilm verändert an der Grenzfläche die Wärmeübertragung.

#### 3.5 Vergleich der akustischen Spektroskopie mit anderen Partikelgrößenbestimmungsmethoden an Emulsionen

Es gibt eine ganze Reihe von Messmethoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung.

Als Beispiele seien genannt:

- Siebung,
- Sedimentation, Zentrifugation,
- Abbildende Verfahren: optische Mikroskopie, REM, TEM, Gefrierbruch-TEM, STM, Atomic force microscopy (AFM),
- Zählverfahren: Streulichtmessgeräte, Coulter-Counter, Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM),
- Spektroskopische Verfahren: Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), akustische Spektroskopie (Ultraschall), Laserbeugung, Rayleigh LS,

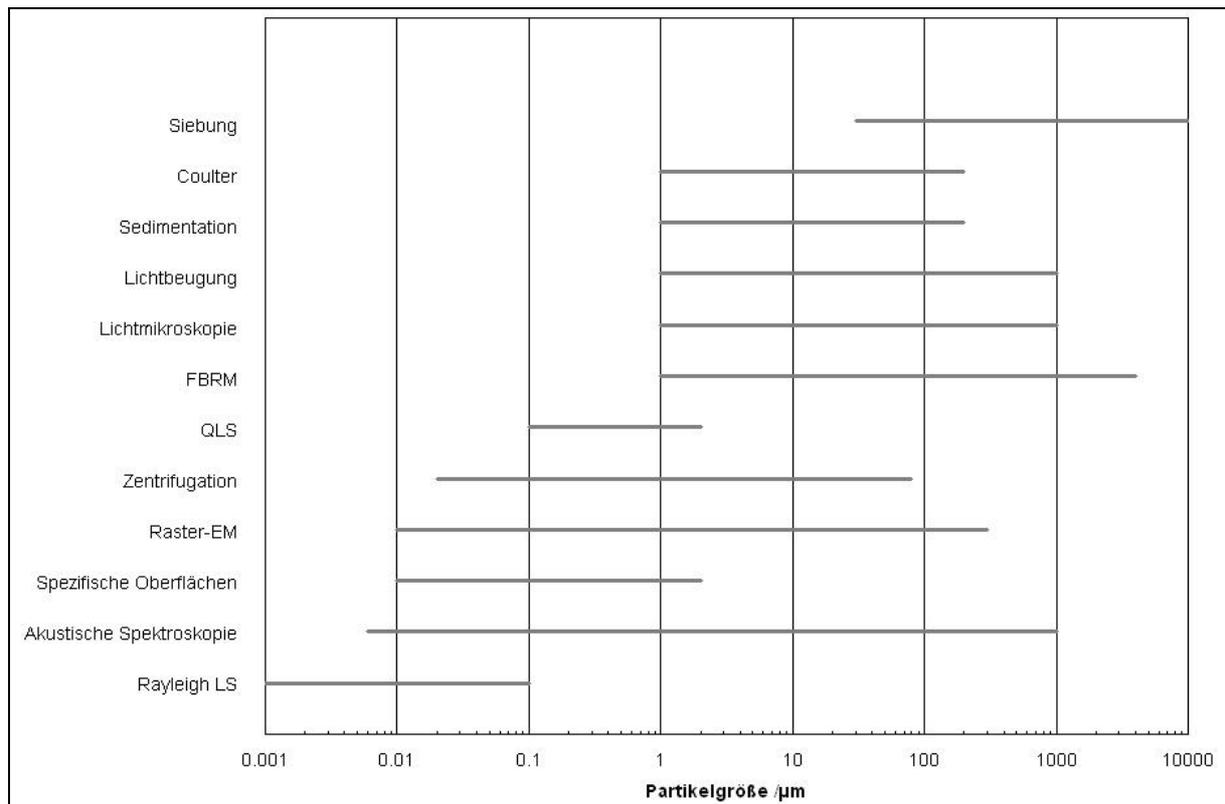


Abbildung 3.6: Messbereich unterschiedlicher Methoden zur Partikelgrößenbestimmung.

**Abbildung 3.6** zeigt die oberen und unteren Grenzen der Partikelgrößenbestimmung verschiedener Messmethoden. Abhängig vom zu untersuchenden System eignet sich eine Methode besser als die andere, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten und es gibt keine Variante, die für alle auftretenden Probleme einsetzbar ist. Darüber hinaus lassen sich Ergebnisse verschiedener Methoden nicht ohne weiteres miteinander vergleichen, weil zum Beispiel die Proben für die Messung verdünnt werden müssen und unter Umständen unterschiedliche Teilcheneigenschaften charakterisiert werden.

Eine Verdünnung von Emulsionen kann beispielsweise folgende Veränderungen bewirken:

- ✓ Veränderung von Strukturmerkmalen,
- ✓ Instabilität → Koaleszenz/Deflokkulation/Aufrahmung / Brechen der Emulsion.

Für die hier untersuchten opaken Emulsionen sind optische Messverfahren, die auf der Lichtstreuung basieren, nur bei Verdünnung des Systems möglich.

Die Ultraschallspektroskopie bietet hingegen die Möglichkeit, unverdünnte konzentrierte Systeme zu untersuchen. Die vorgestellten Theorien der Schalldämpfungsmechanismen ermöglichen die Untersuchung von Systemen bis zu ca. 50 Vol.-%.

Die Nomenklatur und Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenverteilungen ist in ISO 9276, Teil 1-6 festgelegt.<sup>[63]</sup> Auf eine detaillierte Beschreibung der mathematischen Zusammenhänge wird hier nicht eingegangen.

### **3.6 Dämpfungsmessungen mit dem DT-1200<sup>[24]</sup>**

Beim DT-1200 kommt eine Transmissionsmessung mit der Tone-Burst Methode bei variablen Abständen von Sender zu Empfänger zum Einsatz, die von ANDRAEA et al. entwickelt wurde.<sup>[64-66]</sup> Die Abstände variieren logarithmisch ansteigend von 0,15 bis 20 mm in 21 Schritten, wobei sich direkt dazwischen die zu vermessende Dispersion befindet. Der hochfrequente elektrische Strom mit rechteckiger Hüllkurve wird mittels eines Piezoelements in Ultraschall umgewandelt. Die Leistung der Ultraschallwellen beträgt <100 mW.<sup>[55]</sup>

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

Zunächst werden 800 Pulse als Paket gesendet - bei schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis wird die Anzahl jedoch bis zu 1,6 Millionen Pulsen erhöht. Die Anzahl richtet sich nach dem jeweiligen kolloidalen System. Das Signal/Rausch-Zielverhältnis beträgt dabei 40 dB.

Empfängerseitig werden die Amplituden der abgeschwächten Signale von 18 verschiedenen Frequenzen bei logarithmisch ansteigenden Abständen ausgewertet. Anhand der bekannten Spaltbreite und der gemessenen Laufzeit des Schalls durch die Dispersion ergibt sich die Schallgeschwindigkeit der Dispersion. Sie wird hier bei der Frequenz von 10,3 MHz gemessen. Die Software selektiert dabei nur *die* Werte für die Berechnung der Schallgeschwindigkeit, bei denen ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis vorliegt. Die Standardabweichung der Schallgeschwindigkeitsmessung beträgt dabei etwa 0,3 m/s.

Für Dispersionen hat die Schallgeschwindigkeitsmessung ihren Nutzen darin, dass die ermittelte mit der theoretisch berechneten verglichen wird. Wenn die gemessene größer ist, so ist dies ein Hinweis auf vernetzte oder in Kontakt stehenden Teilchen, da für beide Fälle der Schall schneller transportiert wird als bei Einzelpartikeln.<sup>[24]</sup>

#### **3.7 Die diffuse Doppelschicht**

Eine wichtige physikochemische Größe, die Hinweise auf die Stabilität kolloidaler Systeme gibt, ist das Zetapotenzial. Es ist (hier) definiert als das Potenzial, das sich an der außerhalb der STERN-Schicht liegenden Scherebene (Abscherschicht) einstellt, wenn sich die Partikel relativ zur umgebenden Flüssigkeit bewegen.

Bevor genauer auf das Zetapotenzial eingegangen werden kann, müssen erst ein paar grundlegende Betrachtungen zur diffusen Doppelschicht erfolgen.

##### **3.7.1 Modelle der diffusen Doppelschicht**

Durch Adsorption, Ionisation und Dissoziation können in unmittelbarer Nähe der Grenzschicht (flüssig/flüssig oder fest/flüssig) Ladungen entstehen. Bei der Adsorption ist es möglich, dass sowohl Gegenionen als auch Ionen gleicher Ladung wie die Oberfläche (Coionen) adsorbiert werden. Oberflächen in wässrigen Lösungen werden meistens negativ aufgeladen, da die Kationen bei vergleichbarem Radius

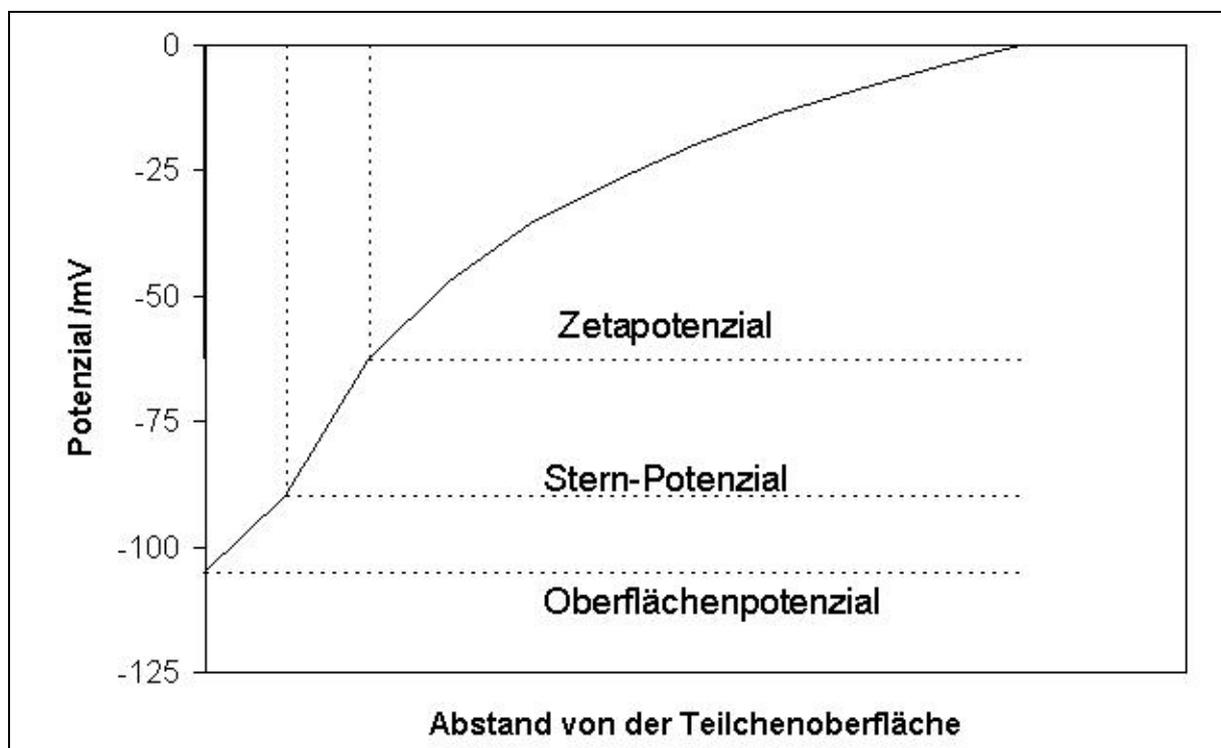
### 3. Ultraschallspektroskopie

eine höhere Solvatationsenergie aufweisen als die Anionen. Demzufolge werden Ionen mit niedriger Solvatationsenergie besser adsorbiert.

Das Ziel der Modelle, die die diffuse Doppelschicht beschreiben, ist es, Erkenntnisse über die differentielle Doppelschichtkapazität der als Molekularkondensator aufgefassten Grenzfläche zu erhalten. Sie wurden am Beispiel Quecksilber/Elektrolyt ausgearbeitet, da dieses System gut reproduzierbare Ergebnisse liefert <sup>[67]</sup>. Das erste Modell der starren elektrischen Doppelschicht stellte 1879 HELMHOLTZ auf. GOUY (1910) und CHAPMAN (1913) kommen zu einer genaueren Theorie ausgehend von folgenden Annahmen <sup>[68]</sup>:

- ✓ Ionen sind Punktladungen,
- ✓ Die Verteilung der Ladungen erfolgt nach der BOLTZMANN-Statistik,
- ✓ Das Lösungsmittel ist ein Kontinuum mit definierter Permittivität  $\epsilon$ ,
- ✓ Der Elektrolyt ist symmetrisch mit den Ladungen  $z^+$  und  $z^-$ ,
- ✓ Die Grenzfläche ist flach, unendlich dünn und einheitlich geladen.

Das GOUY-CHAPMAN Modell beschreibt den Potenzialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand in der HELMHOLTZ-Schicht als linear, in der diffusen Region dagegen als exponentiell gegen Null gehend. An der imaginären Grenze der Doppelschicht zur Bulkphase ist das Potenzial Null. Der Kurvenverlauf ist in **Abbildung 3.7** dargestellt.



**Abbildung 3.7:** Verlauf des Potentials im GOUY-CHAPMAN –Modell.

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

Bei komplexen Oberflächenstrukturen ist auch eine Adsorption von Coionen möglich. Sie führt dann im Bereich zwischen Oberfläche und Sternschicht zunächst zu einem betragsmäßig linearen Anstieg des Potentials, gefolgt von betragsmäßig linearem Abfall des Potentials.

Die Doppelschicht gliedert sich somit in die innere Region und die diffuse äußere Region, daher das Wort „Doppel-“.

Das bei elektroakustischen Messungen verwendete STERN-Modell aus den 1920er Jahren kombiniert die Vorstellungen von HELMHOLTZ und GOUY-CHAPMAN und soll deshalb hier kurz beschrieben werden. Es teilt den diffusen Bereich in zwei Schichten – die starre HELMHOLTZ-Schicht (auch STERN-Schicht genannt)<sup>[24]</sup> und die diffuse Doppelschicht. Es geht im Unterschied von GOUY-CHAPMAN davon aus, dass die Ionen nicht punktförmig sind und aufgrund ihrer Größe einen Mindestabstand von der Metallgrenzfläche besitzen. Darüber hinaus können sie, abgesehen von elektrostatischen Kräften auch durch Adsorption -aufgrund kurz reichender Kräfte- in der diffusen Schicht verbleiben<sup>[67]</sup>. Ionen in der Nähe der Grenzschicht sind nur noch teilweise solvatisiert.

Als Folge unterliegen die Ionen in der STERN-Schicht nicht der BROWNSchen Molekularbewegung.

Für den Fall, dass Wasser das Lösungsmittel ist, weist dieses innerhalb dieser Schicht eine starke Ordnung auf und seine Permittivität sinkt von 79 auf etwa 5-10<sup>[68]</sup>.

Die DEBYE-Länge  $\kappa^{-1}$  charakterisiert die Dicke der diffusen Doppelschicht und ist analog des Radius' einer Ionenwolke für sphärische Partikel wie folgt definiert<sup>[69]</sup>:

$$\kappa^{-1} = F^{-1} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_M RT}{4\pi \sum_i c_i z_i^2}} \quad (3.36)$$

Demnach ist die DEBYE-Länge bei gegebener kontinuierlicher Phase von der Temperatur, den Ionenladungen und der Elektrolytkonzentration abhängig. Innerhalb der DEBYE-Länge fällt das Potential auf den Faktor 1/e des Maximalwerts ab. Die diffuse Doppelschicht erstreckt sich etwa um die fünffache DEBYE-Länge in das Dispersionsmittel hinein<sup>[70]</sup>. Anhand der Gleichung ist weiterhin zu erkennen, dass die Doppelschicht durch Elektrolytzugabe (entspricht einer steigenden Ionenstärke) komprimiert wird.

Neueste Ansätze, hauptsächlich das *Zero Surface Charge Modell*, bieten unter anderem Lösungsansätze für die Frage, warum Systeme existieren, die trotz hoher Ionenstärke ein hohes Zetapotenzial aufweisen, was nach GOUY-CHAPMAN und STERN nicht erklärt werden kann.<sup>[51]</sup>

#### 3.7.2 Kolloidale Eigenschaften von Emulsionen

Da es sich bei Emulsionen weitestgehend um Tröpfchen mit sphärischer Geometrie handelt, muss anstatt einer flachen Ebene eine kugelförmige Grenzfläche betrachtet werden. Weiterhin steigt für konzentrierte Systeme die Tendenz zur Überlappung der Doppelschichten.

Während die DEBYE-Länge in ebenen Grenzflächen wichtig ist, werden sphärische Doppelschichten zusätzlich durch den Partikelradius charakterisiert, wodurch sich  $\kappa r$  als charakteristische Größe ergibt. Im Grenzfall, bei dem die diffuse Doppelschicht wesentlich kleiner als der Partikelradius ist, gilt:

$$\kappa r \gg 1 \quad (3.37)$$

Ist hingegen die Doppelschicht wesentlich größer als der Partikelradius, so gilt:

$$\kappa r \ll 1 \quad (3.38)$$

Für die meisten wässrigen Systeme mit Partikeln  $>100$  nm gilt der Grenzfall der dünnen Doppelschicht, wohingegen bei w/o-Emulsionen bzw. in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel meistens die letztgenannte Variante der dicken Doppelschicht anzutreffen ist<sup>[24]</sup>.

Für die Beschreibung der diffusen Doppelschicht sphärischer (harter) Partikel lässt sich die POISSON-BOLTZMANN-**Gleichung** (3.39) aufstellen, die allerdings mathematisch nur äußerst anspruchsvoll lösbar ist<sup>[71]</sup>.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) = \left( \frac{1}{\beta} \right)^2 \varphi(r) \quad (3.39)$$

Eine Lösungsmöglichkeit bietet die DEBYE-HÜCKEL-Näherung, die für alle Werte von  $\kappa r$  gilt, allerdings den großen Nachteil besitzt, dass sie isolierte Doppelschichten voraussetzt, was in konzentrierten Systemen nicht gewährleistet ist<sup>[24]</sup>.

Für dünne Doppelschichten mit einem symmetrischen Elektrolyt existiert ein Ansatz von LOEB<sup>[72]</sup>, DUKHIN<sup>[73]</sup> und OVERBEEK<sup>[74]</sup>, der eine Beziehung zwischen der

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

elektrischen Ladung  $\sigma_d$  in der diffusen Doppelschicht und dem STERN-Potenzial  $\psi_d$  herstellt:

$$\sigma_d = -\frac{2FC_s z}{\kappa} \left( 2 \sinh \frac{z\bar{\psi}_d}{2} + \frac{4 \tanh \frac{z\bar{\psi}_d}{4}}{\kappa r} \right) \quad (3.40)$$

Für dicke, einander überlappende Doppelschichten besteht hingegen folgender Zusammenhang <sup>[75]</sup>:

$$\sigma_d = -\frac{2FC_s z}{\kappa} \left[ 2 \sinh \frac{z\bar{\psi}_d}{2} + \frac{4 \tanh \frac{z\bar{\psi}_d}{4}}{\kappa r} + \frac{3B}{\kappa r} \exp\left(-\frac{z\bar{\psi}_d}{2}\right) \sinh\left(\frac{z\bar{\psi}_d}{2}\right) \right] \quad (3.41)$$

$$\text{mit } B = \frac{A \exp(\kappa(b-r))}{2\kappa r} (\kappa b - 1) \quad (3.42)$$

$b$  ist der Zellradius, beschrieben durch das Zellenmodell (siehe **Abschnitt 3.4.3**). Der präexponentielle Faktor  $A$  wird durch die Anpassung der asymptotischen Entwicklung des Potenzials bei großer und bei kleiner Entfernung erhalten.

#### 3.7.3 Die polarisierte, nicht überlappte diffuse Doppelschicht

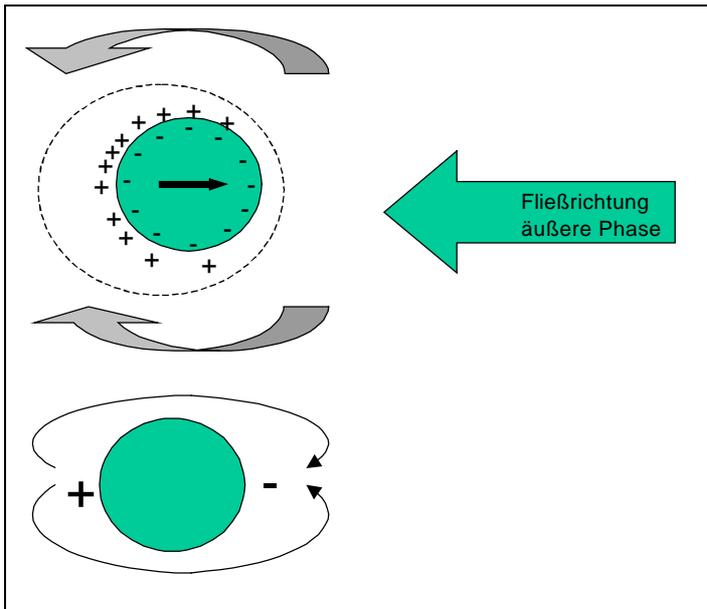
Die in **Abschnitt 3.7.2** dargestellten Modelle beschreiben die diffuse Doppelschicht im Ruhezustand. Bei Anlegen eines elektrischen-, Gravitations- oder akustischen Feldes erfolgt durch die resultierende Bewegung der Partikel und Teilen ihrer diffusen Doppelschichten eine Polarisierung, die ein induziertes Dipolmoment zur Folge hat.

Nun gibt es zunächst die beiden Fälle, dass sich entweder ein elektrisch leitendes oder ein nicht leitendes Partikel in einer wässrigen Umgebung befindet. Hier wird am Teilchen selbst aufgrund der Bewegung keine Ladungstrennung stattfinden.

Die Situation verändert sich, wenn sich diese beiden Teilchensorten in einem nicht leitenden Medium befinden wie zum Beispiel einem Alkan.

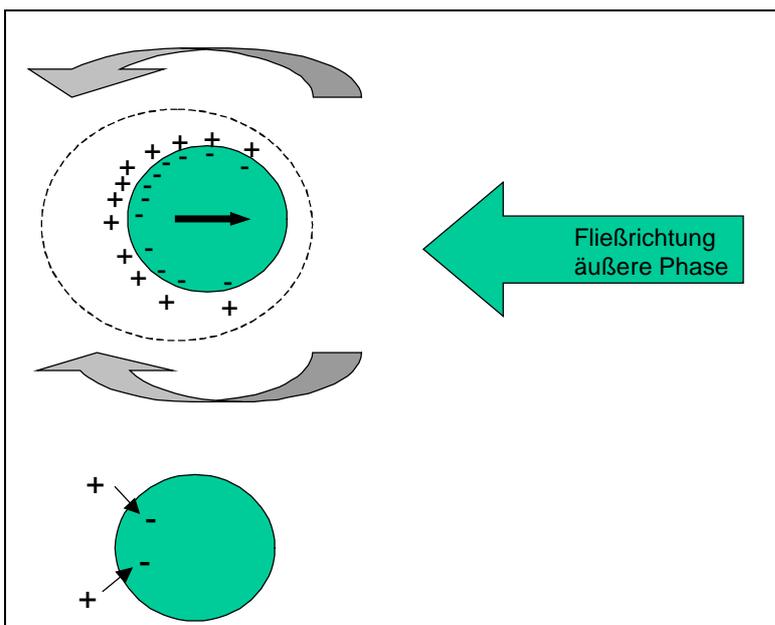
Wenn sich im Falle nicht überlappender Doppelschichten das negativ geladene Partikel von links nach rechts bewegt, so werden die Gegenionen in der Doppelschicht in Richtung links verschoben. Das führt bei einem nicht leitenden Partikel wie z.B. Titandioxid zu der in **Abbildung 3.8** vorliegenden Situation, in der links die positive und rechts die negative Ladung überwiegt.

### 3. Ultraschallspektroskopie



**Abbildung 3.8:** Polarisation der diffusen Doppelschicht bei einem *nicht* leitenden Partikel. Unten ist die resultierende Ladungsverteilung dargestellt <sup>[76]</sup>.

Bei einem Partikel *mit* Oberflächenleitfähigkeit (wie z.B. Eisen) dagegen können sich die Ladungsträger des *Partikels* entsprechend der Gegenionenwanderung mitbewegen (**Abbildung 3.9**). Dadurch verlieren die Oberflächenladung und die Doppelschicht ihre anfangs sphärische Geometrie, jedes Oberflächenelement und auch jedes Element der Doppelschicht bleiben elektrisch neutral und der elektroakustische Effekt ist demzufolge praktisch Null <sup>[76]</sup>. Die SHILOV-Theorie mit überlappenden Doppelschichten erläutert dies in **Abschnitt 10.1.1**.



**Abbildung 3.9:** Polarisation der diffusen Doppelschicht bei einem *leitenden* Partikel. Unten ist die resultierende Ladungsverteilung dargestellt <sup>[76]</sup>.

Zur Unterscheidung der beiden Fälle wurde von LYKLEMA die DUKHIN-Zahl eingeführt, die das Verhältnis von der Oberflächenleitfähigkeit des Teilchens zur Leitfähigkeit der äußeren Phase quantifiziert. Sie lautet für ein polydisperses System <sup>[21]</sup>:

$$Du_i = \frac{K_\sigma}{r_i K_M} \quad (3.43)$$

Demnach ist bei  $Du \ll 1$  die Oberflächenleitfähigkeit vernachlässigbar. In der Literatur wird die Festlegung  $Du=0,1$  als Grenze des Einflusses der Oberflächenleitfähigkeit für sinnvoll erachtet. <sup>[87]</sup>

Bei Anregung durch ein alternierendes elektrisches Feld kann das induzierte Dipolmoment (IDM) anhand der MAXWELL-WAGNER-O'KONSKI-Theorie geschrieben werden als <sup>[77 - 79]</sup>:

$$p_{IDM}^* = \gamma_{IDM}^* E = \frac{\varepsilon_P^* - \varepsilon_M^*}{2\varepsilon_M^* + \varepsilon_P^*} E \quad (3.44)$$

wobei sich die komplexe Permittivität des Mediums wie folgt berechnet:

$$\varepsilon_M^* = \varepsilon_M \left( 1 + i \frac{K_M^*}{\omega \varepsilon_M \varepsilon_0} \right) \quad \wedge \quad K_M^* = K_M - i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_M \quad (3.45)$$

Für die komplexe Permittivität eines geladenen, nicht leitenden Partikels gilt:

$$\varepsilon_P^* = \varepsilon_P + i \frac{2K_M Du}{\omega \varepsilon_0} \quad (3.46)$$

Je höher die Frequenz des elektrischen Feldes ist, desto schlechter ist es der Doppelschicht möglich, darauf zu reagieren. Infolgedessen gibt es nach MAXWELL-WAGNER eine Frequenz, bei welcher der Einfluss der Polarisation auf das induzierte Dipolmoment verschwindet <sup>[24]</sup>:

$$\omega_{MW} = \frac{K_M}{\varepsilon_0 \varepsilon_M} \quad (3.47)$$

## 3.8 Elektroakustik

### 3.8.1 Historische Entwicklung der Elektroakustik

1933 sagte DEBYE voraus, dass in Elektrolytlösungen ein elektroakustischer Effekt aufgrund von Wechselwirkungen zwischen akustischen und elektrischen Feldern auftreten sollte und entwickelte eine entsprechende Theorie dazu <sup>[80]</sup>.

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

Das resultierende Ionenvibrationspotenzial konnte durch YEAGER einige Jahre später durch Messungen nachgewiesen werden <sup>[81]</sup>.

Bezüglich kolloidaler Lösungen stellten HERMANS und RUTGERS 1938 erste Ergebnisse des kolloidalen Vibrationsstroms anhand von Messungen an Silberiodidsolen vor <sup>[82, 83]</sup>. ENDERBY und BOOTH entwickelten 1951 eine sehr komplexe Theorie für verdünnte Lösungen <sup>[84, 85]</sup>; thermodynamische Effekte werden erst seit wenigen Jahren von SHILOV berücksichtigt <sup>[86, 87, 88]</sup>.

Erste elektroakustische Messungen des Zetapotenzials kolloidaler Lösungen gelangen BECK 1978 <sup>[89]</sup>.

Die Ergebnisse von ENDERBY und BOOTH entwickelten MARLOW, FAIRHURST und PENDSE 1983 unter Verwendung des LEVINESchen Zellenmodells <sup>[90]</sup> für konzentrierte Kolloide anhand von Messungen an Rutildispersionen weiter <sup>[91]</sup>.

Den „inversen“ elektroakustischen Effekt (ESA), bei dem ein elektrisches Feld als treibende Kraft verwendet wird, entdeckten 1980 CANNON und Mitarbeiter <sup>[92]</sup>.

O'BRIEN stellte 1988 eine einfache Beziehung zwischen elektroakustischem Signal und der so genannten *dynamischen* elektrophoretischen Beweglichkeit<sup>2</sup>,  $\mu_d$ , her <sup>[93]</sup>.

Da auch dieses Konzept wegen fehlender Berücksichtigung von Partikel-Partikel Wechselwirkungen nur für verdünnte Systeme gültig war, formulierten RIDER und O'BRIEN<sup>[94]</sup>, OHSHIMA<sup>[95]</sup>, sowie ENNIS, SHUGAI und CARNIE<sup>[96,97]</sup> Theorien für höhere Konzentrationen.

1999 entwickelten SHILOV, OHSHIMA, DUKHIN und GOETZ den Ansatz von ENDERBY und BOOTH dergestalt weiter, dass er für beliebige Konzentrationen und Partikelformen bei niedrigen Frequenzen gültig ist. Die als „SMOLUCHOWSKI dynamic electroacoustic limit“ bezeichnete Theorie (SDEL) ist damit ein Analogon zur elektrophoretischen Theorie von SMOLUCHOWSKI und Grundlage der Zetapotenzialbestimmungen der vorliegenden Arbeit. <sup>[24]</sup>

Den bisher letzten Schritt unternahmen 1999 bis 2001 SHILOV und andere, indem sie Oberflächenleitfähigkeit, Doppelschichtrelaxation nach MAXWELL-WAGNER, Thermodiffusion und Barodiffusion ergänzten <sup>[86, 87, 98, 50]</sup> bzw. überlappte Doppelschichten behandelten <sup>[99]</sup>.

---

<sup>2</sup> SMOLUCHOWSKI führte als erster zunächst die (nicht-dynamische) elektrophoretische Beweglichkeit,  $\mu$ , ein.

#### 3.8.2 Der kolloidale Vibrationsstrom in konzentrierten Systemen

In Dispersionen besitzen die Phasen unterschiedliche Dichte und demzufolge kommt es beim Anlegen eines pulsierenden Schallfeldes zu einer Relativbewegung von Bulkphase und Partikel. Daraus resultiert ein kolloidaler Vibrationsstrom (CVI) als komplexe Größe, die als Stromspannung detektiert werden kann. Im Falle einer reinen Elektrolytlösung wird aufgrund der vorhandenen Ionenwolke ein rein ionischer Vibrationsstrom gemessen. In kolloidalen Lösungen mit Elektrolytzusatz wird das gemessene Signal aus der Summe von ionischem (IVI) und kolloidalem Vibrationsstrom gebildet.

Die von DUKHIN, GOETZ und SHILOV entwickelte zugehörige elektroakustische Theorie soll im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die Schallgeschwindigkeit wird hier mit dem Phasenkopplungsmodell bestimmt. Für die Berechnung der hydrodynamischen Parameter wird das Zellenmodell nach KUWABARA verwendet. Zunächst für den monodispersen Fall entwickelt, wurde die Theorie anschließend für polydisperse Systeme angepasst. Die Verknüpfung zwischen der dynamischen elektrophoretischen Mobilität von O'BRIEN und der Messgröße, dem kolloidalen Vibrationsstrom CVI, liefert folgende Gleichung:

$$CVI = A(\omega) F(Z_T, Z_S) \rho \frac{\rho_P - \rho_M}{\rho_M} \mu_d \nabla p \quad (3.48)$$

Für **dünne, nicht überlappende Doppelschichten** im polydispersen Fall berechnet sich die dynamische elektrophoretische Mobilität in einem breiten Frequenzbereich zu

$$\mu_d = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_M \zeta (\rho_P - \rho_S) \rho_M}{3\eta (\rho_P - \rho_M) \rho_S} \sum_{i=1}^N G_i(s_i, \varphi) [1 + F_i(Du_i, \omega', \varphi)] \quad (3.49)$$

Die Inerteffekte berücksichtigende Funktion  $G_i$ , der elektrodynamische Effekte mit einbeziehende Term  $F_i$  und die weiteren sich daraus ergebenden Funktionen sind im **Anhang 10.1** nachzulesen.

#### 3.8.3 Das Zetapotenzial

Das Oberflächenpotenzial eines Teilchens ist durch die es umlagernde HELMHOLTZ-Schicht und die diffuse Doppelschicht nach außen hin abgeschirmt und einer direkten Messung nicht zugänglich. Durch Bewegung des Partikels kann zumindest

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

ein Teil der diffusen Doppelschicht abgeschert werden und ein Potenzial der Scherebene gemessen werden, das Zetapotenzial genannt wird. Ob diese Scherebene der Grenze der Stern-Schicht entspricht, wird kontrovers diskutiert<sup>[69]</sup>.

Es ist eine wichtige Größe bei der Bestimmung der Stabilität kolloidaler Systeme und ist deshalb z.B. bei Farben, Emulsionen, Latex, Pigmenten, Milchprodukten und Agrochemikalien ein charakteristischer Parameter. Es ist stark vom pH-Wert abhängig. Bei einem Zetapotenzial von 0 mV wird vom isoelektrischen Punkt gesprochen. Bei diesem fehlen repulsive Kräfte und eine Partikelagglomeration geschieht in der Regel rasch.

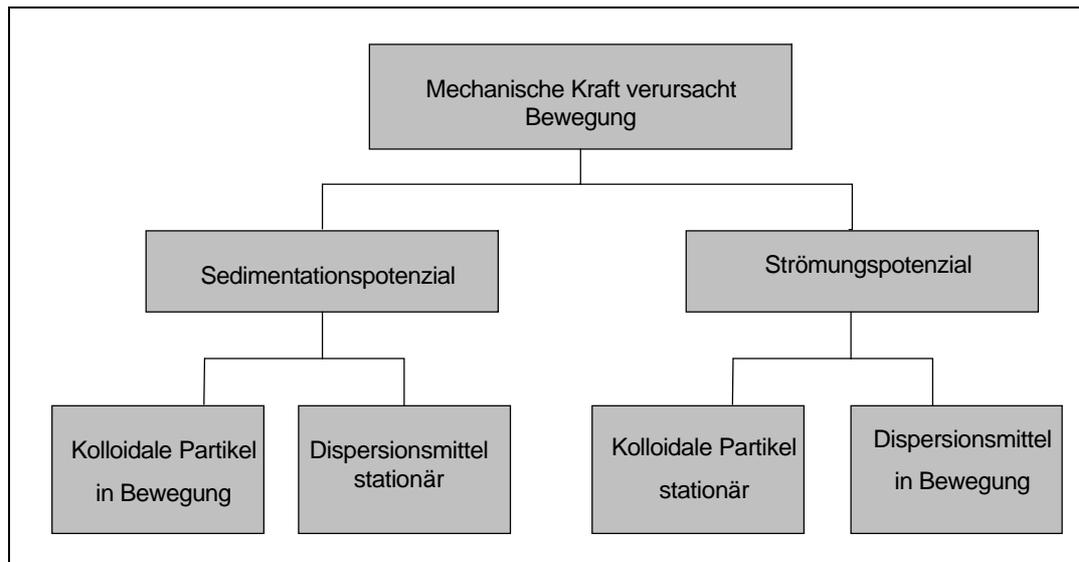
Faktoren, die das Zetapotenzial beeinflussen sind:

- ✓ pH-Wert,
- ✓ Temperatur,
- ✓ Dichtedifferenz beider Phasen,
- ✓ Teilchengröße,
- ✓ Teilchengrößenverteilung (Breite),
- ✓ Dicke der elektrochemischen Doppelschicht,
- ✓ Viskosität der kontinuierlichen Phase,
- ✓ Konzentration von Elektrolyten in der kontinuierlichen Phase (also die elektrische Leitfähigkeit der Dispersion),
- ✓ Additive (Polymer, ionisches Tensid).

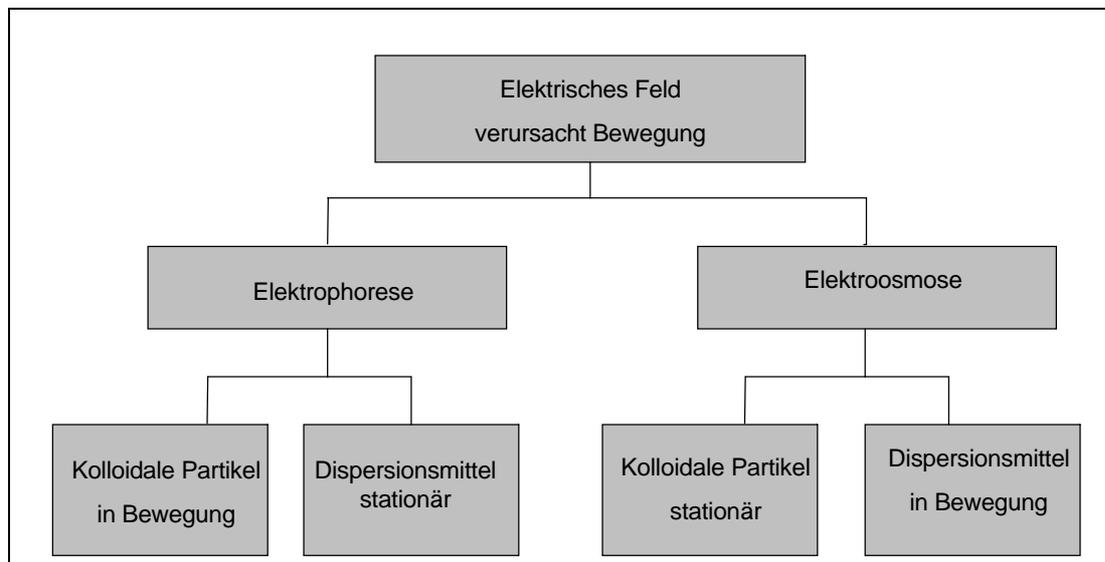
Bei Zugabe von anorganischen Ionen, die *spezifisch* an der Grenzfläche adsorbiert werden, kommt es zu einer Verschiebung des isoelektrischen Punktes. In manchen Fällen kann es durch diese Adsorption auch zur Ladungsumkehr kommen<sup>[100]</sup>. *Unspezifische* Ionenadsorption ändert die Lage des isoelektrischen Punktes nicht, aber der Wert des Zetapotenzials ist abseits dieses Punktes von der Ionenkonzentration abhängig<sup>[100]</sup>.

Zur Bestimmung des Zetapotenzials gibt es verschiedene Möglichkeiten. Es sind als elektrokinetische Methoden zu nennen: Elektrophorese, Elektroosmose, Sedimentationspotenzial und Strömungspotenzial. **Abbildung 3.10** und **Abbildung 3.11** geben dazu eine Übersicht. Elektrophorese ist die Bewegung geladener Teilchen durch eine ortsfeste Flüssigkeit in einem elektrischen Feld.

### 3. Ultraschallspektroskopie



**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung der „klassischen“ Möglichkeiten zur Bestimmung des Zetapotenzials bei Anlegen einer mechanischen Kraft.



**Abbildung 3.11:** Schematische Darstellung der „klassischen“ Möglichkeiten zur Bestimmung des Zetapotenzials bei Anlegen eines elektrischen Feldes.

Die HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-Gleichung beschreibt für den Fall  $\kappa r \gg 1$ , also dünnen Doppelschichten, die Proportionalität von Strömungsgeschwindigkeit und Zetapotenzial bei der Elektroosmose <sup>[101]</sup>:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0 E} \quad (3.50)$$

Bei  $\kappa r \ll 1$ , also dicken Doppelschichten, gilt die folgende HÜCKEL-ONSAGER-Gleichung:

$$\zeta = \frac{3\eta u_0}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 E} \quad (3.51)$$

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

In beiden Fällen ist demzufolge das Zetapotenzial proportional zur Viskosität der äußeren Phase und zur Teilchengeschwindigkeit und antiproportional zur angelegten elektrischen Feldstärke und Permittivität der kontinuierlichen Phase. Die Brücke zwischen beiden Gleichungen schlägt die HENRY-Funktion.<sup>[102]</sup>

Nicht stationär sind die Methoden, bei dem ein alternierendes elektrisches-, mechanisches- (PCD=particle charge detector) bzw. Ultraschallfeld eingesetzt wird. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten letztgenannten können Dispersionen im Konzentrationsbereich von 0,5–50 Vol.-% vermessen werden<sup>[103]</sup>. Für Konzentrationen <0,5 Vol.-% ist der messbare elektroakustische Effekt im Allgemeinen zu gering. Bedingung für diese Messmethode ist zudem ein ausreichender Dichtekontrast zwischen äußerer und innerer Phase.

Abgesehen von der Zetapotenzialbestimmung ermöglicht die Aufnahme der elektroakustischen Signale unterschiedlicher Frequenzen die Ermittlung der Partikelgröße. Die zugrunde liegenden Theorien sind jedoch ungleich komplizierter als die der akustischen Messungen.

Das Zetapotenzial ist –leider- keine exakt definierte physikalische Zustandsgröße und mit Ungenauigkeiten behaftet, da<sup>[67]</sup>

- ✓ es ein Potenzial mit meist nicht eindeutig definierter Scherebene ist,
- ✓ der Mittelwert über alle Partikelgrößen gebildet wird,
- ✓ es stark durch den Gleichgewichtszustand der elektrostatischen Doppelschicht geprägt ist<sup>[103]</sup>,
- ✓ sich die Viskosität und Permittivität in der Doppelschicht von denen der Bulkphase unterscheiden und unbekannt sind.

Eine detaillierte Einstufung der Stabilität von Suspensionen gibt **Tabelle 3.1**.

**Tabelle 3.1:** Stabilitätskriterien von Suspensionen, basierend auf dem Zetapotenzial.<sup>[164]</sup>

Stabilitätscharakteristik	Zetapotenzial / mV
Maximale Agglomeration und Fällung	+3 bis 0
Exzellente Agglomeration und Fällung	-1 bis - 4
Mittelstarke Agglomeration und Fällung	-5 bis - 10
Agglomerationsschwelle (Agglomerate aus 2-10 Teilchen)	-11 bis - 20
Plateau mittlerer Stabilität (wenig Agglomerate)	-21 bis - 30
Moderate Stabilität (keine Agglomerate)	-31 bis - 40
Gute Stabilität	-41 bis - 50
Sehr gute Stabilität	-51 bis - 60
Exzellente Stabilität	-61 bis - 80
Maximale Stabilität: Suspensionen	-81 bis - 100
Maximale Stabilität: Emulsionen	-81 bis - 125

#### 3.8.4 Messmethode der Elektroakustik beim DT-1200

Bei elektroakustischen Messungen wird das System einer Ultraschallfrequenz ausgesetzt. Hier wird mit einer Pulstechnik (Standard: 800 Pulse) bei einer Frequenz von 3,3 MHz und einer Leistung von 1 W gemessen.

Neben dem Zetapotenzial resultieren aus der Messung weitere Größen:

- ✓  $\kappa r$ ,
- ✓ dynamische elektrophoretische Beweglichkeit  $\mu_d$ .

in Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit der Emulsion ergeben sich:

- ✓ die elektrodynamische MAXWELL-WAGNER-Frequenz  $\omega_{MW}$ ,
- ✓ die DUKHIN-Zahl  $Du$ ,
- ✓ die DEBYE-Länge  $\kappa^{-1}$ ,
- ✓ der Wert der HENRYfunktion, approximiert nach OHSHIMA,

In w/o-Emulsionen ergeben sich in Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit:

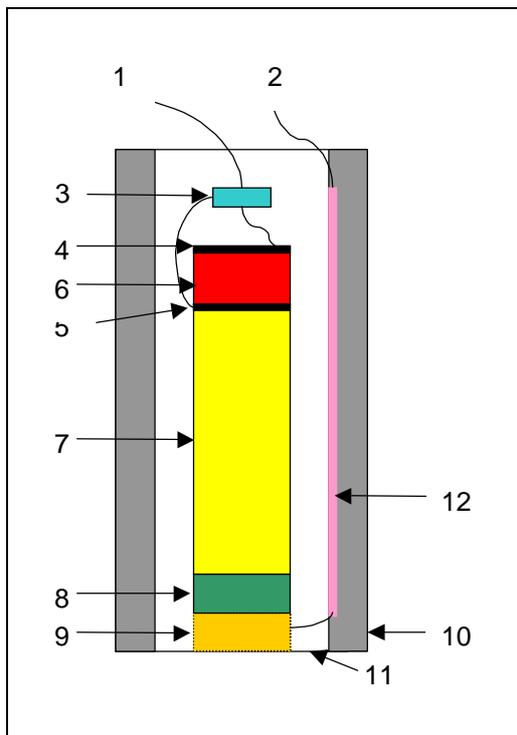
- ✓ die Oberflächenladung  $K_\sigma$ ,
- ✓ die Partikelladung.

**Abbildung 3.12 links** zeigt einen Querschnitt durch die Messeinheit für das Zetapotenzial und **Abbildung 3.12 rechts** die Zetapotenzialsonde. Die gesamte Einheit befindet sich in einem Edelstahlgehäuse. Am oberen Ende sind das Kabel für

### 3. Ultraschallspektroskopie

den UHF-Strom (1) und das koaxiale CVI-Output-Kabel (2) befestigt. Die elektrischen Impulse werden über (3) an die beiden Elektroden (4 und 5) des Piezokristalls (6) weitergeleitet. Daran schließt sich ein Quarzstab (7) an, der auf die Resonanzfrequenz abgestimmt ist. Die Resonanzfrequenz richtet sich nach der Ultraschallfrequenz, die für die Messungen verwendet wird. Diese liegt hier typischerweise bei 3,3 MHz. Ein „Pufferstab“ (8) aus Rexolit grenzt an (7), der eine akustische Impedanz besitzt, die der zu messenden Substanz mehr ähnelt als die des Quarzes.

Am unteren Ende befindet sich eine Goldplatte (9), die gleichzeitig als Elektrode dient. Hier verlassen die Schallimpulse die Sonde. Der induzierte kolloidale Vibrationsstrom wird durch die Elektroden (9) und (10) abgegriffen. Zwischen beiden befindet sich ein keramischer Isolator (11). Der Innenleiter des koaxialen Kabels (2) ist mit der Goldelektrode verbunden, der Außenleiter mit der Edelstahlelektrode (10). Die Isolierung des Außenleiters ist auf einem Großteil der Länge in der Messeinheit entfernt (12), damit ein guter Kontakt zwischen diesem und der Elektrode herrscht.



**Abbildung 3.12:** Links: Schematischer Querschnitt durch die Zetapotenzial Messeinheit des DT-1200<sup>[24]</sup>. Rechts: Bild der Sonde.

### 3. Ultraschallspektroskopie

---

Für eine signifikante Statistik werden standardmäßig mindestens 800 Ultraschallpulse gesendet. Bei schlechtem Signal/Rauschverhältnis werden bis zu 1,6 Mio. Schallimpulse gesendet.

Das resultierende Signal beinhaltet die Amplitude und die Phasenverschiebung. Erstere ergibt mit den Theorien den Betrag des Zetapotenzials, letztere sein Vorzeichen.

Die Kalibrierung des DT-1200 geschieht durch eine 10%ige Silica Ludox Suspension. Mit ihr wurde das Vorzeichen für die Elektroakustikmessung mit dem DT-1200 festgelegt. Für Werte der Phasenverschiebung von  $90^\circ$  über  $180^\circ$  bis  $270^\circ$  ist das Vorzeichen negativ, für den anderen Halbkreis positiv.

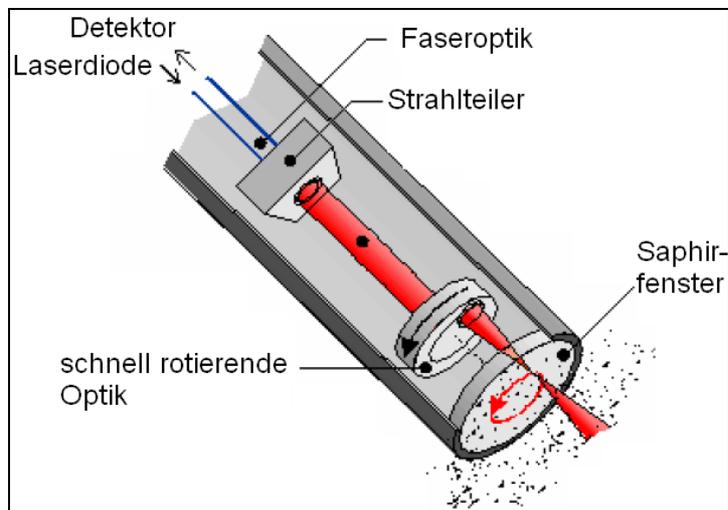
Eine eigens durchgeführte Zehnfachmessung mit dem Kalibrierstandard ergab eine Genauigkeit der Zetapotenzialmessung von  $\pm 0,54\%$  bezüglich des Betrags und  $\pm 0,35\%$  (das entspricht  $\pm 1,3^\circ$ ) bezüglich der Phasenverschiebung des Signals.

## 4 Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM)

Die FBRM-Messtechnik ist eine Methode zur *in situ*-Charakterisierung von Partikelgrößen bzw. Prozessen, die unter Veränderung der Teilchengröße stattfinden wie zum Beispiel Kristallwachstum, Flokkulation und Granulation.

Es können fest/flüssig und flüssig/flüssig Systeme untersucht werden.

Die Messungen wurden mit einer Partikelmesssonde D600L der Firma Lasentec<sup>®</sup> durchgeführt. Die Sonde detektiert Teilchengrößen von 1-4000  $\mu\text{m}$ , wobei der Bereich von 1-1000  $\mu\text{m}$  für die Messungen ausgewählt wurde.



**Abbildung 4.1:** FBRM-Messprinzip <sup>[105]</sup>

Das in **Abbildung 4.1** dargestellte FBRM-Messverfahren basiert auf der Rückstreuung eines rotierenden Laserstrahls. Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt  $75 \text{ U s}^{-1}$ , das ist bei einem Durchmesser von 8 mm eine Geschwindigkeit von  $1,9 \text{ m s}^{-1}$  <sup>[106]</sup>. Die Zeitdauer der Reflektion multipliziert mit der Abtastgeschwindigkeit des rotierenden Laserstrahles liefert die Sehnenlänge eines Partikels, das sich in der unmittelbaren Nähe des Saphirfensters befindet. Da mit rückgestreutem Licht gemessen wird, kann bei beliebig hoher Partikelkonzentration gearbeitet werden. Die schnell rotierende Optik wird mit Druckluft betrieben, die vorher getrocknet werden muss, da sonst bei Messungen in Prozessen tiefer Temperatur (unterhalb des Taupunktes von Wasser) Wasserkondensation innerhalb der Sonde auftreten kann. Der Signalalgorithmus des Geräts benötigt ein am Anfang des Partikels durch Reflektion schnell ansteigenden und am „Ende“ des Partikels einen schnell auf Null

#### 4. Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM)

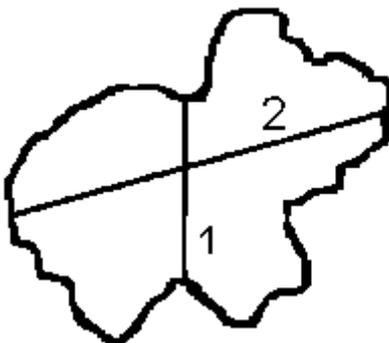
---

abfallenden Lichtpuls. Für einen Moment lang muss das Signal Null sein. Da bei steigenden Feststoffkonzentrationen immer mehr Partikel im Bereich des Sichtfensters überlappen, werden diese deshalb vom Gerät nicht erfasst und die Totzeit des Instruments steigt. Deshalb wird mit **Gleichung (4.1)** ein Korrekturfaktor vorgeschlagen, der die Gesamtzahl der gemessenen Partikel pro Sekunde zu höheren Werten korrigiert. <sup>[107]</sup>

$$N_t^* = N_t \frac{1.9 \times 10^6}{1.9 \times 10^6 - \sum_{i=1}^M N_i (M_i + 2k)} \quad (4.1)$$

( $N_t$  bedeutet die Gesamtzahl der gezählten Partikel,  $M_i$  den Kanalmittelpunkt des  $i$ -ten Kanals und  $k$  den materialabhängigen, numerisch zu bestimmenden Parameter, der Zahlenwert von  $1,9 \times 10^6$  leitet sich aus der Rotationsgeschwindigkeit des Laserstrahls ab).

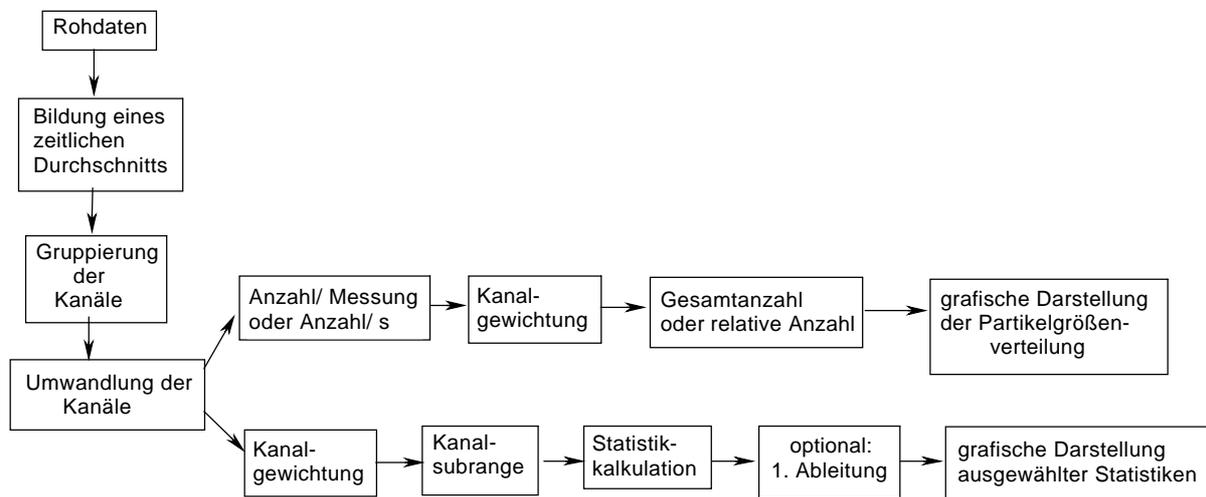
**Abbildung 4.2** zeigt beispielhaft die Silhouette eines nichtsphärischen Partikels. Die eingezeichneten Linien zeigen zwei der vielen möglichen Wege des Laserstrahls über das Partikel. Bei der Messung wird die Zeitdauer der Reflektion registriert und daraus die Sehnenlänge errechnet. Da das Partikel keine ideale Kugelform besitzt, ist das Messergebnis in der FBRM-Software für Linie 1 ein kleineres Partikel als für Linie 2. Typischerweise führt das System zehntausende Messungen pro Sekunde durch, sodass dennoch ein repräsentativer Fingerprint des untersuchten Mediums erhalten wird. Es resultiert also eine Sehnenlängenverteilung (CLD: chord length distribution) aus dieser Messmethode. <sup>[106]</sup> Eine direkte Umrechnung in Partikelgrößenverteilungen ist bei unbekannter Geometrie nicht möglich und bei sphärischer Geometrie aufwendig. <sup>[108]</sup>



**Abbildung 4.2:** Beispiel einer Silhouette eines Partikels

### 4.1 Software zur FBRM-Messung

Der Größenbereich von 0 bis 1024  $\mu\text{m}$  wird vom System in 1324 Kanäle unterteilt und die Anzahl der jeweils gemessenen Partikel werden in den entsprechenden Kanälen abgelegt. Dabei ist der Bereich von 0-100  $\mu\text{m}$  in 400 lineare Kanäle unterteilt mit einer Kanalbreite von 0,25  $\mu\text{m}$ . Der Bereich von 101-1024  $\mu\text{m}$  ist in 924 lineare Kanäle aufgeteilt mit breiterer Auflösung von 1  $\mu\text{m}$  pro Kanal. Die geringere Kanalbreite im unteren Bereich ist sinnvoll, da dadurch in diesem Bereich eine bessere Auflösung erzielt wird. Die Rohdaten werden gespeichert, wobei der Benutzer vorher wählen kann, welche Zeitdauer bis zum erneuten Abspeichern vergehen soll. **Abbildung 4.3** zeigt den weiteren Verlauf der Datenverarbeitung bis zur grafischen Darstellung der Sehnenlängenverteilung und der Trendstatistiken.



**Abbildung 4.3:** Schema der Datenverarbeitung im Data Acquisition Control Interface <sup>[104]</sup>

Die Bildung eines zeitlichen Durchschnitts über mehrere Messungen ist sinnvoll, da sonst die Schwankungsbreite in der Trenddarstellung einer Messung zur nächsten zu groß ist. **Gleichung (4.2)** zeigt die Berechnung mit der Anzahl der Messungen  $J$  ( $=20$ ), die zur Berechnung des gleitenden Durchschnitts verwendet werden.  $x_j$  bedeutet die gezählte Anzahl in einem Kanal im Zeitintervall  $\Delta t$ .

$$y_t = \frac{1}{J} \sum_{j=i-J+1}^i x_j \quad (4.2)$$

#### 4. Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM)

---

Nach der Durchschnittsbildung werden die Daten derart in Kanäle gruppiert, wie es vom Benutzer anfangs eingestellt wurde. Die Software bietet dafür mehrere Möglichkeiten- beispielsweise

- 1-1000  $\mu\text{m}$  mit 90 logarithmischen Kanälen oder
- 0-500  $\mu\text{m}$  mit 100 linearen Kanälen.

Die erstgenannte Einstellung wurde für alle Messungen verwendet. Bei logarithmischer Gewichtung mit  $N$  Kanälen für den Bereich von  $A$  bis  $B$  gilt für die Kanalgrenzen  $r$

$$\log r = (\log B - \log A) \frac{1}{N} \quad (4.3)$$

und für die oberen und unteren Kanalgrenzen  $c_i$ :

$$c_i = A r^{i-1} \quad (4.4).$$

Der geometrische Mittelpunkt  $M_i$  eines Kanals ist durch **Gleichung (4.5)** gegeben.

$$M_i = \sqrt{c_i c_{i+1}} \quad (4.5)$$

Die Kanalgewichtung  $w_i$  kann mit der Software auf fünf verschiedene Arten erfolgen, wobei **Gleichung (4.6)** als Grundlage dient. Über die Bedeutung des Exponenten  $\gamma$  gibt **Tabelle 4.1** Aufschluss.

$$w_i = N \frac{M_i^\gamma}{\sum_{j=1}^N M_j^\gamma} \quad (4.6)$$

**Tabelle 4.1:** Bedeutung des Exponenten  $\gamma$  in **Gleichung (4.6)**

<b>Methode</b>	$\gamma$
1/ Länge gewichtet	-1
keine Gewichtung	0
längengewichtet	1
quadratisch gewichtet	2
kubisch gewichtet	3

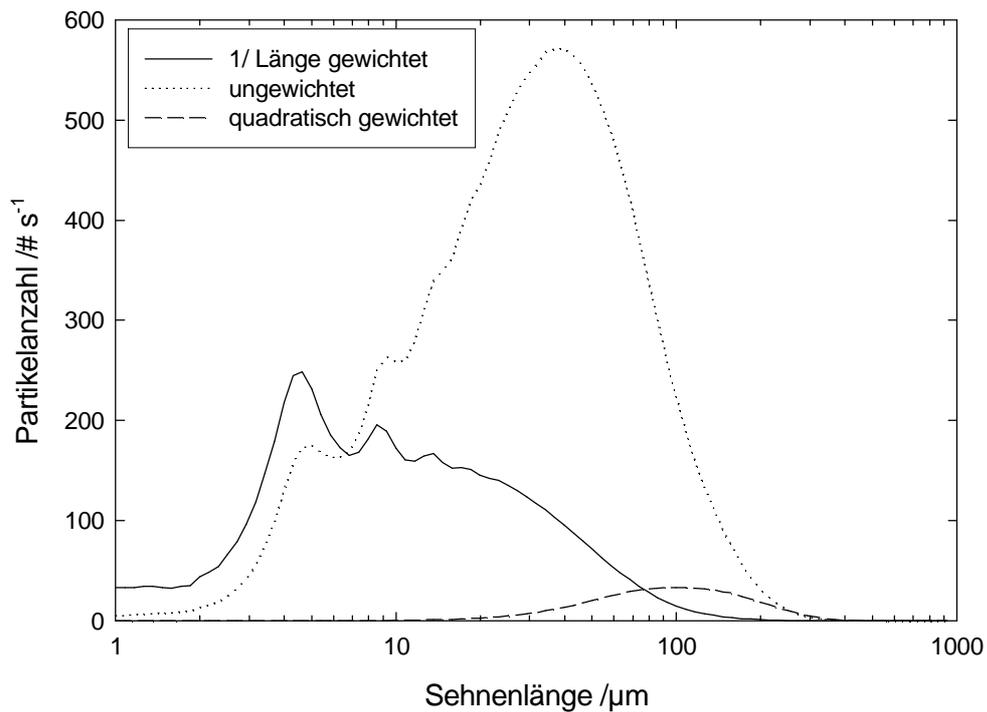
**Abbildung 4.4** zeigt beispielhaft drei Verläufe von Sehnenlängenverteilungen unterschiedlicher Gewichtung für ein und dieselbe Dispersion. Es ist zu erkennen, dass sich je nach Gewichtung stark unterschiedliche Kurvenverläufe ergeben; so

#### 4. Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM)

können beispielsweise Verteilungen in kleinen Klassen gut mit der 1/Länge gewichteten Sehnenlängenverteilung verfolgt werden.

**Gleichung (4.7)** zeigt die Berechnung des quadratisch gewichteten Mittelwertes der Verteilung, wobei  $n_i$  die ungewichtete Anzahl von Partikeln in einem jeweiligen Kanal bedeutet ( $\gamma = 0$ ).

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=A}^B n_i M_i^3}{\sum_{i=A}^B n_i M_i^2} \quad (4.7)$$



**Abbildung 4.4:** Kurvenverläufe der CLD bei unterschiedlicher Gewichtung

## 5 Rheologische Untersuchungen

Seit etwa zwei Jahrzehnten gibt es auf dem Gebiet der rheologischen Untersuchung von Emulsionen intensive Forschungstätigkeit. Dabei wurden hauptsächlich o/w Emulsionen, aber auch w/o Emulsionen sowie w/w Emulsionen untersucht.

Eine wesentliche Motivation der Untersuchungen ist die Frage der Förder- bzw. Pumpbarkeit dieser Systeme, da dies in Produktionsprozessen und der Lagerstabilität eine wichtige Rolle spielt.

### 5.1 *Verwendetes Rheometer*

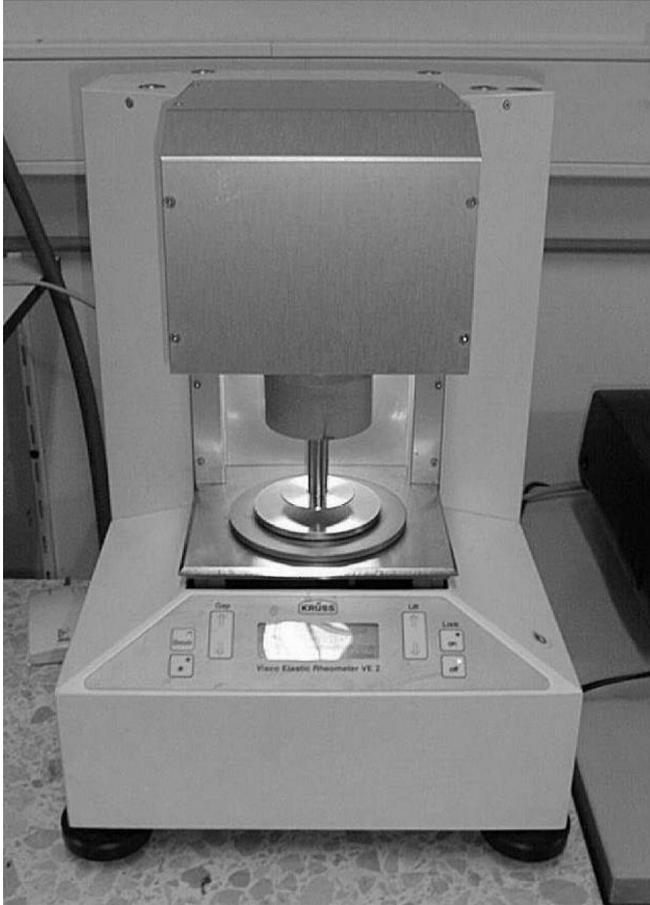
Es gibt zwei unterschiedliche Scherrheometertypen. Bei dem einen wird ein definiertes Geschwindigkeitsgefälle vorgegeben und die resultierende Schubspannung gemessen. Diese Typen werden auch CSR-Rheometer genannt (CSR- controlled shear rate). Der andere (CSS-controlled shear stress) arbeitet unter Vorgabe der Schubspannung (bzw. des Drehmoments) und misst das Geschwindigkeitsgefälle. Aufgrund eines aufgetretenen Defekts am Ares Rheometer (CSR-Typ) wurde der Großteil der Messungen mit einem CSS-Typ (luftgelagertes Modell VE2, **Abbildung 5.1**) durchgeführt. Der Antrieb erfolgt bei letzterem nach dem SEARLE-System, das heißt, dass die oben befindliche Antriebseinheit gleichzeitig auch das Gesamtdrehmoment misst. Letzteres setzt sich aus dem Drehmoment der Probe und der verwendeten Messgeometrie zusammen.

Die Temperatureinstellung für Kegel-Platte- bzw. Platte-Platte Geometrien ist hier durch ein PELTIER-Element in der Bodenplatte realisiert. Anforderungen, Eigenschaften und Grenzen für die Messungen mit einem Kegel-Platte System sind beispielsweise in [110] ausführlich beschrieben.

Bei der Verwendung der Kegel-Platte-Symmetrie ist die Schergeschwindigkeit im gesamten Spalt konstant.

## 5. Rheologische Untersuchungen

---



**Abbildung 5.1:** Das viskoelastische Rheometer VE2, Firma Krüss.

Folgende Fehlerquellen können bei rheologischen Messungen mit Rotationsrheometern auftreten:

- Scherinstabilität,
- falsche Nullpunktseinstellung,
- Dämpfungsfehler,
- Taylorwirbel (diese entstehen beim SEARLE-System bereits bei niedrigeren Scherraten als beim COUETTE-System),
- turbulente Strömung,
- Weißenberg-Effekt,
- Phasentrennung,
- Strömungsabriss.<sup>[111]</sup>

### 5.2 Beschreibung der durchgeführten Messmethoden

Zur rheologischen Charakterisierung von Emulsionen können verschiedene Tests durchgeführt werden. Eine gute Übersicht über die Messmethoden gibt [112]. Die Messung der Fließkurve zeigt unter anderem, ob die Testsubstanz NEWTONsch oder viskoelastisch ist und ob eine Fließgrenze vorliegt. Oszillationstests zeigen den linear-viskoelastischen Bereich sowie den viskosen ( $G''$ ) und elastischen ( $G'$ ) Anteil des Schubmoduls bei unterschiedlichen Frequenzen. Der Kriech-/ Retardationstest ist einer von mehreren Wegen zur Bestimmung der Nullviskosität und ferner eine Möglichkeit, den Anteil der gespeicherten Energie bei kleiner Scherung zu ermitteln.

#### 5.2.1 Fließkurven

Die Aufnahme einer Fließkurve, also die Abhängigkeit der Schubspannung  $\tau$  von der Scherrate  $\dot{\gamma}$ , ist eine stationäre Messung und das gängigste Messverfahren von Rotationsrheometern. Aus der Fließkurve lässt sich leicht die dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate errechnen. Durch Variation des Drehmoments  $M$  kann die anliegende Schubspannung  $\tau$  verändert werden. Für NEWTONsche Systeme folgt die Viskosität der einfachen Gleichung:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5.1)$$

Dabei ist NEWTONsches Verhalten bei konstantem Druck und Temperatur wie folgt festgelegt [23].

- ✓ Die Schubspannung ist die einzige auftretende mechanische Spannung. Die Normalspannungsdifferenzen  $N_1$  und  $N_2$  sind Null.
- ✓ Die Scherviskosität bleibt bei Änderung der Scherrate konstant.
- ✓ Die Viskosität ist zeitlich konstant und die Spannung sinkt im gemessenen System bei Abschalten der Scherung *sofort* auf Null. Jede neue Messung zu einem beliebigen Zeitpunkt ergibt die gleiche Viskosität.

Sobald ein System nicht alle der obigen Kriterien erfüllt, ist es nicht-NEWTONsch. Allerdings sind in letzter Zeit Zweifel aufgekommen, ob es überhaupt Flüssigkeiten gibt, die diesen Kriterien genügen. Beispielsweise ist es streng genommen nicht

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

möglich, dass die im letzten Punkt genannte Spannung abrupt auf Null absinkt, da sich diese mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet und somit eine gewisse Zeit benötigt, um auf Null abzusinken <sup>[23]</sup>. Deshalb wurde der Vorschlag gemacht, dass alle Systeme als viskoelastisch einzustufen sind <sup>[23]</sup>.

Die gewinnbaren Informationen aus diesem Test sind die Nullviskosität bzw. Vorhandensein einer Fließgrenze, eventuell das zweite NEWTONSche Plateau und anhand der gesamten Kurvenform ob die Probe scherverdickend, scherverdünnend, oder NEWTONSsch ist. Die Nullviskosität ist wichtig, da sie Auskunft darüber gibt, wie sich das Material bei niedrigen Scherraten verhält.

Es empfiehlt sich, Fließkurven sowohl bei sinkender als auch anschließend bei steigender Scherrate zu untersuchen, da auf diese Weise festgestellt werden kann, ob sich die Viskosität der Emulsion bzw. der untersuchen Probe scherratenbedingt bleibend verändert. Beispielsweise kann dies der Fall sein bei geflockten Emulsionen. Für solche empfiehlt sich auch, folgenden Test durchzuführen: zunächst wird einige Minuten eine hohe Scherrate angelegt und dann im zweiten Schritt bei konstanter niedriger Scherrate gemessen. Wenn dann die Viskosität mit der Zeit wieder ansteigt, bedeutet dies Reflokkulation der vorher durch die Scherung teilweise zerstörten Flocken. Bei Verdacht auf Flockenbildung durch die Lagerung kann der gleiche Test Hinweise auf (lang)zeitabhängige Flockenbildung geben.

Wird im gleichen Test statt der hohen Scherrate eine niedrigere gewählt, so ist es möglich, dass im zweiten Schritt praktisch augenblicklich die Viskosität sprunghaft ansteigt. Dies ist dann ein Hinweis, dass durch die Scherung Bindungen geringerer Stärke innerhalb der Flocken gebrochen werden, welche jedoch anschließend viel schneller wieder geknüpft werden. <sup>[113]</sup>

Im Falle der verwendeten Kegel/Platte Symmetrie gilt ein direkter Zusammenhang zwischen Schubspannung und Drehmoment:

$$\tau(\vartheta) = \frac{3M}{2\pi R^3 \cos^2 \vartheta} \approx \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (5.2)$$

Weiterhin berechnet sich die Scherrate aus der Winkelgeschwindigkeit und dem Kegelwinkel:

$$\dot{\gamma}(\vartheta) = \frac{\Omega}{\alpha f(\alpha) \cos^2 \vartheta} \approx \frac{\Omega}{\alpha} \quad (5.3)$$

Die Kombination dieser beiden Gleichungen mit **Gleichung 5.1** ergibt direkt die Viskosität bei entsprechender Scherrate.

Zur Beschreibung der Viskositätskurven von Substanzen *ohne* Fließgrenze eignen sich unterschiedliche Modelle: z.B. OSTWALD und DE WAELE (1923/1925), OSTWALD und SIKO (1958), CROSS (1965), Modelle für Substanzen *mit* Fließgrenze behandeln z.B. BINGHAM (1916), CASSON, sowie HERSCHEL und BULKLEY (1926).

### 5.2.2 Amplitudentest

Im Unterschied zur stationären Fließkurve sind der Amplituden- und der Frequenztest Oszillationsmessungen, also instationäre Untersuchungen. Durch die nur kleinen angelegten Drehmomente sind die Oszillationstests schonende Prüfmethode, weil dabei Ruhestrukturen der Probe kaum gestört werden <sup>[114]</sup>.

Der Test dient zur Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereiches (LVE) einer viskoelastischen Probe. In diesem Bereich sind das NEWTONsche und das HOOKsche Gesetz gültig. Außerhalb dieses Bereiches müssen mehrparametrische Differentialgleichungen verwendet werden. Das nichtlineare Verhalten tritt makroskopisch dadurch in Erscheinung, dass die Struktur der Substanz temporär oder irreversibel verändert wird oder bereits vollständig zerstört ist. <sup>[115]</sup>

Beim in **Abbildung 5.2** dargestellten Verlauf der Deformationskurve im Amplitudentest, auch Deformationstest genannt, wird für schubspannungsgesteuerte Rheometer bei konstanter Frequenz  $\omega$  die Amplitude  $\hat{\tau}$  der Schubspannung  $\tau(t)$ , sinusförmig variiert.

$$\tau(t) = \hat{\tau} \sin(\omega t) \quad (5.4)$$

Viskoelastische Materialien besitzen im Vergleich zu NEWTONschen einen elastischen Anteil, der durch das Gesetz von HOOKE beschrieben werden kann:

$$\tau(t) = G\gamma(t) \quad (5.5)$$

angewendet auf eine sinusförmige Belastung ergibt sich:

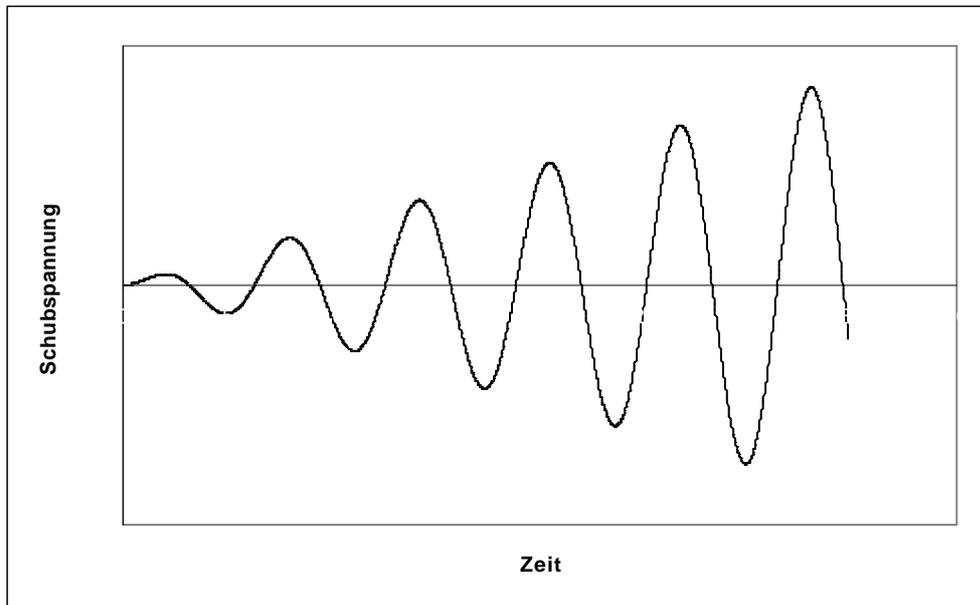
$$\hat{\tau} \sin(\omega t) = G\hat{\gamma} \sin(\omega t) \quad (5.6)$$

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

Für NEWTONSche Materialien gilt bei sinusförmiger Belastung:

$$\hat{\tau} \sin(\omega t) = \eta \hat{\gamma} \cos(\omega t) \quad (5.7)$$



**Abbildung 5.2:** Beispiel des Kurvenverlaufs der Schubspannung beim Amplitudentest mit steigender Amplitude bei konstanter Frequenz.

Ein rein elastisches Material ist jederzeit mit der Deformation in Phase. Bei einer idealviskosen Substanz hingegen beträgt der Verschiebungswinkel  $90^\circ$ . Viskoelastische Systeme haben demnach einen Verschiebungswinkel  $\delta$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ , wobei hier zu unterscheiden ist:

- Viskoelastische Flüssigkeit:  $90^\circ > \delta > 45^\circ$ ,
- Viskoelastisches Verhalten mit gleichgroßen viskosen und elastischen Anteilen:  $\delta = 45^\circ$ ,
- Verhalten eines viskoelastischen Gels oder Festkörpers:  $45^\circ > \delta > 0^\circ$  <sup>[115]</sup>.

Der Verschiebungswinkel beschreibt das Verhältnis von verbrauchter zur gespeicherten Energie und ist demnach wie folgt festgelegt:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (5.8)$$

Für den elastischen Anteil  $G'$  und den viskosen Anteil  $G''$  gilt:

$$G' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \cos \delta \quad (5.9)$$

$$G'' = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} \sin \delta \quad (5.10)$$

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

Für den Amplitudentest gilt im linear viskoelastischen Bereich:  $G' > G''$  für eine Probe mit Gelcharakter. Bei viskoelastischen Flüssigkeiten gilt:  $G'' > G'$  im gesamten Bereich. <sup>[115]</sup>

Das MAXWELL-Modell ist eine mechanische Beschreibung des rheologischen Verhaltens von viskoelastischen Flüssigkeiten. Bei ihm sind ein Dämpfer und eine Feder linear angeordnet. Der Dämpfer stellt mit dem Viskositätskoeffizienten  $\eta$  den viskosen Anteil dar, die Feder mit der Federkonstante  $G$  den elastischen. Ebenso ist im LVE das VOIGT-Modell für Festkörper anwendbar. Bei diesem sind beide miteinander verbundene Elemente parallel angeordnet.

Für viskoelastische Materialien gilt:

$$\tau = \hat{\gamma} [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (5.11)$$

### 5.2.3 Frequenztest

Beim in **Abbildung 5.3** dargestellten Verlauf der Schubspannungskurve im Frequenztest wird bei konstanter Schubspannungsamplitude die Frequenz variiert, was bedeutet, dass hier zeitabhängiges Verhalten untersucht wird. <sup>[115]</sup> Auch hier ist anzumerken, dass bei diesem Test normalerweise mehr als eine Schwingung zur Messung eines Datenpunktes durchgeführt wird.

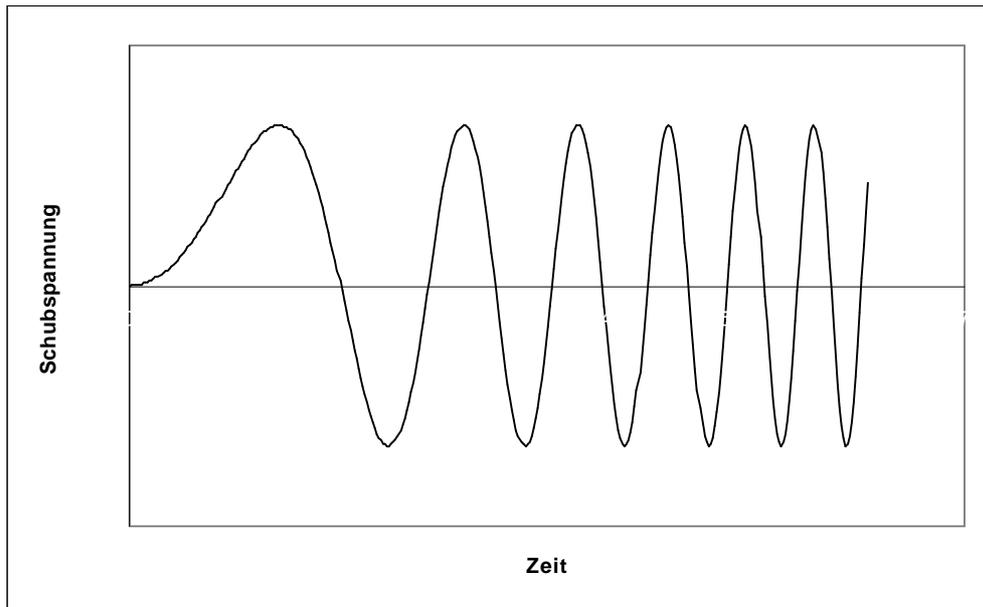
Messergebnisse sind die Kurvenverläufe des Speichermoduls  $G'$  -dem elastischen Anteil-, des Verlustmoduls  $G''$  -dem viskosen Anteil-, des Verschiebungswinkels  $\delta$  und eventuell einem Schnittpunkt von  $G'$  und  $G''$ . Dieser Cross-over-Punkt ist der Gelpunkt, aus dem die Relaxationszeit berechnet werden kann. Das komplexe Schubmodul  $G^*$  berechnet sich wie folgt aus den beiden Moduln:

$$G^* = G' + iG'' \quad (5.12)$$

Somit ist das Speichermodul der Realanteil des komplexen Schubmoduls und das Verlustmodul dessen Imaginäranteil.

Beim Frequenztest berechnet sich die Nullviskosität zu:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{|G^*|}{\omega} \quad (5.13)$$



**Abbildung 5.3:** Kurvenverlauf der Schubspannung beim Frequenztest (steigende Frequenz) bei konstanter Amplitude.

### 5.2.4 Kriech-/Retardationstest

Bei diesem Test wird zur Zeit  $t_0$  eine konstante Schubspannung angelegt, die zur Zeit  $t_1$  (hier: 500s) wieder abgeschaltet wird. Das Experiment endet bei  $t_{Ende}$  (hier: 1000 s). Typische Kurvenverläufe eines NEWTONSchen, elastischen und viskoelastischen Materials sind in **Abbildung 5.4** dargestellt. Das NEWTONSche Material kann keine Energie speichern und deshalb bleibt die Deformation ab  $t_1$  konstant. Das rein elastische Material dagegen gibt seine gespeicherte Energie sofort nach  $t_1$  wieder ab. Die Messung ermöglicht die Darstellung der Komplianz  $J$  über der Zeit. Sie ist der Quotient aus Deformation  $\gamma$  und angelegter Schubspannung  $\tau$ :

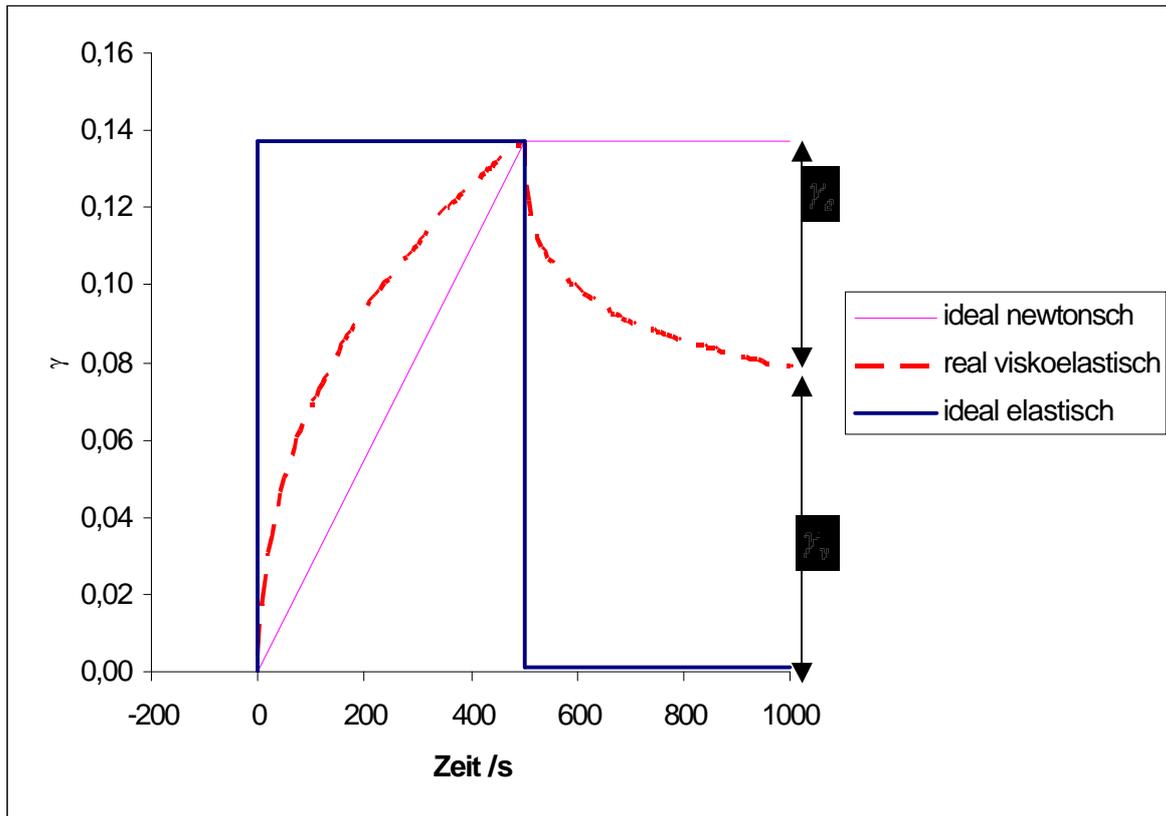
$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau} \quad (5.14)$$

Das viskoelastische Material speichert im Gegensatz zum ideal elastischen nur eine gewisse Menge der Energie als reversiblen Anteil  $\gamma_e$ . Er wird nach Abschalten der Schubspannung wieder abgegeben.

Im ersten Abschnitt bei anliegender Schubspannung geht die Probe von einem zunächst instationären Fließverhalten in ein stationäres über, wodurch die Steigung der Kriechkurve schließlich einen konstanten Wert annimmt.

Dieser Abschnitt eignet sich zur Bestimmung der Nullviskosität  $\eta_0$  (**Gleichung 5.15**).

## 5. Rheologische Untersuchungen



**Abbildung 5.4:** Kurvenverläufe des Kriech-/ Retardationstests für ein NEWTONsches, elastisches und viskoelastisches System.

$$\eta_0 = \frac{\tau \Delta t}{\Delta \gamma} \quad (5.15)$$

Der sich an die Kriechkurve anschließende Teil der Retardationskurve trägt alternativ die Bezeichnungen „Rückdeformationskurve“, „Kriecherholungskurve“ oder „Entlastungsphase“.<sup>[115]</sup> Nach ausreichend langer Versuchsdauer gelangt die Probe in den stationären Deformationszustand.

Das VOIGT-Modell ist die Parallelschaltung einer Feder (elastischer Anteil) und eines Dämpfers (viskoser Anteil), die beide miteinander gekoppelt sind. Demzufolge gilt für die Schubspannung:

$$\tau = \tau_e + \tau_v = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (5.16)$$

Es eignet sich gut für die Beschreibung von viskoelastischen Festkörpern.

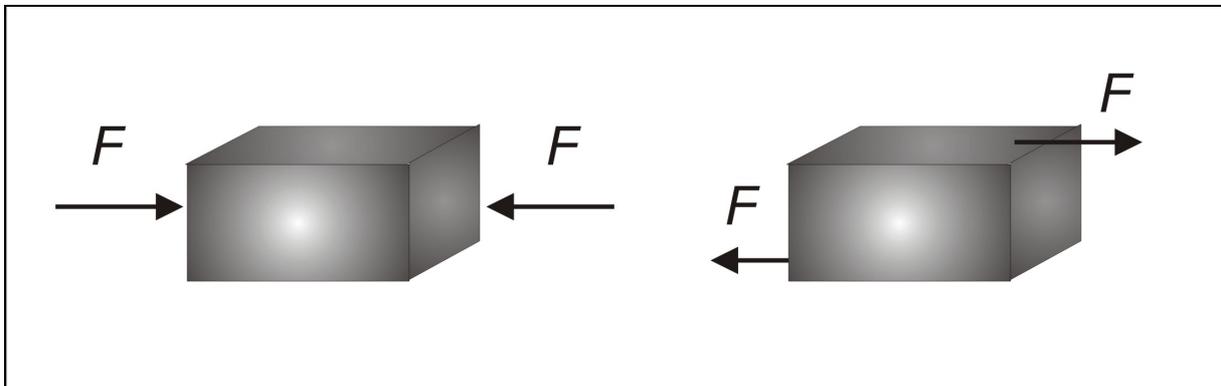
Das Feder-Dämpfer-Modell nach VOIGT lautet für die Kriechkurve (auch „Deformationskurve“, „Belastungsphase“ oder „Stressphase“ genannt)<sup>[115]</sup>:

$$J = J_0 + \frac{t}{\eta} + J_1 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\Lambda_1}\right) \right) \quad (5.17)$$

Zur noch genaueren Modellierung von Messergebnissen bietet sich die Möglichkeit,  $n$ -Elemente in Reihe zu schalten (verallgemeinertes KELVIN/VOIGT-Modell), wobei dann die Parameter  $J_{0...n}$  und die Retardationszeiten  $\Lambda_{1...n}$  das System beschreiben.

### 5.3 Rheologische Daten aus akustischen Messungen

Akustische und mechanisch-rheologische Messungen (Scherrheometer) sind eng miteinander verwandt, weil bei beiden erzwungene Teilchenbewegungen stattfinden, auf die das Material entsprechend reagiert.



**Abbildung 5.5:** Unterschiedliche Deformationsbeanspruchungen. Links: Druckspannung, rechts: Schubspannung.

Da die akustischen Messungen in dieser Arbeit mit longitudinalen Schallwellen durchgeführt werden, besteht der grundsätzliche Unterschied allerdings darin, dass bei dieser Art akustischer Messungen *Longitudinalkräfte* wirken (die Druckspannung wirkt senkrecht auf die Oberflächennormale es erfolgen also Expansion und Kompression), bei der mechanischen hingegen *Scherkräfte* (die Schubspannung wirkt quer zur Oberflächennormalen) <sup>[24]</sup>. **Abbildung 5.5** verdeutlicht den Unterschied: rechts ist die Krafteinwirkung bei einer Schubspannung dargestellt, links die bei einer Kompression. Bei longitudinalen Ultraschallwellen erfolgen abwechselnde Folgen von Zug- und Druckspannungen.

Positive Aspekte dieser Ultraschallmesstechnik sind:<sup>[116]</sup>

- Hohe Frequenz – Relaxationsprozesse mit sehr kurzen charakteristischen Zeiten können untersucht werden.

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

- Die Messung ist nicht zerstörend.
- Möglichkeit der Online Prozesskontrolle, da die Flüssigkeit nicht in Ruhe sein muss.

Somit liefern mechanische Oszillationsmessungen das komplexe Schubmodul  $G^*$ , akustische Messungen aber das komplexe Longitudinalwellenmodul  $M^*$  (manchmal auch als  $L^*$  bezeichnet). Das Speichermodul  $M'$  ist dabei anhand der longitudinalen Schallgeschwindigkeit  $c_L$  und der Schallabschwächung  $\alpha_L$  wie folgt in einem in  $x$ -Richtung unendlich ausgedehnten Medium zu ermitteln <sup>[117]</sup>:

$$M' = \frac{\rho c_L^2 \left[ 1 - \left( \frac{\alpha_L c_L}{\omega} \right)^2 \right]}{\left[ 1 + \left( \frac{\alpha_L c_L}{\omega} \right) \right]} \approx \rho c_L^2 \quad (5.18)$$

Im Falle von hochfrequentem Ultraschall streben die Terme in den eckigen Klammern gegen 1, somit ergibt sich in guter Näherung der einfache Ausdruck rechts. Bei hohen Frequenzen gilt dann für  $M''$ :

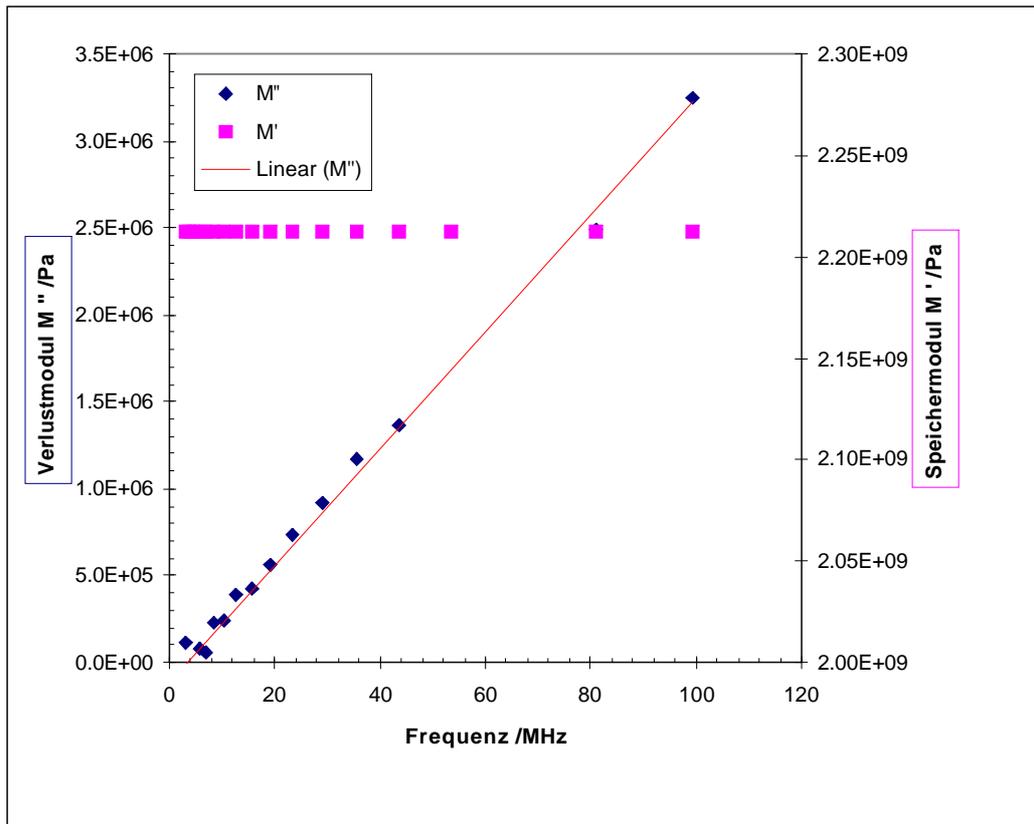
$$M'' = \frac{2\rho\alpha_L c_L^3}{\omega} \quad (5.19)$$

Zu beachten ist dabei, dass sowohl Schallgeschwindigkeit –diese allerdings in geringem Maße– als auch Schallabschwächung frequenzabhängig sind. Schubmodul  $G^*$  und Longitudinalwellenmodul  $M^*$  sind über das Kompressionsmodul  $K^*$  miteinander verknüpft <sup>[118]</sup>:

$$M^* = M' + iM'' = K^* + \frac{4}{3}G^* \quad (5.20)$$

**Abbildung 5.6** zeigt den Kurvenverlauf von  $M'$  und  $M''$  für VE-Wasser bei Ultraschallfrequenzen von 3 – 100 MHz bei 20,5°C. Die Daten sind aus den **Gleichungen 5.18** und **5.19** berechnet. Es zeigt sich, dass bei Wasser in diesem Frequenzbereich das Speichermodul praktisch unabhängig von der Frequenz ist, wohingegen das Verlustmodul mit der Frequenz linear ansteigt. Dabei liegt das Speichermodul um den Faktor von rund 1000 höher als das Verlustmodul. Wasser ist bei Anlegen einer Druckspannung in diesem Frequenzbereich also deutlich elastisch in seinem Verhalten.

## 5. Rheologische Untersuchungen



**Abbildung 5.6:** Beispiel von aus Ultraschallmessungen berechneten rheologischen Daten von Wasser (20,5°C).

Das Kompressionsmodul  $K^*$  wird mit der Volumenviskosität  $\eta_v$  gebildet, die ihren Ursprung in der NAVIER-STOKES-Gleichung (vgl. **Gleichung 3.18**) für eine kompressible Flüssigkeit hat:<sup>[117]</sup>

$$K^* = K' + iK'' = i\omega\eta_v^* = \omega\eta_v'' + i\omega\eta_v' \quad (5.21)$$

Über den Terminus „Volumenviskosität“, z.B. von LITOVITZ und DAVIES verwendet<sup>[119]</sup>, besteht in der Literatur Uneinigkeit: MORSE und INGARD<sup>[56]</sup> sowie GRAVES und ARGROW<sup>[120]</sup> bezeichnen ihn als „Koeffizient der Viskosität der Bulkphase“, TEMKIN benutzt „Expansionskoeffizient der Viskosität“<sup>[121]</sup>.

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Volumenviskosität sehr viel stärker von einer Flüssigkeit zur anderen variieren kann als die dynamische Viskosität.<sup>[24]</sup>

STOKES beschrieb bereits 1845 eine Abhängigkeit der Viskosität einer Flüssigkeit von ihrer Schalldämpfung (Einheit für **Gleichung 5.22**: neper/cm):<sup>[122]</sup>

$$\alpha [np/cm] = \frac{2\omega^2}{3\rho c^3} \eta \quad (5.22)$$

Somit ist die Schallabschwächung für NEWTONSche Flüssigkeiten linear von der Frequenz abhängig. Da für nicht-NEWTONSche Systeme eine nicht lineare

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

Abhängigkeit besteht, kann auf diesem Weg mit Ultraschallmessungen zwischen NEWTONSchen und nicht-NEWTONSchen Flüssigkeiten unterschieden werden. Für nicht-NEWTONSche Systeme gilt:

$$\alpha [np/cm] = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \left[ \frac{4}{3}\eta_s + \eta_v \right] \quad (5.23)$$

TEMKIN erklärt den Volumenviskositätskoeffizient wie folgt: „*allgemein besitzen Moleküle in Gasen oder Flüssigkeiten Translations-, Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade. Die dynamische Scherviskosität ist mit den Translationsfreiheitsgraden verknüpft, die Volumenviskosität hingegen mit den Relaxationen der Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade.*“<sup>[121]</sup>

Die aus den Daten von **Abbildung 5.6** mit **Gleichung 5.23** errechenbare Volumenviskosität von Wasser beträgt 2,43 cP.

1949 wurde von MASON die Scherwellenreflektionstechnik ausgearbeitet <sup>[123]</sup>. ALIG entwickelte ein auf dieser Technik beruhendes hochfrequentes Ultraschall-Filmrheometer, das im Gegensatz zu Messungen mit Longitudinalwellen das Schubmodul  $G^*$  bestimmen kann <sup>[124]</sup>. Im Falle *dieser* akustischen Scherwellen (Transversalwellen) muss anstatt der longitudinalen Schallgeschwindigkeit die transversale Schallgeschwindigkeit in den **Gleichungen 5.18 und 5.19** eingesetzt werden. Ebenso ist die Schallabschwächung zu substituieren. Dann ergeben sich die Schubmoduln  $G'$  und  $G''$ :

$$G' = \rho c_T^2 \quad (5.24)$$

$$G'' = \frac{2\rho\alpha_T c_T^3}{\omega} \quad (5.25)$$

Die akustischen Messungen sind rheologisch deshalb interessant, weil sie in einem Frequenzbereich arbeiten, der mechanischen Messungen derzeit nicht zugänglich ist. Dadurch können beispielsweise Gelstrukturen untersucht werden sowie Verdünnungsprozesse bei Tinten.

Die Kombination von akustischen und „klassischen“ rheologischen Messungen liefert Ergebnisse in einem äußerst großen Frequenzbereich.

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

Auch optisch -mit der Diffusing Wave Spectroscopy (DWS)- kann das Schubmodul  $G^*$  bestimmt werden. Die jeweils zugänglichen Frequenzbereiche sind in **Tabelle 5.1** dargestellt.

**Tabelle 5.1:** Frequenzbereiche rheologischer Messungen auf mechanischer, akustischer und optischer Basis.

Messung, Gerät	Frequenzbereich / Hz
Mechanisches Rheometer, Kegel-Platte Geometrie	$10^{-6} - 5 \cdot 10^3$
Akustisch – Ultraschall, DT-1200	$10^6 - 10^8$
Akustisch – Piezo-Axial-Vibrator (Oszillatorische Quetschströmung) <sup>[125, 126]</sup>	$10^0 - 7 \cdot 10^3$
Akustisch – Torsions-Resonanzoszillation (TRO) <sup>[127]</sup>	$8 \cdot 10^3 - 5,9 \cdot 10^4$
Diffusing Wave Spectroscopy (DWS)	$10^{-3} - 10^6$

### 5.4 Rheologie von Suspensionen und Emulsionen

Die Messung rheologischer Eigenschaften ist bei kommerziellen Emulsionen von großer Bedeutung, da durch sie Produkteigenschaften kontrolliert werden können und die einzusetzende Misch-, Abfüll- und Pump- bzw. Beförderungstechnologie festlegt wird. Die Viskosität beeinflusst auch als ein wichtiger Faktor die Emulsionsstabilität und somit ihre Haltbarkeit. Eine nicht zu unterschätzende Anforderung an die Emulsionsstabilität spielt der Transport, da hier an den Gefäßinnenwänden durch Unebenheiten der Straße im Falle von LKW-Transport Scherungen auftreten können, die im nicht linearen viskoelastischen Bereich liegen.

Für Emulsionen der Kosmetikbranche und im Lebensmittelsektor kommen noch sensorische Faktoren wie Haut- und Mundgefühl<sup>3</sup> hinzu, die bisweilen auch unter dem Begriff „Psychorheologie“ zusammengefasst werden <sup>[112]</sup>.

Da Suspensionen zunächst einmal viele Ähnlichkeiten mit Emulsionen aufweisen -handelt es sich doch bei beiden um fein dispergierte Teilchen in einer flüssigen Phase- liegt ein Vergleich des rheologischen Verhaltens beider nahe.

---

<sup>3</sup> Als „Mundgefühl“ werden die physikalischen und chemischen Wirkungen eines Lebensmittels im Mund bezeichnet.

### 5.4.1 Historische Entwicklung

Die Rheologie von *Suspensionen* mit NEWTONSchen oder viskoelastischen Dispersionsmitteln ist im Vergleich zu der von Emulsionen intensiver untersucht worden. Seit der ersten Theorie von EINSTEIN im Jahre 1906 gab es eine Reihe weiterer Modelle <sup>[114]</sup>: EILERS (1941), MOONEY (1951), BRINKMAN (1952), MARON, PIERCE (1956), KRIEGER, DOUGHERTY (1959) <sup>[128]</sup>, SAUNDERS (1961), SHERMAN (1963), LEWIS, NIELSEN (1968), CHONG, CHRISTIANSEN, BAER (1971), QUEMADA (1976) und POSLINSKI et.al. (1988).

Mit Fasersuspensionen beschäftigten sich BRODNYAN (1959), HASHIN (1974) und KITANO et al. (1981). <sup>[114]</sup>

Hauptziel der Modelle sind Berechnungen der dimensionslosen relativen Viskosität  $\eta_R$  bezogen auf den Volumenanteil der dispergierten Phase.  $\eta_R$  ist definiert als:

$$\eta_R = \frac{\eta_{Suspension}}{\eta_{Dispersionsmittel}} \quad (5.26)$$

Die relative Viskosität einer verdünnten Emulsion (< 1 Vol.-%) kann noch gut mit dem EINSTEIN-Gesetz berechnet werden <sup>[129]</sup>:

$$\eta_R = 1 + 2,5\phi \quad (5.27)$$

Bis zu einem Volumenanteil von 20% der dispergierten Phase beschreibt ein Potenzansatz die relative Viskosität ausreichend:

$$\eta_R = 1 + k_1\phi + k_2\phi^2 + k_3\phi^3 + \dots \quad (5.28)$$

$k_2$  beschreibt die hydrodynamischen Interaktionen der Partikel. Das hydrodynamische Wechselwirkungen berücksichtigende Modell von BATCHELOR bricht nach dem quadratischen Glied ab und setzt  $k_2=6,2$ . Bei Volumenkonzentrationen größer als 20% müssen Terme höherer Ordnung hinzugezogen werden. <sup>[129]</sup>

Die wohl bekannteste Gleichung auf diesem Gebiet ist die von KRIEGER und DOUGHERTY. Sie enthält als wichtige Größe die kritische Volumenkonzentration:

$$\eta_R = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-[\eta]_{\phi_{\max}}} \quad (5.29)$$

Wobei meist der Wert 2,5 für die Grenzviskosität verwendet wird.

Allgemein ist die *relative* Viskosität  $\eta_R$  in Emulsionen eine Funktion

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

- der Kapillarzahl  $N_{Ca}$  (**Gleichung 5.32**),
- von  $K$  (s.u.),
- dem Volumenanteil  $\phi$  der dispergierten Phase und
- dem maximalen Packungsanteil  $\phi_{max.}$ <sup>[130]</sup>

Das Verhältnis  $K$  der Viskositäten der dispergierten Phase zur kontinuierlichen Phase wird oft bei Berechnungen verwendet<sup>[130]</sup>:

$$K = \frac{\eta_P}{\eta_M} \quad (5.30)$$

Die Rheologie von *Emulsionen* ist qualitativ gut verstanden, aber es gibt weniger quantitative Modelle als im Falle von Suspensionen, da die geometrischen Gegebenheiten, explizit die im Scherfeld, komplizierter sind: im Falle nicht zu hoher Konzentrationen haben die Tröpfchen zwar im Gegensatz zu festen Partikeln Kugelgestalt, aber bei anliegender Strömung ändert sich dies. Außerdem gibt es für Emulsionen mehr Instabilitätsmechanismen als für Suspensionen (s. **Kap. 2.3**, speziell **Abbildung 2.5**).

Die ersten rheologischen Untersuchungen an Emulsionen führte HATSCHEK 1911 durch. Er untersuchte den Einfluss des Volumenanteils der dispergierten Phase auf die Viskosität einer o/w-Emulsion<sup>[131]</sup> und fand:

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{(1 - \phi^{1/3})} \quad (5.31)$$

Diese Gleichung wurde von SIBREE verfeinert.<sup>[133]</sup>

Eine von EILERS 1941 entwickelte Gleichung ist für polydisperse, nicht-NEWTONSche Emulsionen gültig:<sup>[134]</sup>

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \frac{2,5\phi}{2(1 - a\phi)} \right)^2 \quad (5.32)$$

Im Falle von uniformen Kugeln gilt: dimensionsloser Faktor  $a=1,35$ .

Eine weitere Gleichung für Emulsionen liefert VERMEULEN:

$$\eta = \frac{\eta_k}{1 - \phi} \left( 1 + 1,5 \frac{\phi \eta_D}{\eta_D + \eta_k} \right) \quad (5.33)$$

Es ist jedoch üblich, die Viskositätsmodelle, die für Suspensionen entwickelt wurden, auch auf Emulsionen anzuwenden.<sup>[135, 129, 136, 113, 137, 138 und 139]</sup>

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

Im Unterschied zu Suspensionen bietet sich bei Emulsionen weiterhin die Möglichkeit der Phaseninversion bei steigendem Volumenanteil bzw. bei Änderung der Temperatur. Die Viskosität steigt beim Übergang einer o/w Emulsion in eine w/o Emulsion, wohingegen die *relative* Viskosität deutlich sinkt, da der Volumenanteil der *nun* dispergierten Teilchen plötzlich mehr oder weniger deutlich geringer ist.

### 5.4.2 Einflussfaktoren auf das Fließverhalten von Emulsionen

Neben der Temperatur „kontrollieren“ die in **Abbildung 5.7** dargestellten Faktoren das rheologische Verhalten von Emulsionen und Suspensionen. Da die Faktoren selbst teilweise auch voneinander abhängig sind, ist eine Gewichtung untereinander nicht *a priori* möglich. Beispielsweise hat die Partikelgröße bei niedrigen Konzentrationen der inneren Phase praktisch gar keinen Einfluss, dieser steigt aber bei hohem Volumenanteil deutlich: die Viskosität der Dispersion steigt dann bei sinkender Teilchengröße<sup>[140]</sup>. Allerdings liefert die Rheologie keinen Hinweis auf den zugrundeliegenden Effekt. Beispielsweise kann eine Viskositätssenkung in der Änderung der Partikeldeformationseigenschaften oder einer veränderten Breite der Teilchengrößenverteilung begründet sein.<sup>[141]</sup> Ein zeitlicher Einfluss auf das rheologische Verhalten durch Alterung (z.B. Aufrahmen, Koaleszenz, Flokkulation und Ostwaldreifung) ist sicherlich vorhanden, soll aber an dieser Stelle nicht behandelt werden.

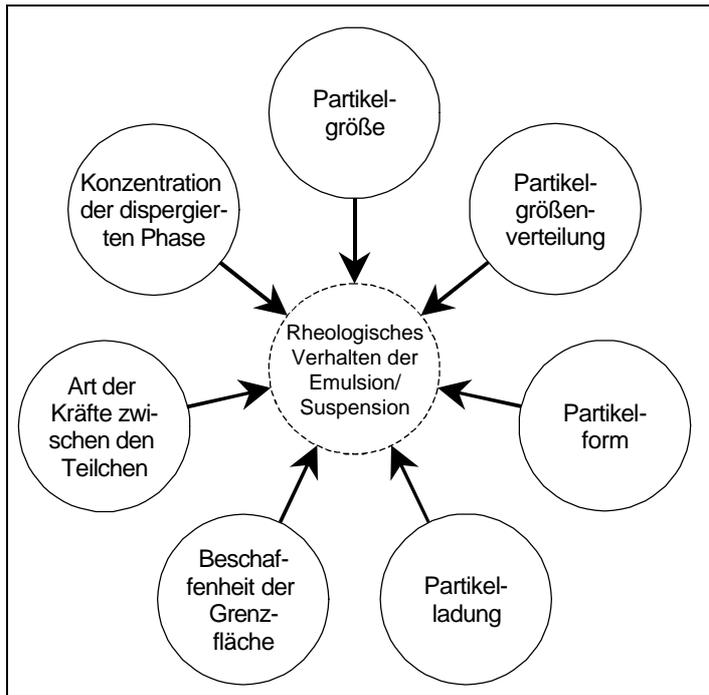


Abbildung 5.7: Einflussfaktoren auf die Rheologie von Emulsionen <sup>[135]</sup>.

### 5.4.2.1 Teilchengröße und -verteilung

Hinsichtlich der Teilchengröße ist der theoretisch am einfachsten zu behandelnde Fall der einer monodispersen Verteilung.

Im System mit kleinen dispergierten Teilchen wird besonders im niedrigen Scherratenbereich die höchste Viskosität erreicht, verursacht durch die Abstoßung der Partikel (kolloidale Kräfte) und die Tatsache, dass kleine Teilchen sich schlechter deformieren lassen als große. Außerdem ist die Dicke der Doppelschicht unabhängig von der Teilchengröße, sodass ihr Einfluss mit sinkender Teilchengröße wächst. Nicht zuletzt weisen Systeme mit kleinem mittleren Durchmesser auch schmalere Verteilungsbreiten auf als die mit größerem mittleren Durchmesser – eine Tatsache, die oft übersehen wird. Da wie erwähnt eine Verbreiterung der Verteilung eine Viskositätserniedrigung bewirkt, steigt umgekehrt dieselbe bei schmalen Verteilungen.

Mit steigender Polydispersität sinkt bei gegebenem Volumenanteil die Viskosität bei gleicher Scherrate, da große Teilchenzwischenräume nun mit kleinen Tröpfchen besetzt werden können und die Kollisionshäufigkeit abnimmt. Anders ausgedrückt: das maximale Phasenvolumen  $\phi_M$  der KRIEGER-DOUGHERTY-Gleichung steigt.

Typischerweise haben Emulsionen eine log-normale Verteilung.

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

Beim Mischen zweier unimodalen *Suspensionen* mit unterschiedlichem Teilchendurchmesser gibt es meistens eine bimodale Zusammensetzung, deren Viskosität *niedriger* als die jeweiligen Viskositäten der unimodalen Suspension ist.<sup>[142]</sup> Im Falle von Emulsionen darf hier allerdings nicht außer acht gelassen werden, dass bei sehr großen Teilchengrößenunterschieden OSTWALDreifung auftreten wird, welche dann die ursprüngliche Teilchengrößenverteilung verändert: die mittleren Teilchendurchmesser steigen.

### 5.4.2.2 Teilchenform

Für die Teilchenform lässt sich qualitativ sagen, dass beispielsweise für stäbchenförmige Geometrie bei steigender Teilchenkonzentration eine deutlich höhere Viskosität bei gleicher Scherrate vorliegt als bei sphärischer Geometrie.

Durch Flokkulation von Partikeln steigt die Viskosität ebenfalls drastisch, da durch sie im Vergleich zur Kugelform „sperrige“, fraktale Geometrien resultieren.

### 5.4.2.3 Teilchenladung

Die Partikelladung führt hauptsächlich zu folgenden drei elektrorheologischen Phänomenen:<sup>[143]</sup>

Beim *ersten* elektroviskosen Effekt erfolgt eine Viskositätserhöhung aufgrund der die Teilchen umgebenden elektrochemischen Doppelschicht, da die Gegenionenhülle in der Strömung verzerrt werden muss. Als erster stellte VON SMOLUCHOWSKI eine Verknüpfung der relativen Viskosität aufgrund des ersten elektroviskosen Effekts mit dem Zetapotenzial, der Volumenkonzentration, der spezifischen Leitfähigkeit der äußeren Phase und der Viskosität der äußeren Phase her. Die nachfolgenden Beziehungen von KRASNY-ERGEN und BOOTH behandeln ebenso nur verdünnte Systeme, in denen zudem nur der erste elektroviskose Effekt von Bedeutung ist.<sup>[22]</sup>

Der *zweite* elektroviskose Effekt betrifft einen schmalen Konzentrationsbereich, in dem es Wechselwirkung zwischen ausschließlich zwei Teilchen gibt, aber noch keine Mehrfachteilchen-Wechselwirkungen auftreten. Dann erfolgen Ausweichbewegungen der geladenen Partikel. Dieser Prozess benötigt zusätzliche Energie, was auf makroskopischer Ebene als erhöhte Viskosität feststellbar ist.

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

Demzufolge liefern sowohl der *erste* als auch der *zweite* elektroviskose Effekt eine Erhöhung der Viskosität.

Die Bezeichnung „*dritter* elektroviskoser Effekt“ wird uneinheitlich verwendet. Er tritt beispielsweise bei Polyelektrolyten unter Einfluss von pH-Wert, Salzkonzentration oder Verdünnung auf. Dann kann Kompression bzw. Aufquellen des am emulgierten Teilchen partiell adsorbierten Knäuels erfolgen und zu einer Viskositätsveränderung führen. (Vergleiche dazu auch **Abschnitt 2.5**).

### 5.4.2.4 Teilchenkonzentration

Bezüglich der Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration der dispergierten Phase ist festzustellen:

- im niedrigen Scherratenbereich wird bei hoher Konzentration die höchste Viskosität erreicht, verursacht durch die Abstoßung der Teilchen (kolloidale Kräfte),
- bei höheren Scherraten verschwindet der Konzentrationseinfluss fast ganz – hier dominieren primär hydrodynamische Kräfte,
- meist liegt Scherverdünnung vor,
- bei hohen Volumenanteilen *kann* zunächst Scherverdünnung, gefolgt von Scherverdickung auftreten (aufgrund des elastischen Verhaltens der Grenzfläche bei Tropfenkollisionen).

Die Kugelgestalt kann bei sehr hohen Konzentrationen der inneren Phase bereits im Ruhezustand nicht mehr realisiert werden, da sich die benachbarten Partikel in zu dichter Nähe befinden. Bei monodispersen Emulsionen liegen ab einer Volumenkonzentration >72% polyedrische Strukturen vor, diese Obergrenze liegt aber für polydisperse Partikelgrößenverteilungen durchaus bei 90% und höher. Für niedrigere Konzentrationen gelten im monodispersen Fall hauptsächlich folgende geometrische Gegebenheiten<sup>[111]</sup>:

$\phi = 0,52$ : kubisch einfach,

$\phi = 0,64$ : nicht geordnete Kugelpackung,

$\phi = 0,68$ : kubisch raumzentriert.

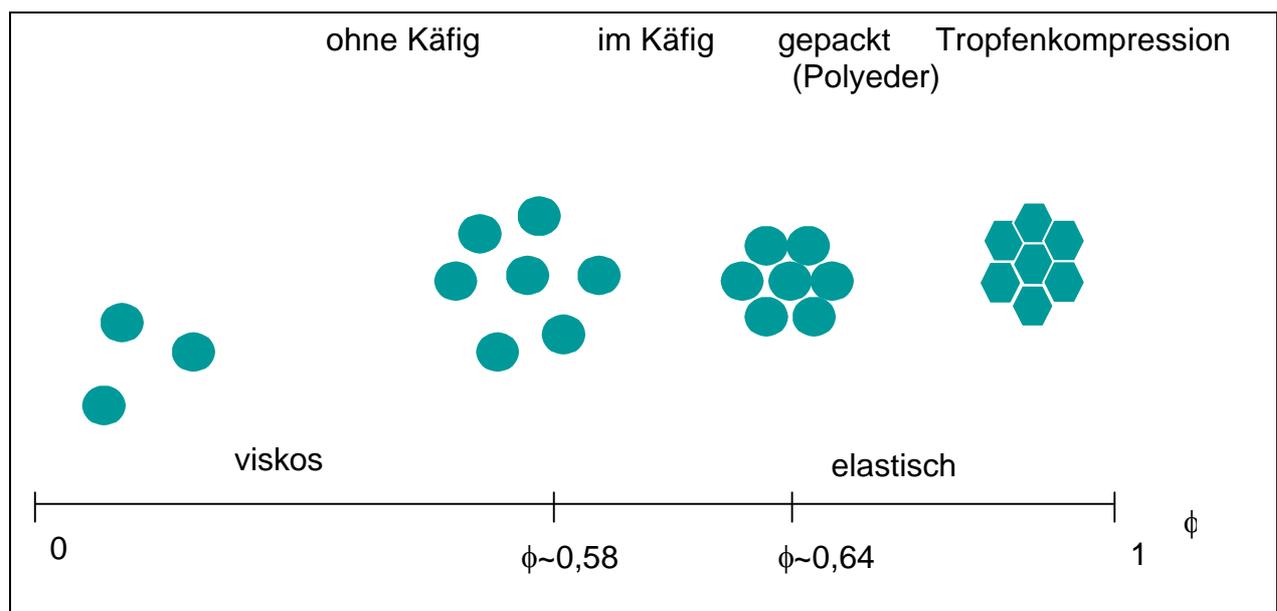
Festzuhalten ist an dieser Stelle, dass in Emulsionen im Gegensatz zu Suspensionen durch die Verformbarkeit höhere Partikelkonzentrationen erreicht

## 5. Rheologische Untersuchungen

werden können. Dagegen findet bei Emulsionen im Gegensatz zu Suspensionen eben aufgrund dieser Verformbarkeit bei steigendem Volumenanteil eine nicht so starke Viskositätserhöhung statt.<sup>[23]</sup>

Während sich die Viskositäten von o/w Emulsionen im Bereich niedriger Konzentration nicht wesentlich von denen der kontinuierlichen Phase unterscheiden, werden auf der anderen Seite bei w/o Emulsionen mit gleicher Konzentration häufig durch Auftreten flüssigkristalliner Gelstrukturen hohe Werte erreicht<sup>[7]</sup>.

Für hochkonzentrierte Emulsionen besteht Analogie zu Schäumen, also Gas/Flüssig-Systemen, da bei diesen der Volumenanteil der einen Phase (Gas) ebenfalls sehr groß ist<sup>[144]</sup>. Schäume mit hohem Gasanteil sind ebenfalls polyedrisch. In **Abbildung 5.8** sind die Anordnungen mit steigendem Volumenanteil der dispergierten Phase schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.8:** Anordnung der Tropfen bei steigendem Volumenanteil in Emulsionen nach [144].

Untersuchungen an konzentrierten *monodispersen* Emulsionen liefern gut vorhersagbare Ergebnisse, weil sich durch die einheitliche Tropfengröße einfach definierbare Strukturen ausbilden<sup>[144]</sup>. Bei konzentrierten *polydispersen* Emulsionen hingegen ist durch die vielfältigen Anordnungsmöglichkeiten der Partikel eine Vereinheitlichung erschwert.

Die Polydispersität  $P_r$  einer Emulsion ist definiert als:

$$P_r = \frac{\delta r}{\bar{r}} \quad (5.34)$$

Für monodisperse Emulsionen ist  $P_r \approx 0,1$ .

### 5.4.2.5 Verhalten im Scherfeld

Abgesehen von den in **Abbildung 5.7** dargestellten statischen Einflussfaktoren kommen bei Emulsionen im Scherfeld noch folgende Möglichkeiten dazu:

- ✓ Die Tropfen können durch das Scherfeld *deformiert* werden und bei noch höheren Scherraten an ihrem spitz zulaufenden Ende zunächst einen Flüssigkeitsstrahl freisetzen, der dann kleine Tröpfchen bildet (Tipstreaming, vgl. **Abbildung 5.9**).<sup>[145]</sup> Hervorgerufen wird dies hauptsächlich durch die Konvektion an der Grenzfläche im Falle nicht zu hoher Tensidkonzentrationen, die zu einer steigenden Ansammlung des Tensids vom Tropfenäquator in Richtung der Tropfenpole führt und somit dort eine erniedrigte Grenzflächenspannung zur Folge hat.<sup>[145]</sup>
- ✓ Die Tropfen können im Scherfeld *zerreißen*. Sie tun dies beispielsweise bevorzugt bei hohen Scherraten und hoher Konzentration an Tensid, da dann die Dicke der Grenzschicht hoch ist. Aus einem Tropfen bilden sich zwei kleinere etwa gleicher Größe sowie Satellitentropfen dazwischen.
- ✓ Im Innern des Tropfens tritt Zirkulationsströmung auf.

Die Form des Tropfens wird dabei durch seine Viskosität, die Grenzflächenspannung und die hydrodynamischen Kräfte bestimmt: Durch die Grenzflächenspannung wird als energieärmste Form die Kugelgestalt angestrebt (Verhältnis  $\sigma/r$ ). Die Hydrodynamik als alleinige Kraft hingegen ergäbe zylindrisch bzw. ellipsoidisch geformte Partikel (bestimmt durch  $\eta_M \dot{\gamma}$ ). Diese Kraftverhältnisse sind in folgender Gleichung der Kapillarzahl  $N_{Ca}$  zusammengefasst.

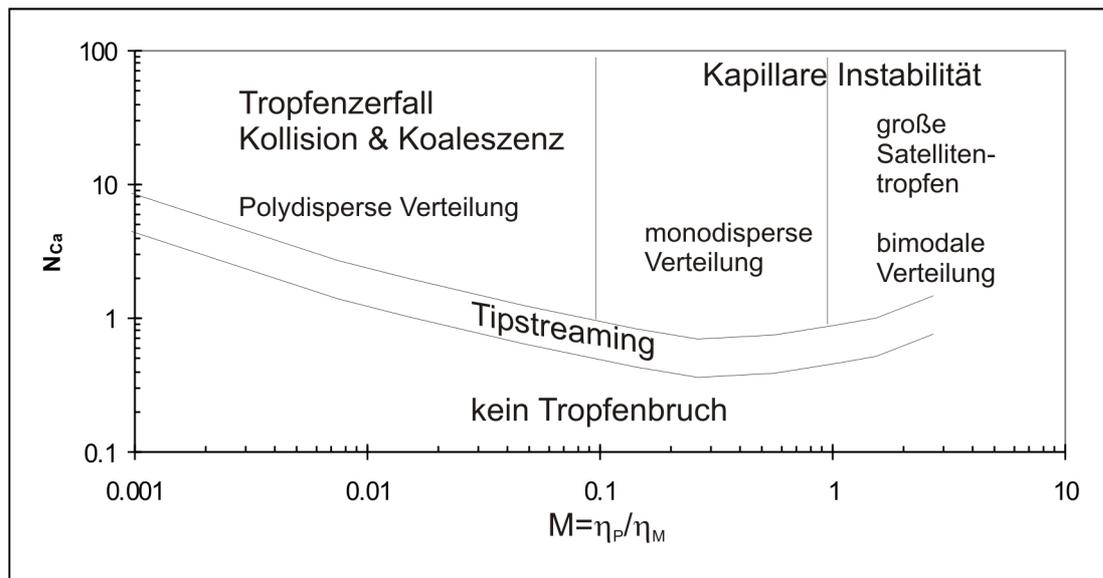
$$N_{Ca} = \frac{\eta_M \dot{\gamma} r}{\sigma} \quad (5.35)$$

Demnach ist diese proportional zur Viskosität der kontinuierlichen Phase, dem Teilchenradius und der Scherrate und entgegengesetzt proportional zur Grenzflächenspannung. Die Kapillarzahl ist zentraler Faktor in der die scherinduzierte Deformation beschreibenden COX-Theorie: Letztere beschreibt die Proportionalität

## 5. Rheologische Untersuchungen

zwischen der Deformation und der Kapillarzahl. Ab einer kritischen Kapillarzahl kommt es zum Tropfenbruch.

In **Abbildung 5.9** sind die beschriebenen Verhältnisse des Tropfens im Scherfeld übersichtlich dargestellt. Beispielsweise können monodisperse Verteilungen erreicht werden, wenn die Kapillarzahl  $>1$  ist und die Viskosität der inneren Phase bis zum Faktor 10 geringer ist als die der äußeren.



**Abbildung 5.9:** Kapillarzahl und resultierende Typen der Teilchengrößenverteilung in Emulsionen.<sup>[146]</sup>

Für rheologische Untersuchungen ist nun wichtig, dass nicht mit solch hohen Scherraten gearbeitet wird, dass Tropfenzerkleinerung stattfindet, weil dadurch die Ergebnisse verfälscht werden können. Ein wichtiges Kriterium ist beispielsweise bei der Aufnahme von Fließkurven, dass diese sich bei wiederholter Messung nicht verändern - sofern zeitabhängige Dilatanz wie Thixotropie keine Rolle spielt. In den durchgeführten Versuchen wurde deshalb bei sinkender und anschließend steigender Scherrate gemessen.

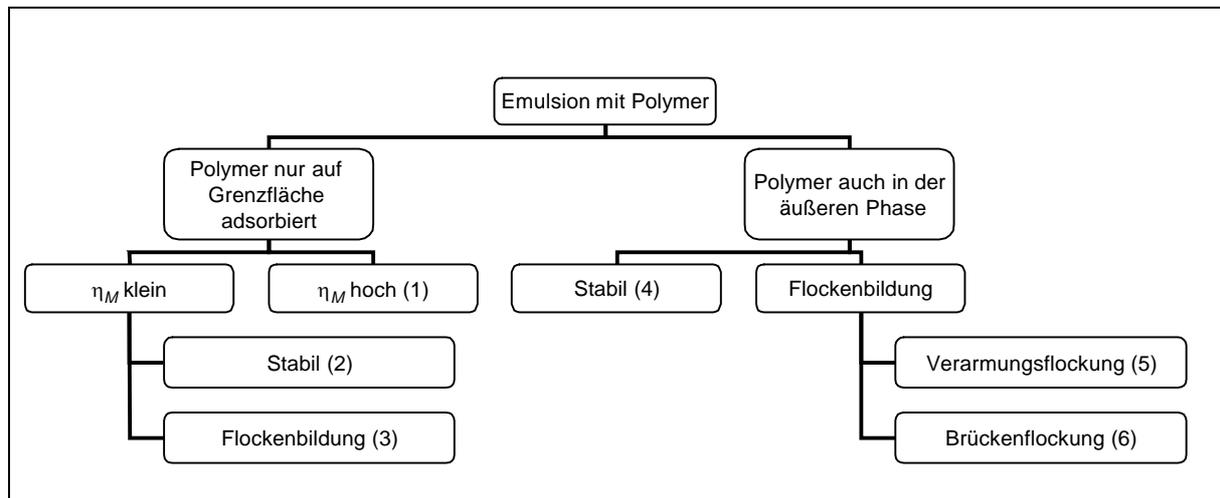
Da sich diese Arbeit hauptsächlich mit polymerverdickten Emulsionen beschäftigt, soll die Entwicklung auf diesem Gebiet etwas näher dargestellt werden.

### 5.4.3 Polymer enthaltende Emulsionen

Grundsätzlich ist zu unterscheiden, ob das –zunächst– in der kontinuierlichen Phase vorliegende Polymer an der Grenzfläche adsorbiert oder nicht. Im Falle von

## 5. Rheologische Untersuchungen

Adsorption gibt es dann zum einen die Möglichkeit, dass *alle* Polymerketten mit mehr oder weniger großen Bereichen an den Phasengrenzen adsorbiert sind und zum anderen, dass sich darüber hinaus noch „freies“ Polymer in der kontinuierlichen Phase befindet <sup>[22]</sup>. Die weiteren Differenzierungen sind in **Abbildung 5.10** dargestellt und auf sie bezieht sich die folgende Nummerierung.



**Abbildung 5.10:** Klassifizierung der Stabilität und der Instabilitäten von polymerhaltigen Emulsionen <sup>[22]</sup>.

(1) Hierzu existieren Modellvorstellungen von OLDROYD, 1953, für verdünnte Systeme ferner von CHOI und SCHOWALTER, 1975, für konzentrierte <sup>[147, 148]</sup>.

(2) COSTELLO et al., WILEY zusammen mit MACOSKO und auch LIANG et al. untersuchten stabile Emulsionen unter dem Gesichtspunkt der Viskosität, der ersten Normalspannungsdifferenz und dem Einfluss der effektiven PECLET-Zahl <sup>[149, 150, 151]</sup>.

(3) CASSON entwickelte eine Viskositätsgleichung für konzentrierte und verdünnte geflockte Emulsionen <sup>[152]</sup>; die allgemein bekannte CROSS-Gleichung wurde 1965 ebenfalls für geflockte Emulsionen entwickelt <sup>[153]</sup>

FIRTH und HUNTER stellten 1976 ein elastisches Flockungsmodell vor <sup>[154-156]</sup>. Es beschreibt die einzelnen Flocken als elastisch, also durch Strömung dehn- und komprimierbar, und aus kleineren Einheiten bestehend, deren durchschnittliche Anzahl mit steigender Scherrate sinkt. Ausgehend von der DLVO-Theorie konnten FIRTH und HUNTER beispielsweise die kritische Scherrate  $\dot{\gamma}_0$  bestimmen, bei der alle durch Kollisionen gebildete Flockendubletts durch die Scherströmung wieder getrennt werden. Das elastische Flockenmodell wurde unter anderem von VAN DEN TEMPEL erweitert <sup>[157]</sup>.

## 5. Rheologische Untersuchungen

---

(4) Hierzu gibt es nur wenige Untersuchungen [z. B. 158 - 160]. Bemerkenswert ist, dass die relativen Viskositäten dieser polymerverdickten Emulsionen kleiner als die der polymerfreien Emulsionen mit ansonsten gleicher Zusammensetzung sind. Es wird vermutet, dass der Hauptgrund darin liegt, dass bei Zugabe von Polymer das Viskositätsverhältnis  $M$  (Viskosität der Ölphase/ Viskosität der verdickten kontinuierlichen Phase, vgl. **Abbildung 5.9**) sinkt, was dann zu Zirkulationen innerhalb der Tropfen führen kann und demzufolge eine Verringerung der Verzerrung der Fließmuster im partikelnahen Bereich bewirkt (vgl. **Abbildung 6.40**).<sup>[22]</sup>

(5) Die in **Abschnitt 2.6** beschriebene Verarmungsflockung (depletion flocculation) wurden von TADROS et al. eingehend untersucht <sup>[161]</sup>. Er konnte beispielsweise feststellen, dass die kritische Flockungskonzentration sowohl mit steigendem mittleren Molgewicht des Polymers als auch bei steigendem Partikeldurchmesser sinkt.

(6) Die ebenfalls in **Abschnitt 2.6** beschriebene Brückenflockung wurde von OTSUBO et al. studiert <sup>[162 - 164]</sup>. Hier hat die Stärke der Wechselwirkung des Polymers mit der Grenzfläche einen wesentlichen Einfluss auf die Fließkurve. Meist sind Polymerknäuele hohen Molekulargewichts an mehreren Stellen mit den Teilchen verknüpft, was eine bezüglich BROWNScher Bewegung und Scherströmung irreversible Brücke zur Folge hat.

## 6 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Ergebnisse in Grafiken dargestellt, eine Vielzahl der zugrunde liegenden Daten findet sich dann in Tabellenform in Kapitel 10.

### 6.1 *Verwendete Chemikalien*

- Kerosene p.A.,
- Praestol TR 2540 (hochmolekulares anionisches Polymer; Copolymer von Acrylamid mit Anteilen von Acrylat; wässrige Lösung: pH 7),  $M_w$  ca.  $10^7$  g/mol (Fa. Degussa),
- Na-CMC, anionisches Polymer, (Handelsname Blanose, Fa. Hercules), Typ 7H4XF, Substitutionsgrad 0,77 ; 99,5% Reinheit,
- Triton X-100: nichtionisches Tensid aus der Klasse der Alkylphenoethoxylate; HLB 13,5, wasserlöslich, bildet o/w Emulsionen, CMC (20-25°C):  $0,25 \text{ mMol l}^{-1}$  mittlere Molmasse  $M=647,0 \text{ g/mol.}$ <sup>165]</sup>
- VE-Wasser mit anschließender Reinigung durch eine Reinstwasseranlage von Millipore (Synergy 185),
- Toluol für die GC (99,8%).

### 6.2 *Verwendete Messgeräte*

- Ultraschallspektrometer DT-1200, Fa. Dispersion Technology (Messung der Partikelgrößenverteilung, Schallgeschwindigkeit und des Zetapotenzials)
- Resoscan, TF Instruments (temperaturabhängige Schallgeschwindigkeitsmessungen mit dem Resonatorprinzip)
- Pyknometer (Dichtemessungen)
- Dichteschwinger DMA 5000, Fa. Anton Paar (temperaturabhängige Dichtemessungen), Softwareversion 0.3.5
- GC-MS
- Viscoelastic Rheometer VE2, Fa. Krüss, Softwareversion 2.02
- Ares Rheometer, Fa. TA Instruments, Software „TA Orchestrator“, Version 7.2.0.2
- FBRM mit Sonde D600L, Fa. Lasentec

## 6. Ergebnisse

---

- Zetasizer Nano ZS, Fa. Malvern (statische und dynamische Lichtstreuung)
- Inolab Cond Level1, Fa. WTW (Messung der elektrischen Leitfähigkeit)
- Dekameter, Fa. WTW (Permittivitätsmessung)
- Drehzahlmesser „DZM control“ für Ultra Turrax, Fa. Janke & Kunkel

### 6.3 *Verwendete Geräte*

- Ultraschall: Branson Sonifier B-12 (max. 150 Watt, verwendete Leistung: 100 W),
- Ultra Turrax T25, Fa. Janke & Kunkel mit Dispergierwerkzeugen S25N-25F und S25N-18G.

### 6.4 *GC-MS Spektrum von Kerosene*

Als Ölphase wurde Kerosene verwendet. Es ist eine Mischung aus aliphatischen und aromatischen Verbindungen mit 9-16 Kohlenstoffatomen und ist das Mitteldestillat bei der Erdölraffination unter Atmosphärendruck. Generell besteht es aus 25% unverzweigten Paraffinen, 11% verzweigten Paraffinen, 30% Monocycloparaffinen, 12% Dicycloparaffinen, 1% Tricycloparaffinen, 16% einkernigen Aromaten und 5% zweikernigen Aromaten.<sup>[166]</sup>

Zur Analyse des Stoffgemisches Kerosene wurde das in **Abbildung 6.1** dargestellte GC-MS Spektrum mit Kerosene der Konzentration 100 ng/μl in Toluol aufgenommen. Die Temperaturprogramme des Injektions- und des Ofenbereichs sind in **Tabelle 6.1** und **Tabelle 6.2** nachzulesen. Wie für einen Destillationsschnitt des Erdöls zu erwarten, ist eine große Menge von Aliphaten und Aromaten im Bereich von 6 bis 24 Minuten Retentionszeit zu erkennen. Es ist zu anzunehmen, dass im Falle der Aliphaten nicht nur die unverzweigten Isomere, sondern auch verzweigte enthalten sind. Im Falle von Dodekan beträgt die Anzahl der möglichen Konstitutionsisomere bereits 355. Die zu dem Lösungsmittel Toluol gehörenden Peaks sind von der Software bereits aus dem Spektrum in **Abbildung 6.1** herausgerechnet worden.

## 6. Ergebnisse

---

**Tabelle 6.1:** Temperaturprogramm des Injektors der GC-Einheit (Kaltaufgabesystem PTV, Splitless-Mode).

	Heizrate /°C min <sup>-1</sup>	Temperatur /°C	Haltezeit /min
<b>Injektion</b>	--	--	0,01
<b>Verdampfung</b>	14,0	95	0,01
<b>Transfer</b>	14,0	300	1,70
<b>Reinigung</b>	14,0	330	8,00

**Tabelle 6.2:** Temperaturprogramm des Ofens der GC-Einheit.

	Heizrate /°C min <sup>-1</sup>	Temperatur /°C	Haltezeit /min
<b>Initial</b>		80	3,00
<b>Rampe 1</b>	3,0	160	0,00
<b>Rampe 2</b>	8,0	202	0,00
<b>Rampe 3</b>	20,0	300	3,00

**Abbildung 6.2** zeigt als Beispiel das Massenspektrum der Verbindung mit der Retentionszeit 8,16 bis 8,26 Minuten. Die Spektrenbibliothek verweist bei diesem Peakmuster auf *n*-Dodekan.

## 6. Ergebnisse

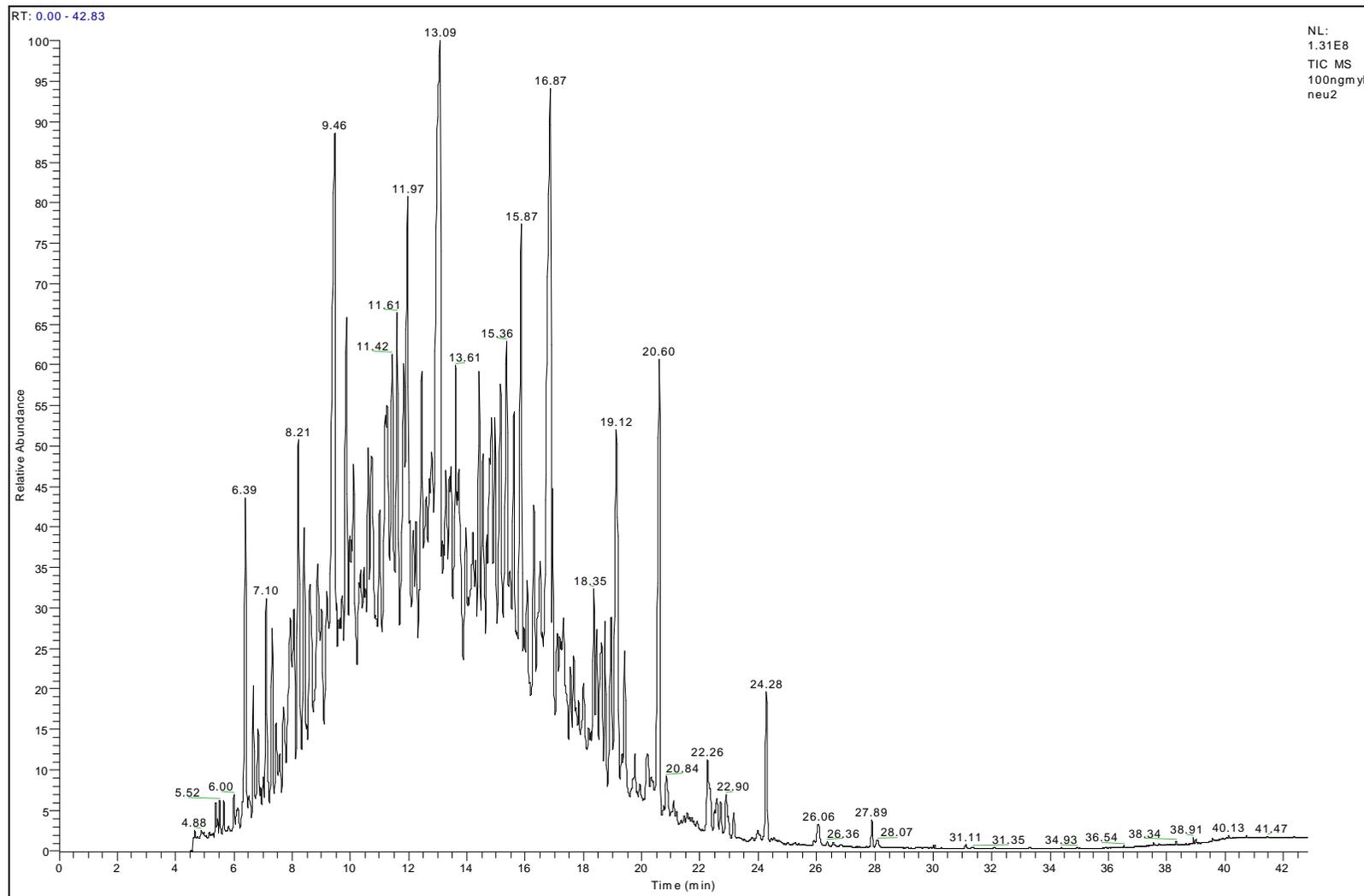
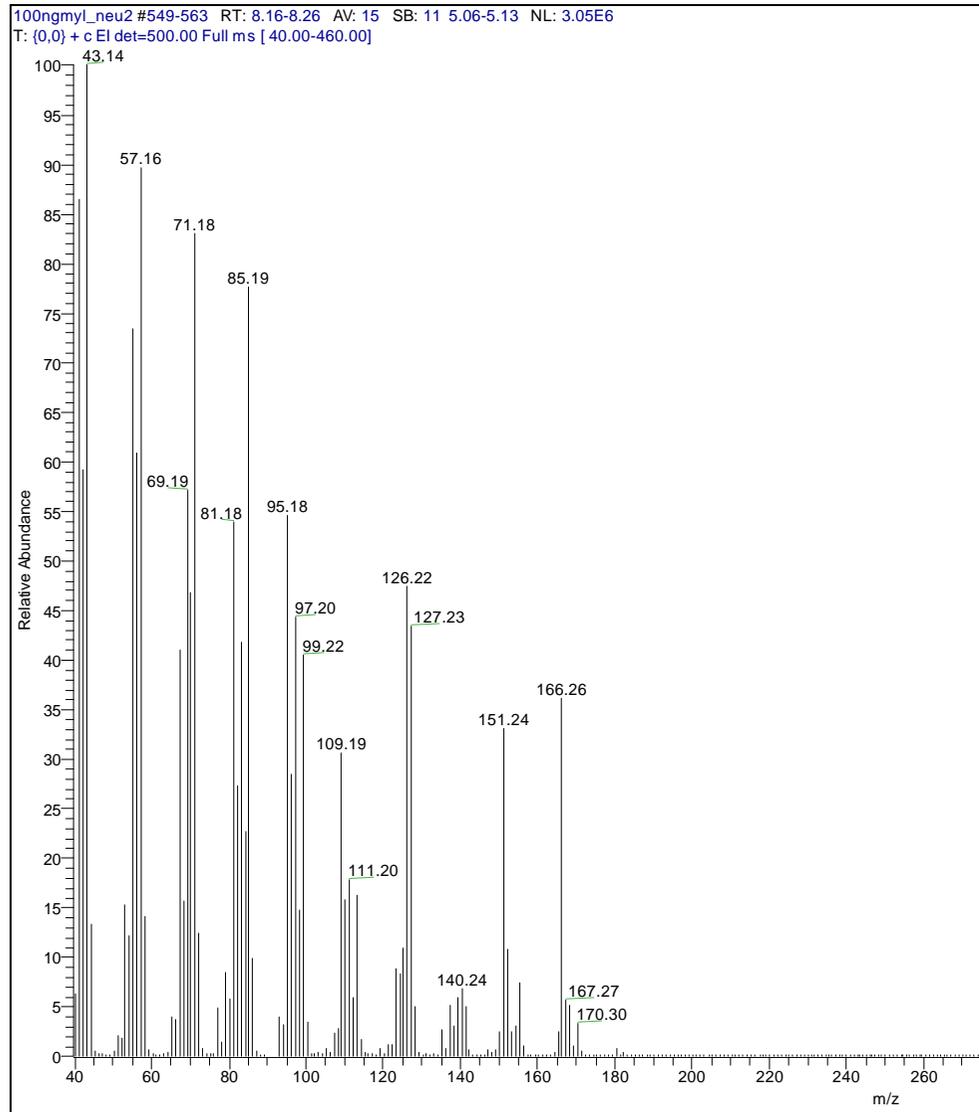


Abbildung 6.1: GC-Spektrum von Kerosene.

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.2:** MS-Spektrum des GC-Peaks aus **Abbildung 6.1** bei 8,16 bis 8,26 Minuten Retentionszeit.

### 6.5 Herstellung der Emulsionen

Für die Herstellung der Emulsionen wurde zunächst bei den verdickten Wasserphasen das wasserlösliche Polymer<sup>4</sup> bei Raumtemperatur in Wasser unter Rühren mit einem Magnetrührer gelöst. Da es sich um sehr langkettige Polymere handelt, benötigte die vollständige Auflösung einige Tage. Dann wurde das Tensid in der Wasserphase gelöst und anschließend die entsprechende Menge Kerosene dazugegeben (konstantes Tensid/ Öl-Massenverhältnis von ca. 0,014). Das Vorgehen kommt demnach am meisten der in **Abschnitt 2.2** genannten Agent-in-Wasser Methode am nächsten.

Die hergestellten wässrigen Phasen enthalten Mizellen, da dort die Konzentration von Triton X-100 höher ist als die in der Literatur angegebene CMC.<sup>[165]</sup>

**Im Folgenden erfolgt die prozentuale Angabe des Ölphasengehaltes stets in Volumenprozent, die Angabe der Konzentration der wässrigen Polymerlösung dagegen stets in Gewichtsprozent.**

Bei der folgenden Emulgierung wird im Falle der Praestolemulsionen keine Rotor-Stator-Methode verwendet, da bei dieser der WEISSENBERG-Effekt auftritt und dadurch neben schlechter Dispergierung eine unerwünschte Kontamination der Rührermechanik zu erwarten ist. Deshalb wird dort nur mit Ultraschall emulgiert. Für die restlichen Emulsionen wird zunächst mit dem Ultra Turrax grobemulgiert und dann durch eine Ultraschallsonotrode feinemulgiert. Herstellerseitig wird die erhältliche mittlere Tröpfchengröße für Emulsionen für das Dispergierwerkzeug S25N-25F mit 1-50µm angegeben.

Die Aufbewahrung der Emulsionen erfolgt bei Raumtemperatur. Die Charakterisierung der Emulsionen geschieht mit der Ultraschallspektroskopie, sowie rheologischen Messungen, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und bei einigen Emulsionen durch die Focused Beam Reflection Measurement (FBRM).

Die Zusammensetzungen der Emulsionen und Daten zur Herstellung sind in **Abschnitt 10.2** in **Tabelle 10.1** bis **Tabelle 10.19** gelistet, wobei jede Emulsion zur besseren Identifizierung eine Kennung besitzt. Diese wird am Anfang von **Abschnitt 10.2** kurz erklärt.

---

<sup>4</sup> Die Löslichkeit eines Polymers in einem Solvent ist durch die freie GIBBSsche Mischenthalpie gegeben:  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ . Ist diese negativ, liegt Löslichkeit des Polymers in diesem Solvent vor.

### 6.6 Messungen am Ultraschallspektrometer DT-1200

Die Messungen der Partikelgröße wurden für jede Emulsion bei Raumtemperatur fünffach bzw. siebenfach durchgeführt, ohne sie aus der Messzelle zu entfernen. Die Messung des Zetapotenzials erfolgte elffach ebenfalls bei Raumtemperatur. Diese gewählte Anzahl der Wiederholungen hatte sich aus der Praxis ergeben, weil damit robuste gemittelte Ergebnisse erhalten werden.

#### 6.6.1 Ermittlung der Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung, die mit dem DT-1200 aus der Schallabschwächungskurve der Dispersion ermittelt wird, ist eine gewichtsbasierte Normalverteilung bei logarithmischer Skalierung (lognormale Verteilung) mit den beiden charakteristischen Parametern Durchmesser  $d_{50}$  und Breite der Verteilung  $\sigma_g$ .

Prinzipiell entsteht eine Normalverteilung nach GAUß, wenn mehrere zufallsbehaftete Größen *additiv* in positiver und negativer Richtung zusammenwirken<sup>[68]</sup>; bei *multiplikativer* Zusammenwirken ergibt sich eine logarithmische Normalverteilung, die wie folgt definiert ist:

$$P(r) = \frac{1}{x_g \ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2 \sigma_g}{2}\right] \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln x_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right] \quad (6.1)$$

Hier stellt  $\sigma_g$  mathematisch gesehen die Breite der Verteilung dar, was kolloidchemisch betrachtet der Polydispersität der Emulsion entspricht. Sie berechnet sich anhand der Gleichung

$$\sigma_g = \log\left(\frac{d_{84}}{d_{50}}\right)$$

Typischerweise haben Emulsionen eine log-normale Verteilung, somit ist das Modell geeignet.<sup>[167]</sup>

Die Software des Ultraschallspektrometers setzt zunächst ein Anfangswertepaar  $x_g$  und  $\sigma_g$ , berechnet mit den zugrundeliegenden Theorien daraus die Summe der Schallabschwächungen und vergleicht diese mit der gemessenen Dämpfung. Dann werden beide Werte systematisch variiert, um mit der Methode der kleinsten Quadrate schließlich eine Schallabschwächungskurve zu erhalten, die der gemessenen am nächsten kommt.

Es können auch Dämpfungsspektren bimodaler Verteilungen modelliert werden. In diesem Falle resultieren zwei  $\sigma_g$  Werte, wobei die Software zur Vereinfachung des Algorithmus beide gleich groß ansetzt:  $\sigma_{g1} = \sigma_{g2}$ .

Neben der Dämpfung wird auch die Schallgeschwindigkeit aufgrund der Theorien für den lognormalen bzw. bimodalen Fit berechnet (vgl. **Abschnitt 6.6.3**). Sie kann ebenfalls mit der experimentell gemessenen verglichen werden und stellt somit ein nicht zu unterschätzendes weiteres Standbein der Methode dar, da sie beispielsweise unter anderem einen Hinweis geben kann, ob das gemessene System zusätzlich eine Netzwerkstruktur nach Art des Kugel-Feder-Modells aufweist (vgl. **Abschnitt 3.4.4.5**).

### 6.6.1.1 Grenzen und Genauigkeit der Messmethode

Was die Grenzen der Methode betrifft, so ist zunächst zu erwähnen, dass eine Konzentration von mindestens etwa 0,1 Vol.-% vorhanden sein muss. Die Obergrenze ist abhängig vom untersuchten System und etwa mit 50 Vol.-% anzugeben (vgl. **Abschnitt 3.2**). Für höhere Konzentrationen sind die entsprechenden Theorien noch nicht geeignet, da die mathematische Beschreibung der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen sehr komplex ist. Seitens der Probenmenge sind 20 ml das Minimum. Obergrenze der Temperatur ist etwa 50°C, da die Sensoren für höhere Temperaturen nicht ausgelegt sind. Partikelgrößen von 5 nm bis 100 µm können detektiert werden.

Bezüglich der Teilchengröße liegt laut Hersteller die Genauigkeit des Median bei 1%.<sup>[168]</sup>

Bevor die Teilchengröße durch eine Ultraschallmessung bestimmt werden kann, müssen einige Stoffdaten beider Phasen in der Datenbank hinterlegt werden. Im Falle von Emulsionen haben die Dichten beider Phasen, die Wärmekapazität der Partikel und der thermische Expansionskoeffizient der Partikel dabei den größten Einfluss auf die Genauigkeit der Teilchengrößebestimmung. Eine detaillierte Übersicht zur Sensitivität liefert **Tabelle 6.3**.<sup>[55]</sup>

## 6. Ergebnisse

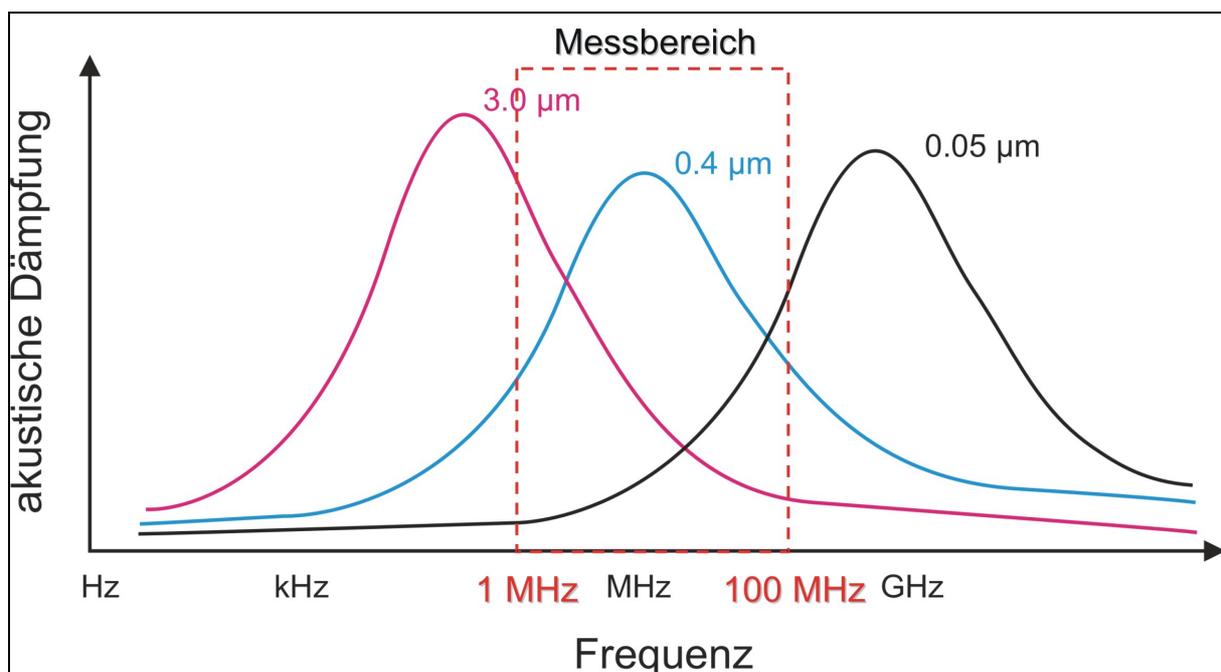
**Tabelle 6.3:** Einfluss ungenauer Parametervorgaben auf die Berechnung von Partikelgrößenverteilungen aus Schalldämpfungsspektren im Fall submikroner Emulsionen. Entnommen aus [55].

Einfluss der Parameter auf die Partikelgröße	o/w Emulsionen	w/o-Emulsionen
sehr hoch	$\rho_M, \rho_P, \beta_P, C_{p,P}$	$\rho_M, \rho_P, \beta_M, C_{p,M}$
Hoch		$C_{p,P}$
Ungefähr linear	$C_M$	$C_M$
Schwach	$\tau_M$	$\tau_M$
sehr schwach	$\beta_M, C_{p,M}, \tau_P$	$\beta_P, \tau_P$

### 6.6.1.2 Messergebnisse

Im folgenden werden die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung der unterschiedlichen Emulsionen vorgestellt.

Werden die Schallspektren im Kilohertz- bis in den Gigahertzbereich von Dispersionen gleicher Zusammensetzung bei variierender Partikelgröße betrachtet, so ergibt sich die in **Abbildung 6.3** dargestellte Abhängigkeit der Schallabschwächung von der Frequenz. Prinzipiell verschiebt sich das Maximum mit steigender Teilchengröße nach links.



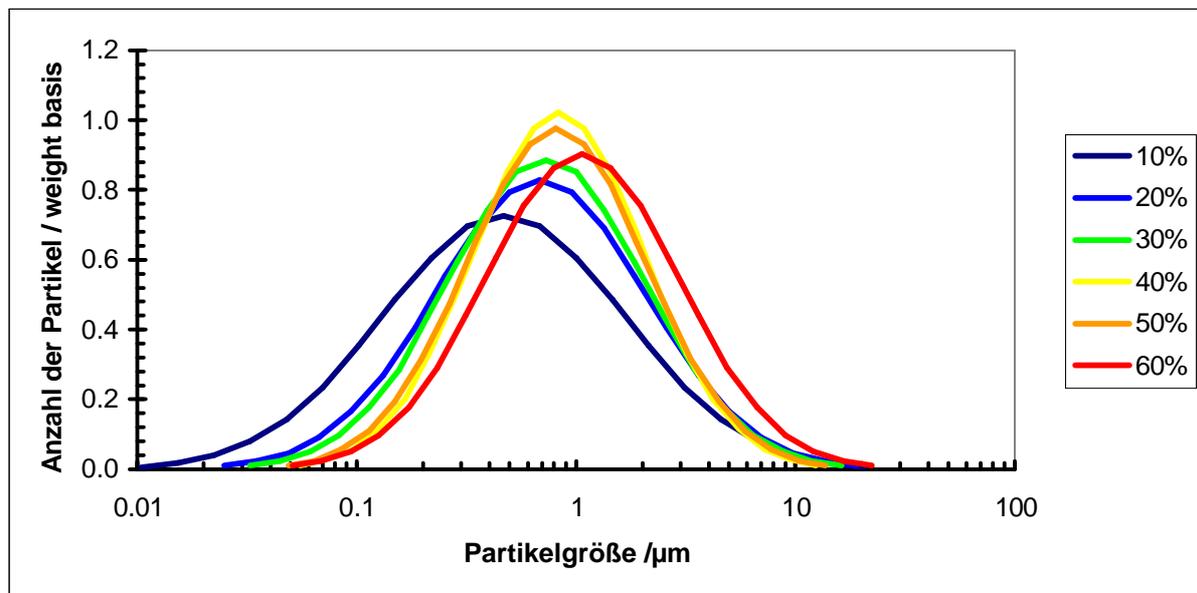
**Abbildung 6.3:** Verlauf der Schallabschwächung von drei Dispersionen unterschiedlicher Partikelgröße.

## 6. Ergebnisse

Die lognormalen Teilchengrößenverteilungen der mit 0,75% Na-CMC verdickten Emulsionen sind in **Abbildung 6.4** dargestellt. Es ist mit steigender Ölphasenkonzentration -abgesehen von der Probe mit 50 Vol.-%- ein wachsender  $d_{50}$  zu erkennen sowie eine schmalere werdende Verteilung bis 50Vol.-% (vgl. **Tabelle 6.4**). Dies ist vermutlich in der bereits bei der Emulgierung stattfindenden Koaleszenz begründet, die bei höheren Ölphasenkonzentrationen begünstigt ist (vgl. **Abschnitt 2.2**).<sup>[169]</sup>

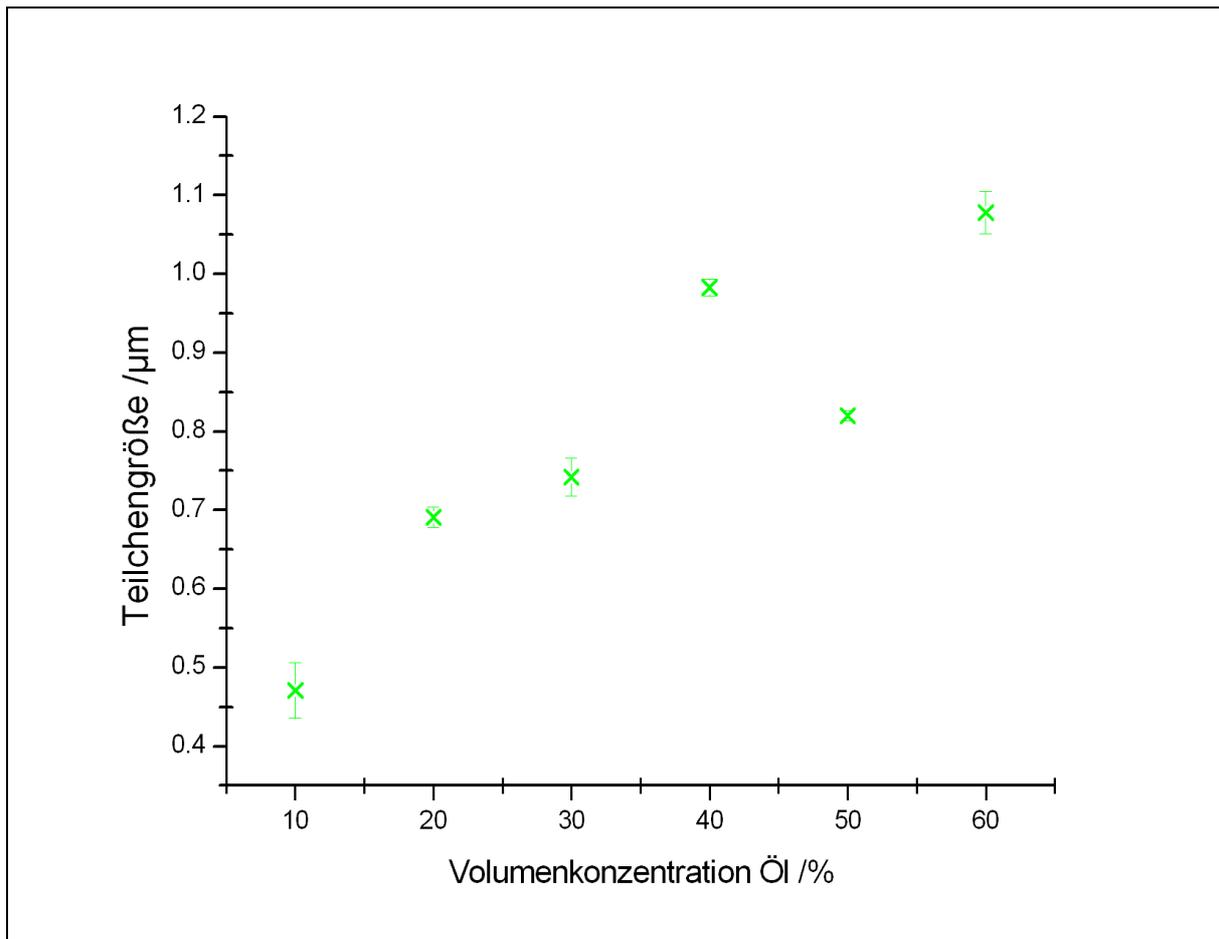
**Tabelle 6.4:** Mittlere Teilchengrößen der Emulsionen mit Verdicker (0,75% Na-CMC).

Volumen- konzentration Ölphase /%	Emulsion Kennung	$d[v,50]$ /μm	Stabw. des $d[v,50]$ /μm	$\sigma_{PSD}$ / -	Rel. Fehler des unimoda- len Kurvenfits/ %	Mittlerer Teilchenab- stand nach WOODCOCK /μm
10	075N10	0,47	0,035	0,55	14,5	0,38
20	075N20	0,69	0,013	0,45	7,34	0,23
30	075N30	0,74	0,024	0,44	3,20	0,11
40	075N40	0,98	0,011	0,40	2,64	0,07
50	075N50M	0,82	0,006	0,40	2,13	0,03
60	075N60M	1,08	0,027	0,43	4,50	0,01



**Abbildung 6.4:** Teilchengrößenverteilungen anhand von Ultraschallmessungen der Emulsionen mit 0,75%-Na-CMC in der Wasserphase.

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.5:** Verlauf des Medians in Abhängigkeit der Volumenkonzentration der 0,75% Na-CMC Emulsionen.

Basierend auf **Tabelle 6.4** zeigt **Abbildung 6.5** den Einfluss der Volumenkonzentration der Ölphase auf den resultierenden Median der Partikelgrößenverteilung. Die ebenfalls als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung liegt für den  $d_{50}$  im Bereich zwischen 0,8 und 7,5% und ist somit kleiner als die Variation der ermittelten  $d_{50}$ -Werte.

Der mittlere Teilchenabstand  $h$ , dargestellt in **Abbildung 6.6** mit den zugrundeliegenden Daten aus **Tabelle 6.4**, wurde mit der WOODCOCK-Gleichung ermittelt:<sup>[170]</sup>

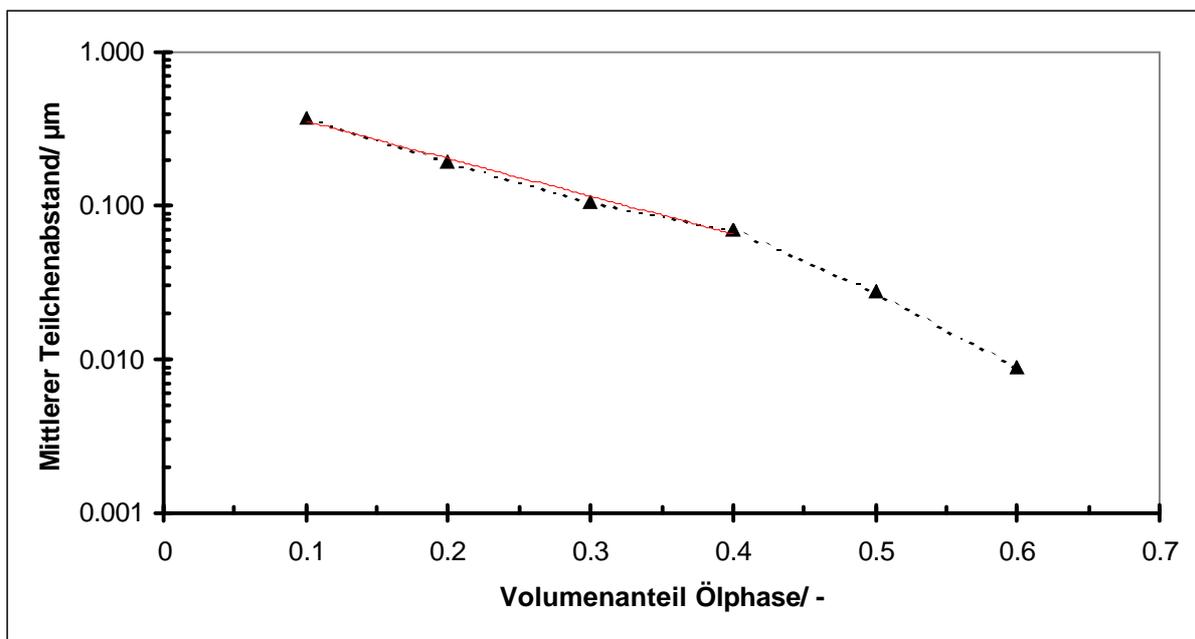
$$\frac{h}{d} = \sqrt{\frac{1}{3\pi\phi} + \frac{5}{6}} - 1 \quad (6.2)$$

Somit ist dieser eine Funktion der mittleren Teilchengröße und des Volumenanteils der dispergierten Phase. Evident ist, dass hier eine monomodale Verteilung angenommen wird.

## 6. Ergebnisse

Im Bereich von 10 bis 40 Vol.-% sinkt der mittlere Teilchenabstand annähernd exponentiell. Die Daten dieser Kurvenanpassung finden sich in **Tabelle 10.29**. Zu höheren Konzentrationen erfolgt dann ein stärkerer Abfall. Hier spielen vermutlich zwei Effekte eine Rolle. Zum einen ist nun die Situation erreicht, bei der sich die Doppelschichten allmählich durchdringen. Zum anderen gilt die Regel, dass Teilchen, die sich näher als 50 nm kommen, was hier bei den hohen Konzentrationen der Fall ist, zusätzlich attraktive Wechselwirkungen nach VAN-DER-WAALS und LONDON erfahren.<sup>[103]</sup>

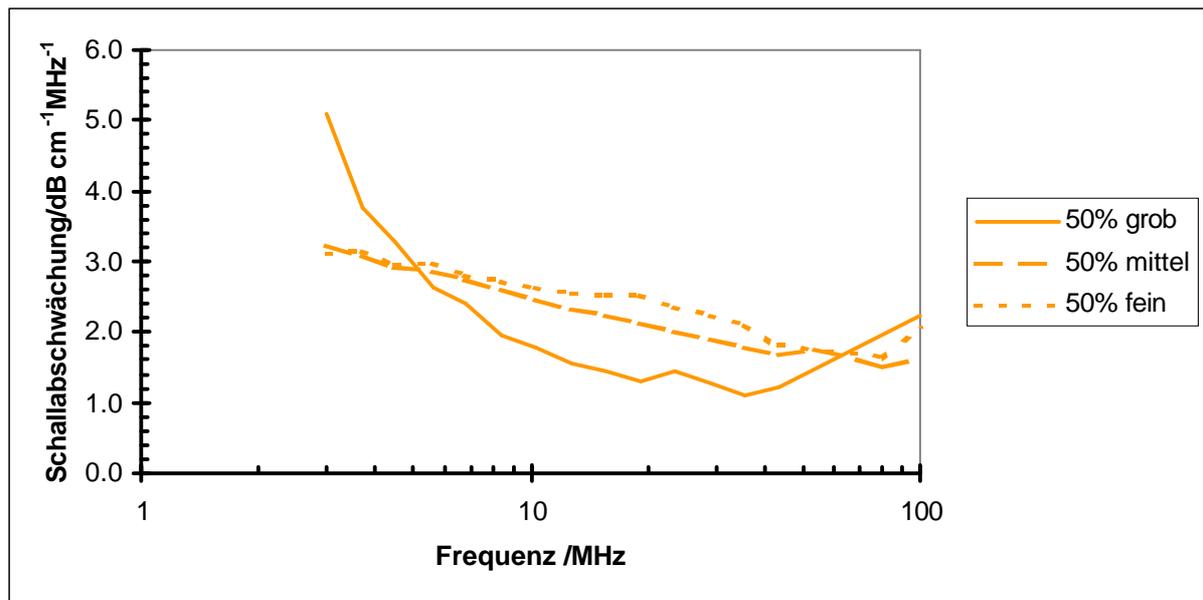
Für die höchste Konzentration beläuft sich der mittlere Abstand der Teilchen lediglich noch auf 10 nm. Weiter unten wird die Erkenntnis gewonnen (**Abbildung 6.23**), dass sich bei dieser Emulsion die Doppelschichten überlagern. Wichtig ist der mittlere Teilchenabstand, weil er die zentrale Variable in der DLVO-Theorie ist.



**Abbildung 6.6:** Aus der WOODCOCK-Gleichung berechneter mittlerer Teilchenabstand in Abhängigkeit der Volumenkonzentration der 0,75% Na-CMC Emulsionen.

Für die mit 0,75% Na-CMC verdickten 50 Vol.-%igen Emulsionen mit drei unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen, erhalten durch unterschiedliche Emulgierdauer (s. **Tabelle 10.9**), sind zunächst die entsprechenden Schallabschwächungskurven in **Abbildung 6.7** dargestellt.

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.7:** Einfluss der variierenden mittleren Partikelgröße auf die Schallabschwächungskurve der 50%igen Emulsionen mit 0,75% Na-CMC.

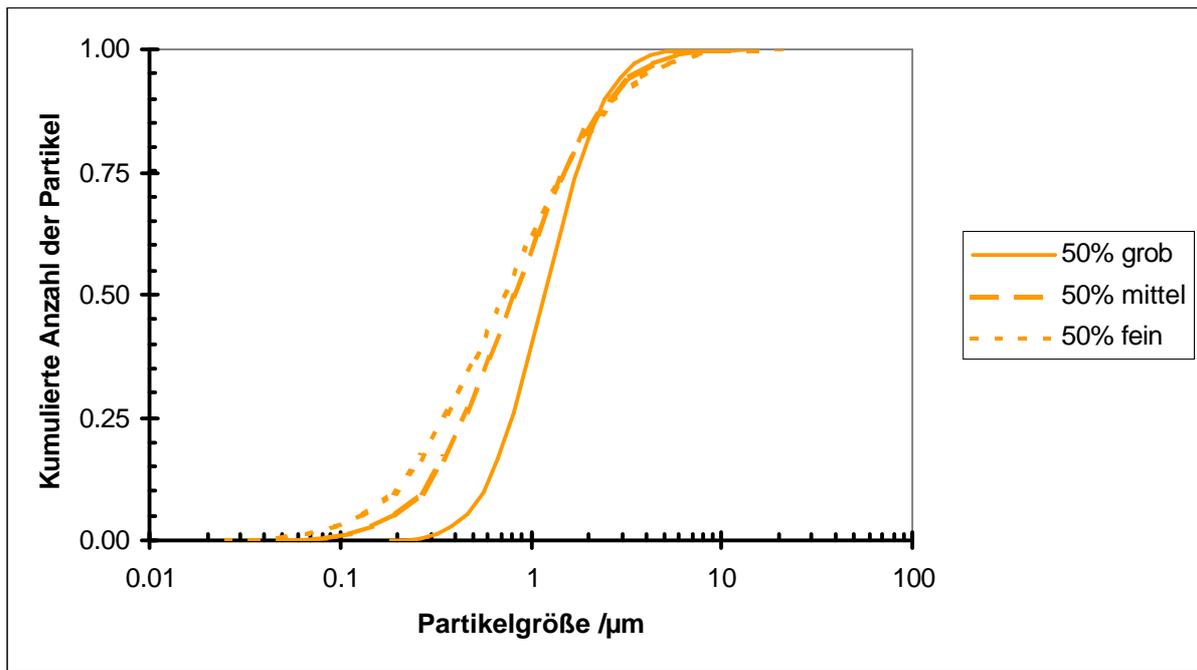
Die daraus resultierenden Partikelgrößenverteilungen zeigt **Abbildung 6.8** in kumulativer Darstellung. Die Emulsion mit kürzester Emulgierdauer (großen Partikel) zeigt eine deutlich unterschiedliche Schallabschwächungskurve im Vergleich zu den beiden anderen. Dies liegt hauptsächlich an der Streuung der großen Teilchen.

Die wichtigsten Eckdaten dieser Messreihe sind in **Tabelle 6.5** zusammengefasst, wobei diese Mittelwerte aus sieben Messungen darstellen.

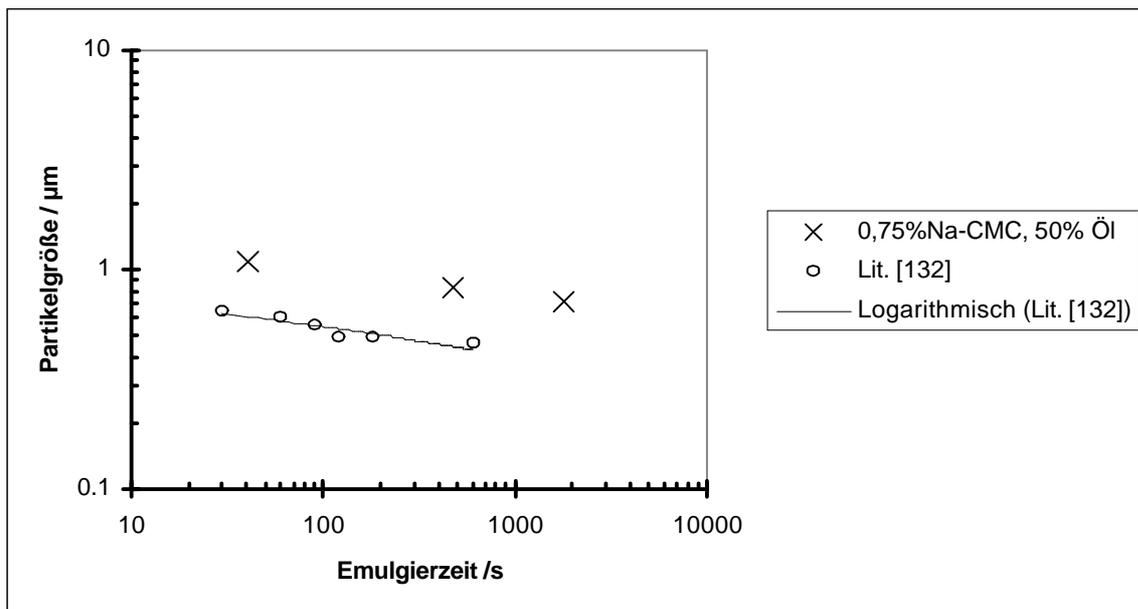
**Tabelle 6.5:** Daten der Kurven aus **Abbildung 6.8**.

Volumen- konzentration Ölphase /%	Emulsion Kennung	Gesamte Emulgierdauer (Rotor-Stator + Ultraschall) / min	$d[v,50]$ / $\mu\text{m}$	$\sigma_{PSD}/-$	Relativer Fehler des unimodalen Kurvenfits/ %	Mittlerer Teilchenabstand nach Woodcock / $\mu\text{m}$
50	075N50F	30	0,721	0,481	5,5	0,0290
50	075N50M	8	0,820	0,402	2,13	0,0277
50	075N50G	0,67	1,08	0,185	15,17	0,0270

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.8:** Mit der Ultraschallspektroskopie ermittelte Partikelgrößenverteilungen in kumulativer Darstellung der mit unterschiedlicher Emulgierdauer (s. **Tabelle 6-5**) hergestellten 50 Vol.-%igen Emulsionen mit 0,75 % Na-CMC.



**Abbildung 6.9:** Einfluss der Emulgierdauer auf die mittlere Teilchengröße [vgl. 132].

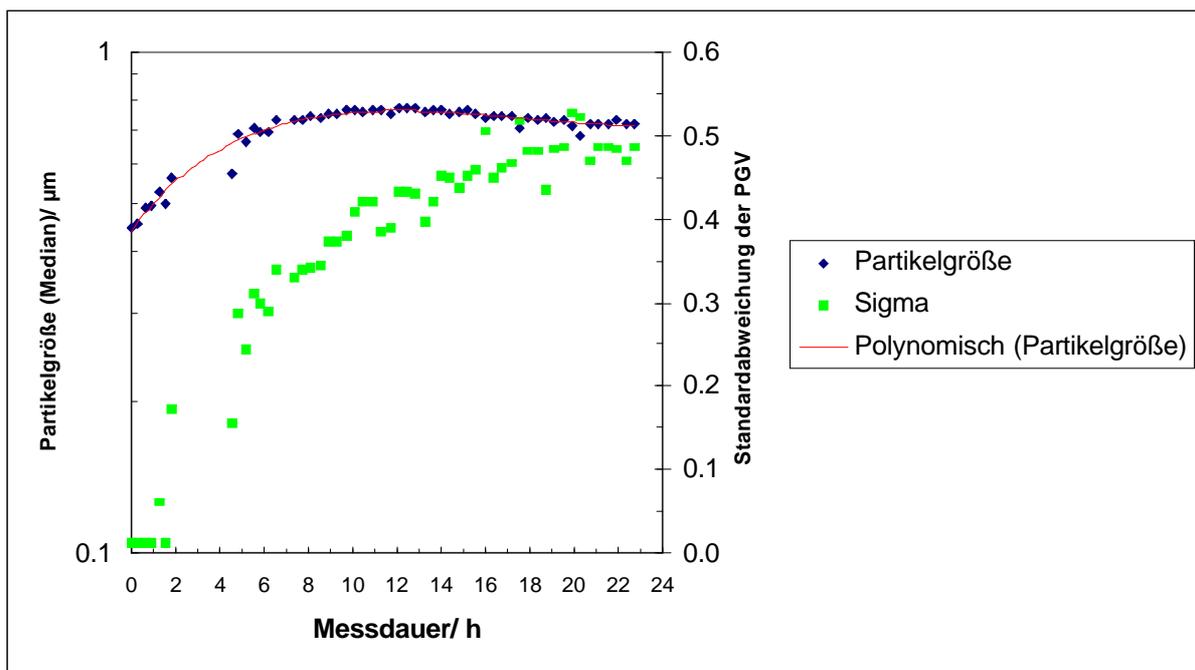
In **Abbildung 6.9** ist der Einfluss der Emulgierdauer auf die mittlere Teilchengröße von Mineralöl-in-Wasser-Emulsionen gleicher Zusammensetzung <sup>[132]</sup> im Vergleich mit einer hier eingesetzten hochkonzentrierten, verdickten Emulsionen dargestellt. Vergleichbar mit **Abbildung 2.1** findet sich jeweils für beide Emulsionstypen ein

## 6. Ergebnisse

logarithmischer Einfluss der Emulgierdauer, wobei zu beachten ist, dass letztere mit zwei Techniken emulgiert wurden.

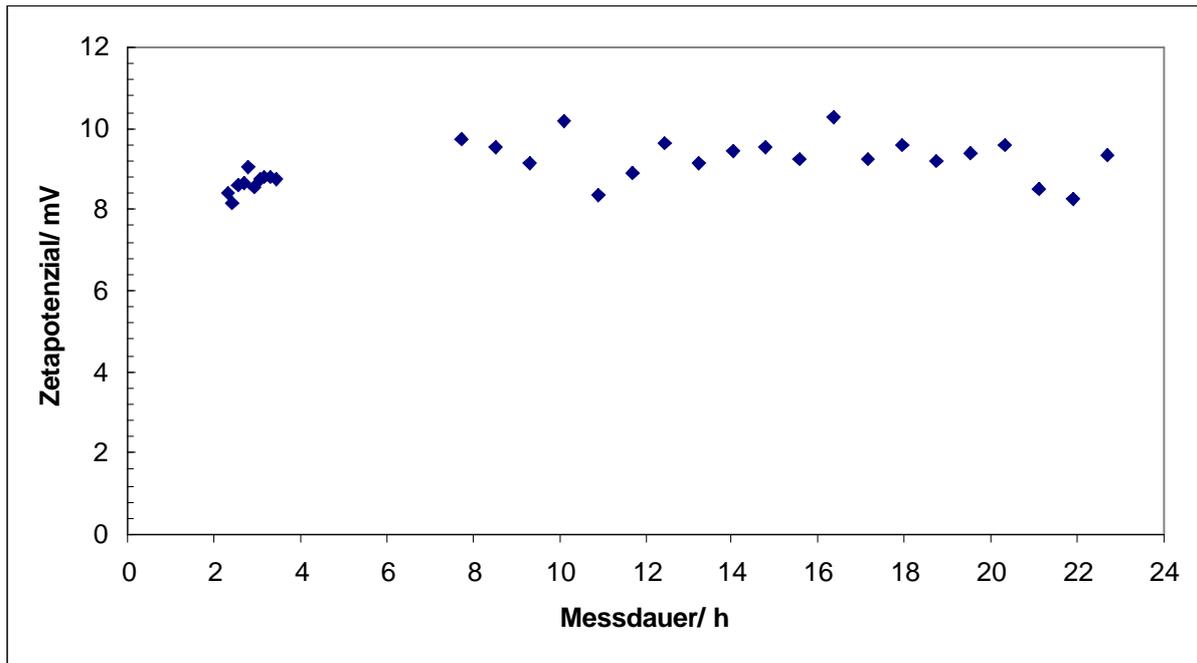
Emulsion 075N50F wurde zusätzlich 24 h lang gemessen. Die Entwicklung des Medianwertes sowie der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilungskurve ist in **Abbildung 6.10** dargestellt. Erkennbar ist ein bis etwa 8h nach Herstellung anhaltendes Teilchenwachstum, das dann in einen annähernd konstanten Wert mündet. Interessant ist hier, dass nach diesen acht Stunden die Standardabweichung der PGV weiterhin steigt, gleichbedeutend mit einer sich verbreiternden Verteilung, und erst nach etwa 18h nahezu konstant bleibt.

Der polynomische Kurvenfitt (Kurve dritten Grades) des zeitlichen Verlaufs des Medians ist in **Tabelle 10.30** gelistet. Das in **Abbildung 6.11** dargestellte Zetapotenzial, berechnet nach der „klassischen“ elektroakustischen Theorie, bleibt innerhalb dieses Messintervalls nahezu konstant.



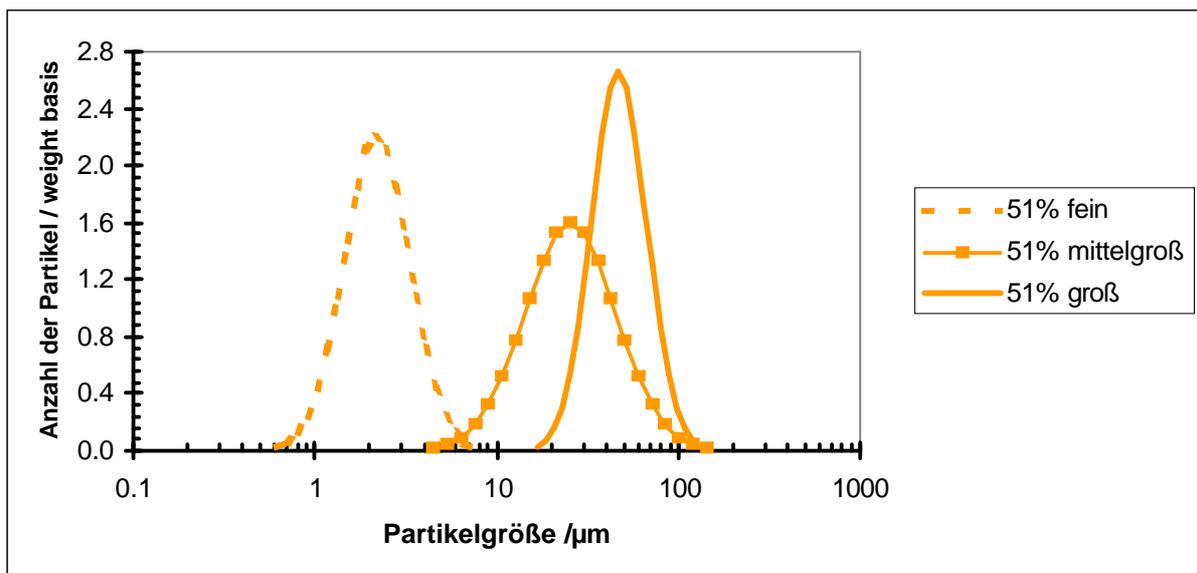
**Abbildung 6.10:** Entwicklung der Partikelgröße der Emulsion 075N50F. Ergebnisse des Ultraschallspektrometers.

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.11:** Verlauf des Zetapotenzials der Emulsion 075N50F.

**Abbildung 6.12** Zeigt die unterschiedlichen Teilchengrößenverteilungen, die bei einer hochkonzentrierten Emulsion (51 Vol.-%) mit 0,82% Praestol in der Wasserphase durch unterschiedliche Emulgierdauer (0,75, 10 und 15 min) erhalten wurden und **Tabelle 6.6** liefert die wichtigsten Daten dazu. Durch die fehlende Voremulgierung mit Rotor-Stator-Prinzip und die vergleichsweise kürzeren Emulgierzeiten werden hier wesentlich größere Tröpfchengrößen erhalten.



**Abbildung 6.12:** Einfluss der Emulgierdauer (s. **Tabelle 6-6**) auf die Partikelgrößenverteilungen der mit 0,82% verdickten Praestolemulsionen.

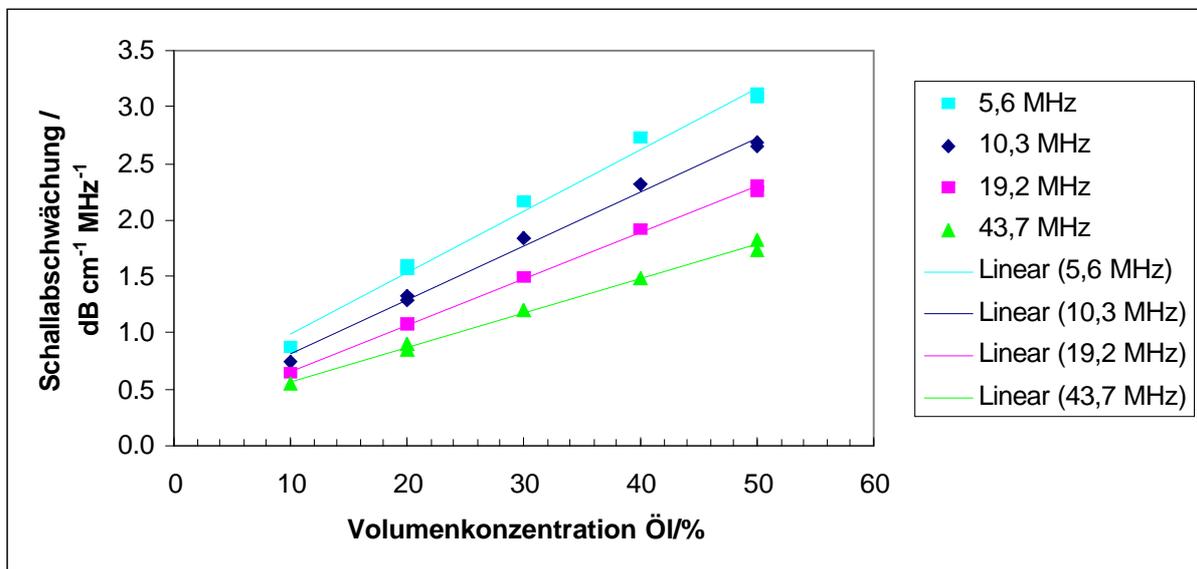
## 6. Ergebnisse

**Tabelle 6.6:** Daten der Kurven aus **Abbildung 6.12**.

Volumen- konzentration Ölphase / %	Emulsion Kennung	Emulgier- dauer (Ultraschall) / min	Mittlerer Durch- messer / $\mu\text{m}$	$\sigma$	Relativer Fehler des unimodalen Kurvenfits/ %	Mittlerer Teilchenab- stand nach WOODCOCK / $\mu\text{m}$
51	082P51BG	0,75	55,67	0,229	18,21	1,14
51	082P51D	10	28,08	0,243	16,60	0,58
51	082P51CF	15	2,22	0,152	4,07	0,05

### 6.6.2 Erkenntnisse aus den Schallabschwächungsspektren

Die Schallabschwächungskurven eignen sich auch für die Prüfung, ab welcher Konzentration Partikel-Partikel-Wechselwirkungen für das jeweilige System relevant werden. Dazu werden die Schallabschwächungen ausgewählter Frequenzen über dem Volumenanteil der dispergierten Phase der Emulsionen aufgetragen.<sup>[24]</sup> Bei Abwesenheit dieser Wechselwirkung sollte bei etwa gleichen mittleren Partikelgrößen eine lineare Abhängigkeit zu finden sein.



**Abbildung 6.13:** Verlauf der Schallabschwächungen der unverdickten Emulsionen (Kennungen: 00N10, 00N20, 00N30, 00N40, 00N50A, 00N50B) bei steigendem Gehalt der dispergierten Phase für vier unterschiedliche Frequenzen.

Für die Emulsionen ohne Verdicker sind diese Schallabschwächungen ausgewählter Frequenzen in Abhängigkeit von dem Volumenanteil der Ölphase in **Abbildung 6.13**

## 6. Ergebnisse

---

dargestellt. Es zeigt sich, dass für alle vier Frequenzen im Bereich bis 50 Vol.-% die Abhängigkeit durch eine Gerade sehr gut angenähert werden kann. Die Ergebnisse der Linearisierung sind in **Tabelle 6.7** zusammengefasst. Die Linearität zeigt, dass hier Partikel-Partikel-Wechselwirkungen bis 50 Vol.-% nicht signifikant sind.

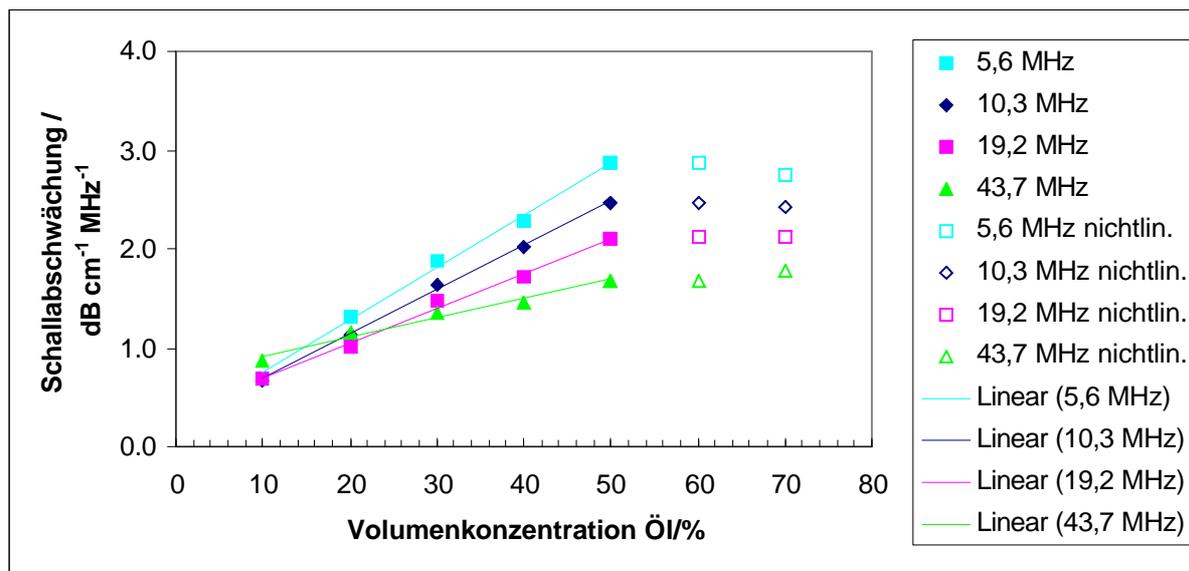
Im Vergleich zu *weichen* Partikeln wie sie in Emulsion vorliegen, findet sich für *harte* Partikel mit höherem Dichtekontrast, dass die Linearität dort bereits bei niedrigeren Konzentrationen der inneren Phase endet. Dies ist darin begründet, dass die Eindringtiefe der durch das harte Partikel erzeugten Scherwelle (vgl. **Abschnitt 3.4.4.3**) größer ist als bei Systemen mit niedrigem Dichtekontrast (thermische Welle, vgl. **Abschnitt 3.4.4.4**).

**Tabelle 6.7:** Ergebnisse der Modellierung der Kurvenverläufe aus **Abbildung 6.13**.

	<b>5,6 MHz</b>	<b>10,3 MHz</b>	<b>19,2 MHz</b>	<b>43,7 MHz</b>
Steigung	0,0541	0,0475	0,0408	0,0305
Achsenabschnitt	0,454	0,3457	0,2516	0,26
Bestimmtheitsmaß	0,9898	0,9927	0,998	0,9952

Auch für die Emulsionen mit 0,75% Na-CMC ist die Linearität bis 50 Vol.-% gegeben. **Abbildung 6.14** stellt wiederum die Schallabschwächungen dar und **Tabelle 6.8** listet die Daten der Linearisierung auf. Bei den beiden hohen Frequenzen (19,2 und 43,7 MHz) erreicht die Dämpfung bei hoher Volumenkonzentration eine Art Plateau, wohingegen bei den beiden niedrigeren Frequenzen ein leichtes Abfallen der Werte zu verzeichnen ist. Die größeren Werte der Steigungen bei niedrigen Frequenzen zeigen, dass die Ultraschallmessung dort sensibler auf Änderungen der Konzentration reagiert. Ferner scheint ab > 50 Vol.-% eine Partikel-Partikel-Wechselwirkung stattzufinden, welches sich in der Nichtlinearität bzw. den Knickpunkten in den Kurven widerspiegelt. Dies ist nicht verwunderlich, da der nach WOODCOCK ermittelte mittlere Teilchenabstand bei der 60 Vol.-%igen Emulsion lediglich noch 10 nm beträgt (s. **Tabelle 6.4**).

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.14:** Verlauf der Schallabschwächungen der 0,75% Na-CMC-haltigen Emulsionen (Kennungen: 075N10, 075N20, 075N30, 075N40, 075N50M sowie 075N60M und 075N70) bei steigendem Anteil der dispergierten Phase für vier Frequenzen.

**Tabelle 6.8:** Ergebnisse der Modellierung der Kurvenverläufe aus **Abbildung 6.14**

	5,6 MHz	10,3 MHz	19,2 MHz	43,7 MHz
Steigung	0,0529	0,0447	0,0354	0,0193
Achsenabschnitt	0,2189	0,2431	0,3413	0,7238
Bestimmtheitsmaß	0,995	0,997	0,9937	0,9804

### 6.6.3 Messungen der Schallgeschwindigkeit

Die *Schallabsorption* liefert unter anderem Informationen über die Viskosität und Phasenzusammensetzung einer Flüssigkeit (vgl. **Abschnitt 5.3**); die *Schallgeschwindigkeit* hingegen gibt Hinweise zur Elastizität und chemischen Zusammensetzung.<sup>[171]</sup> Beispielsweise ändert sich die Schallgeschwindigkeit von Wasser bei einer Zugabe von 1 Mol  $\text{MnSO}_4$  bei konstanter Temperatur immerhin um etwa 90 m/s.<sup>[24]</sup>

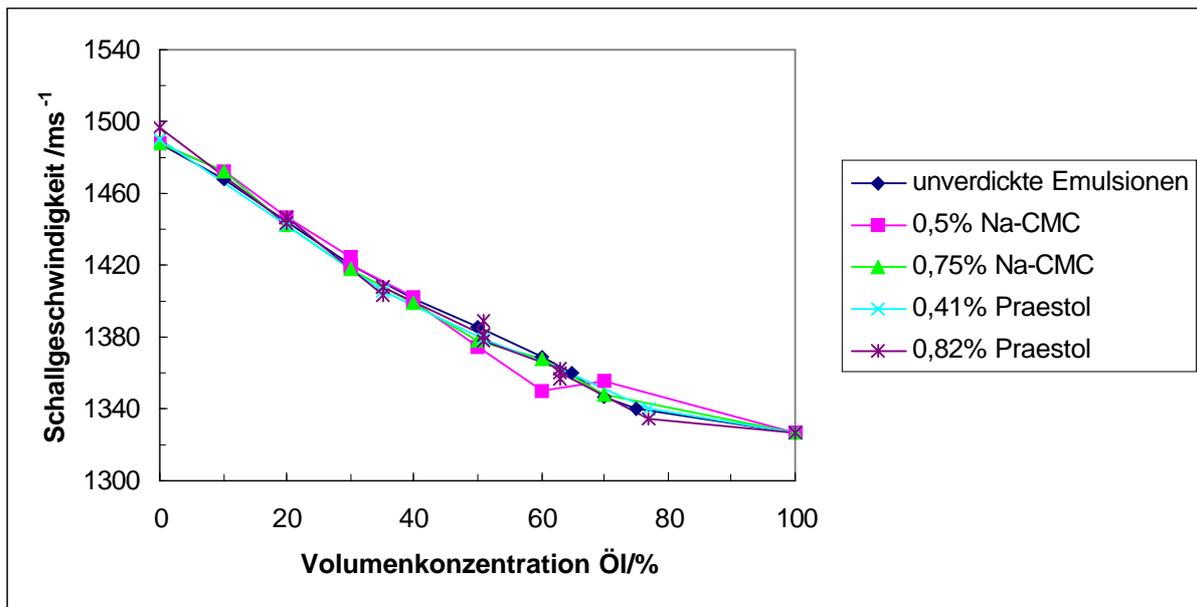
Die Messung der Schallgeschwindigkeit dient in der Industrie beispielsweise zur Bestimmung der Konzentration, als Steuergröße für verfahrenstechnische Prozesse wie Verdampfung, Extraktion und Blendung und als Monitoring komplexer verfahrenstechnischer Prozesse (Polymerisation, Kristallisation)<sup>[173]</sup>.

Die Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen sind in **Abbildung 6.15** grafisch und die zugrundeliegenden Daten in **Tabelle 10.20** und **Tabelle 10.21**

## 6. Ergebnisse

aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Schallgeschwindigkeiten der untersuchten Emulsionen hauptsächlich vom Phasenvolumenverhältnis abhängen und kaum von Art und Menge des zugegebenen Stabilisators.

Wie erwähnt, werden die Schallgeschwindigkeiten hier bei 10,3 MHz gemessen. Für NEWTONSche Flüssigkeiten ist die Schallgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur und konstantem Druck praktisch unabhängig von der Frequenz.



**Abbildung 6.15:** Messung der Schallgeschwindigkeit der Emulsionen bei 10,3 MHz und Raumtemperatur.

In Mehrkomponentensystemen ist die Schallgeschwindigkeit  $c$  abhängig von

- den Schallgeschwindigkeiten der Einzelkomponenten,
- der Temperatur und dem Druck,
- der Zusammensetzung,
- den Wechselwirkungen der Stoffe untereinander.<sup>[172]</sup>

Eine Quantifizierung der Schallgeschwindigkeit von Dispersionen gelang URICK durch die Berücksichtigung der adiabatischen Kompressibilitäten und der Dichten beider reinen Phasen anhand von **Gleichung 6.3**.<sup>[174]</sup>

$$\frac{1}{c^2} = (\phi\beta_{ad,P} + (1-\phi)\beta_{ad,M}) (\phi\rho_P + (1-\phi)\rho_M) \quad (6.3)$$

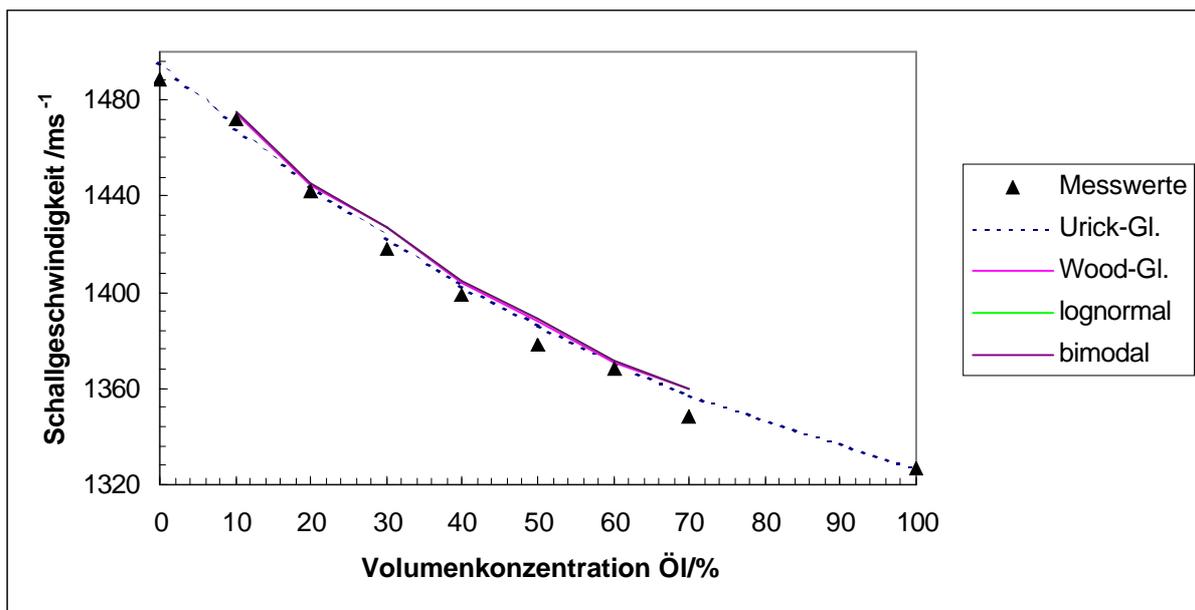
Er untersuchte Xylol/Wasser- und Wasser/Xylol Emulsionen. URICK ging davon aus, dass Dispersionen bezüglich der Schallgeschwindigkeiten so behandelt werden können, als ob sich die beiden Phasen ideal mischen. Demzufolge gehen die Dichten

## 6. Ergebnisse

und Kompressibilitäten beider Phasen jeweils entsprechend ihrem Volumenanteil additiv in die Gleichung ein. Diese Methode funktioniert in den Fällen gut, wo die Kompressibilität der Partikel nicht viel kleiner als die der kontinuierlichen Phase ist.<sup>[174]</sup> URICK ermittelte, dass die Schallgeschwindigkeit unabhängig davon ist, ob es sich um eine o/w oder w/o Emulsion handelt, sofern der Anteil der Ölphase beider gleich ist.

In Kenntnis der Dichte kann auf diese Weise ebenso durch die Messung der Schallgeschwindigkeit die adiabatische Kompressibilität bestimmt werden.

**Abbildung 6.16** stellt die Modellierung der Schallgeschwindigkeit der 0,75% Na-CMC enthaltenden Emulsionen mit der URICK-Gleichung dar (Daten in **Tabelle 10.22**). Es zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Grenzen der Anwendbarkeit dieser Gleichung sind dadurch gegeben, dass sie keine Streueffekte berücksichtigt.



**Abbildung 6.16:** Modellierung der Schallgeschwindigkeit bei Raumtemperatur der mit 0,75% Na-CMC verdickten Emulsionen anhand der URICK-Gleichung, der WOOD-Gleichung und aufgrund des lognormalen und bimodalen Fits.

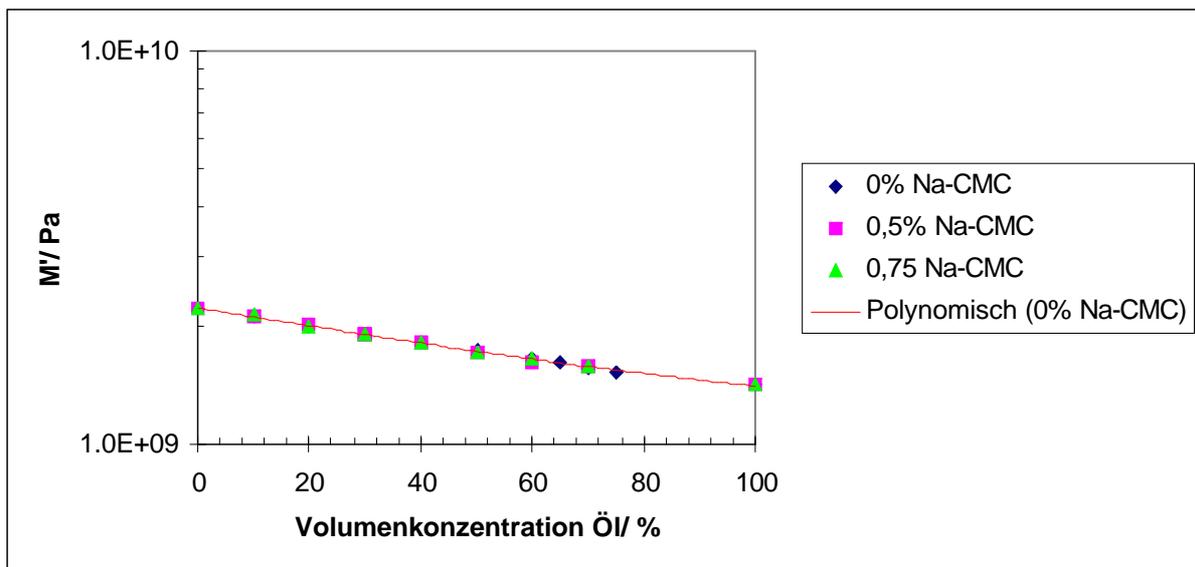
Zusätzlich zeigt die Abbildung die Resultate aus der WOOD-Gleichung 6.4 und die Schallgeschwindigkeiten, die sich aus den Modellierungen des unimodalen und bimodalen Fits ergeben. Die WOOD-Gleichung berücksichtigt ebenso wie Gleichung 6.3 keinen Partikelgrößeneinfluss und wird aus den Dichten und den Schallgeschwindigkeiten der beiden Phasen gebildet.<sup>[175]</sup>

$$\frac{1}{c^2} = \frac{\rho_{Emulsion} \left[ 1 - \varphi + \varphi \left( \frac{\rho_m c_m^2}{\rho_p c_p^2} \right) \right]}{\rho_m c_m^2} \quad (6.4)$$

Diese drei Kurven liegen sehr nah an den gemessenen Schallgeschwindigkeiten und sind in der Abbildung kaum unterscheidbar. Im Vergleich liegt die URICK-Gleichung etwas näher bei den Messwerten als die anderen drei Kurven, wobei die Abweichung aller vier Kurven von den gemessenen Daten < 1% ist.

#### 6.6.4 Longitudinale Wellenmoduln

Anhand von **Gleichung 5.18** wurde der Speicheranteil des Longitudinalwellenmoduls der Emulsionen mit Na-CMC bei 25°C und 10,3 MHz bestimmt. Ihr Kurvenverlauf ist in **Abbildung 6.17** dargestellt und die zugrundeliegenden Daten sind in **Tabelle 10.36** gelistet. Da die Schallgeschwindigkeit sich im Frequenzbereich von 3-100 MHz nur gering ändert, wird hier exemplarisch die Frequenz von 10,3 MHz betrachtet. Das Speichermodul steigt quadratisch mit sinkender Volumenkonzentration der Ölphase. Die Parameter der Fitfunktion sind in **Tabelle 10.37** gelistet. Aus der Abbildung geht hervor, dass das Speichermodul nur marginal von der Polymerkonzentration abhängig ist.

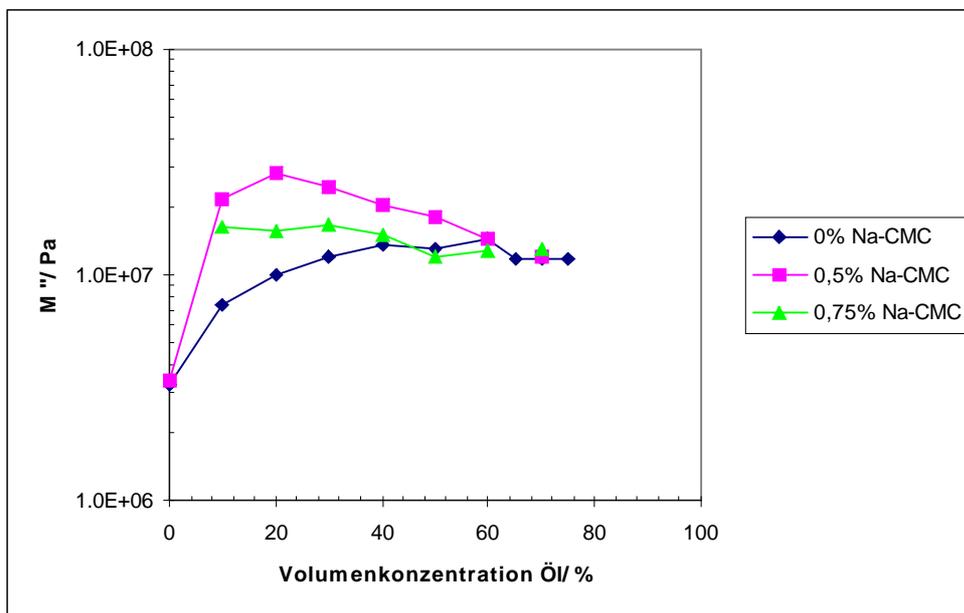


**Abbildung 6.17:** Verlauf der Speichermoduln  $M'$  der Na-CMC-Emulsionen mit unterschiedlichem Polymergehalt bei 10,3 MHz und 25°C.

## 6. Ergebnisse

**Abbildung 6.18** zeigt den Verlauf des Verlustmoduls  $M''$  (berechnet anhand von **Gleichung 5.19**) und **Tabelle 10.38** stellt die Daten dazu dar. Ab einer Volumenkonzentration von 60% Ölphase erreicht das Verlustmodul in allen drei Fällen einen Plateauwert. Im Gegensatz zum Speichermodul zeigt das Verlustmodul hier sowohl Abhängigkeit von der Volumenkonzentration der Ölphase als auch von der Polymerkonzentration. Überraschenderweise erreichen die Emulsionen mit geringerer Na-CMC Konzentration höhere Werte des Verlustmoduls.

Das Speichermodul ist ferner etwa um den Faktor 100 höher als das Verlustmodul. Das longitudinale Verhalten der Emulsionen ist somit in diesem hohen Frequenzbereich eindeutig elastisch.



**Abbildung 6.18:** Verlustmodul  $M''$  der Na-CMC Emulsionen mit steigendem Polymergehalt bei 100 MHz und 25°C.

### 6.6.5 Elektroakustische Messungen

Die Messung des Zetapotenzials erfolgte elfach bei Raumtemperatur.

#### 6.6.5.1 Grenzen und Genauigkeit der Messmethode

Das Zetapotenzial kann in sehr konzentrierten Dispersionen gemessen werden. Die Untergrenze liegt etwa bei 0,1 Vol.-%. Für Systeme niedriger Leitfähigkeit, z.B. w/o Emulsionen, muss diese zusätzlich gemessen werden, da sonst keine Berechnung

des Zetapotenzials möglich ist (s. auch **Abschnitt 10.1.1**). Minimale Probenmenge ist etwa 3 ml.

Etwas nachteilig ist die große Anzahl der einzugebenden Stoffparameter zu bewerten: die Dichten beider Phasen, die Viskosität der kontinuierlichen Phase, die Permittivität beider Phasen, der Volumenanteil der dispergierten Phase, die mittlere Partikelgröße und die Breite der logarithmisch normalen Verteilung. Die genannten Parameter sind unabhängig von der Schallfrequenz. Soll bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen werden, so sind die jeweiligen Temperaturabhängigkeiten zu berücksichtigen.

Die Genauigkeit der Zetapotenzialbestimmung mit der elektroakustischen Methode ist im gering konzentrierten Bereich vergleichbar mit der der Mikroelektrophorese. Für den konzentrierten Bereich ist keine quantitative Aussage möglich, da es dort keine offiziellen Standards gibt.<sup>[168]</sup>

### 6.6.5.2 Ermittlung des Zetapotenzials

Für die mit Na-CMC verdickten Emulsionen sind die Ergebnisse der Zetapotenzialmessung nach der „klassischen“ Theorie in **Abbildung 6.19** und nach der verbesserten („advanced“) Theorie in **Abbildung 6.20** dargestellt. Letztere berücksichtigt Oberflächenleitfähigkeiten und die MAXWELL-WAGNER-Frequenz (vgl. **Abschnitt 3.7.3**). Gleichzeitig enthalten die Abbildungen die Fehlerbalken, resultierend aus der Standardabweichung bei der Elffach-Messung.

Bei Betrachtung von **Abbildung 6.19** ist zunächst auffällig, dass die Emulsionen *mit* Verdicker positive, die *ohne* Verdicker hingegen negative Zetapotenziale aufweisen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die negativ aufgeladene Partikeloberfläche durch teilweise adsorbierte (oder sich vermehrt im teilchennahen Bereich aufhaltende) Polymerketten abgeschirmt wird. Es wird darüber hinaus weiter unten dargestellt, dass der Polyelektrolyt die Doppelschicht verkleinert (**Abschnitt 6.6.5.4**), wodurch wiederum neue Ladungsverteilungen erfolgen.

Ein als MANNING Gegenionen Kondensation<sup>[68]</sup> bekannter Effekt könnte ebenfalls zum Vorzeichenwechsel beitragen. Dabei lagern sich die Gegenionen in unregelmäßigen Abständen an der ionischen Polymerkette an.

Generell besitzen die meisten o/w Emulsionen ein negatives Zetapotenzial.<sup>[2]</sup>

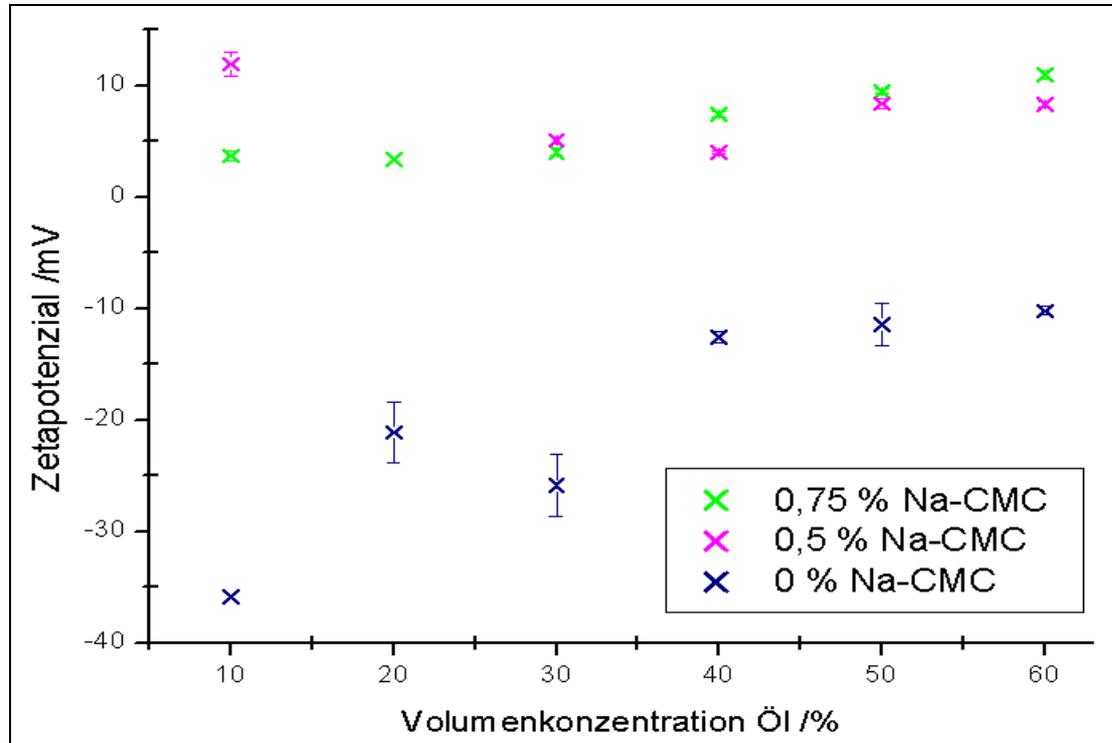
## 6. Ergebnisse

Für die untersuchten Emulsionen *mit* Verdicker zeigt sich, dass sich ihr Zetapotenzial bei steigender Volumenkonzentration der Ölphase kaum ändert.

Der Vergleich der Zetapotenziale der klassischen und der „advanced“ Theorie zeigt, dass letztere dem *Betrag* nach nur geringfügig höhere Potenziale berechnet, der Einfluss der Oberflächenleitfähigkeit der Teilchen und die Leitfähigkeit der Dispersion selbst werden bei ihr berücksichtigt.

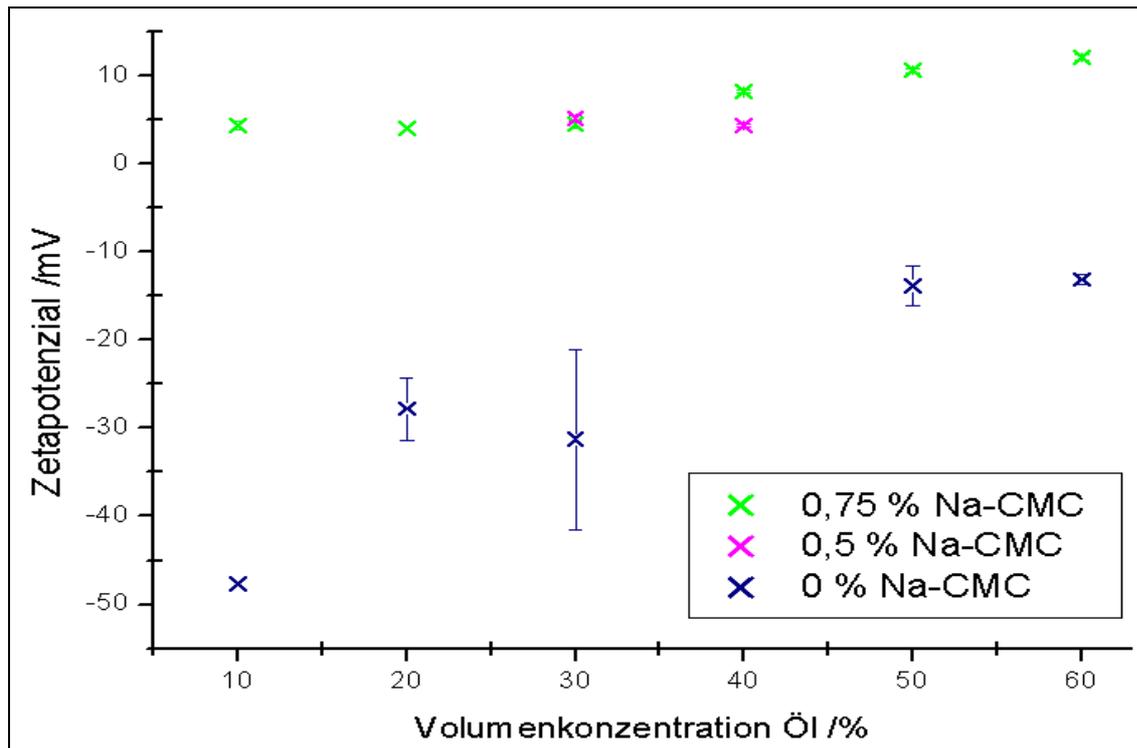
Das bei 30 Vol.-% der unverdickten Emulsion gemessene Zetapotenzial wird als Ausreißer eingestuft. Für die restlichen Werte dieser Messreihe sinkt somit das Zetapotenzial bei Erhöhung von 10 auf 20 Vol.-% vom Betrag her deutlich, danach nur noch gering.

Für das mehrfach bestimmte Zetapotenzial ist anhand der Fehlerbalken zu erkennen, dass für die polymer enthaltenden Emulsionen eine gute Wiederholbarkeit vorliegt; hingegen sind die Messergebnisse für die polymerfreien Emulsionen speziell im Bereich niedriger Konzentrationen mit größeren Fehlern behaftet. Beste Wiederholbarkeit liegt offenbar für die 0,75%Na-CMC Emulsionen vor – teilweise sind hier die Fehlerbalken kaum erkennbar.



**Abbildung 6.19:** Verlauf des Zetapotenzials der mit Na-CMC-verdickten Emulsionen, berechnet aus der „klassischen“ Theorie.

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.20:** Verlauf des Zetapotenzials der mit Na-CMC-verdickten Emulsionen, berechnet aus der „advanced“ Theorie.

Im Falle von teilweiser Polymeradsorption am Partikel findet eine Abschirmung der Teilchenladung gegenüber der Bulkphase statt und gleichzeitig sinkt die Mobilität des Teilchens durch diese Adsorption. Beide Faktoren bewirken eine Erniedrigung des Betrags des Zetapotenzials. Einerseits werden also die elektrostatischen Wechselwirkungen gesenkt, andererseits wird aber die sterische Stabilisierung durch das Polymer erhöht, sodass das Zetapotenzial in diesem Falle nicht mehr als alleiniges Stabilitätskriterium dienen kann.

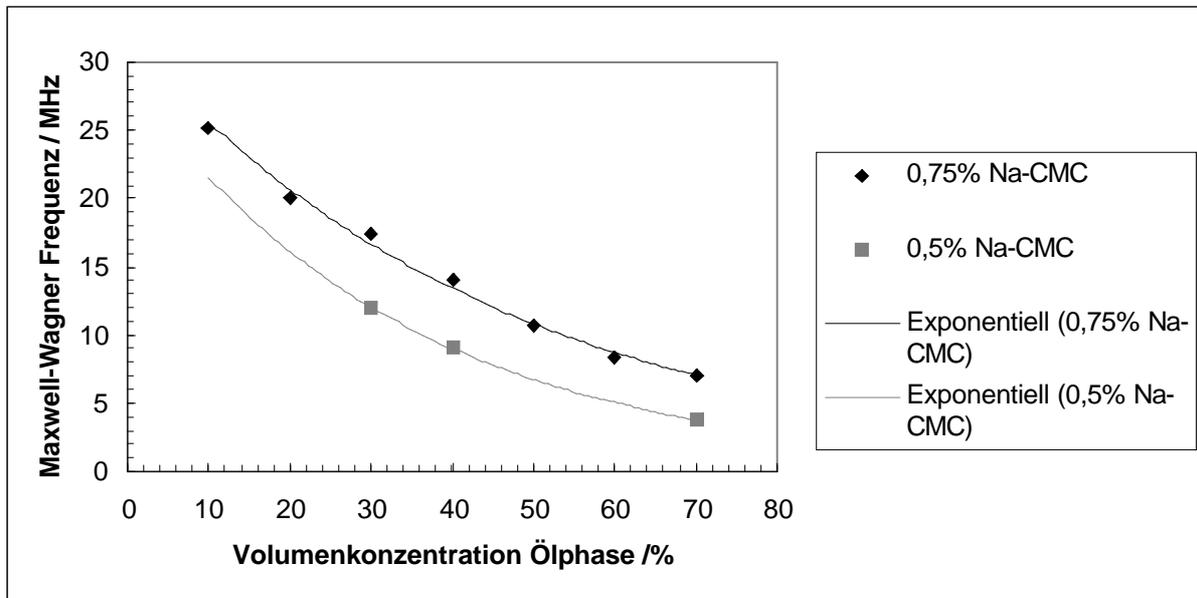
### 6.6.5.3 MAXWELL-WAGNER Frequenz

Der Verlauf der in **Abschnitt 3.7.3** definierten MAXWELL-WAGNER-Frequenz  $\omega_{MW}$  ist für die Emulsionen mit 0,75% bzw. 0,5% Na-CMC in **Abbildung 6.21** dargestellt.

Die Messfrequenz ist softwareseitig auf 3,3 MHz festgelegt. Somit ist für den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich beider Emulsionen  $\omega_{MW}$  höher als die Messfrequenz, d.h. dass die elektrochemische Doppelschicht auf die Bewegung des Schallfeldes ausreichend schnell reagieren kann. Aufgrund des Zusammenhanges zwischen  $\omega_{MW}$  und der Leitfähigkeit der Emulsion (**Gleichung**

## 6. Ergebnisse

**3.47)** findet sich wie bei der Messung der Leitfähigkeiten (vgl. **Abschnitt 6.9**) ein exponentieller Abfall von  $\omega_{MW}$  mit steigender Volumenkonzentration der Ölphase. Die zugrundeliegenden exponentiellen Fitkurven sind in **Tabelle 10.23** aufgeführt. Die Leitfähigkeiten der 0,75%igen Na-CMC Emulsionen fallen durch die höhere Polyelektrolytkonzentration im Vergleich zu den 0,5%igen größer aus. Demzufolge sind auch die Werte von  $\omega_{MW}$  dieser Versuchsreihe durchweg höher.



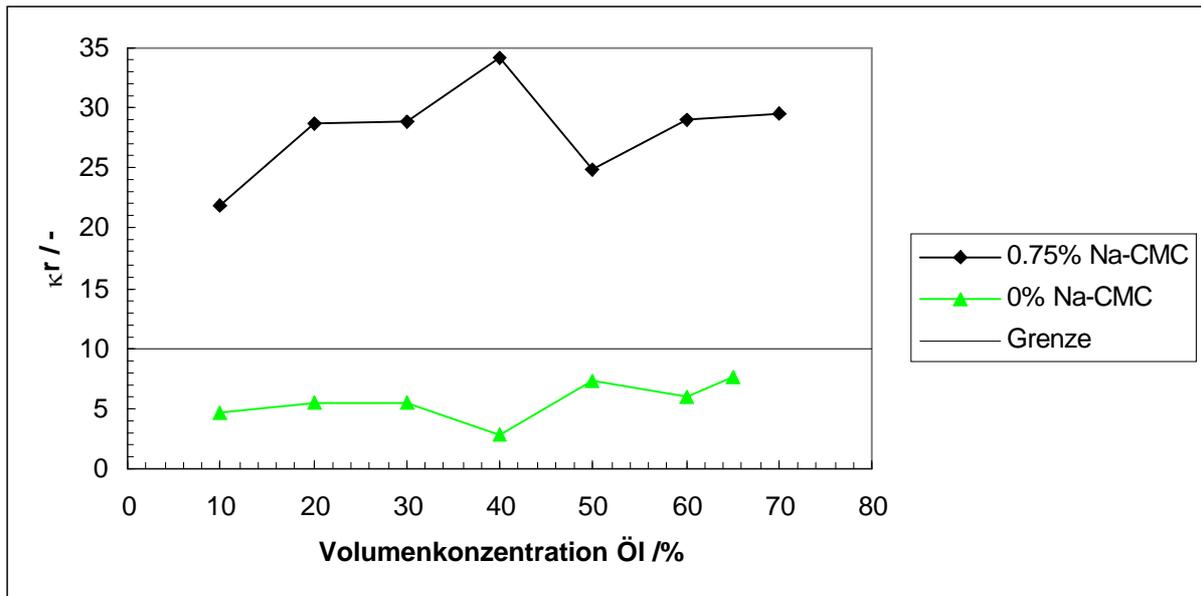
**Abbildung 6.21:** Verlauf der MAXWELL-WAGNER-Frequenz der 0,5% bzw. 0,75% enthaltenden Na-CMC-Emulsionen.

### 6.6.5.4 Der Parameter $\kappa r$

$\kappa r$  ist das dimensionslose Verhältnis des mittleren Teilchenradius zur DEBYELänge. Bei  $\kappa r > 10$  wird allgemein von dünnen Doppelschichten gesprochen. **Abbildung 6.22** zeigt den Verlauf von  $\kappa r$  der unverdickten Emulsionen sowie der mit 0,75% Na-CMC verdickten Emulsionen. Demnach liegt für die unverdickten Emulsionen für alle Konzentrationen eine Doppelschicht mittlerer Dicke vor.

Die verdickten Emulsionen hingegen besitzen dünne Doppelschichten durch die Anwesenheit des Polyelektrolyten, der durch die nun anwesenden Ionen eine Verkleinerung der Doppelschicht bewirkt (höhere Ionenstärke bewirkt kleinere DEBYELänge und somit größeres  $\kappa r$ ; vgl. **Abschnitt 3.7.1**).

## 6. Ergebnisse



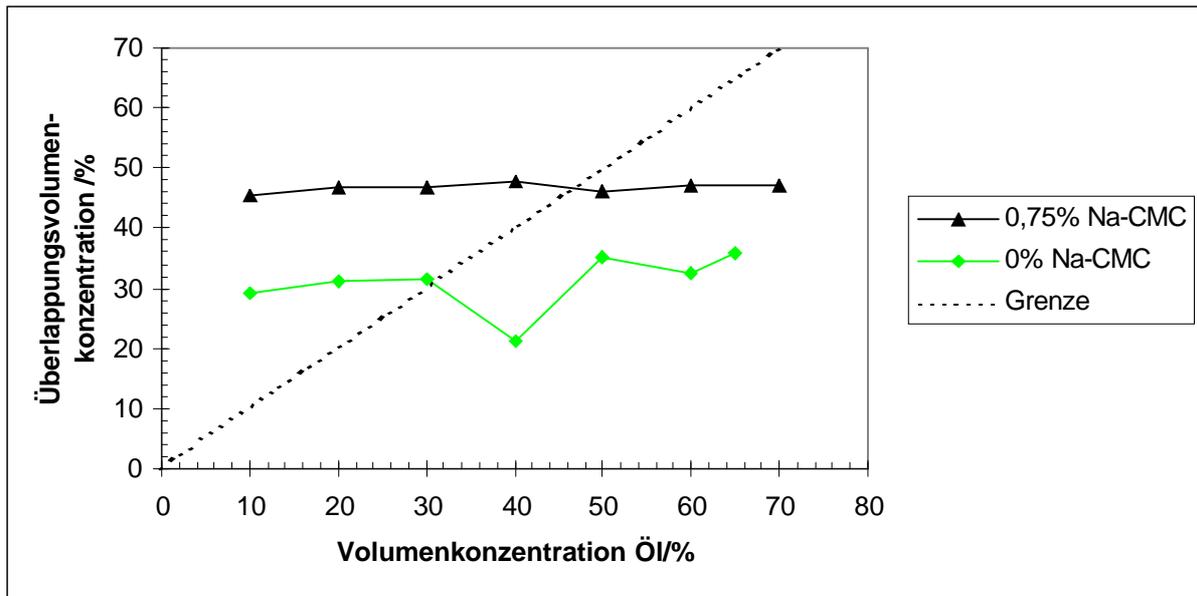
**Abbildung 6.22:** Verlauf von  $\kappa r$  bei den unverdickten Emulsionen sowie der mit 0,75% Na-CMC verdickten Emulsionen.

Neben der Dicke der Doppelschichten ist interessant, ob auch gegenseitige Überlappung derselben vorliegt. Für den Fall der Überlappung wird nicht die „klassische“, sondern die „advanced“ Theorie zur Berechnung eines genaueren Zetapotenzials verwendet. Das Überlappungskriterium liefert folgende Näherungsformel:<sup>[99]</sup>

$$\phi_{\text{overlap}} \approx \frac{0,52}{\left(1 + \frac{1}{\kappa r}\right)^3} \quad (6.5)$$

Mit dem Volumenanteil  $\phi_{\text{overlap}}$ , ab dem eine Überlappung der Doppelschichten stattfindet. In **Abbildung 6.23** sind die daraus errechneten Volumenkonzentrationen, ab der bei der jeweiligen Emulsion Überlappung auftritt, für die gleichen Emulsionen wie in **Abbildung 6.22** dargestellt. Durch die höheren  $\kappa r$ -Werte der 0,75% Na-CMC Emulsionen errechnen sich bei dieser durchweg auch größere Beträge für die Überlappungskonzentration, sodass hier erst die Emulsionen ab 50 Vol.-% dünne überlappte Doppelschichten aufweisen, wohingegen die unverdickten Emulsionen mit ihren dickeren Doppelschichten bereits deutlich vor 40 Vol.-% überlappen.

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.23:** Darstellung der aus **Gleichung 6.5** errechneten Volumenkonzentration, ab der Überlappung stattfindet im Vergleich zu den Emulsionskonzentrationen (gestrichelte Kurve). Rechts der gestrichelten Kurve ist der Bereich der Überlappung der Doppelschichten.

### 6.7 Partikelgrößenbestimmung mit der FBRM-Sonde

#### 6.7.1 Vor- und Nachteile der Messmethode

Klarer Vorteil der Messmethode bzw. des Gerätes ist die einfache Handhabung: die Kalibrierung erfolgt beispielsweise durch eine PVC Suspension bekannter Teilchengröße, die Reinigung gestaltet sich benutzerfreundlich. Des weiteren ist die Methode prinzipiell nicht konzentrationslimitiert.

Das Messsystem arbeitet bei Temperaturen von  $-90$  bis  $300^{\circ}\text{C}$  und Drücken von 0 bis 103 MPa.

Sehnenlängen von  $1-4000\ \mu\text{m}$  können erfasst werden. Damit scheidet das Verfahren für den Submikrometerbereich aus.

Für Partikel, die verstärkt zu Adhäsion neigen bzw. Klebrigkeit aufweisen, ist die Sonde bedingt geeignet, da ein teilweises Verkleben der Sonde das Ergebnis verfälscht, weil dann vorwiegend immer wieder die gleichen Teilchen gezählt werden.

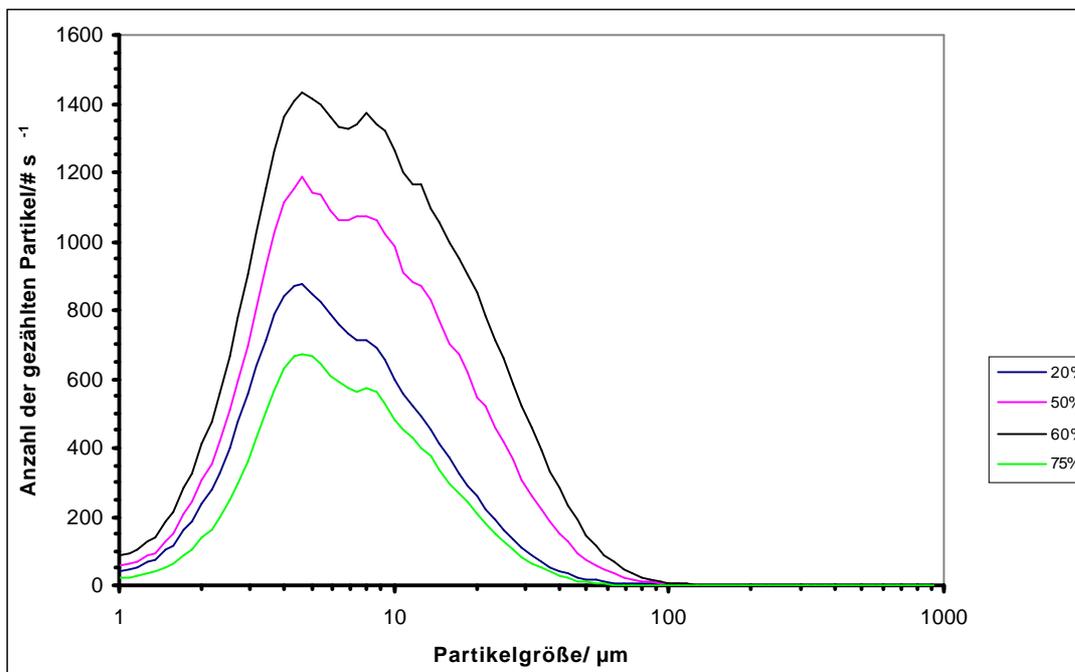
Als schwierig kann sich auch der einzustellende Brennpunkt des Laserstrahlbündels erweisen bzw. kann sich jener im Laufe der Messung durch sich verändernde optische Eigenschaften der Dispersion ändern.

Transparente Partikel, die das Licht wenig reflektieren, werden nicht so gut von der FBRM-Technik erfasst.<sup>[108]</sup>

### 6.7.2 Praktische Durchführung und Messergebnisse

Da die Messung mit FBRM für in-line Messungen entwickelt wurde, ist es möglich, durch einfaches Eintauchen der Sonde in die gerührten Emulsionen die Partikelgrößenverteilung zu messen. Da es sich um ein Zählverfahren handelt, ist Rühren erforderlich, weil dann eine repräsentative Anzahl von Partikeln erfasst werden kann. Bei den durchgeführten Messungen wurde mit  $400 \text{ Umin}^{-1}$  im Becherglas gerührt.

Um einen Einfluss von Alterungsprozessen auszuschließen, wurden die in **Tabelle 6.9** aufgeführten Emulsionen wenige Stunden nach der Herstellung gemessen. Die weiteren Daten zu diesen Emulsionen sind im **Abschnitt 10.2** gelistet.



**Abbildung 6.24:** Ungewichtete Partikelgrößenverteilungen der FBRM-Messungen der 20%igen (00N20), 50%igen (00N50FBRM), 60%igen (00N60FBRM) und 75%igen (00N75) Emulsionen.

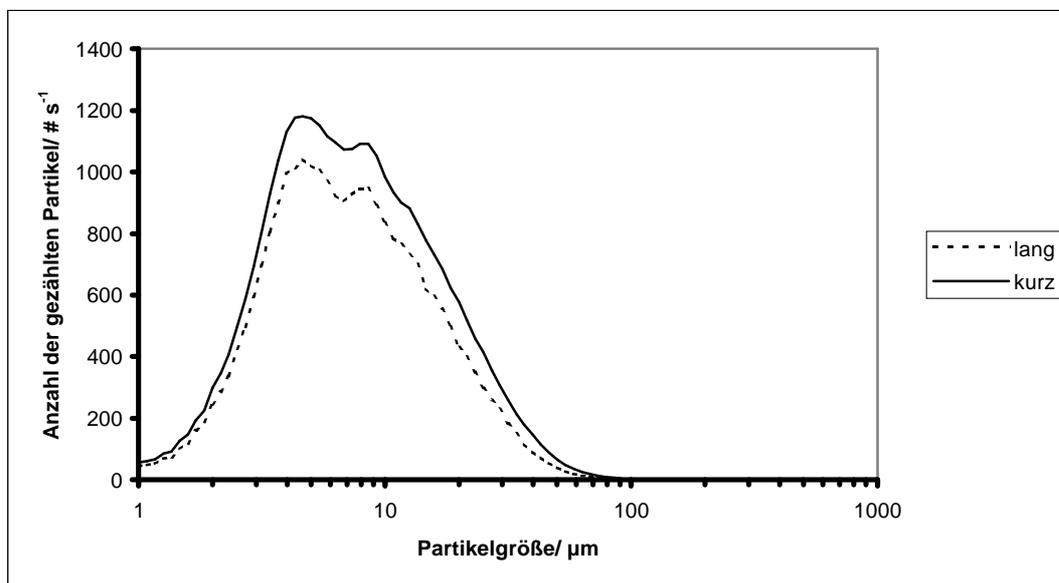
**Abbildung 6.24** stellt die Kurvenverläufe der FBRM-Messung von 4 Emulsionen dar. Zu erkennen ist, dass die Partikelgrößenverteilungskurven sehr ähnlich verlaufen bei mittleren Teilchendurchmessern zwischen 8 und 11  $\mu\text{m}$ . Sie sind in **Tabelle 6.9** aufgeführt.

## 6. Ergebnisse

**Tabelle 6.9:** Zusammensetzung der mit FBRM gemessenen Emulsionen.

Volumenkonzentration /%	Polymer	Kennung	Median, ungewichtet / $\mu\text{m}$	Mittl. Durchm. (Mean), ungewichtet / $\mu\text{m}$
20	0%	00N20	6,17	9,44
50	0%	00N50FBRM	7,28	10,82
60	0%	00N60FBRM	7,78	11,6
75	0%	00N75	6,51	8,79
70, lange Emulgierzeit	0,75% Na-CMC	075N70FFBRM	7,06	9,9
70, kurze Emulgierzeit	0,75% Na-CMC	075N70MFBRM	7,30	10,43
35	0,82% Praestol	082P35C	17,28	23,56

**Abbildung 6.25** zeigt die Kurvenverläufe der FBRM-Messung der beiden polymerverdickten Emulsionen gleicher Konzentration aber unterschiedlich lang durchgeführter Emulgierdauer. Es zeigt sich, dass offensichtlich nach 5 min bereits eine Partikelgröße erreicht ist, die per Ultraschall bei gleicher Leistung nicht viel weiter zu verkleinern ist: nach weiteren 10 min sinkt sie lediglich um 0,5  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 6.25:** Ungewichtete Partikelgrößenverteilungen der FBRM-Messungen der 70%igen, Emulsionen (075N70FFBRM und 075N70MFBRM) mit kurzer und langer Emulgierdauer.

### **6.8 Vergleichende Übersicht der Partikelmessungen beider Methoden**

Der Vergleich der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von zwei Messmethoden bringt in vielen Fällen mehr oder weniger deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Dies kann allgemein durch nicht gleiche Probenvorbereitung und messspezifische Ursachen begründet sein. **Abbildung 6.26** zeigt für die 50%ige unverdickte Emulsion die Ergebnisse der Partikelmessungen der FBRM- und Ultraschallmethode. Die FBRM-Messung findet im Vergleich zur Ultraschallspektroskopie mehr als doppelt so große Partikel (mittlerer Durchmesser: 10,82  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu 4,2  $\mu\text{m}$ ).

Der resultierende mittlere Durchmesser einer Dispersion, gemessen mit der Ultraschallspektroskopie, ist gewichtsbasiert, also ein  $d_{4,3}$ . Die FBRM-Messung bestimmt hingegen Sehnenlängen als „Durchmesser“. Es ist möglich, den mittleren Durchmesser der Partikelgrößenverteilung dann, wie hier durchgeführt, von der Software in andere Durchmesser umzurechnen mit Hilfe der Hatch-Choate Transformationen.<sup>[176]</sup> Diese Verfahrensweise ist allerdings umstritten.<sup>[177]</sup>

Zu beachten ist auch, dass die Untergrenze der Messungen mit der FBRM-Sonde bei 1  $\mu\text{m}$  liegt- bei der DT-1200 Messung allerdings bei 5 nm. Somit sind kleine Partikelgrößenverteilungen im Submikrometerbereich bei der FBRM-Methode beschnitten.

Schließlich ist es bei der akustischen Messung nur möglich, uni- oder bimodale Ergebnisse zu erhalten, wohingegen mit der FBRM-Methode theoretisch auch mehrmodale Dispersionen gut messbar sein sollten.

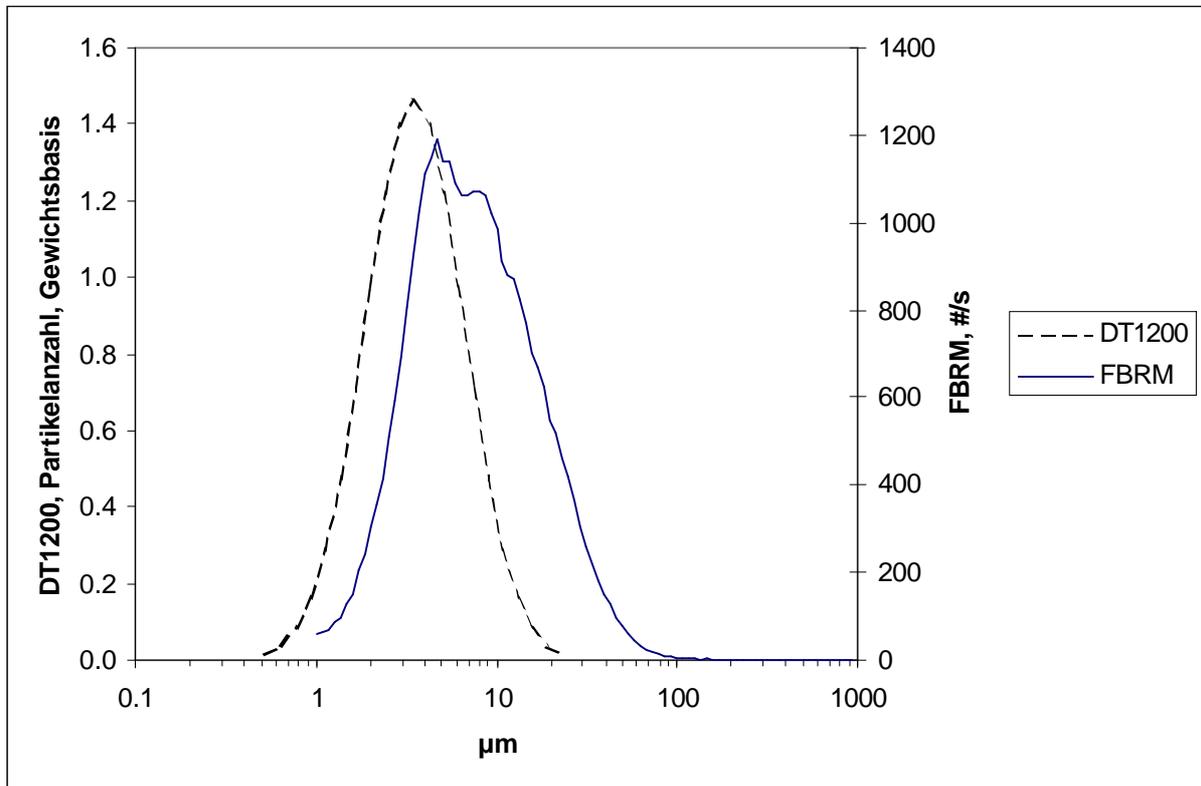
Ein negativer Einfluss eines Verdünnungsschrittes für die Analyse der Teilchengrößenverteilung entfällt hier, da beide Methoden in der Lage sind, in konzentrierten Medien zu arbeiten.

BABICK verglich Sonnenblumenöl-in-Wasser Emulsionen unterschiedlicher Konzentrationen und Teilchengrößen hinsichtlich der Partikelgrößenverteilungen aus der Ultraschallspektroskopie und der Laserbeugung (Modell Helos 12 KA/LA, Fa. Sympatec). Für geringe Konzentrationen (zwischen 4 und 10 Vol.-%) wurde eine gute Übereinstimmung beider Ergebnisse gefunden, wobei die PGV der Laserbeugung etwas schmalere Verteilungen und etwas größere mittlere Teilchen-

## 6. Ergebnisse

größen lieferte.<sup>[55]</sup> Im Falle submikroner Emulsionen stieß dieses Messsystem allerdings an seine Grenzen und lieferte zu grobe Teilchen.

Für höhere Konzentrationen sind durch die notwendige Verdünnung mehr oder weniger deutliche Abweichungen der ursprünglichen Teilchengrößenverteilung zu erwarten.



**Abbildung 6.26:** Vergleich der Ergebnisse aus den Partikelgrößenmessungen an der 50%igen unverdickten o/w Emulsion.

### 6.9 Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

Von den zahlreichen Gleichungen, die die Leitfähigkeit von Emulsionen in Abhängigkeit der Volumenkonzentration der dispergierten Phase beschreiben, wird hier folgende Gleichung herangezogen<sup>[178]</sup>:

$$K_E = \frac{8K_M(2-\phi)(1-\phi)}{(4+\phi)(4-\phi)} \quad (6.6)$$

Sie gilt für die hier untersuchten Emulsionen, bei denen die Leitfähigkeit der kontinuierlichen Phase wesentlich größer als die der dispergierten Phase ist.

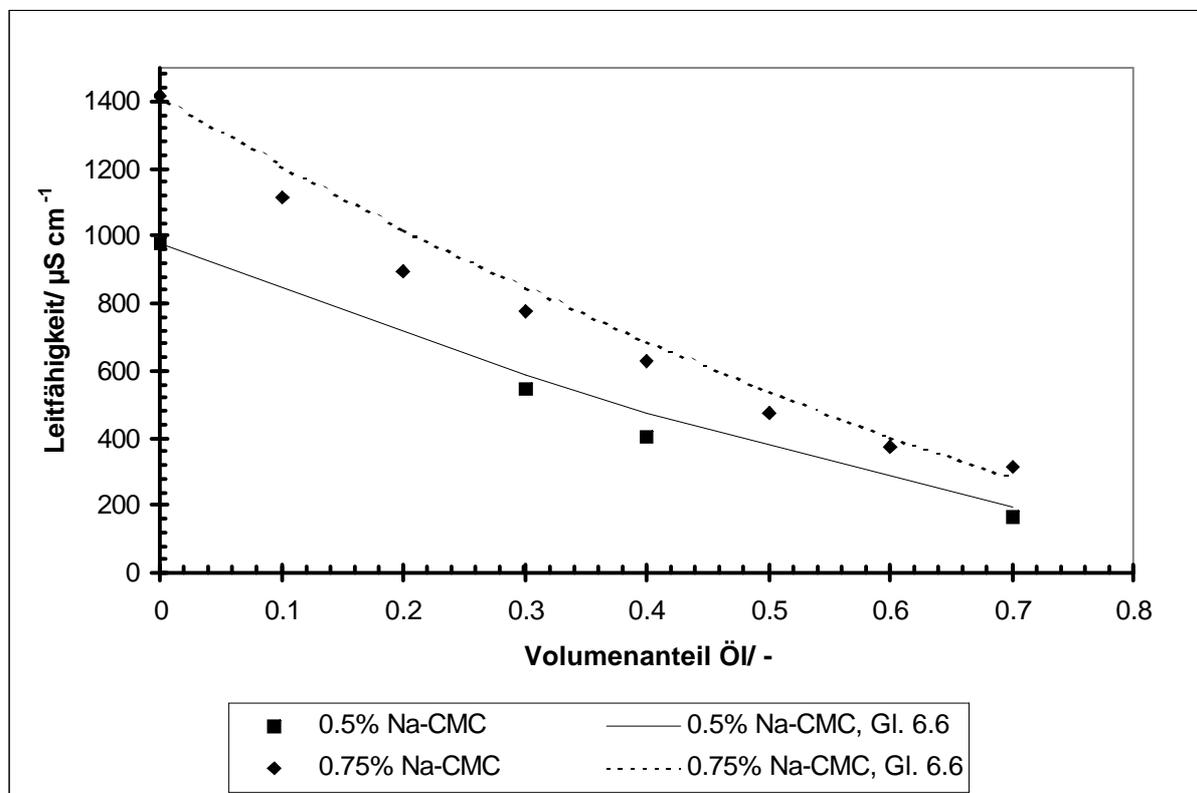
Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeiten der Emulsionen bei steigender Volumenkonzentration der Ölphase in **Abbildung 6.27** dargestellt. Es zeigt sich, dass

## 6. Ergebnisse

**Gleichung 6.6** die Leitfähigkeiten im großen und ganzen gut beschreibt, wobei die Messreihe bei niedrigerer Polyelektrolytkonzentration besser wiedergegeben wird.

Bei steigendem Anteil des nichtleitenden Öls sinkt die Fläche der mit der Messelektrode in Kontakt stehenden, leitenden Wasserphase und somit sinkt die Leitfähigkeit der Emulsion. Dies sollte der wesentliche Grund dafür sein, dass sie bei steigender Volumenkonzentration sinkt.

Eine etwaige, hier nicht vorhandene Phasenumkehr, also statt einer o/w- eine w/o- Emulsion, wäre aufgrund der stark unterschiedlichen Leitfähigkeiten der reinen Stoffe in der Leitfähigkeit deutlich erkennbar. Außerdem wäre eine Phasenumkehr auch anhand von Viskositätsmessungen eindeutig zu erkennen.



**Abbildung 6.27:** Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der mit Na-CMC verdickten Emulsionen bei Raumtemperatur.

Die Messungen der unverdickten Emulsionen weisen einen unregelmäßigen Verlauf auf, da bei ihnen weit geringere Konduktivität vorliegt und somit kleine Verschmutzungen einen großen Einfluss haben: die Leitfähigkeiten liegen bei entsprechender Volumenkonzentration etwa um den Faktor 100 niedriger als bei den Emulsionen mit 0,5% Na-CMC.

Die Messung der Leitfähigkeit einer Emulsion ist auch eine Möglichkeit der Qualitätskontrolle.<sup>[179]</sup>

### **6.10 Rheologische Messungen**

Für die Messungen wurde eine Kegel/Platte Geometrie eingesetzt (Krüss Rheometer VE 2, Geometrie Nr. CP502, Kegelwinkel  $2^\circ$ , Kegeldurchmesser 50 mm, Spaltabstand 50  $\mu\text{m}$ , Trägheitsmoment der Geometrie: 99  $\text{gcm}^2$ , Gesamtträgheitsmoment des Messsystems mit Kegel/Platte Geometrie: 469  $\text{gcm}^2$ , Softwareversion 2.02), wobei die Platte mit einem Peltierelement auf  $25^\circ\text{C}$  temperiert wurde bei Gegenkühlung mit fließendem Leitungswasser. Bei einer Kegel/Platte Geometrie ist im Gegensatz zu einer Platte/Platte-Geometrie die Scherrate im ganzen Spaltbereich konstant. Zur Verminderung der Verdunstung von Wasser bzw. Kerosene wurde eine Feuchtigkeitsfalle ohne Temperierung angefertigt und verwendet. Sie umschließt das Messsystem und reduziert den Gasaustausch mit der Umgebungsluft deutlich. Zusätzlich wird ein Flies auf ihrer Innenseite mit dem Lösemittel, hier Wasser, getränkt, sodass eine gesättigte Atmosphäre entsteht.

Einige Frequenztests wurden mit dem Ares Rheometer, Firma TA Instruments, durchgeführt (Couette Geometrie, Durchmesser Bob: 32,0 mm, Durchmesser Cup: 34,0 mm, Höhe: 33,3 mm).

Zum Identifizieren des linear viskoelastischen Bereichs (LVE) wird vor der jeweiligen Durchführung des Frequenztests zunächst ein Amplitudentest durchgeführt. Zu Kurveninterpretationen außerhalb des LVE müsste das GIESEKUS-Modell verwendet werden.

Die Kriech-Retardationstests schließlich ergeben unter anderem die Erkenntnis des elastischen Anteils in den Emulsionen sowie die Nullviskosität.

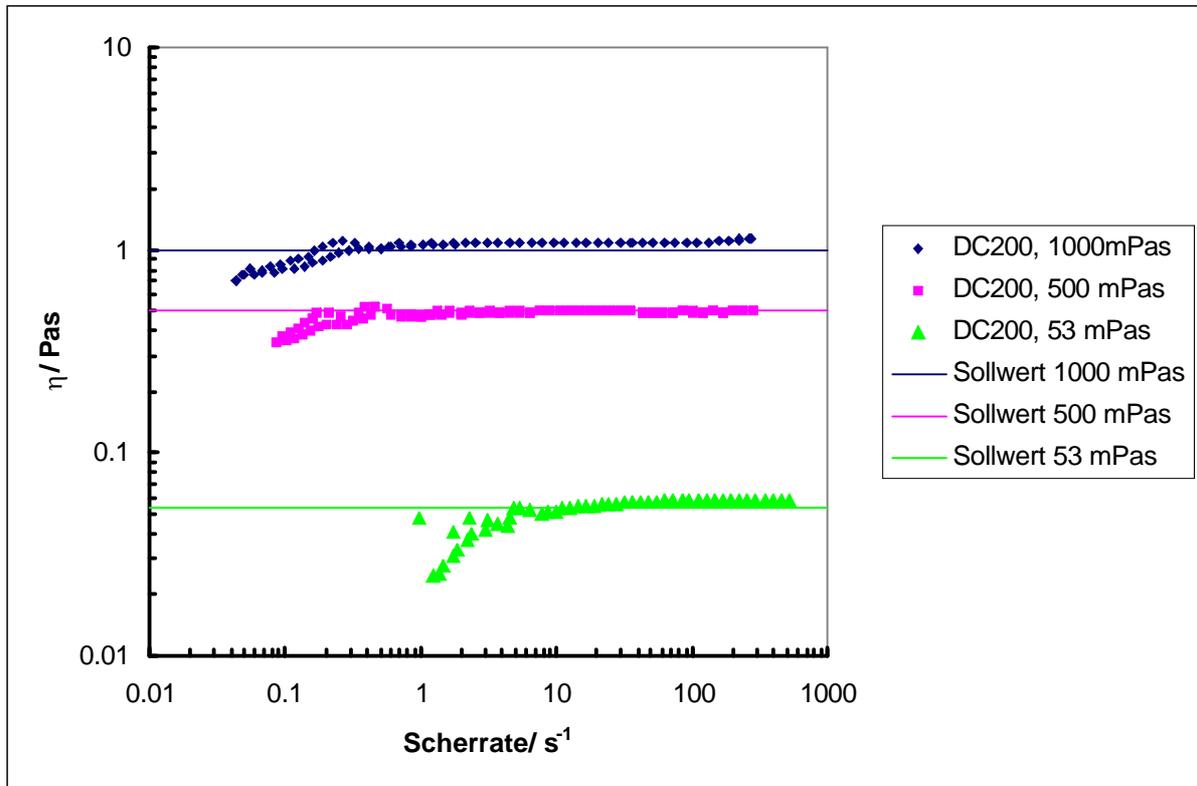
#### **6.10.1 Messung NEWTONscher Flüssigkeiten bekannter Viskosität**

Zur Überprüfung der Genauigkeit des Rheometers wurden die Viskositätskurven von drei NEWTONschen Silikonölen bekannter Viskosität gemessen.

In **Abbildung 6.28** ist die Messung von drei Silikonölen (DC200) dargestellt, die sich in der Viskosität voneinander unterscheiden. Der jeweilige Sollwert dieser NEWTON-

## 6. Ergebnisse

schen Flüssigkeiten wird vom Rheometer, abgesehen von den Bereichen niedriger Scherraten, gut erfasst. Allgemein stoßen hier Scherrheometer bei Messung niedrigviskoser Systeme verhältnismäßig früh an ihre Grenzen.



**Abbildung 6.28:** Messung der Viskosität von Silikonöl DC200 unterschiedlicher Viskositäten.

### 6.10.2 Viskositätsmessungen

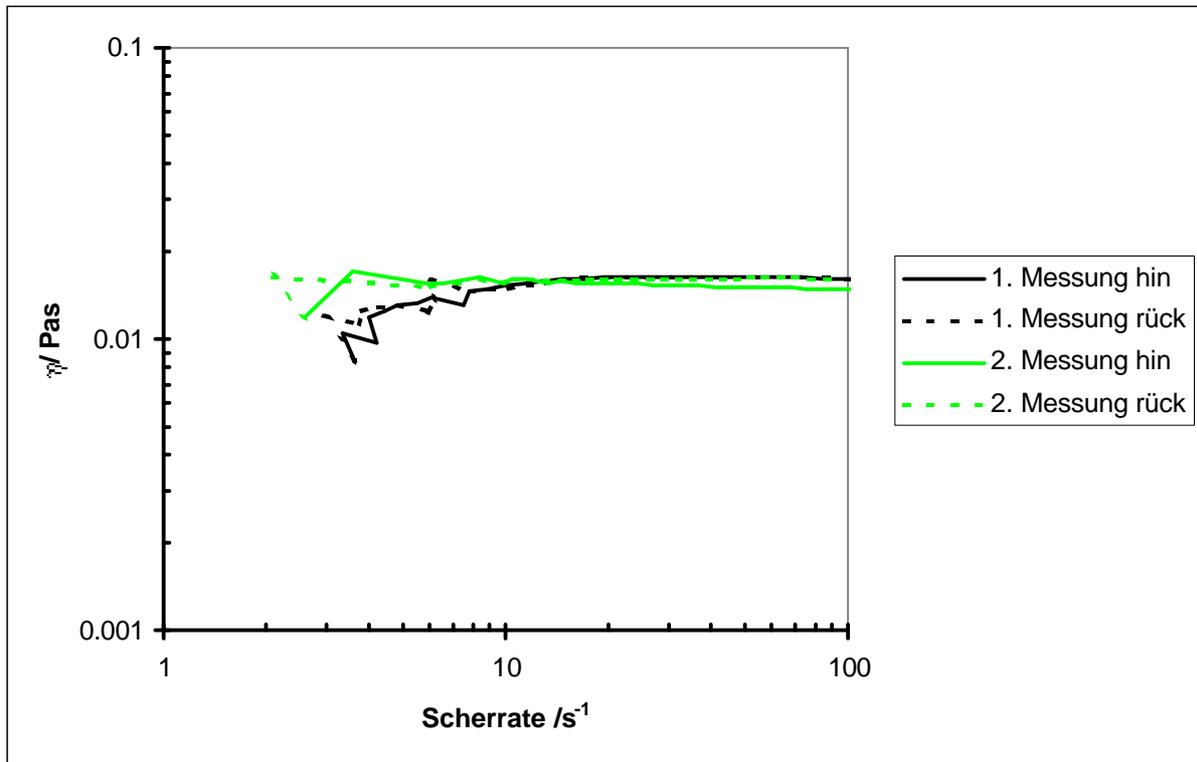
Zum Test der Wiederholbarkeit<sup>5</sup> der Viskositätsmessungen an den Emulsionen sind in **Abbildung 6.29** die Ergebnisse zweier Messungen einer Emulsion jeweils gleicher Herstellungsmethode und Zusammensetzung dargestellt. Abgesehen vom niedrigen Scherratenbereich liegen die Kurven nah aneinander, was dafür spricht, dass die Viskositätsmessungen nicht sensibel auf kleine Produktschwankungen z.B. aufgrund des Herstellungsprozesses sind.

Da die Messung zunächst bei sinkendem, dann bei steigendem Drehmoment durchgeführt wurde, was in einer sinkenden und dann steigenden Scherrate resultiert, kann anhand der annähernd gleich großen Viskositäten gefolgert werden, dass auch

<sup>5</sup> Die *Wiederholbarkeit* unterscheidet sich von der *Reproduzierbarkeit* (=Vergleichbarkeit): erstere ist dadurch gekennzeichnet, dass sie von ein und derselben Person durchgeführt wird, letztere von unterschiedlichen Wissenschaftlern in verschiedenen Laboratorien.

## 6. Ergebnisse

die höchsten vorliegenden Scherraten die Emulsionen rheologisch nicht messbar verändern. Dies ist auch das Ergebnis für die restlichen untersuchten Emulsionen.



**Abbildung 6.29:** Messung der Viskositäten zweier 50 Vol.-%iger Emulsionen (00N50A und 00N50B) mit dem Rheometer VE2 (hin = sinkende Scherrate, rück = steigende Scherrate).

Eine Untersuchung der Teilchengrößenverteilung mit der Ultraschallspektroskopie *nach* der erlittenen Scherung bei diesen Messungen mit dem Rheometer erwies sich als zu mühsam, da eine dafür mindestens nötige Menge von 25 ml einer für die rheologischen Messungen geringen Menge von ca. 2 ml gegenübersteht.

**Abbildung 6.30** zeigt den Verlauf der Viskositäten der 0%igen Na-CMC Emulsionen bei verschiedenen Volumenkonzentrationen. Bis 50 Vol.-% liegt NEWTONsches Verhalten vor. Es schließt sich ein Bereich an, in dem noch recht geringe Scherverdünnung zutage tritt. Ab 65 Vol.-% ist diese dann sehr deutlich aufgrund von anisotropem Kollisionsverhalten der emulgierten Tröpfchen. Offenbar ist, dass im Bereich niedriger Scherraten die Abhängigkeit von der Volumenkonzentration deutlicher zu Tage tritt als bei hohen Scherraten.

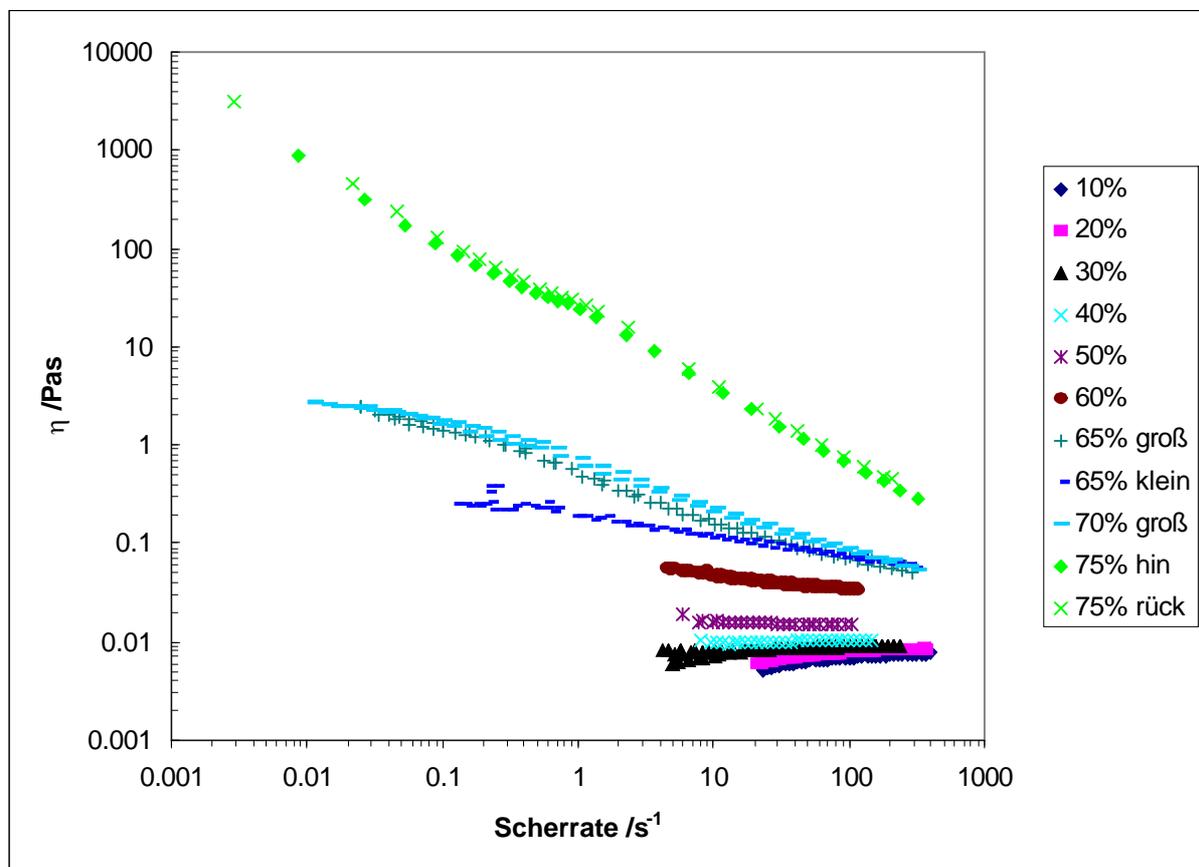
Des Weiteren liegen die Viskositäten der 75%igen Emulsion mindestens eine Größenordnung höher als die der anderen Konzentrationen. Dies ist neben der Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung unter anderem dadurch begründet, dass die Tröpf-

## 6. Ergebnisse

chen bei diesen hohen Konzentrationen im Scherfeld praktisch keinen Platz mehr haben, um sich gegenseitig auszuweichen und so unter zusätzlichem Energieaufwand deformiert werden müssen. Auch erstreckt sich bei dieser hohen Konzentration im Gegensatz zu den anderen die Scherverdünnung über den gesamten Messbereich.

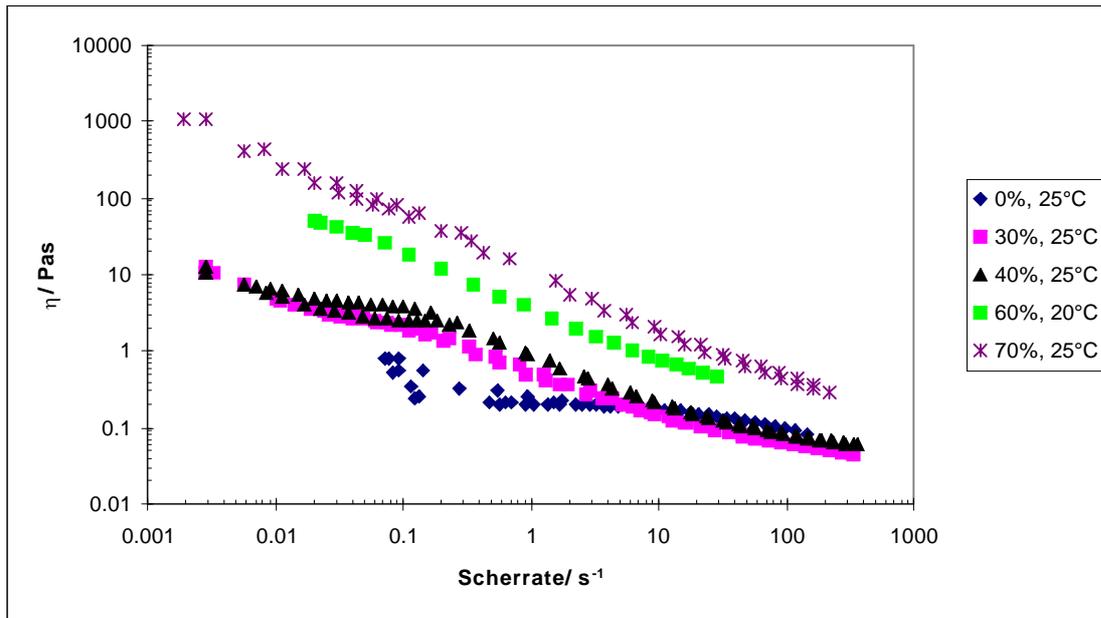
Die hier gemessenen Kurvenverläufe sind qualitativ in der Literatur bei zahlreichen Emulsionen bereits beobachtet worden.<sup>[135, 180, 181]</sup>

Eine in der Literatur beschriebene Scherverdickung, die ab etwa 50 Vol.-% bei hohen Scherraten auftreten kann<sup>[182, 141]</sup>, wurde weder in dieser Versuchsreihe noch bei den anderen untersuchten Emulsionen gemessen.



**Abbildung 6.30:** Verlauf der Viskosität bei steigender Scherrate bei unterschiedlichen Volumenkonzentrationen der 0% Na-CMC Emulsionen („groß“ bzw. „klein“ bezieht sich auf die Teilchengrößen innerhalb der Emulsion; hin = sinkende Scherrate, rück = steigende Scherrate).

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.31:** Verlauf der Viskositäten der 0,5% Na-CMC Emulsionen.

**Abbildung 6.31** zeigt die Viskositäten der hergestellten o/w Emulsionen mit 0,5% Na-CMC. Da die kontinuierliche Phase bereits nicht-NEWTONsch ist, zeigen alle Kurven Scherverdünnung.

Das durchweg viskoelastische Verhalten entsteht dadurch, dass<sup>[187]</sup>

- die kontinuierliche Phase selbst bereits viskoelastisch ist,
- die Oberfläche der Emulsionstropfen elastisch ist und
- der Flüssigkeitsfilm der kontinuierlichen Phase bei hohen Volumenkonzentrationen eine wichtige Rolle für den elastischen Anteil spielt.

In **Abbildung 6.32** sind die Verläufe der Viskositäten einiger mit 0,75% Na-CMC verdickten o/w Emulsionen dargestellt, also den Zusammensetzungen mit höchster Polymerkonzentration in dieser Reihe.

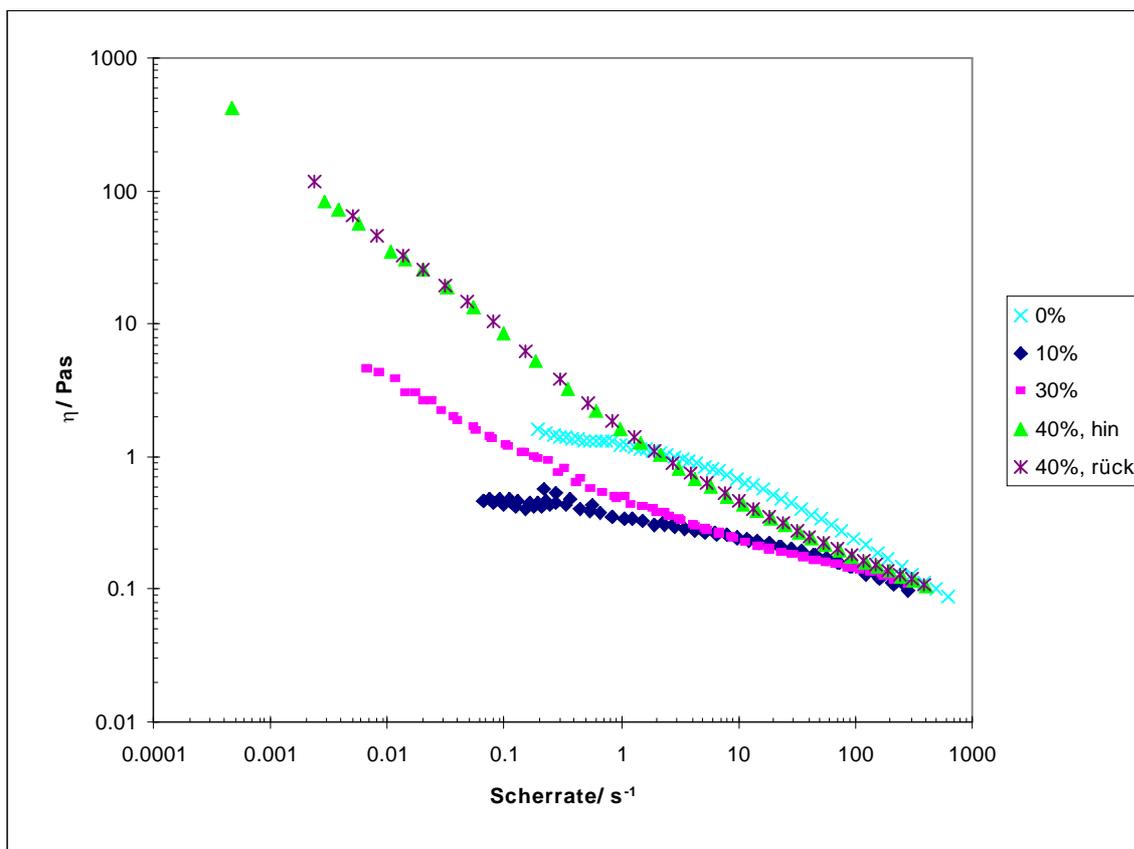
Die Betrachtung der reinen Polymerlösung ohne Ölphase zeigt die typische Verlaufsform solcher Systeme: im Bereich niedriger Scherraten befindet sich ein Plateau, da sich durch diese Scherraten weder die Polymerform noch die Orientierung der Polymerketten beeinflussen lässt. Das sich anschließende nicht-NEWTONsche Verhalten ist darin begründet, dass beide dann bei höheren Scherraten aufgrund der stärkeren Kräfte verändert werden- beispielsweise können sich die Polymere orientieren. Außerdem können vorhandene Verwicklungen der

## 6. Ergebnisse

Polymerketten auch teilweise aufgelöst werden.<sup>[22]</sup> Bei Erreichen noch höherer Scherraten schließlich bewirkt diese keine weiteren Veränderungen mehr und dies mündet in einem weiteren Plateau, das niedriger als das erste Plateau ausfällt. Allerdings wurden hier keine solch hohen Scherraten erreicht.

Es ist zu erkennen, dass nur die 40 %ige Emulsion bei gleicher Scherrate ab etwa  $<1 \text{ s}^{-1}$  höhere Viskositäten liefert als die reine kontinuierliche Phase. Bis 40% ist der Konzentrationseffekt also hier nicht in der Lage, die durch die "Verdünnung" des Polymers stattfindende Erniedrigung der Viskosität ausreichend zu kompensieren. Des weiteren finden sich bei hohen Scherraten kaum noch unterschiedliche Viskositäten. Dies ist ein Gegensatz zu **Abbildung 6.30** und **Abbildung 6.31**. Eine gedankliche Verlängerung der Kurven in Richtung des zweiten NEWTONschen Plateaus liefert dort einen Schnittpunkt erst bei weit höheren Scherraten.

Für die mit 0,75% Na-CMC verdickten Emulsionen ist demnach der Einfluss der Polymerlösung auf die Viskosität im Bereich bis 40 Vol.-% stärker als der der Volumenkonzentration der Ölphase.



**Abbildung 6.32:** Verlauf der Viskositäten der 0,75% Na-CMC Emulsionen (hin = sinkende Scherrate, rück = steigende Scherrate).

## 6. Ergebnisse

---

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die Viskosität wurden die Fließkurven der vornehmlich hochkonzentrierten Emulsionen, resultierend aus jeweils drei unterschiedlichen Emulgierzeiten, gemessen.

**Abbildung 6.33** zeigt dazu die Messung der Viskosität der 70 Vol.-%igen, mit 0,75%Na-CMC verdickten Emulsionen. Für diesen hohen Ölphasenanteil zeigt sich der Einfluss der Teilchengröße am deutlichsten: bei niedrigen Scherraten wird die höchste Viskosität erreicht, verursacht durch die Abstoßung der Partikel (kolloidale Kräfte) und die Tatsache, dass kleine Teilchen sich schlechter deformieren lassen als große (vgl. **Abschnitt 5.4.2.1**).

Bei höheren Scherraten verschwindet der kolloidale Einfluss fast ganz – hier dominieren primär hydrodynamische Kräfte, die kaum Teilchengrößenabhängigkeit zeigen.

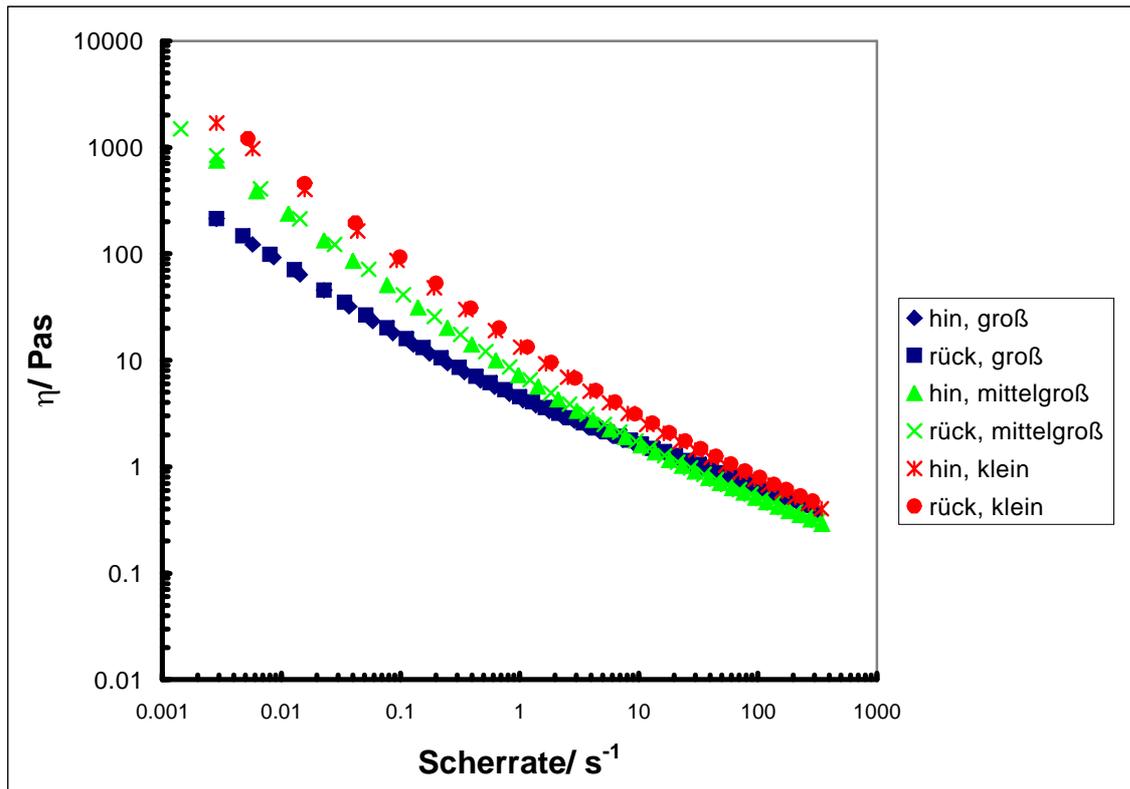
Ohne eine quantitative Aussage über die Teilchengröße zu machen, kann jedoch qualitativ festgehalten werden, dass die Viskosität bei sinkender Teilchengröße deshalb steigt, weil das effektive Volumen  $\phi_{eff}$  der Teilchen steigt – die Dicke der Doppelschicht gewinnt somit an Einfluss. Das effektive Volumen berechnet sich mit der DEBYELänge wie folgt (vgl. **Gleichung 6.5!**):<sup>[183]</sup>

$$\phi_{eff} = \phi \left( 1 + \frac{1}{\kappa r} \right)^3 \quad (6.7)$$

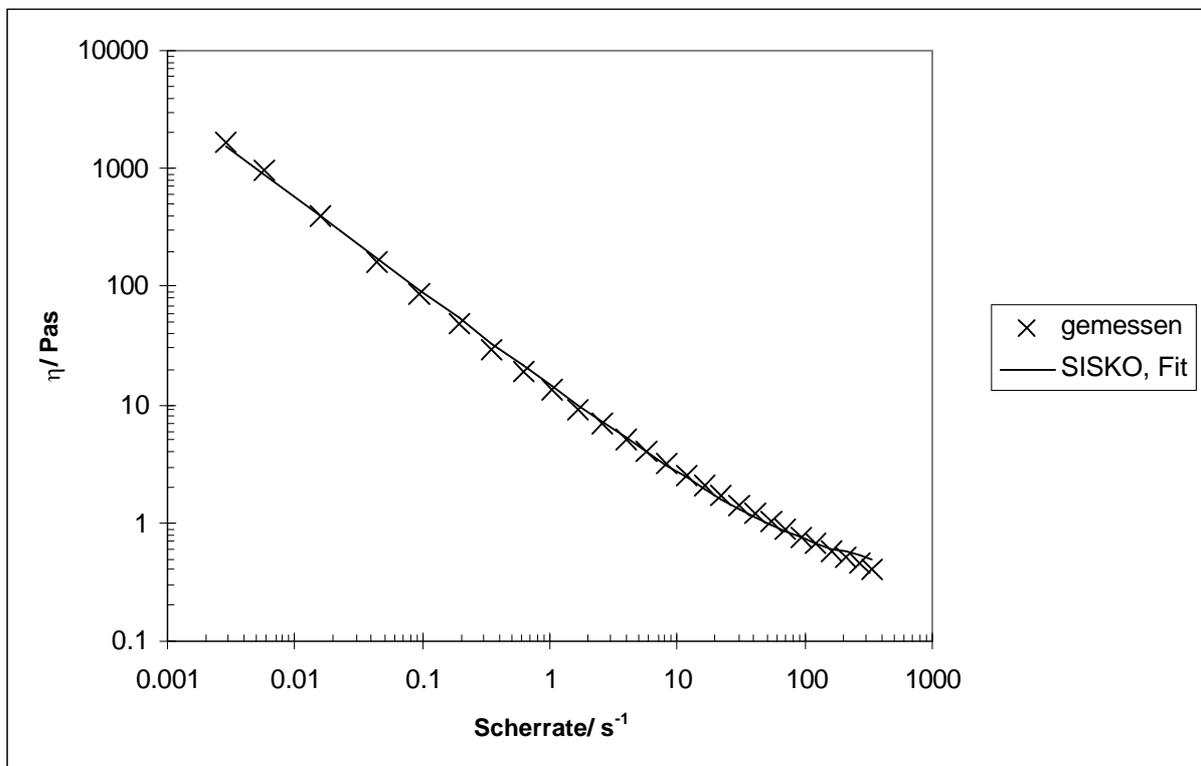
Es resultiert aus der Überlegung, dass das Teilchen von der diffusen Doppelschicht umgeben ist und somit effektiv mehr Platz einnimmt.

Exemplarisch wird hier aus **Abbildung 6.33** die 70%ige Emulsion mit 0,75% Na-CMC (rote Kurven, kleine Teilchengrößenerteilung) in **Abbildung 6.34** zusammen mit der Kurve aus dem SSKO-Modell dargestellt. Dieses erweist sich von den getesteten Modellen (BINGHAM, CROSS, BIRD) als am besten geeignet und liegt sehr nah an den gemessenen Daten.

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.33:** Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate der 70%igen 0,75%Na-CMC-Emulsionen unterschiedlicher Teilchengröße (hin = sinkende Scherrate, rück = steigende Scherrate).



**Abbildung 6.34:** Modellierung nach Sisko der Viskositätskurve (rote Kurve aus **Abbildung 6.33**) der mit 0,75%Na-CMC verdickten 70%igen Emulsion.

## 6. Ergebnisse

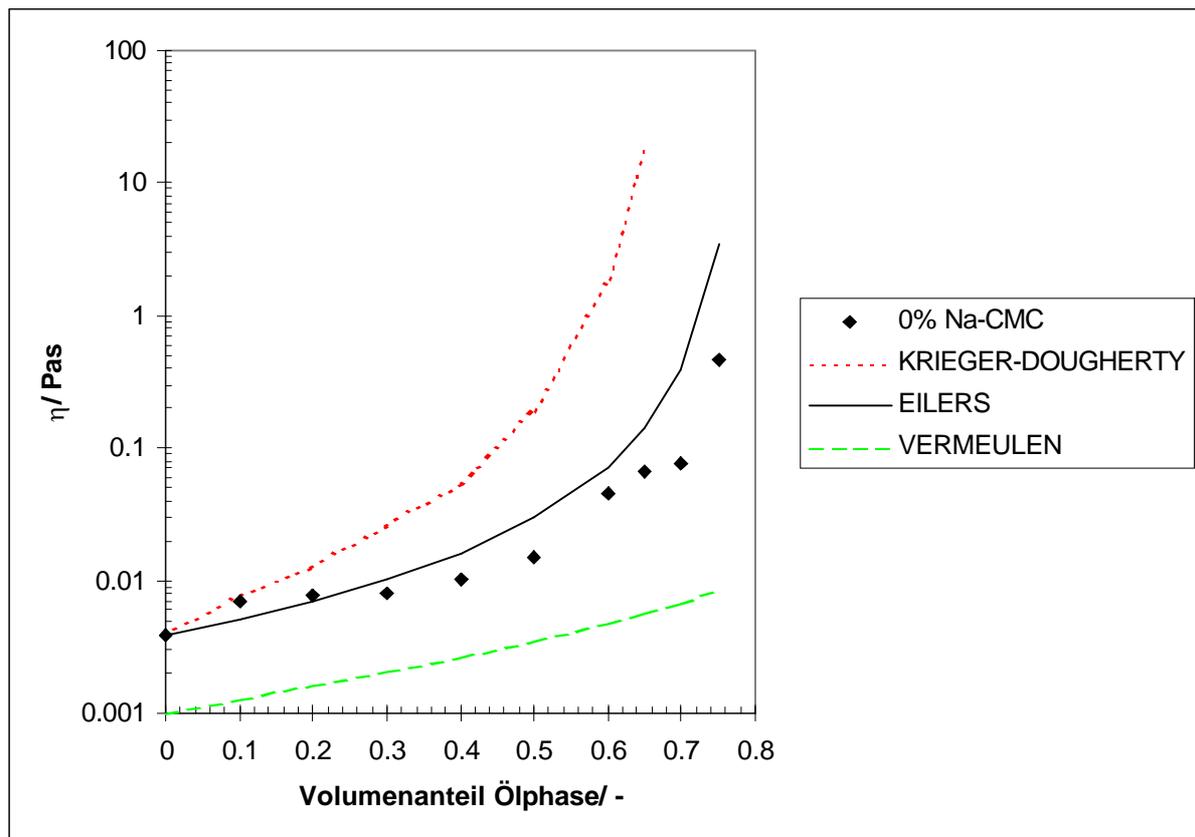
Die zugrunde liegende Sisko-Gleichung lautet:<sup>[23]</sup>

$$\eta = \eta_{\infty} + K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (6.8)$$

**Tabelle 6.10:** Simulationsergebnisse des Sisko-Modells für die in **Abbildung 6.34** dargestellten Ergebnisse.

Parameter	Wert
$\eta_{\infty}$	$0,356 \pm 0,0315$ Pas
$K$	$14,49 \pm 1,284$ Pas <sup>2</sup>
$n$	$0,2040 \pm 0,01808$
Standardabweichung Fit	0,08862

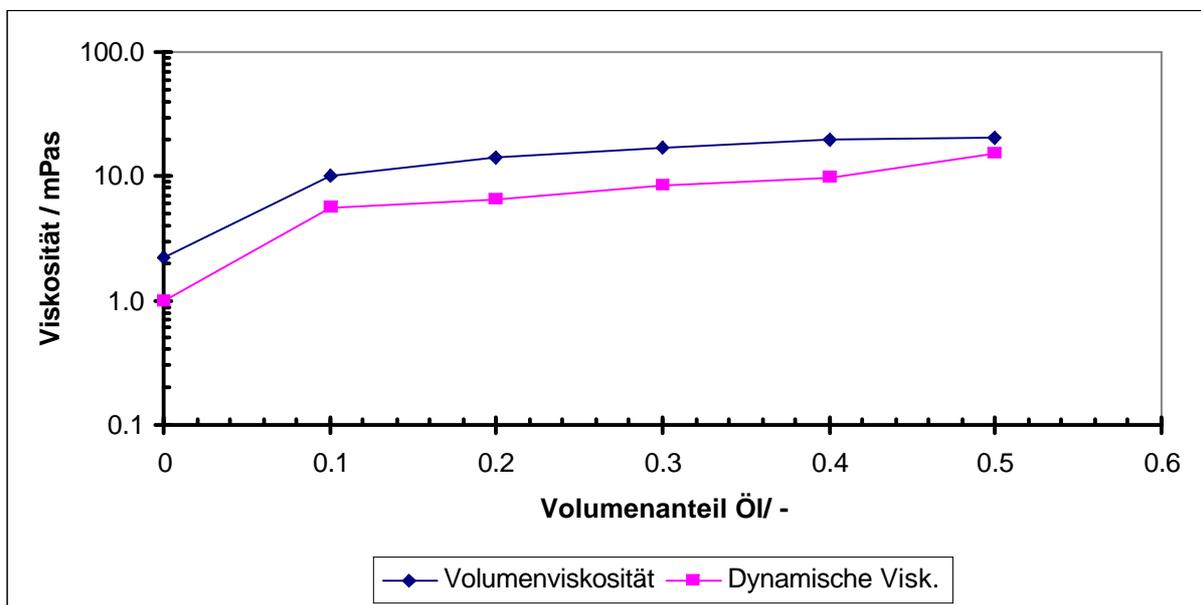
Die Viskosität bei einer ausgewählten konstanten Scherrate in Abhängigkeit des Volumenanteils Öl ist in **Abbildung 6.35** dargestellt. Verglichen werden die gewonnenen Messergebnisse mit den Modellen von EILERS (**Gleichung 5.32**), VERMEULEN (**Gleichung 5.33**) und KRIEGER-DOUGHERTY. Es ist deutlich erkennbar, dass die EILERS-Gleichung hier das beste Ergebnis liefert. Die Konstante  $a$  aus der EILERS-Gleichung beträgt hier 1,29.



**Abbildung 6.35:** Vergleich verschiedener Viskositätsmodelle für Dispersionen mit den Messergebnissen der Viskositätsmessung bei  $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$  der unverdickten Emulsionen bei steigendem Volumenanteil der dispergierten Phase.

## 6. Ergebnisse

In **Abbildung 6.36** ist der Verlauf der dynamischen Viskosität der unverdickten Emulsionen aus Scherrheometermessungen im Vergleich zur in **Abschnitt 5.3** beschriebenen Volumenviskosität aus Ultraschallmessungen bei 100 MHz dargestellt. Grundlage der Berechnung der Volumenviskosität ist **Gleichung 5.23**. Beide Viskositätstypen zeigen einen fast parallelen Verlauf mit geringem Abstand voneinander. Daraus ist zu folgern, dass anhand von **Gleichung 5.23** die Beiträge beider zur aus ihnen berechenbaren Schallabschwächung etwa gleich groß sind. Bislang ist keine mathematische Beziehung zwischen der Volumen- und der dynamischen Viskosität bekannt, aber auch nicht mit Eigenschaften wie Dichte, elektrischer Permittivität oder Kompressibilität.<sup>[24]</sup>



**Abbildung 6.36:** Verlauf der dynamischen ( $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) sowie der Volumenviskosität (bei 100 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) der unverdickten Emulsionen.

### 6.10.3 Cox-Merz-Regel

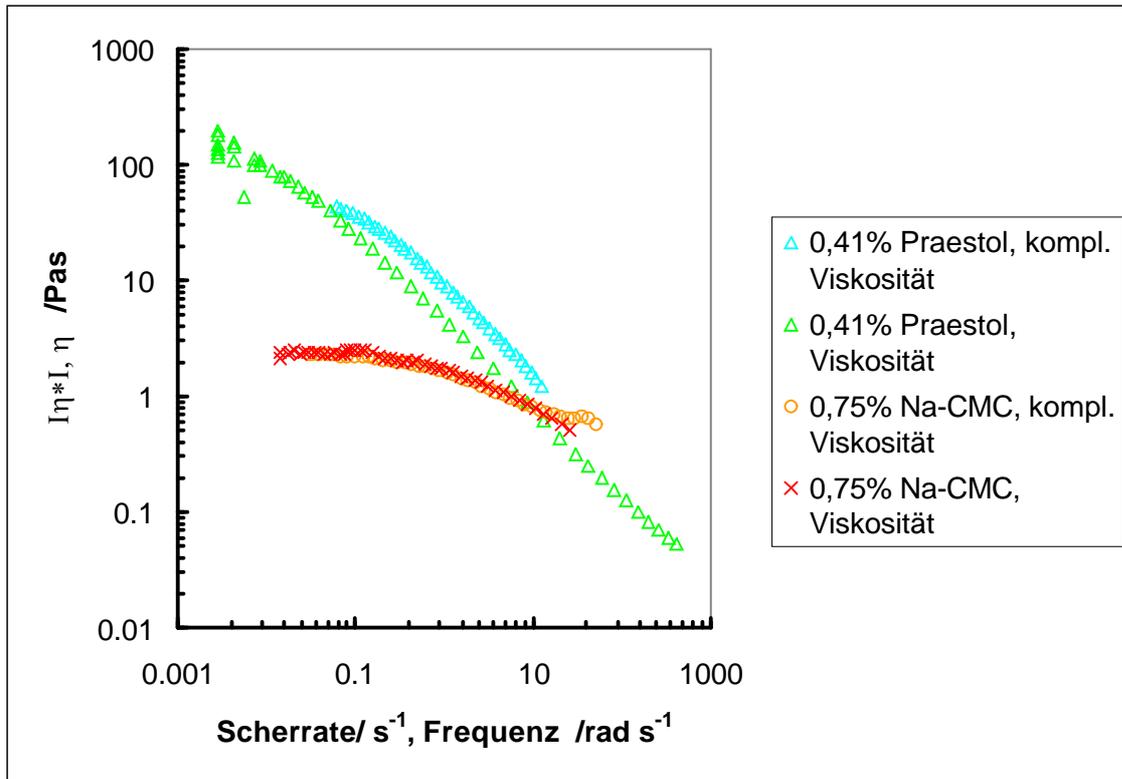
Die COX-MERZ-Regel vergleicht den Betrag der komplexen Viskosität aus Oszillationstests mit der Viskosität aus Scherversuchen.<sup>[184]</sup> Es gelte bei gleichen Werten der Frequenz und der Scherrate:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma}) \quad (6.9)$$

Sie ist erfüllt, wenn Polymerlösungen keine Vernetzungen aufweisen (MAXWELL-Flüssigkeit). Abweichungen gibt es, wenn chemische oder physikalische Wechselwirkungen auftreten.<sup>[115]</sup>

## 6. Ergebnisse

**Abbildung 6.37** zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Werte für die Na-CMC-Lösung und eine einigermaßen ausreichende Übereinstimmung für die Praestollösung. Somit ist die Regel erfüllt. Beide stellen jeweils die kontinuierliche Phase der entsprechenden Emulsionen dar.

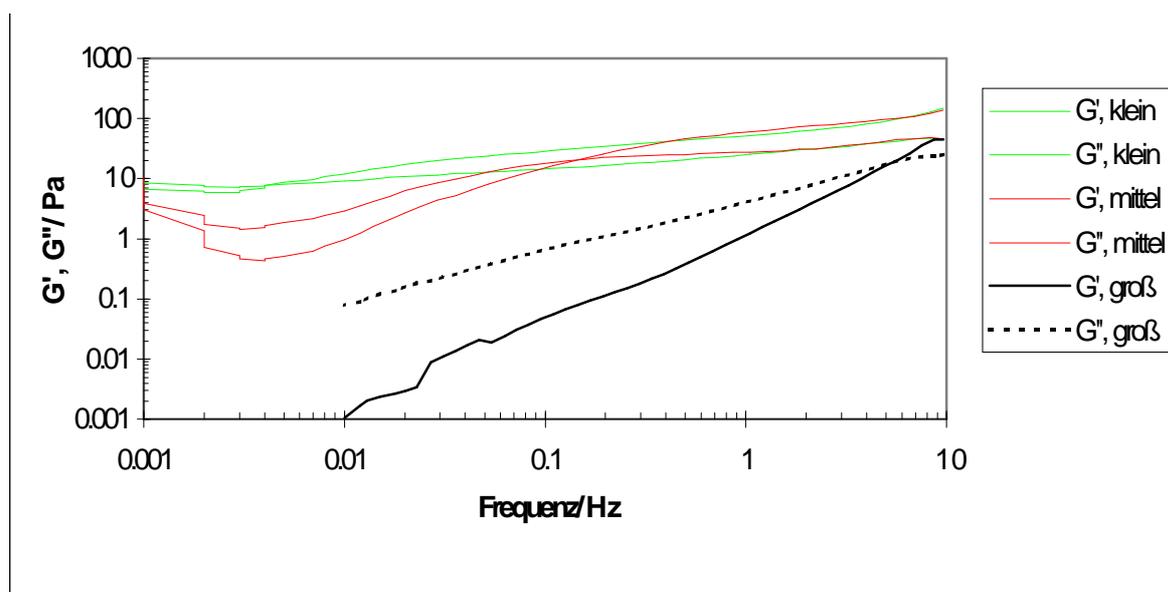


**Abbildung 6.37:** Überprüfung der COX-MERZ-Regel von zwei reinen kontinuierlichen Phasen der hergestellten Emulsionen.

### 6.10.4 Oszillationsmessungen

Die viskoelastischen Eigenschaften der Emulsionen wurden bei Variation der Frequenz im linear viskoelastischen Bereich untersucht, der vorher mit dem Amplitudentest ermittelt wurde.

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.38:** Einfluss der Teilchengröße auf die Kurvenverläufe inkl. den Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul bei den 50%igen, mit 0,75% Na-CMC verdickten Emulsionen.

Den Einfluss der Teilchengröße auf den Verlauf von Speicher- und Verlustmodul zeigt **Abbildung 6.38**. Die Lage der Schnittpunkte verschiebt sich mit sinkender Teilchengröße in Richtung niedrigerer Frequenzen. **Tabelle 6.11** gibt Aufschluss über die Lage der Schnittpunkte. Aus der Frequenz am Schnittpunkt ist direkt die Relaxationszeit ableitbar.

Da die Relaxationszeit bei gegebener Emulsion nicht alleinig von der Teilchengröße abhängt, sondern auch von der Breite der Verteilung, ist es nicht sinnvoll, bei variierender Breite eine Korrelation zwischen beiden herzustellen.

**Tabelle 6.11:** Daten zur **Abbildung 6.38** der 50%igen mit 0,75% Na-CMC verdickten Emulsionen.

Emulsion	Frequenz am Schnittpunkt/ Hz	Relaxationszeit $\lambda/s$	Teilchengröße $/\mu m$	$\sigma_{PSD}/-$
075N50G	5,5	0,18	1,53	0,210
075N50M	0,15	6,67	1,23	0,402
075N50F	0,004	250	0,50	0,041

### 6.10.5 Kriech- Retardationstest

Dieser Test offenbart unter anderem das Verhalten bei niedrigen Schubspannungen.

## 6. Ergebnisse

---

Der Einfluss der Teilchengröße auf die Komplianz ist in **Abbildung 6.39** für die 60%igen 0,75%Na-CMC enthaltenden Emulsionen dargestellt. Für die jeweiligen Herstellungsparameter siehe **Tabelle 10.10**, die weiteren Daten sind in **Tabelle 6.12** gelistet. Die Messung der „großen“ Emulsion (kurze Emulgierdauer) ergab leider keinen sinnvollen Wert für die Teilchengröße.

**Tabelle 6.12:** Daten zu **Abbildung 6.39**.

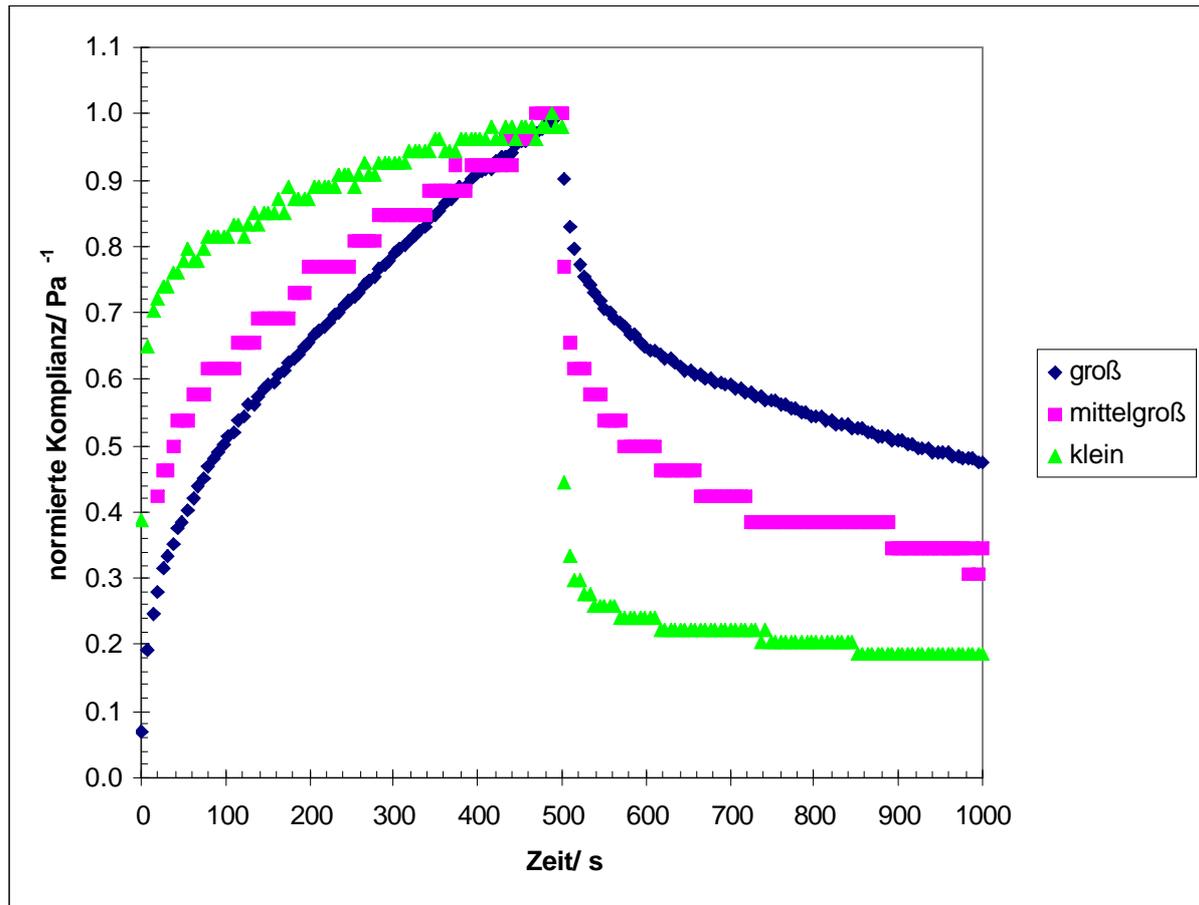
Mittlerer Teilchen- durchmesser /μm	$\sigma_{PSD}/-$	Elastische Deformation (Kriechkurve) /%	Elastischer Anteil (Retardationskurve) /%	Schub- spannung bei der Messung /Pa
0,47	0,07	38,9	81,5	1,52
1,73	0,43	24,0	65,4	0,152
		7,0	52,6	0,152

Zur einfacheren Vergleichbarkeit der Kurven wurde die y-Achse so normiert, dass der maximale y-Wert 1 beträgt. Dieser wird am Ende der Kriechphase erreicht. Mit sinkender Teilchengröße steigt die rein elastische Deformation (erste Phase der Kriechkurve) und der elastische Anteil (Ende der Retardationskurve), der zudem in dieser Reihenfolge immer schneller wieder freigesetzt wird. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass sich die Emulsion mit sinkender Teilchengröße mehr wie ein Festkörper verhält.

Dies lässt sich wie folgt begründen: bei dieser vergleichsweise hohen Volumenkonzentration gibt es -zumindest bei Bewegung - schon viele Teilchenkontakte. Bei Verringerung der Teilchengröße steigt zwangsläufig die Gesamtoberfläche der Grenzflächen, die ihrerseits elastische Anteile tragen. Des weiteren lassen sich kleine Tropfen schlechter deformieren als größere. Beides führt zu steigendem elastischem Verhalten.

Der Kriechtest bietet des weiteren die Möglichkeit, aus den gemessenen Daten die Nullviskosität einer Probe zu berechnen. Daraus ist dann direkt die dimensionslose relative Nullviskosität (vgl. **Gleichung 5.26**) bestimmbar. Ein alternativer Weg der Bestimmung der Nullviskosität ist die Auswertung von Frequenztestdaten.

## 6. Ergebnisse



**Abbildung 6.39:** normierte Komplianz des Kriech-Retardationstests für die 60%igen mit 0,75%Na-CMC verdickten Emulsionen bei variabler Teilchengröße.

Im Kriechexperiment wurde 500s lang eine kleine Schubspannung im LVE vorgegeben, diese danach abgeschaltet und anschließende 500s lang die Retardation gemessen. Die Ergebnisse für die Messreihe der 0,5%igen und 0,75%igen Na-CMC-Emulsionen sind in **Abbildung 6.40** dargestellt. Der exponentielle Anstieg kann hier mit der modifizierten MOONEY-Gleichung beschrieben werden:

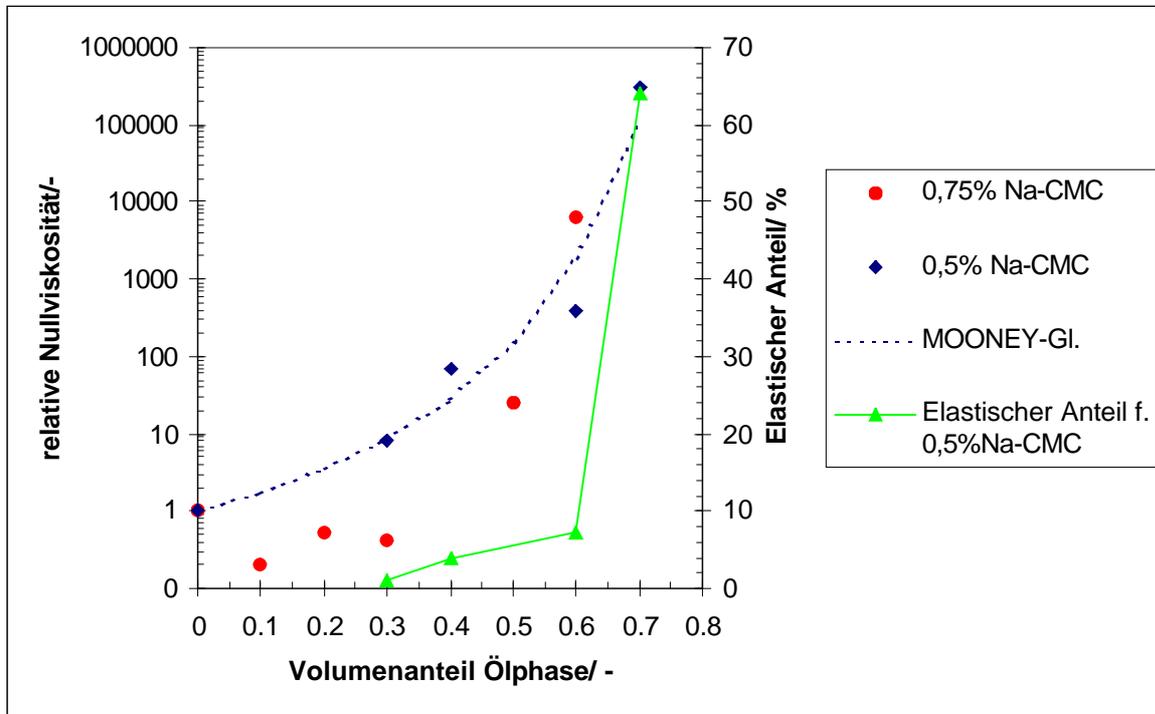
$$\eta_{0,R,\dot{\gamma}} = \exp\left(\frac{K_1\phi}{1-K_2\phi}\right) \quad (6.10)$$

$K_1$  ist der EINSTEIN-Parameter und  $K_2$  der Selbstverdrängungsfaktor. Die zugrundeliegenden Messdaten sind in **Tabelle 10.25** im Anhang aufgelistet.

Übereinstimmend mit der Literatur<sup>[180]</sup> zeigt sich, dass die Emulsionsreihe mit höherer Polymerkonzentration fast durchweg niedrigere relative Nullviskositäten aufweist (Daten dazu in **Tabelle 10.26**). Die Begründung liefert hier das in **Abschnitt 5.4.3** in Punkt 4 erwähnte Viskositätsverhältnis, das zur internen Zirkulationsströmung führt.

## 6. Ergebnisse

**Abbildung 6.40** zeigt ebenso den elastischen Anteil der Emulsionen mit geringerer Polymerkonzentration, der mit den Daten am Ende der Retardationskurve ermittelt wurde. Zunächst steigt dieser nahezu linear bis 60 Vol.-%, um danach bei 68 Vol.-% auf etwa das neunfache anzusteigen.



**Abbildung 6.40:** Verlauf der aus dem Kriechtest ermittelten relativen Nullviskositäten sowie des elastischen Anteils in den 0,5%igen Na-CMC-haltigen Emulsionen (05N30, 05N40, 05N60 und 05N68) und der 0,75%igen Na-CMC-haltigen Emulsionen (075N10, 075N20, 075N30, 075N50M und 075N60M).

Dies deutet darauf hin, dass die maximale Packungsdichte überschritten ist. Wie schon in **Abschnitt 6.10.2** erwähnt, haben die Tröpfchen bei dieser hohen Packungsdichte im Scherfeld praktisch keinen Platz mehr, um sich gegenseitig auszuweichen und müssen so unter zusätzlichem Energieaufwand deformiert werden.

Einen Vergleich der Nullviskositäten aus zwei unterschiedlichen rheologischen Experimenten zeigt **Abbildung 6.41**. Zudem wurden die Messreihen jeweils mit anderen Geometrien und verschiedenen Rheometern durchgeführt (Kriechtest: VE2, Kegel/Platte; Frequenztest: Ares, Couette). Es ist zu erkennen, dass die Nullviskosität

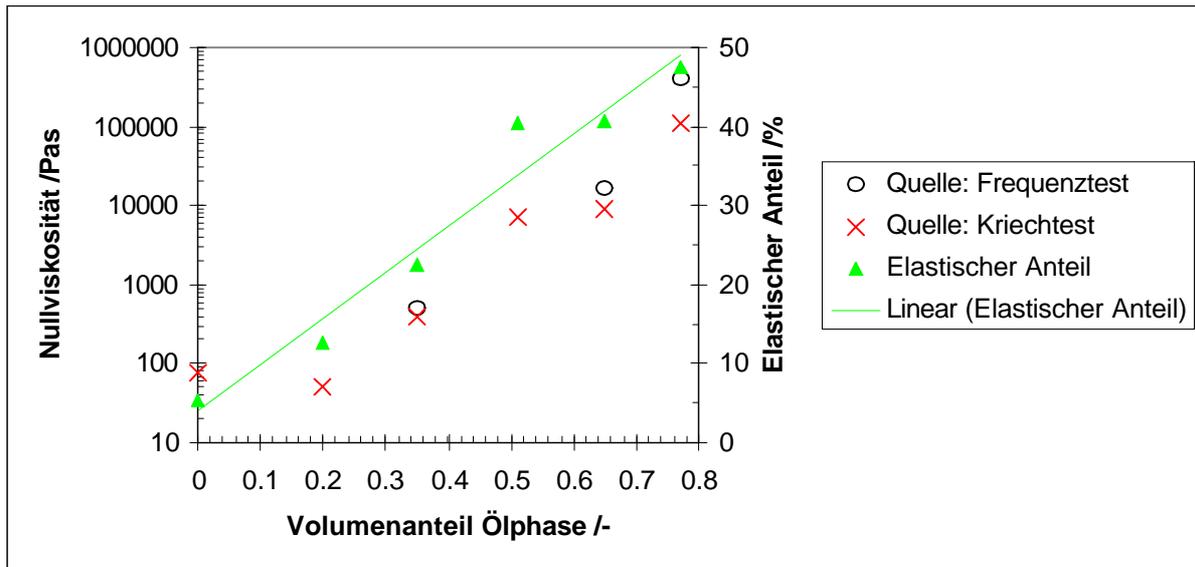
- speziell für die hochkonzentrierten Emulsionen sehr hohe Werte annimmt,
- der reinen kontinuierlichen Phase höher ist als die der 20%igen Emulsion,

## 6. Ergebnisse

- im weiteren Verlauf wiederum exponentiell steigt,
- bei beiden Untersuchungsarten gleicher Größenordnung ist.

Anhand der dritten Aussage liegt es nahe, die Nullviskosität wiederum mit **Gleichung 6.10** anzupassen. Die Ergebnisse dazu sind in **Tabelle 10.27** dargestellt.

Der ebenso dargestellte elastische Anteil (lineare Skalierung!) der Emulsionen zeigt im Gegensatz zu den mit 0,5% Na-CMC verdickten Emulsionen (**Abbildung 6.40**) einen recht linearen Anstieg (Bestimmtheitsmaß des linearen Fits: 0,957).



**Abbildung 6.41:** Vergleich der berechneten Nullviskositäten aus Kriechtest (VE2 Rheometer) und Frequenztest (Ares Rheometer) sowie aus dem Kriechtest ermittelter elastischer Anteil der mit 0,82% Praestol verdickten Emulsionen mit linearem Kurvenfit.

### 6.10.6 KELVIN-Modell im Kriechtest

In **Tabelle 10.28** sind die Parameter für Emulsion 75N70FFBRM der KELVIN-Simulation aufgezeigt. **Abbildung 6.42** zeigt die zugehörige grafische Darstellung.

Auffällig ist, dass sich die Kriechkurve hier sehr gut mit dem Modell mit *einem* bzw. *zwei* Elementen simulieren lässt. Die Unterschiede beider sind kaum sichtbar.

Wie schon bei der 0,75% Na-CMC Emulsion mit 60 Vol.-% Ölphase kleinster Teilchengröße (vgl. **Abbildung 6.39**) ist auch hier die rein elastische Deformation mit 35,9% sehr hoch.

## 6. Ergebnisse

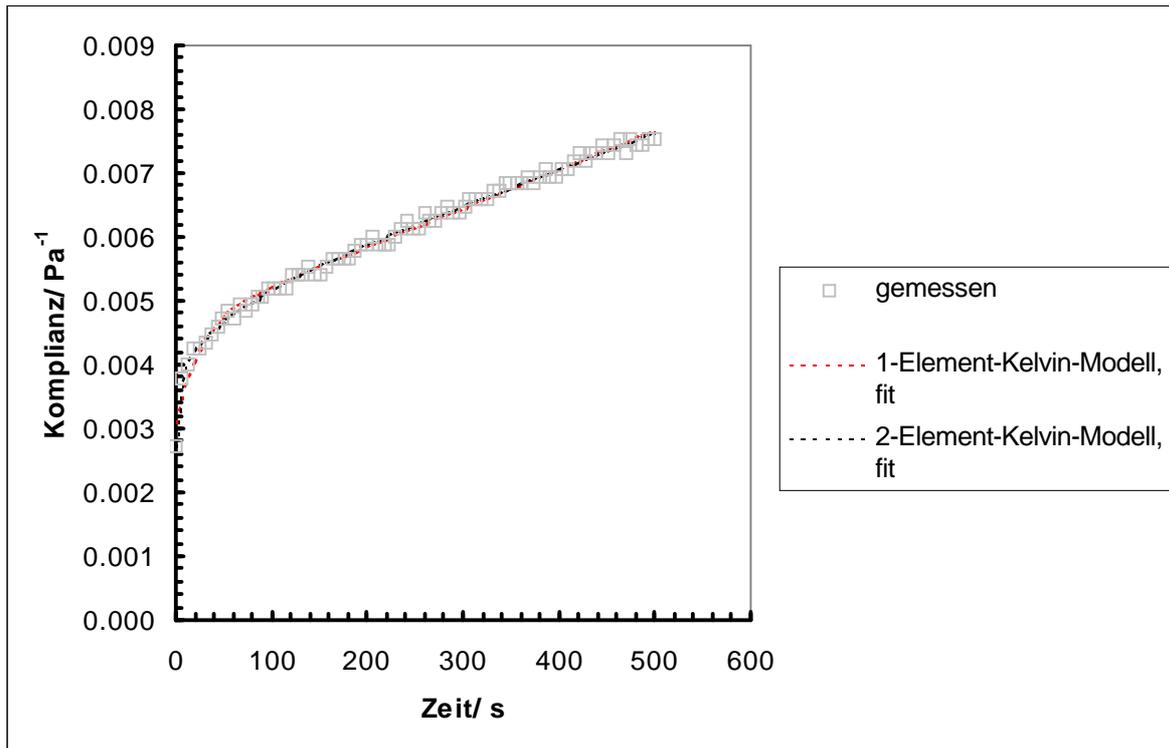


Abbildung 6.42: Mess- und Simulationskurven des Kriechabschnittes für Emulsion 75N70FFBRM.

### 6.11 Untersuchung einer PIT-Emulsion

Bei der Herstellung einer PIT-Emulsion wird eine bereits hergestellte „Prä“-Emulsion erwärmt. Durch Änderung der jeweiligen HLB-Werte der verwendeten Emulgatoren bei Temperaturerhöhung (nichtionische Tenside werden mit steigender Temperatur hydrophober)<sup>[68]</sup> gibt es einen Punkt, bei dem Phaseninversion stattfindet. Dies ermöglicht eine Herstellung von Emulsionen mit sehr schmaler Partikelgrößenverteilung bei kleinen Teilchengrößen. Da die Koaleszenzrate der Emulsion bei der erhöhten Temperatur sehr hoch ist, muss nach der Erwärmung eine rasche Abkühlung erfolgen.<sup>[185]</sup> Die Bestimmung der Phaseninversionstemperatur gelingt über die Leitfähigkeit oder die Grenzflächenspannung.

Eine allgemein angenommene Eigenschaft von PIT-Emulsionen ist, dass sich ihre Partikelgröße bei Verdünnung aufgrund der erwähnten schmalen Verteilungsbreite und geringer Partikeldurchmesser so gut wie nicht ändert.<sup>[186]</sup> Zur Überprüfung wurde eine Verdünnungsreihe der hier gemessenen PIT-Emulsion mit dem Ultraschallspektrometer untersucht. Zum Vergleich der Ergebnisse mit einer optischen

## 6. Ergebnisse

---

Messmethode wurde die PIT-Emulsion 1:19 verdünnt und mit der dynamischen und statischen Lichtstreuung gemessen.

### 6.11.1 Messergebnisse

Die Rezeptur der PIT-Emulsion ist **Tabelle 6.13** zu entnehmen.

**Tabelle 6.13:** Rezeptur der PIT-Emulsion.

Substanz	Konzentration /Gew.-%
Lanette-O	3
Methylparaben	0,3
Propylparaben	0,3
Eumulgin-B1	5
Paraffinöl (dickflüssig; Dichte <sub>20°C</sub> : 869 kg m <sup>-3</sup> )	20
VE-Wasser	72
Herstelltemperatur	85°C

Sowohl die o/w Emulsion als auch die PIT-Emulsion wurden mit dem Ultraschallspektrometer gemessen.

Der Verlauf der Schallabschwächungskurven bei Verdünnung mit VE-Wasser ist in **Abbildung 6.43** aufgezeigt. In Übereinstimmung mit der Theorie sinkt bei Verdünnung die Schallabschwächung praktisch im gesamten Frequenzbereich.<sup>[24]</sup> Bei Betrachtung einer diskreten Frequenz kann die Konzentrationsabhängigkeit der Schallabschwächung bei der PIT Emulsion gut mit einer Geradengleichung beschrieben werden. Für drei ausgewählte Frequenzen zeigt dies **Abbildung 6.44**. Das lineare Verhalten der Verdünnungsreihe kann dadurch erklärt werden, dass im betrachteten Bereich bis 20 Gew.-% (entspricht ca. 23 Vol.-%) keine signifikanten Partikel-Partikel-Wechselwirkungen stattfinden, weil nur dann das Superpositionsprinzip gültig ist. In Neopren-Latex Suspensionen wurde beispielsweise bis 30 Vol.-% ebenfalls Linearität beobachtet.<sup>[187]</sup>

## 6. Ergebnisse

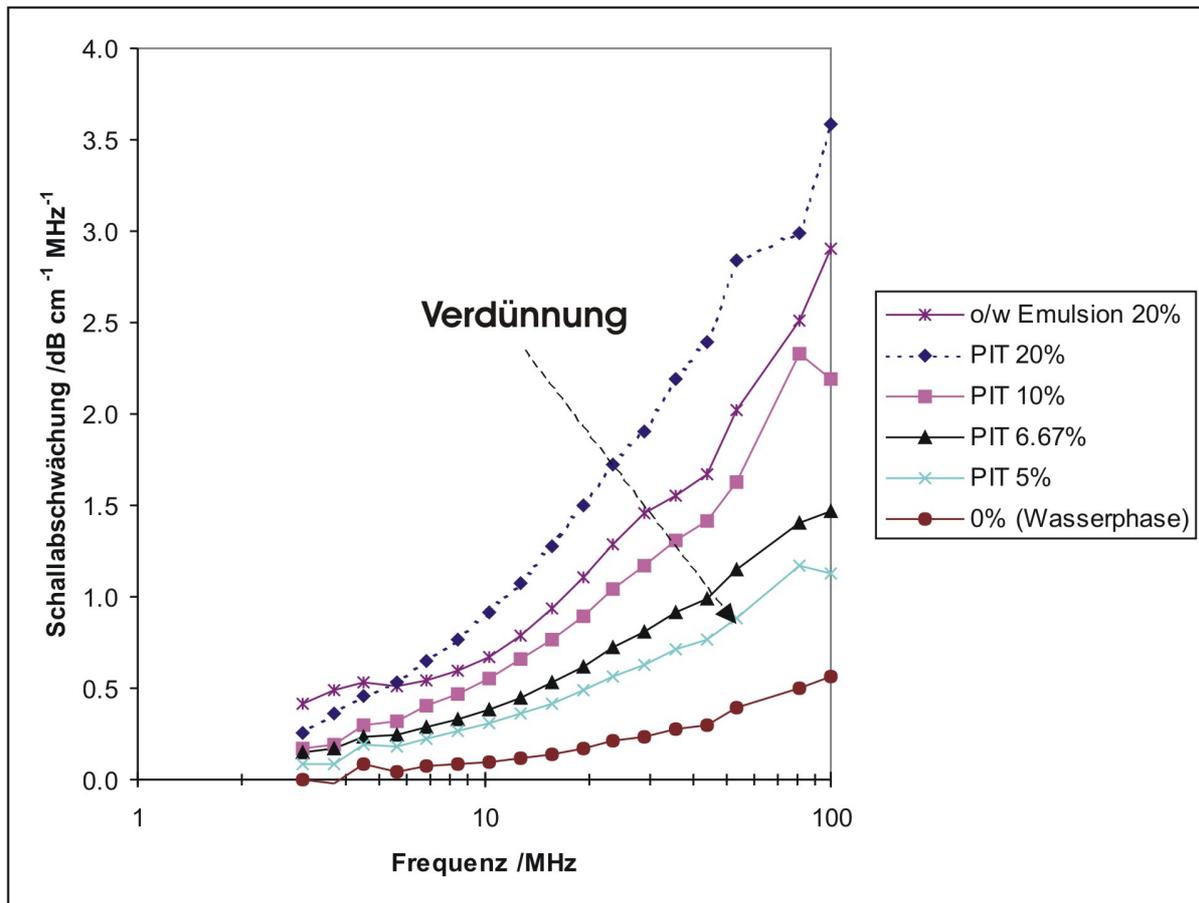


Abbildung 6.43: Vergleich der Schallabschwächungen der PIT-Emulsionen.

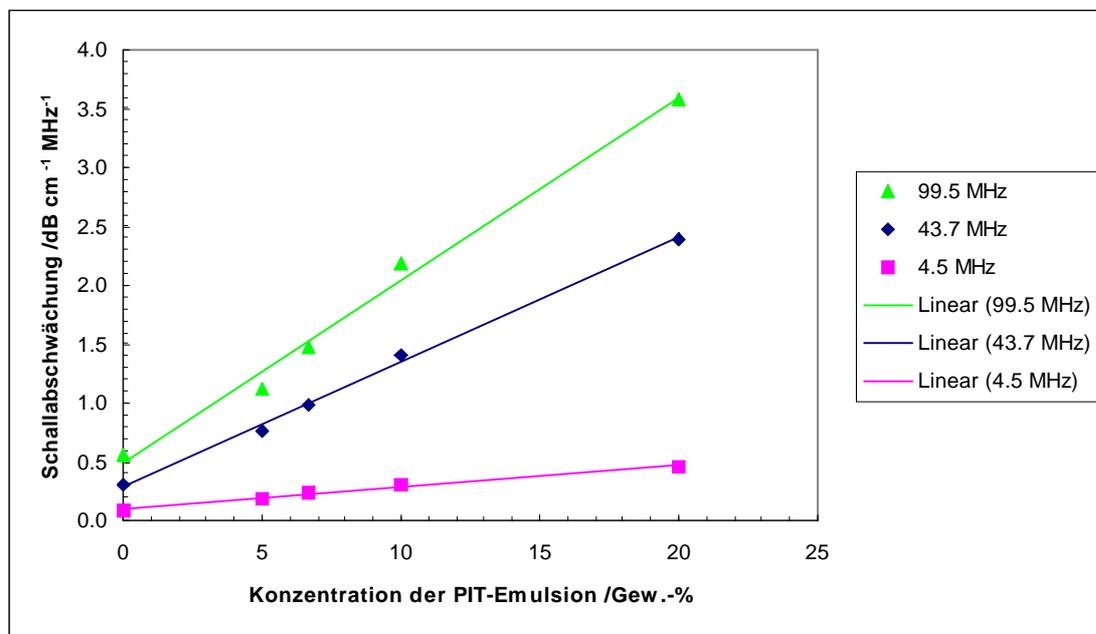
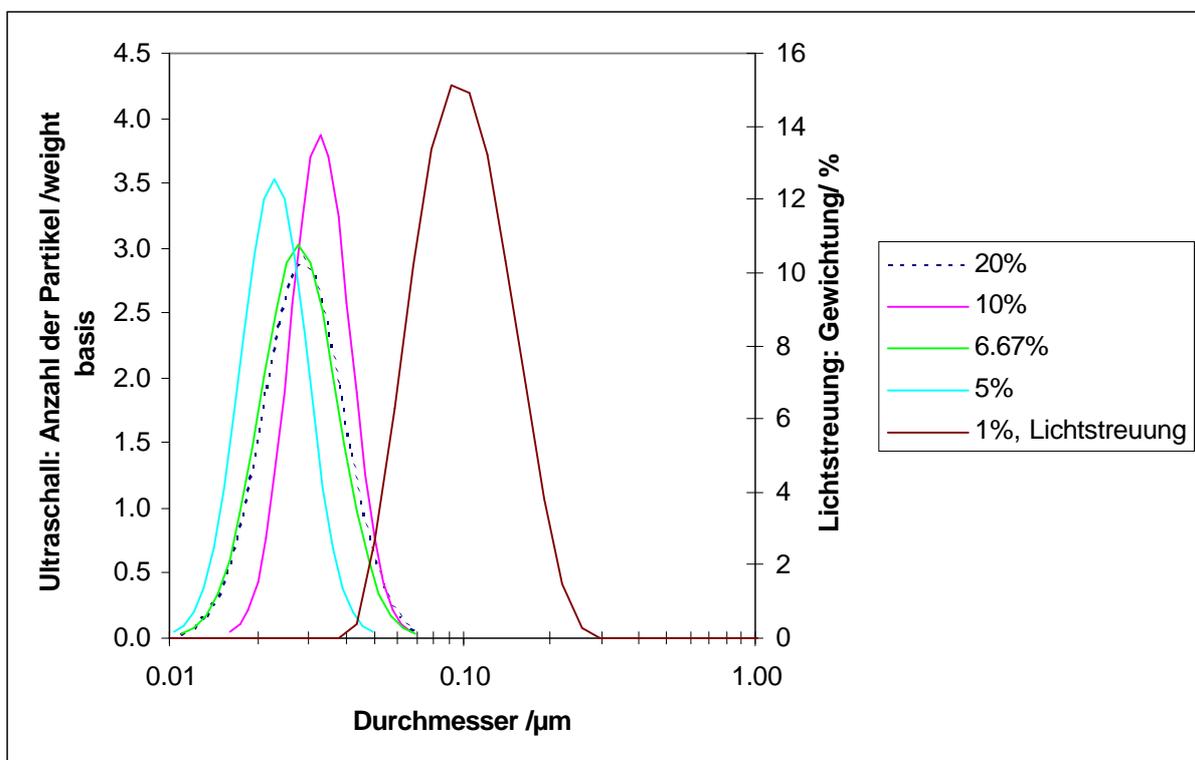


Abbildung 6.44: Vergleich der Schallabschwächung der PIT-Emulsionen bei ausgewählten Frequenzen.

## 6. Ergebnisse

Die aus den Schallabschwächungsspektren resultierenden Partikelgrößenverteilungen sind in **Abbildung 6.45** dargestellt und die wichtigsten Ergebnisse in **Tabelle 10.24** gelistet. Erkennbar ist eine unsignifikante Veränderung der mittleren Partikelgröße bei Verdünnung mit VE-Wasser. Die 1%ige PIT Emulsion wurde mit der dynamischen Lichtstreuung gemessen. Die ermittelte Teilchengröße ist deutlich größer. Da anhand der Ultraschallmessungen gerade gezeigt wurde, dass bei Verdünnung keine Teilchengrößenveränderung stattfindet, kann das graduell höhere Ergebnis nur in den beiden grundlegend unterschiedlichen Messmethoden begründet liegen: da die Ultraschallspektroskopie nur den „nackten“ Öltröpfen misst, ist ein vergleichsweise größerer Durchmesser bei den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung zu erwarten, da diese den *hydrodynamischen* Durchmesser bestimmt.



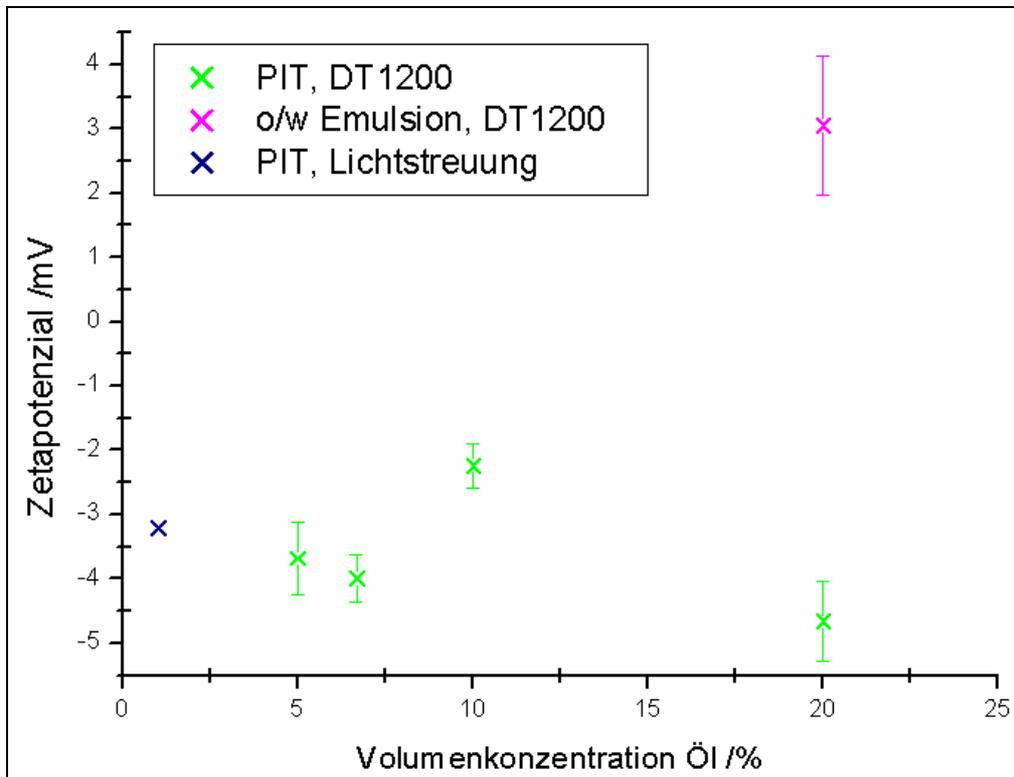
**Abbildung 6.45:** Vergleich der Partikelgrößenverteilungen der PIT-Emulsionen.

Die Veränderung des Zetapotenzials bei Verdünnung mit VE-Wasser wird in **Abbildung 6.46** gezeigt. Da, wie erläutert, aus der o/w Emulsion eine PIT Emulsion hergestellt wird, ist zu erkennen, dass sich bei diesem Herstellungsprozess das Vorzeichen des Zetapotenzials ändert.

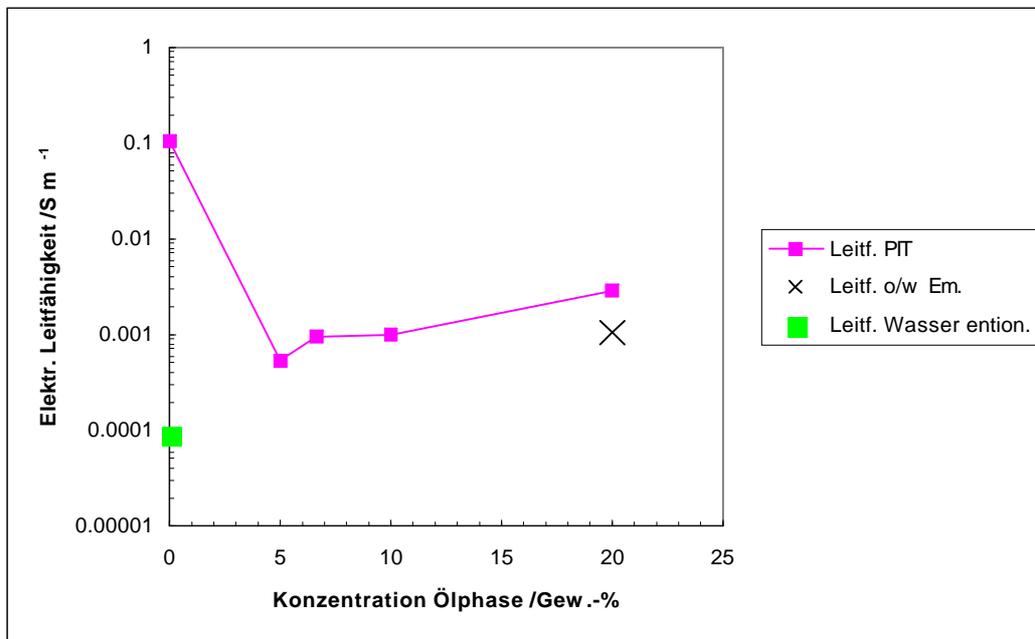
Während die Ergebnisse der mittleren Teilchengröße von Lichtstreuung und Ultraschall deutlich verschieden sind, so liegt das aus der PCS ermittelte

## 6. Ergebnisse

Zetapotenzial in einem Bereich, der sich anhand der aus der Elektroakustik ergebenden Zetapotenzialkurve bei Extrapolation in etwa erwarten lässt.



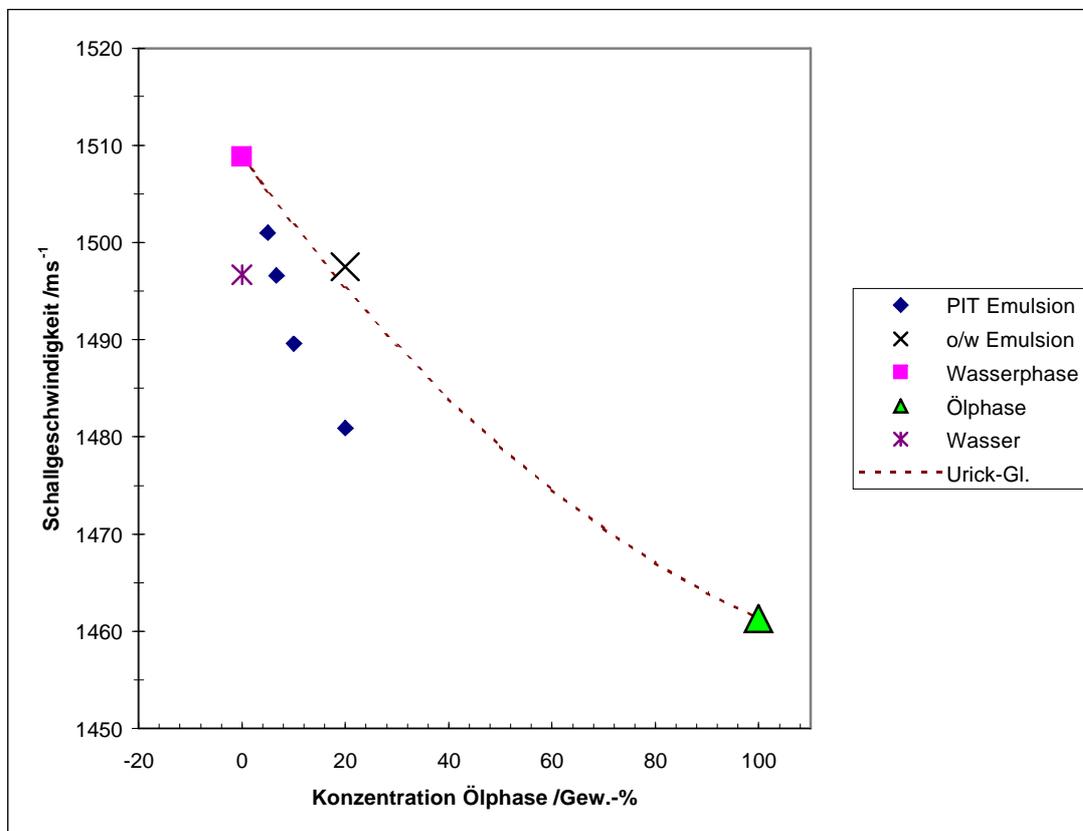
**Abbildung 6.46:** Verlauf des Zetapotenzials der PIT-Emulsion bei Verdünnung. Die Fehlerbalken resultieren aus der Mehrfachmessung.



**Abbildung 6.47:** Konzentrationsabhängiger Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der PIT-Emulsionen.

## 6. Ergebnisse

**Abbildung 6.47** zeigt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei steigender Ölkonzentration der PIT-Emulsion. Zu bemerken ist hierbei, dass die Messung bei 0% Ölphase der Wasserphase der PIT-Emulsion entspricht (bei 40°C abzentrifugiert aus der unverdünnten PIT-Emulsion), also nicht reinem Wasser. Anders als in **Abschnitt 6.9** findet sich hier abgesehen von dem Wert bei 0% mit sinkender Konzentration eine *sinkende* Leitfähigkeit. Dies ist darin begründet, dass es sich hier um eine Verdünnung ausschließlich mit Wasser handelt, wohingegen in **Abschnitt 6.9** die jeweiligen Emulsionen hergestellt wurden, die ein konstantes Öl/Tensid-Verhältnis aufweisen. Durch die Verdünnung sinkt somit hier pro Volumen die Anzahl der polaren Emulgatormoleküle in der Wasserphase, die einen Beitrag zum Ladungstransport liefern.



**Abbildung 6.48:** Verlauf der Schallgeschwindigkeit der PIT-Emulsionen.

Die Schallgeschwindigkeiten der PIT-Emulsionen sind in **Abbildung 6.48** dargestellt. Im Gegensatz zu den polymerverdickten Emulsionen in **Abschnitt 6.6.3** versagt für diese die URICK-Gleichung: mit steigender Konzentration nimmt die Abweichung zu den gemessenen Werten zu. Allerdings liegt sie recht nah beim Messwert der *nicht* nach der PIT-Methode behandelten Emulsion. Da die URICK-Gleichung aus den

## 6. Ergebnisse

---

Dichten und den Kompressibilitäten der beiden Phasen gebildet wird und die Dichten sich kaum ändern sollten, ist zu folgern, dass die Abweichung dadurch verursacht wird, dass sich die Kompressibilität einer oder beider Phasen deutlich ändert.

## 7 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit untersuchten o/w Emulsionen sind einfache Modellemulsionen mit bzw. ohne Stabilisator.

Zunächst wurde die Ölphase Kerosene mit der GC-MS untersucht. Wie für einen Destillationsschnitt aus der Erdölraffinerie erwartet, ist es ein Gemisch aus einer Vielzahl aromatischer und aliphatischer Verbindungen mit hauptsächlich 9-16 Kohlenstoffatomen.

Die zum Einsatz kommende Ermittlung der Partikelgrößenverteilung -schwerpunkt-mäßig mit Ultraschall- erweist sich als gut geeignet, da mit der Messtechnik *per se* in konzentrierten Medien gemessen werden kann und die angewendeten Theorien etwa bis zu 50 Vol.-% gelten. Ein Vergleich mit FBRM- Messungen ergibt allerdings deutliche Unterschiede, wobei die Einschränkung zu machen ist, dass dafür eine der beiden mittleren Teilchengrößen nach dem Verfahren von HATCH und CHOATE umgerechnet werden muss- eine umstrittene Vorgehensweise.

0,75% Na-CMC Emulsionen: Es ist mit steigender Ölphasenkonzentration eine leicht wachsende mittlere Teilchengröße zu erkennen. Dies ist vermutlich in der bereits bei der Emulgierung stattfindenden Koaleszenz begründet, die bei höheren Ölphasenkonzentrationen begünstigt ist.

Im betrachteten Bereich sinkt die resultierende mittlere Tröpfchengröße exponentiell bei steigender Emulgierdauer.

Die 50%ige Emulsion mit 0,75% Na-CMC mit den kleinsten hergestellten Teilchengrößen zeigt innerhalb der ersten 8h nach Herstellung Teilchenwachstum, wohingegen ihr Zetapotenzial in dieser Zeit keine Veränderung erfährt.

Die Schallgeschwindigkeiten hängen hauptsächlich vom Phasenvolumenverhältnis ab und kaum vom der Stabilisatorkonzentration. Eine Modellierung selbiger mit der URICK-Gleichung liefert gute Ergebnisse für die Emulsionen, allerdings schlechte für die PIT-Emulsion Verdünnungsreihe.

Ferner scheint für die untersuchten Systeme ab >50 Vol.-% eine Partikel-Partikel-Wechselwirkung stattzufinden, welches sich ab dieser Konzentration in der Nichtlinearität der Schallabschwächung bei konstanter Frequenz und steigender Volumenkonzentration widerspiegelt.

Rheologische Untersuchungen mit der Ultraschallmessung zeigen, dass der longitudinale Speichermodul unabhängig von den Polymergehalten ist und quadratisch mit

## 7. Zusammenfassung

---

steigendem Ölphasenanteil sinkt. Das longitudinale Verlustmodul hingegen zeigt deutliche Abhängigkeit sowohl von der Ölphasen- als auch von der Polymerkonzentration.

Die Leitfähigkeiten der Emulsionen offenbaren Uneinheitlichkeiten bei den Emulsionen ohne Verdicker, aber mit Polymer in der Wasserphase gelingt eine ausreichende Beschreibung anhand von **Gleichung 6.6**, die als alleinigen Modellparameter die Volumenkonzentration der dispergierten Phase der Emulsion enthält.

Die Kenntnis der Leitfähigkeit einer Emulsion eröffnet zusammen mit den Ergebnissen aus der Elektroakustik vertiefende Erkenntnisse in die kolloidchemischen Gegebenheiten: mit ihr sind die DUKHIN-Zahl, die MAXWELL-WAGNER Frequenz und für w/o-Emulsionen die Oberflächenladung  $K_G$  und die Partikelladung bestimmbar.

So wie die Leitfähigkeit bei steigender Volumenkonzentration der Ölphase sinkt, fällt auch die MAXWELL-WAGNER-Frequenz ab.

Die Emulsionen ohne Stabilisator besitzen vergleichsweise dicke Doppelschichten, wohingegen die Emulsionen mit Verdicker dünne Doppelschichten aufweisen ( $\kappa r > 10$ ). Demnach überschreiten die verdickten Emulsionen erst später (ab 50 Vol.-%) als die unverdickten die jeweilige nach **Gleichung 6.5** berechnete theoretische Überlappungsvolumenkonzentration.

Das Zetapotenzial ist ein sehr wichtiges Stabilitätskriterium für Dispersionen. Hier erfährt es bei Vergleich der Emulsionen ohne Stabilisator zu denen mit Na-CMC in der Wasserphase einen Vorzeichenwechsel, weil die zusätzliche Anwesenheit des Polyelektrolyts ein Schrumpfen der Doppelschicht und eine Änderung der Ladungsverhältnisse im teilchennahen Bereich bewirkt. Die hergestellten Emulsionen haben recht niedrige Zetapotenziale, allerdings ist zu bemerken, dass die zusätzliche sterische Stabilisierung nicht mit dem Zetapotenzial erfasst wird.

Die Viskosität der unverdickten Emulsionen zeigt bis 50 Vol.-% NEWTONSches Verhalten, bei höheren Konzentrationen liegt Scherverdünnung vor. Insgesamt steigt die Viskosität mit steigendem Volumenanteil der inneren Phase. Bei den 0,75% Na-CMC-verdickten Emulsionen hingegen liegt durchweg Scherverdünnung vor. Allerdings sinkt hier die Viskosität zunächst im niedrigen Konzentrationsbereich bei steigendem  $\Phi$ .

## 7. Zusammenfassung

---

Bei einem hohem  $\Phi$  von 0,7 steigt die Viskosität mit sinkender Teilchengröße in letzteren Systemen, da das effektive Volumen der Teilchen in dieser Richtung zunimmt.

Bei konstanter Scherrate lassen sich die Viskositäten der unverdickten Emulsionen am besten mit der EILERS-Gleichung beschreiben. Ferner ist im Bereich bis 50 Vol.-% deren Volumenviskosität vergleichbarer Größenordnung wie die dynamische Viskosität.

Die Überprüfung von Polymerlösungen anhand der COX-MERZ Regel ermöglicht die Untersuchung, ob vernetzte Polymere vorliegen. Eine Anwendung der Regel auf die höherkonzentrierte (0,75%) Na-CMC-Lösung und die niedrig konzentrierte (0,41%) Praestollösung zeigt, dass diese nicht vernetzt sind.

Der Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul verschiebt sich für die 0,75% Na-CMC-Emulsionen mit 50 Vol.-% bei steigender Teilchengröße zu höheren Frequenzen. Somit sinkt die Retardationszeit in dieser Richtung.

Der aus dem Kriech/Retardationstest berechenbare elastische Anteil zeigt mit steigender Volumenkonzentration einen linearen Anstieg bei den Praestolemulsionen, hingegen einen sprunghaften Anstieg bei hoher Volumenkonzentration bei den Na-CMC verdickten Emulsionen. Ferner steigt der elastische Anteil im Kriech-/Retardationstest mit sinkender Teilchengröße deutlich (60 Vol.-%ige 0,75%Na-CMC Emulsionen).

Die aus dem Kriech-/Retardationstest ermittelten Nullviskositäten folgen der MOONEY-Gleichung (0,5% Na-CMC-Emulsionen).

Das üblicherweise für Festkörper verwendete KELVIN-Modell liefert für die Emulsionen hoher Konzentration beim Kriechtest gute Ergebnisse, was unter anderem deren ausgeprägtes elastisches Verhalten belegt.

Für die von den anderen Emulsionen im Herstellungsverfahren deutlich abweichende PIT-Emulsion werden folgende Ergebnisse gefunden:

- Die Schallabschwächung der PIT-Emulsion sinkt im untersuchten Frequenzbereich bei Verdünnung.
- Durch die Verdünnung ändert sich ihre mittlere Teilchengröße kaum; das Vorzeichen des Zetapotenzials der PIT-Emulsion ändert sich hingegen beim ersten Verdünnungsschritt.

## 8 Ausblick

Durch den vorhandenen Einfluss vieler Parameter auf die rheologischen Eigenschaften von Emulsionen ist es für systematische Untersuchungen nötig, nur einen einzigen dieser Parameter bei Konstanthalten aller anderen zu variieren. Beispielsweise muss die Teilchengröße bei gleicher Verteilungsbreite variiert werden – eine große Herausforderung an die Gerätetechnik. Hier bietet sich die Membranemulgierung als Methode der Wahl an, da sie imstande ist, sehr schmale Verteilungsbreiten zu erzielen (vgl. **Abschnitt 2.2**).

Eine vielversprechende Messmethode hinsichtlich Rheologie und Teilchengröße bieten mittlerweile auch kommerziell erhältliche Geräte, die rheologische Messungen durchführen und gleichzeitig durch die eingesetzten transparenten geometrischen Tools mikroskopische Aufnahmen der Dispersion während der stattfindenden Scherung machen können. Bisher war dies nur mit unterschiedlichen Methoden möglich (spinning drop Messgerät + Rheometer). So eröffnet sich die Möglichkeit, das Deformationsverhalten der Tröpfchen während der Scherung zusätzlich zum rheologischen Test zu verfolgen.

Eine große Herausforderung stellt sicher die Weiterentwicklung der ultraschallspektroskopischen Theorien dar. Sei es, die bisherigen Modelle für noch höhere Volumenkonzentrationen auszuweiten oder die unterschiedlichen Modelle für die Schallabschwächungsmechanismen wenn möglich in einer gemeinsamen Theorie zu vereinen.

Nachteilig ist an der Ultraschallspektroskopie die große Anzahl der Eingabeparameter bei Messung von Emulsionen, also „weichen“ Teilchen. Bei mehr oder wenig großer Ungenauigkeit derselben steht auch das erhaltene Ergebnis auf unsolidem Grund. Allerdings wird hier wohl kaum ein Ausweg zu finden sein angesichts der Komplexität der zugrundeliegenden akustischen Theorien.

Die untersuchten Systeme sind einfache Modellemulsionen, hergestellt mit wenigen Komponenten. Eine Ausweitung auf kompliziert zusammengesetzte Emulsionen scheint bisher in der Literatur anhand der Ultraschallspektroskopie noch nicht durchgeführt worden zu sein.

Eine interessante Aufgabenstellung ist sicherlich die Untersuchung von langsam flockenden Emulsionen. Das parallele Messen der Teilchengrößenentwicklung über

## 8. Ausblick

---

der Zeit, der Rheologie sowie mit einer weiteren Messmethode, die Flockungs- und andere Instabilitätsphänomene erfasst (anhand der zeit- und orts aufgelösten Transmission bzw. multiplen Rückstreuung monochromatischen Lichts) böte eine leistungsfähige Möglichkeit der Korrelation der Messdaten.

Darüber hinaus offeriert die Ultraschallspektroskopie die Möglichkeit der Bestimmung der fraktalen Dimension eventuell vorliegender Aggregate.<sup>[188]</sup>

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Schuchmann, H. P.; Schuchmann, H.: „Lebensmittelverfahrenstechnik“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**.
- [2] Heusch, R. „Emulsions“ in: „Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie“, Wiley VCH Verlag, Weinheim, **2005**.
- [3] Capron, I., Costeux, S., Djaburov, M, „Water in water emulsions: phase separation and rheology of biopolymer solutions“, *Rheol. Acta* **40**, **2001**, 441-456.
- [4] Lapan, B. T.; Kucher, R. W.; Enal’ev, V. D.; Zhilana, L. G.: *Colloid J. USSR* **35**, **1973**, 156.
- [5] Dörfler, H.-D., „Grenzflächen- und Kolloidchemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**.
- [6] Bancroft, W. D., *J. Phys. Chem.* **17**, **1913**, 514.
- [7] Foerst, W. (Hrsg.): „Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie“, Bd. 10, S. 449-473, Urban & Schwarzenberg, München, **1975**.
- [8] Liepe, F.: „Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden- Teil 4: Stoffvereinigen in fluiden Phasen“, VCH-Verlag, Weinheim, **1988**.
- [9] Bechtel, S.; Gilbert, N.; Wagner, H.-G.: „Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung von Öl/Wasser-Emulsionen im Ultraschallfeld“, *Chem. Ing. Tech.* **71**, **1999**, 810-817.
- [10] Vogel, H., „Physik“, Springer Verlag, Berlin, **1977**.
- [11] Harrison, V. G. W., „Rheology of emulsions“, *Nature* **165**, **1950**, 182-184.
- [12] Mollet, H.; Grubenmann, A.: „Formulierungstechnik, Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen“, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [13] Lissant, K. J. (ed.): „Emulsions and Emulsion Technology“, Dekker, New York **1974**.
- [14] von Smoluchowski, M.: *Physik Z.* **17**, **1916**, 557.
- [15] von Smoluchowski, M.: *Z. Phys. Chem.* **92**, **1917**, 129.
- [16] Mueller: Kolloidchemische Beihefte: Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie , 26, 257, Steinkopff Verlag, Dresden **1928**.
- [17] Mueller: Kolloidchemische Beihefte: Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie , 27, 44, Steinkopff Verlag, Dresden, **1928**.

- [18] Reerink, H.; Overbeek, J. T. G.: „The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols”, *Disc. Faraday Soc.* 18, **1954**, 74.
- [19] Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.: “Theory of the stability of hydrophobic colloids”, Elsevier, Amsterdam, **1948**.
- [20] Derjaguin, B. V.; Landau, L.: „Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes”, *Acta Phys. Chim., USSR* 14, **1941**, 733.
- [21] Lyklema, H.: „Fundamentals of Interface and Colloid Science”, Vol. 4, Elsevier Academic Press, Amsterdam u. a., **2005**, S. 3.95-3.119.
- [22] Pal, R.: „Rheology of emulsions containing polymeric liquids”, in Becher, P. (ed.), „Encyclopedia of Emulsion technology” Vol. 4, Dekker, New York, **1996**, S. 93-263.
- [23] Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K.: "An Introduction to Rheology", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1989**.
- [24] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J.: „Ultrasound for characterizing colloids”, Elsevier, Amsterdam u.a., **2002**.
- [25] Rayleigh, J. W.: „The Theory of Sound”, Vol.2, Macmillan and Co., NY, 2. Aufl. **1896**, erste Aufl., 1878.
- [26] Stokes, G. G.: „On a difficulty in the Theory of Sound”, *Philos. Mag.*, Nov. **1848**.
- [27] Stokes, G. G.: „Dynamic Theory of Diffraction”, *Camb. Phil. Trans.*, IX, **1849**.
- [28] Kirchhoff, G. R.: *Pogg. Ann.*, Vol. CXXXIV, **1868**, S.177.
- [29] Kirchhoff, G. R.: „Vorlesungen über Mathematische Physik”, **1876**.
- [30] Sewell, C. T. J.: „The extinction of sound in a viscous atmosphere by small obstacles of cylindrical and spherical form”, *Philos. Trans. R. Soc.* 210, London, **1910**, 239-270.
- [31] Isakovitch, M. A.: *Zh. Exp. Th. Phys.*, 18, **1948**, 907.
- [32] Epstein, P. S.; Carhart R. R.: „The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions”, *J. Acoust. Soc. Am.* 25, **1953**, 3, 553-565.
- [33] Allegra, J. R.; Hawley, S. A.: „Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments”, *J. Acoust. Soc. Am.* 51, **1972**, 1545-1564.
- [34] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J.: „Acoustic Spectroscopy for Concentrated Polydisperse Colloids with High Density Contrast“, *Langmuir* 12, **1996**, 21,

- 4987-4997.
- [35] Hemar, Y.; Herrmann, N.; Lemaréchal, P.; Hocquart, R.; Lequeux, F.: „Effect medium model for ultrasonic attenuation due to the thermo-elastic effect in concentrated emulsions”, *J. Phys. II* 7, **1997**, 637-647.
- [36] McClements, J. D.; Hemar, Y.; Herrmann, N.: „Incorporation of thermal overlap effects into multiple scattering theory”, *J. Acoust. Soc. Am.* 105, **1999**, 2, 915-918.
- [37] Waterman, P. S.; Truell, R.: „Multiple Scattering of Waves”, *J. Math. Phys.* 2, **1961**, 512-537.
- [38] Lloyd, P.; Berry, M. V.: „Wave propagation through an assembly of spheres”, *Proc. Phys. Soc. London* 91, **1967**, 678-688.
- [39] Ma, Y.; Varadan, V. K.; Varadan, V. V.: „Comments on ultrasonic propagation in suspensions”, *J. Acoust. Soc. Am.* 87, **1990**, 2779-2782.
- [40] Twersky, V.: „Acoustic bulk parameters in distribution of pair-correlated scatterers”, *J. Acoust. Soc. Am.* 64, **1978**, 1710-1719.
- [41] Tsang, L.; Kong, J. A.; Habashy, T.: „Multiple scattering of acoustic waves by random distribution of discrete spherical scatterers with the quasicrystalline and Percus-Yevick approximation”, *J. Acoust. Soc. Am.* 71, **1982**, 552-558.
- [42] Harker, A. H.; Temple, J. A. G.: „Velocity and Attenuation of Ultrasound in Suspensions of Particles in Fluids”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 21, **1988**, 1576-1588.
- [43] Gibson, R. L.; Toksoz, M. N.: „Viscous Attenuation of Acoustic Waves in Suspensions”, *J. Acoust. Soc. Am.* 85, **1989**, 1925-1934.
- [44] Evans, J. M.; Attenborough, K.: „Coupled Phase Theory for Sound Propagation in Emulsions”, *J. Acoust. Soc. Am.* 102, **1997**, 1, 278-282.
- [45] Temkin, S.: „Viscous attenuation of sound in dilute suspensions of rigid particles”, *J. Acoust. Soc. Am.* 100, **1996**, 2, 825-831.
- [46] Temkin, S.: „Sound Propagation in Dilute Suspensions of Rigid Particles” *J. Acoust. Soc. Am.* 103, **1998**, 2, 838-849.
- [47] Uusitalo, S. J.; von Alffhan, G. C.; Andersson, T. S.; Paukku, V. A.; Kahara, L. S.; Kiuru, E. S.: „Method and apparatus for determination of the average particle size in slurry”, US Patent 4,412,451, **1983**.
- [48] Hinze, F.; Ripperger, S.; Stintz, M.: „Charakterisierung von Suspensionen

- nanoskaliger Partikel mittels Ultraschallspektroskopie und elektroakustischer Methoden", *Chem. Ing. Tech.* **72**, **2000**, 322-332.
- [49] McClements, D. J.: „Principles of Ultrasonic Droplet Size Determination in Emulsions“, *Langmuir* **12**, **1996**, 3454-3461.
- [50] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J.: „Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy for Characterizing Concentrated Dispersions and Emulsions“, *Adv. Coll. Int. Sci.* **92**, **2001**, 73-132.
- [51] Dukhin, A., Dukhin, S., Goetz, P.: “Elektrokinetics at High Ionic Strength and Hypothesis of the Double Layer with Zero Surface Charge”, *Langmuir* **21**, **2005**, 9990-9997.
- [52] Pendse, H. P.; Bliss, T. C.; Wei, H.: „Particle Shape Effects and Active Ultrasound Spectroscopy“, in: “Ultrasonic and Dielectric Characterization Techniques for Suspended Particulates”, Hackley, V. A.; Texter (Hrsg.): *J. Am. Ceram. Soc.*, Westerville, **1998** 165-177.
- [53] Kuwabara, S.: „The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in a viscous flow at small Reynolds numbers“, *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, **1959**, 527-532.
- [54] Happel, J.: „Viscous flow in multiparticle systems: Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles“, *AIChE J.* **4**, **1958**, 197-201.
- [55] Babick, F.: „Schallspektroskopische Charakterisierung von submikronen Emulsionen“, Dissertation, Technische Universität Dresden, Frank Babick Selbstverlag, Dresden, **2005**.
- [56] Morse, P. M., Ingard, K. U.: „Theoretical Acoustics“, Princeton University Press, NJ, **1986**.
- [57] Chanamai, R., Coupland, J. N., McClements, D. J.: „Effect of Temperature on the Ultrasonic Properties of Oil-in-Water Emulsions“, *Colloids Surf.*, **139**, **1998**, 241-250.
- [58] Chanamai, R., Hermann, N., McClements, D. J.: „Influence of thermal overlap effects on the ultrasonic attenuation spectra of polydisperse oil-in-water emulsions“, *Langmuir*, **15**, **1999**, 3418-3423.
- [59] Mason, W. P.: „Dispersion and absorption of Sound in High Polymers“, in: Flügge, S. (Hrsg.): “Handbuch der Physik”, Vol. 2, Acoustica Part 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1961**.
-

- [60] McCann, C.: „Compressional Wave Attenuation in Concentrated Clay Suspensions“, *Acustica*, 22, **1970**, 352-356.
- [61] McClements, D. J.: “Ultrasonic characterization of Emulsions and Suspensions”, *Adv. Coll. Int. Sci.* 37, **1991**, 34-72.
- [62] Strout, T. A.: „Attenuation of Sound in High-Concentration Suspensions: Development and Application of an Oscillatory Cell Model“, A Thesis, The University of Maine, **1991**.
- [63] ISO 9276 Teil 1-6, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **1998-2006**.
- [64] Andraea, J., Bass, R., Heasell, E., Lamb, J.: „Pulse Technique for Measuring Ultrasonic Absorption in Liquids“, *Acoustica* 8, **1958**, 131-142.
- [65] Andraea J., Joyce, P.: „30 to 230 Megacycle Pulse Technique for Ultrasonic Absorption Measurements in Liquids“, *Br. J. Appl. Phys.* 13, **1962**, 462-467.
- [66] Edmonds, P. D., Pearce, V. F., Andraea, J. H.: „1.5 to 28.5 Mc/s Pulse apparatus for Automatic Measurement of Sound Absorption in Liquids and Some Results for Aqueous and other Solutions“, *Br. J. Appl. Phys.* 13, **1962**, 551-560.
- [67] Dörfler, H.-D.: „Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2002**.
- [68] Rehage, H., Skript zur Vorlesung „Kolloidchemie“, Sommersemester 2005, Universität Dortmund, **2005**.
- [69] Rosen, M. J.: „Surfactants and interfacial phenomena“, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New Jersey, **2004**.
- [70] Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R.: „Dispersionen und Emulsionen“, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1997**.
- [71] McCormack, D., Carnie, S. L., Chan, D. Y. C.: „Calculations of electric double-layer force and interaction free energy between dissimilar surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 169, **1995**, 177-196.
- [72] Loeb, A. L.; Overbeek, J. Th. G.; Wiersema, P. H.: „The electrical double layer around a spherical colloid particle: computation of the potential, charge density, and free energy of the electrical double layer around a spherical colloid particle“, MIT Press, Cambridge, **1961**.
- [73] Overbeek, J. Th. G.; Verhoeckx, G. J.; Debruyne, P. L.; Lakkerkerker, H. N. W.: „On understanding microemulsions. 2. Thermodynamics of droplet-type

- microemulsions“, *J. Colloid Interface Sci.*, 119, **1987**, 422.
- [74] Dukhin, S. S.; Semenikhin, N. M.; Shapinskaya, L. M.: „Potential distribution in diffuse part of double layer of a spherical colloid particle“, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 193, **1970**, 2, 385 ff.
- [75] Zholkovskij, E. K; Dukhin, S. S.; Mishchuk, N. A.; Masliyah, J. H.; Czarnecki, J.: „Poisson-Boltzmann equation for spherical cell model: approximate analytical solution and applications“, *Colloids Surf., A* 192, **2001**, 1-3, 235-251.
- [76] Dukhin, A. S.; Goetz, P.: „Evolution of water-in-oil emulsion controlled by droplet-bulk ion exchange. Acoustic, electroacoustic, conductivity and image analysis.“, *Colloids Surf., A* 253, **2005**, (1-3), 51-64.
- [77] Maxwell, J. C.: „Electricity and Magnetism“, Vol.1, Clarendon Press, Oxford, **1892**.
- [78] Wagner, K. W.: *Arch. Elektrotech.*, 2, **1914**, 371.
- [79] O’Konski, C. T.: „Electric Properties of Macromolecules v. Theory of Ionic Polarization in Polyelectrolytes“, *J. Phys. Chem.*, 64, **1960**, 5, 605-612.
- [80] Debye, P.: „A method for the determination of the mass of electrolyte ions“, *J. Chem. Phys.* 1, **1933**, 13-16.
- [81] Yeager, E.; Bugosh, J.; Hovorka, F.; McCarthy, J.: „The application of ultrasonics to the study of electrolyte solutions. II. The detection of Debye effect“, *J. Chem. Phys.* 17, **1949**, 4, 411-415.
- [82] Hermans: *Philos. Mag.* 25, **1938**, 426.
- [83] Rutgers, A. J.; Rigole, W.: „Ultrasonic vibration potentials in colloid solutions, in solutions of electrolytes and pure liquids“, *Trans. Faraday Soc.* 54, **1958**, 139-143.
- [84] Enderby, J. A.: „On Electrical Effects Due to Sound Waves in Colloidal Suspensions“, *Proc. R. Soc. London, Sect. A* 207, **1951**, 329-342.
- [85] Booth, F.; Enderby, J.: „On Electrical Effects due to Sound Waves in Colloidal Suspensions“, *Proc. Am. Phys. Soc.* 208A, **1952**, 32.
- [86] Dukhin, A. S.; Shilov, V. N; Ohshima, H.; Goetz, P. J.: „Electroacoustics Phenomena in Concentrated Dispersions. New Theory and CVI Experiment“, *Langmuir* 15, **1999**, 6692-6706.
- [87] Dukhin, A. S.; Shilov, V. N; Ohshima, H.; Goetz, P. J.: „Electroacoustics Phenomena in Concentrated Dispersions. Effect of the Surface Conductivity“,

- Langmuir* 16, **2000**, 2615-2620.
- [88] Shilov, V. N.; Dukhin A. S.: „Sound-induced thermophoresis and thermodiffusion in electric double layer of disperse particles and electroacoustics of concentrated colloids.” *Langmuir*, unveröffentlicht.
- [89] Beck, U.; Zana, R.; Rohloff, E.: „Measuring Zeta Potential by Ultrasonic Waves. A new Method.”, TAPPI, Vol. 61, **1978**, 9, 63-65.
- [90] Levine, S.; Neale, G. H.: „The Prediction of Electrokinetic Phenomena within Multiparticle Systems. 1. Electrophoresis and Electroosmosis.”, *J. Colloid Interface Sci.* 47, **1974**, 520-532.
- [91] Marlow, B. J.; Fairhurst, D.; Pendse, H. P.: „Colloid Vibration Potential and the Electrokinetic Characterization of Concentrated Colloids”, *Langmuir* 4, **1988**, 3, 611-626.
- [92] Oja, T.; Petersen, G.; Cannon, D.: „Measurement of Electric-Kinetic Properties of a Solution”, US Patent 4,497,208, **1985**.
- [93] O'Brien, R. W.: „Electro-acoustic Effects in a dilute Suspension of Spherical Particles”, *J. Fluid Mech.* 190, **1988**, 71-86.
- [94] Rider, P. F.; O'Brien, R. W.: „The Dynamic Mobility of Particles in a Non-Dilute Suspension”, *J. Fluid Mech.* 257, **1993**, 607-636.
- [95] Ohshima, H.: „Dynamic Electrophoretic Mobility of Spherical Colloidal Particles in Concentrated Suspensions”, *J. Colloid Interface Sci.* 195, **1997**, 137-148.
- [96] Ennis, J. P.; Shugai, A. A.; Carnie, S. L.: „Dynamic mobility of particles with thick double layers in a non-dilute suspension”; *J. Colloid Interface Sci.* 223, **2000**, 37-53.
- [97] Ennis, J. P.; Shugai, A. A.; Carnie, S. L.: „Dynamic mobility of two spherical particles with thick double layers”; *J. Colloid Interface Sci.*, 223, **2000**, 21-36.
- [98] Dukhin, A. S.; Shilov, V. N.; Borkovskaya Yu.: „Dynamic Electrophoretic Mobility in Concentrated Dispersed Systems. Cell Model.”, *Langmuir* 15, **1999**, 10, 3452-3457.
- [99] Shilov, V. N., Borkovskaja, Y. B., Dukhin, A. S., “Electroacoustic theory for concentrated colloids with overlapped DLs at arbitrary  $\kappa a$ : I. Application to nanocolloids and nonaqueous colloids.” *J. Coll. Int. Sci.* 277, **2004**, 347-358.
- [100] Hunter, R. J.: „Zeta-Potential in colloid science“, Academic Press, London , **1981**.
-

- [101] Wedler, G.: „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 3. durchgesehene Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1987**.
- [102] Henry, D. C., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 133, 106, **1931**.
- [103] Hinze, F.; Ripperger, S.; Stintz, M.: „Praxisrelevante Zetapotentialmessung mit unterschiedlichen Meßtechniken“, *Chem. Ing. Tech.* 71, **1999**, 4, 338-347.
- [104] Riddick, T. M., “Control of stability through Zeta Potential”, Zeta Meter Inc, New York, **1968**.
- [105] Worlitschek, J.: Infoseminar, „Möglichkeiten zur In-Situ-Bestimmung von Partikelgrößen und –anzahl in technischen Reaktoren“, Gießen, **2004**.
- [106] Ruf, A.; Worlitschek, J.; Mazzotti, M., *Part. Part. Syst. Char.* 17, **2000**, 167-179.
- [107] Heath, A. R.; Fawell, P. D.; Bahri, P. A.; Swift, J. D.: *Part. Part. Syst. Char.* 19, **2002**, 84-95.
- [108] Xalter, R., „Neue Aktivatoren und Nanoböhmit-Träger für die katalytische Ethenpolymerisation mit Morphologiesteuerung“, Dissertation Albert-Ludwigs Universität Freiburg, Freiburg **2007**.
- [109] FA. LASENTEC, „FBRM CONTROL INTERFACE VERSION 6.0 USERS MANUAL“, LASENTEC®, REDMOND **2002**.
- [110] Gleißle, W.: „Ein Kegel-Platte-Rheometer für sehr zähe viskoelastische Flüssigkeiten bei hohen Schergeschwindigkeiten; Untersuchung des Fließverhaltens von hochmolekularem Siliconöl und Polyisobutylen“, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, **1978**.
- [111] Rehage, H.: „Rheologie“, Skript zur Vorlesung Sommersemester 2007, Universität Dortmund, Dortmund, **2007**.
- [112] Brummer, R.: „Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [113] Sherman, P., „Rheological properties of emulsions“ in Becher, P. (ed.), „Encyclopedia of Emulsion technology“ Vol. 1, Dekker, New York, **1983**, S. 423 ff..
- [114] Hochstein, B.: "Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten", Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, **1997**.
- [115] Mezger, T., „Das Rheologie-Handbuch: für Anwender von Rotations- und

- Oszillations-Rheometern.“ 2. Aufl., Vincentz Network, Hannover, **2007**.
- [116] Dukhin, A. S., Goetz, P. J., „Extensional rheology of Newtonian Liquids. Newton Liquid test. Volume viscosity“, unveröffentlicht, Bedford Hills, o. J..
- [117] Alig, I. in: Schmiedel, H. (Hrsg.): „Handbuch der Kunststoffprüfung“, Kap. 10.2: „Ultraschalluntersuchungen zur Werkstoffcharakterisierung“, **1992**, 393-415.
- [118] Marchetti, M. C.: „Mode-coupling theory of shear and sound relaxation in viscous supercooled liquids“, *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, **1986**, 5, 3363-3370.
- [119] Litovitz, T. A., Davis, C. M.: In „Physical acoustics“, Ed. Mason, W. P., Vol. 2, Chapter 5, Academic Press, New York, **1964**.
- [120] Graves, R. E., Argrow, B. M.: „Bulk viscosity: Past to Present“, *J. Thermophys. Heat Transfer* **13**, 3, **1999**, 337-342.
- [121] Temkin, S.: „Elements of Acoustics“, Acoustical Society of America, **2001**.
- [122] Stokes, G. G., “On the theories of the internal friction in fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids“, *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 8, 22, **1845**, 287-342.
- [123] Mason, W. P.; Baker, W. O.; McSkimim, H. J.; Heiss, J. H.: „Measurement of shear elasticity and viscosity of liquids at ultrasonic frequencies“ *Phys. Rev.* **75**, **1949**, 936-946.
- [124] Alig, I.; Lellinger, D.; Tadjbakhsch, S., *Polym. Mater. Sci. Eng.* **79**, **1998**, 31-32.
- [125] Schopferer, M., Nettesheim, F., Scheffold, F., Wagner, N. J., Willenbacher, N., „High-frequency and Micro-Rheology of Surfactant Solutions“, Vortrag, GVC-Fachausschuss Rheologie **2006**.
- [126] Crassous, J., Régisser, R., Ballauff, M., Willenbacher, N., „Characterization of the Viscoelastic Behavior of Complex Fluids using the Piezoelastic Axial Vibrator (PAV)“, *J. Rheol.* **49**, 4, **2005**, 851-864.
- [127] Fritz, G., Pechhold, W., Willenbacher, N., Wagner, N., „Characterizing complex fluids with high frequency rheology using torsional resonators at multiple frequencies“, *J. Rheol.* **47**, 2, **2003**, 303-319.
- [128] Krieger, I. M., Dougherty, T.: *Trans. Soc. Rheol.* **3**, **1959**, 137.
- [129] Tadros, T. F.: „Fundamental principles of emulsion rheology and their applications“, *Colloids Surf. A* **91**, **1994**, 39-55.
- [130] Pal, R. „Viscous behaviour of concentrated emulsions of two immiscible

- Newtonian fluids with interfacial tension“, *J. Colloid Interface Sci.* 263, **2003**, 296-305.
- [131] Hatschek, E., *Kolloid Z.* 8, **1911**, 34-39.
- [132] Kaye, R. C., Seager, H, *Instrum. Pract.* 20, 733, **1966**.
- [133] Sibree, J. O., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 27, **1931**, 161.
- [134] Barnes, H. A.: “Rheology of Emulsions – a review“, *Coll. Surf., A* 91, **1994**, 89-95.
- [135] Schramm, L. L., „Emulsions, Foams and Suspensions; Fundamentals and applications“, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [136] Pal, R., „Novel viscosity equations for emulsions of two immiscible liquids“, *J. Rheol.* 45, 2, **2001**, 509-520.
- [137] Sherman, P., „Industrial Rheology“, Academic, London, **1970**.
- [138] Pal, R., Rhodes, E., „Viscosity/ concentration relationships for emulsions“, *J. Rheol.* 33, 1021-1045, **1989**.
- [139] McClements, D. J., „Food emulsions - Principles, Practice and Techniques, Kap. 8, CRC, Boca Raton **1999**.
- [140] Weltmann, Green: *J. Appl. Phys.* 14, **1943**, 569.
- [141] Otsubo, Y., Prud'homme, R. K., „ Effect of drop size distribution on the flow behavior of oil-in-water emulsions “, *Rheol. Acta* 33, (4), **1994**, 303-306.
- [142] Chang, C., Powell, R. L., “Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions“, *J. Rheol.* 38, 1, **1994**, 85-98.
- [143] Lyklema, H.: Kapitel “Rheology” in: “Fundamentals of Interface and Colloid Science”, Vol. 4, Elsevier Academic Press, Amsterdam u.a., **2005**, S. 6.1-6.88.
- [144] Mason, T. G.: „New fundamental concepts in emulsion rheology“, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 4, **1999**, 231-238.
- [145] Eggleton, C. D., Tsai, T.-M., Stebe, K. J., „Tip streaming of a drop in the presence of surfactants“, *Phys. Rev. Lett.* 87, 4, **2001**.
- [146] Zhao, *J. Rheol.* 51, 3, **2007**.
- [147] Oldroyd, J. G.: *Proc. R. Soc. London, Sect. A* 218, **1953**, 122.
- [148] Choi, S. J.; Schowalter, W. R.: *Phys. Fluids* 18, **1975**, 4, 420.
- [149] Costello, B. A.; Luckham, P. F.; Tadros, T. F.: *J. Colloid Interface Sci.* 152, **1992**, 1, 237.
- [150] Willey, S. J.; Macosko, C. W., *J. Rheol.* 22, **1978**, 5, 525.

- [151] Liang, W.; Tadros, T. F.; Luckham, P. F.: *J. Colloid Interface Sci.* 153, **1992**, 1, 131.
- [152] Casson, N. in „Rheology of Disperse Systems“, Mill, C. C. (Hrsg.), Pergamon Press, London, **1959**.
- [153] Cross, M. M.: *J. Colloid Sci.* 20, **1965**, 417.
- [154] Firth, B. A.; Hunter, R. J.: *J. Colloid Interface Sci.* 57, **1976**, 248.
- [155] Firth, B. A.: *J. Colloid Interface Sci.* 57, **1976**, 257.
- [156] Firth, B. A.; Hunter, R. J.: *J. Colloid Interface Sci.* 57, **1976**, 2, 266.
- [157] Tempel, M. van den: *J. Colloid Sci.* 16, **1961**, 284.
- [158] Han, C. D.; King, R. G.: *J. Rheol.* 24, **1980**, 213.
- [159] Pal, R.: *J. Rheol.* 36, **1992**, 7, 1245.
- [160] Pal, R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 49, **1993**, 65.
- [161] Tadros, T. F.; Zsednai, A.: *Colloids Surf.* 43, **1990**, 105.
- [162] Otsubo, Y.; Umeya, K.: *J. Colloid Interface Sci.* 95, **1983**, 1, 279.
- [163] Otsubo, Y.: *Adv. Coll. Int. Sci.* 53, **1994**, 1.
- [164] Otsubo, Y.; Watanabe, K.: *J. Colloid Interface Sci.* 122, **1988**, 2, 346.
- [165] Bhairi, S. M.: „Detergents – A guide to the properties and uses of detergents in biological systems“, Calbiochem-Novabiochem Corporation, ohne Ortsangabe, **2001**.
- [166] [NIOSH Pocket guide, http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0366.html](http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0366.html), Zugriff am [23.10.08](#).
- [167] Rajagopal, E. S., *Kolloid-Z.* 162, (2), **1959**, 85.
- [168] Dukhin, A. S., Goetz, P. J., „Characterization of aggregation phenomena by means of acoustic and electroacoustic spectroscopy“, *Coll. Surf. A* 144, **1998**, 49-58.
- [169] Schubert, H., „Tropfenkoaleszenz beim mechanischen Emulgieren“ in: Tagungsband „Hochschulkurs Emulgiertechnik“, Karlsruhe **2008**.
- [170] Woodcock, L. V., „Molecular dynamics and relaxation phenomena in glasses“, Proceedings of a workshop on glass forming liquids“, Ed. Z. I. P. Bielefeld, Springer Lecture Series in Physics, Vol. 277, **1985**, 113-124.
- [171] Dukhin, A. S., Goetz, P. J., Newsletter Nr. 14, „Ultrasound for characterizing liquid based food products. 1. Acoustic spectroscopy“, [www.dispersion.com/pages/newsletter/articles/Newsletter14.htm](http://www.dispersion.com/pages/newsletter/articles/Newsletter14.htm) (**19.02.2008**),

- Dispersion Technology Inc., New York.
- [172] Dinger, F.: „Polymerisationsüberwachung – LiquiSonic Applikationsbericht“, Magdeburg, **2007**.
- [173] Wiedenhoff, S., Lommel, G., Bode, M., „Phasenerkennung in Prozessen“, Sensotech Produktbroschüre, Magdeburg-Barleben, **2007**.
- [174] Urick, R. J.: „A Sound velocity method for determining the compressibility of finely divided substances“, *J. Appl. Phys.* **18**, **1947**, 983-987.
- [175] Wood, A. B.: „A Textbook of Sound“, Bell, London, **1940**.
- [176] Hatch, T., Choate, S. P., *J. Franklin. Inst.* **207**, **1929**, 369-387.
- [177] Rawle, A., „Basic principles of particle size analysis“, in Malvern Instruments Technical Paper, Worcestershire, o. J..
- [178] Becher, P., „Emulsions – Theory and practice“, 3<sup>rd</sup> ed., Oxford university press, **2001**.
- [179] Brandau, R., Bold, K. W., „Die Qualitätskontrolle von Emulsionen mit Hilfe des Leitfähigkeitsspektrums“, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **81**, **1979**, 366.
- [180] Pal, R., „Rheological properties of emulsions of oil in aqueous non-Newtonian polymeric media“, *Chem. Eng. Comm.* **111**, **1992**, 45-60.
- [181] Pal, R., „Visoelastic properties of polymer-thickened oil-in-water emulsions“, *Chem. Eng. Sci.* **51**, **12**, **1996**, 3299-3305.
- [182] Otsubo, Y., Prud'homme, R. K., „Rheology of oil-in-water emulsions“, *Rheol. Acta* **33**, (1), **1994**, 29-37.
- [183] Willenbacher, N., „Rheology of dispersions“, Vortrag gehalten beim Hochschulkurs „Partikelgrößenbestimmung und Rheologie“, Universität Karlsruhe, **2009**.
- [184] Cox, W. P., Merz, E. H., „Correlation of dynamic and steady flow viscosities“, *J. Polym. Sci.* **28**, **1958**, 619-622.
- [185] Shinoda, K., Saito, H.: „The stability of o/w type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: the emulsification by PIT-method“, *J. Colloid Interface Sci.* **30**, **1969**, 258-263.
- [186] Hloucha, M., Henkel KGaA, mündl. Mitteilung.
- [187] Dukhin, A. S., Goetz, P. J., Hamlet, C. W.: „Acoustic Spectroscopy for concentrated Polydisperse Colloids with Low Density Contrast“, *Langmuir* **12**, **21**, **1996**, 4998-5004.

- [188] Dukhin, A. S., Fluck, D., Goetz, P.J., Shilov, V. N. and Dukhin, S. S., "Characterization of Fractal Particles Using Acoustics, Electroacoustics, Light Scattering, Image Analysis, and Conductivity", *Langmuir* 23, 10, **2007**, 5338–5351.
- [189] [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com), Zugriff am 5.7.2008.
- [190] Hackley, V. A., Ferraris, C. F.: „The use of nomenclature in Dispersion Science and Technology“, NIST Publication 960-3, **2001**.
- [191] DIN 53206, Blatt 1, „Prüfung von Pigmenten; Teilchengrößenanalyse, Grundbegriffe“, Beuth Verlag GmbH, Berlin **1972**.
- [192] McClements, D. J.: „Comparison of multiple-scattering theories with experimental measurements in emulsion.“, *J. Acoust. Soc. Am.* 91, **1992**, 2, 849-853.
- [193] Weiss, J., Herrmann, N., McClements, D. J.: „Ostwald Ripening of Hydrocarbon Emulsion Droplets in Surfactant Solutions“, *Langmuir* 15, **1999**, 6652-6657.
- [194] Wines, T. H., Dukhin, A. S., Somasanduran, P.: „Acoustic spectroscopy for characterizing Heptane/H<sub>2</sub>O/AOT Reverse Microemulsions“, *J. Coll. Int. Sci.* 216, **1999**, 303-308.
- [195] Chanamai, R., Herrmann, N., McClements, D. J.: „Probing Floc Structure by Ultrasonic Spectroscopy, Viscometry and Creaming measurements“, *Langmuir* 16, **2000**, 5884-5891.

## 10 Anhang

### 10.1 Beschreibung der Funktionen aus Abschnitt 3.8.2

Für den Fall polydisperser Emulsionen lassen sich die folgenden Gleichungen (vgl. **Abschnitt 3.4.3**), basierend auf dem Zellenmodell aufstellen.

Die Funktion  $F_i$ , die elektrodynamische Effekte in den kolloidalen Vibrationsstrom mit einbezieht, lautet:

$$F_i(Du_i, \omega', \varphi) = \frac{(1 - 2Du_i)(1 - \varphi) + i\omega' \left(1 - \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_M}\right)(1 - \varphi)}{2(1 + Du_i + \varphi(0.5 - Du_i)) + i\omega' \left(2 + \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_M} + \varphi \left(1 - \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_M}\right)\right)} \quad (10.1)$$

mit

$$\omega' = \frac{\omega}{\omega_{MW}} \quad (10.2).$$

Die MAXWELL-WAGNER Frequenz ist durch **Gleichung 3.47** gegeben.

$F_i$  berücksichtigt in dieser Form sowohl Oberflächenleitfähigkeiten als auch unterschiedliche, feldinduzierte Verteilung der Ladungsdichte in der diffusen Doppelschicht.

Die Inerteffekte berücksichtigende, frequenzunabhängige Funktion  $G_i$  lautet:

$$G_i(s_i, \varphi) = \frac{9\varphi_i h(s_i) \rho_s}{4i\varphi(1 - \varphi) s_i l(s_i) \left[ \rho_P - \rho_M \left( \frac{3H_i}{2l_i} + 1 \right) \right]} \quad (10.3)$$

$$1 - \frac{\rho_P}{1 - \varphi} \sum_{i=1}^N \frac{\varphi_i \left( \frac{3H_i}{2l_i} + 1 \right)}{\rho_P - \rho_M \left( \frac{3H_i}{2l_i} + 1 \right)}$$

Die in **Gleichung 10.4** auftretenden Parameter  $s_i$ ,  $h(s_i)$ ,  $H_i$ , und  $l_i$  sind durch folgende Gleichungen festgelegt:

$$s_i = a_i \sqrt{\frac{\omega \rho_M}{2\eta_M}} \quad (10.4)$$

$$H = H(s) = \frac{ih(s)}{2s} - \frac{idh(x)}{2dx} \Big|_{x=s} \quad (10.5)$$

$$h(x) = h_1(x)h_2(\beta) - h_1(\beta)h_2(x) \quad (10.6)$$

$$\beta = \frac{bs}{a} \quad (10.7)$$

$$h_1(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \left[ \frac{x+1}{x} \sin x - \cos x + i \left( \frac{x+1}{x} \cos x + \sin x \right) \right] \quad (10.8)$$

$$h_2(x) = \frac{\exp(x)}{x} \left[ \frac{x-1}{x} \sin x + \cos x + i \left( \frac{1-x}{x} \cos x + \sin x \right) \right] \quad (10.9)$$

$$I = I(\beta) - I(s) \quad (10.10)$$

$$I(x) = -h_1(\beta) e^{x(1+i)} \left[ \frac{3(1-x)}{2\beta^3} + i \left( \frac{x^2}{\beta^3} - \frac{3x}{2\beta^3} - \frac{1}{x} \right) \right] \\ + h_2(\beta) e^{-x(1+i)} \left[ \frac{3(1+x)}{2\beta^3} + i \left( \frac{x^2}{\beta^3} + \frac{3x}{2\beta^3} - \frac{1}{x} \right) \right] \quad (10.11)$$

$$I_1 = -i \frac{e^{-x(1+i)}}{x} \Big|_{x=a}^{x=b} \quad (10.12)$$

$$I_2 = -i \frac{e^{x(1+i)}}{x} \Big|_{x=a}^{x=b} \quad (10.13)$$

$$I_{13} = -\frac{e^{-x(1+i)}}{b^3} (1.5(x+1) + i(x^2 + 1.5x)) \Big|_{x=a}^{x=b} \quad (10.14)$$

$$I_{23} = -\frac{e^{x(1+i)}}{b^3} (1.5(x-1) + i(-x^2 + 1.5x)) \Big|_{x=a}^{x=b} \quad (10.15)$$

### 10.1.1 Spezialfall w/o Emulsionen

**Gleichung 10.1** vereinfacht sich bei Vorliegen von w/o-Emulsionen. Zunächst ist festzustellen, dass die elektrische Leitfähigkeit von Wasser wesentlich höher als die von nicht-polaren Flüssigkeiten ist. Daraus folgt:

$$Du \approx \frac{K_P}{K_M} \gg 1 \quad (10.16)$$

Des Weiteren ist die Permittivität von Wasser etwa 40 mal höher als die von nicht-polaren Flüssigkeiten. Das bedeutet:

$$\frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_M} \gg 1 \quad (10.17)$$

Dadurch vereinfacht sich **Gleichung 10.1** zu:<sup>[76]</sup>

$$F_i(Du_i, \omega', \phi) \approx \frac{1-\phi}{1-\phi} \frac{-2Du_i - i\omega' \left( \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_M} \right)}{2Du_i + i\omega' \left( \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_M} \right)} = -1 \quad (10.18)$$

Dann folgt für die dynamische elektrophoretische Mobilität: wenn

$$\left( \frac{K_P}{K_M} \gg 1 \wedge \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_M} \gg 1 \right) \Rightarrow \mu_D = 0 \quad (10.19)$$

Dies heißt also, dass w/o-Emulsionen mit isolierten und dünnen Doppelschichten **keinen elektroakustischen Effekt** haben.<sup>[76]</sup>

Die elektroakustische SHILOV-Theorie ist die einzige, die **überlappte Doppelschichten** behandelt.<sup>[99]</sup> Ihre zentrale Gleichung lautet:

$$\mu_D = \frac{2\sigma r}{3} \frac{\rho_M}{\rho_S \eta \Omega + i\omega(1-\phi)(2r^2/9)\rho_P \rho_M} \quad (10.20)$$

Mit der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{1}{3} \frac{RT}{F} \frac{1-\phi}{\phi} \varepsilon_0 \varepsilon_M n \kappa^2 \sinh \frac{F\zeta}{RT} \quad (10.21)$$

Durch Umstellen dieser Gleichung kann somit mithilfe der Oberflächenladungsdichte das Zetapotenzial berechnet werden.

Wenn nun also w/o-Emulsionen im Ultraschallfeld ein elektroakustisches Signal erzeugen, so bedeutet dies also, dass überlappte Doppelschichten vorliegen müssen.

## 10.2 Zusammensetzung und Herstellungsparameter der Emulsionen

Erklärung der Emulsionskennungen (diese ergeben sich auch aus den Tabellen):

**00N10:** „00“ 0% Stabilisator, „N“ = Na-CMC als Stabilisator (in diesem Falle 0%), „10“= 10 Volumenprozent Ölphase

**075N10:** „075“ = 0,75% Stabilisator, „N“ = Na-CMC

**082P35:** „082“ = 0,82% Stabilisator, „P“ = Praestol als Stabilisator

**082P51BG:** „B“ = laufende Nummerierung innerhalb einer Emulsion gleicher Zusammensetzung, „G“ = grobe Teilchen (bzw. kurze Emulgierzeit), weiterhin bedeuten „M“ mittelgroß und „F“ fein (lange Emulgierzeit).

„FBRM“ = für die FBRM Messung hergestellte Emulsion

**Tabelle 10.1:** Daten der Emulsionen 00N10, 00N20 und 00N30.

Kennung	00N10	00N20	00N30
$\Phi$ /%	<b>10,00</b>	<b>20,03</b>	<b>30,00</b>
Wasser /g	152,597	135,625	118,661
Kerosene /g	13,651	27,354	40,956
Triton X-100 /g	0,199	0,400	0,584
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,120	0,245	0,365
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,01458	0,01462	0,01425
UltraTurrax T25 /min	10	10	10
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-18G	S25N-18G	S25N-18G
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	17000-18000	17000-18000	18000
Ultraschall /min	5	5	5
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7

**Tabelle 10.2:** Daten zur Emulsion 00N40.

Kennung	00N40
$\Phi$ /%	<b>40,00</b>
Wasser /g	101,756
Kerosene /g	54,620
Triton X-100 /g	0,781
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,497
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,01430
UltraTurrax T25 /min	10
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-18G
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	18000
Ultraschall /min	5
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7

## 10. Anhang

**Tabelle 10.3:** Daten der Emulsionen 00N50A, 00N50B, 00N50G und 00N50FBRM.

Kennung	00N50A	00N50B	00N50G	00N50FBRM
$\Phi$ /%	<b>49,99</b>	<b>50,12</b>	<b>50,00</b>	<b>50,01</b>
Wasser /g	84,788	84,771	84,766	84,773
Kerosene /g	68,255	68,594	68,263	68,293
Triton X-100 /g	0,978	0,978	0,981	0,986
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,635	0,634	0,637	0,640
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,01433	0,01426	0,01437	0,01444
UltraTurrax T25 /min	10	3	0,5	3
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-18G	S25N-18G	S25N-25F	S25N-25F
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	18000	20000	20000	20000
Ultraschall /min	5	5	0,17	5
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7	7

**Tabelle 10.4:** Daten zur Emulsion 00N60M, 00N60G und 00N60FFBRM.

Kennung	00N60M	00N60G	00N60FFBRM
$\Phi$ /%	<b>60,00</b>	<b>60,00</b>	<b>60,00</b>
Wasser /g	67,822	67,807	67,850
Kerosene /g	81,913	81,910	81,948
Triton X-100 /g	1,177	1,174	1,183
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,780	0,778	0,784
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,01437	0,01433	0,01444
UltraTurrax T25 /min	10	0,5	15
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-18G	S25N-25F	S25N-18G
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	18000	10000	18000
Ultraschall /min	5	0,17	15
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7

**Tabelle 10.5:** Daten der Emulsionen 00N65, 00N70G, 00N70 und 00N75.

Kennung	00N65	00N70G	00N70	00N75
$\Phi$ /%	<b>65,00</b>	<b>70,00</b>	<b>70,00</b>	<b>75,00</b>
Wasser /g	59,337	50,866	50,865	42,385
Kerosene /g	88,732	95,554	95,560	102,383
Triton X-100 /g	1,273	1,382	1,376	1,473
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,852	0,935	0,931	1,007
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,01435	0,01446	0,0144	0,01439
UltraTurrax T25 /min	1,5	0,5	10	1,5
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-18G	S25N-25F	S25N-18G	S25N-18G
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	20000	10000	18000	20000
Ultraschall /min	0,5	0,17	0	0,5
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7	7

## 10. Anhang

**Tabelle 10.6:** Daten der Emulsionen 05N10, 05N20, 05N30 und 05N40.

Kennung	05N10	05N20	05N30	05N40
$\Phi$ /%	<b>10,00</b>	<b>20,01</b>	<b>29,98</b>	<b>39,91</b>
0,5% Na-CMC-Lösung /g	152,578	135,859	118,764	101,453
Kerosene /g	13,625	27,347	40,999	54,455
Triton X-100 /g	0,198	0,410	0,592	0,778
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,1193	0,2510	0,3695	0,4966
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,0146	0,0150	0,0144	0,0143
UltraTurrax T25 /min	10	10	10	10
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-18G	S25N-18G	S25N-18G	S25N-18G
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	18000	18000	18000	18000
Ultraschall /min	10	10	10	10
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7	7

**Tabelle 10.7:** Daten der Emulsionen 05N50, 05N60 und 05N68.

Kennung	05N50	05N60	05N68
$\Phi$ /%	<b>49,82</b>	<b>59,69</b>	<b>67,51</b>
0,5% Na-CMC-Lösung /g	85,053	68,252	56,052
Kerosene /g	68,490	82,432	95,613
Triton X-100 /g	0,979	1,176	1,371
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,6339	0,7748	0,8962
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,0143	0,0143	0,0143
UltraTurrax T25 /min	10	10	10
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-18G	S25N-18G	S25N-18G
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	18000	18000	18000
Ultraschall /min	10	10	10
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7

**Tabelle 10.8:** Daten der Emulsionen 075N10, 075N20, 075N30 und 075N40.

Kennung	075N10	075N20	075N30	075N40
$\Phi$ /%	<b>10,02</b>	<b>20,00</b>	<b>29,99</b>	<b>39,93</b>
0,75% Na-CMC-Lösung /g	152,659	135,796	118,617	101,678
Kerosene /g	13,651	27,315	40,956	54,604
Triton X-100 /g	0,368	0,531	0,708	0,890
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,221	0,325	0,442	0,567
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,02698	0,01945	0,01728	0,01630
UltraTurrax T25 /min	3	3	3	3
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-25F	S25N-25F	S25N-25F	S25N-25F
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	20000	20000	20000	20000
Ultraschall /min	5	5	5	5
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7	7

## 10. Anhang

**Tabelle 10.9:** Daten der Emulsionen 075N50M, 075N50G und 075N50F.

Kennung	075N50M	075N50G	075N50F
$\Phi$ /%	<b>49,84</b>	<b>49,83</b>	<b>49,82</b>
0,75% Na-CMC-Lösung /g	84,702	84,342	84,762
Kerosene /g	68,258	67,924	68,255
Triton X-100 /g	1,061	1,068	1,069
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,689	0,697	0,694
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,01554	0,01573	0,01567
UltraTurrax T25 /min	3	0,5	15
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-25F	S25N-18G	S25N-25F
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	20000	10000	20000
Ultraschall /min	5	0,17	15
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7

**Tabelle 10.10:** Daten der Emulsionen 075N60M, 075N60G und 075N60F.

Kennung	075N60M	075N60G	075N60F
$\Phi$ /%	<b>59,71</b>	<b>59,70</b>	<b>59,70</b>
0,75% Na-CMC-Lösung /g	67,792	67,811	67,811
Kerosene /g	81,902	81,912	81,912
Triton X-100 /g	1,251	1,244	1,244
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,829	0,824	0,824
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,01527	0,01518	0,01518
UltraTurrax T25 /min	3	0,5	15
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-25F	S25N-18G	S25N-25F
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	20000	10000	20000
Ultraschall /min	5	0,17	15
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7

**Tabelle 10.11:** Daten der Emulsionen 075N70, 075N70FFBRM, 075N70GFBRM und 075N70MFBRM.

Kennung	075N70	075N70FFBRM	075N70GFBRM	075N70MFBRM
$\Phi$ /%	<b>69,60</b>	<b>69,60</b>	<b>69,63</b>	<b>69,58</b>
0,75% Na-CMC-Lösung /g	50,733	50,733	50,866	50,847
Kerosene /g	95,557	95,557	95,836	95,569
Triton X-100 /g	1,431	1,431	1,380	1,366
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,969	0,969	0,933	0,925
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,01498	0,01498	0,01440	0,01430
UltraTurrax T25 /min	0,83	15	0,83	3
Dispergierwerkzeug Typ	S25N-18G	S25N-18G	S25N-18G	S25N-25F
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	10000	20000	18000	18000
Ultraschall /min	0,17	15	0,17	5
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7	7

## 10. Anhang

**Tabelle 10.12:** Daten der Emulsionen 041P20, 041P35 und 041P51.

Kennung	041P20	041P35	041P51
$\Phi$ /%	<b>20,16</b>	<b>35,03</b>	<b>50,83</b>
0,42% Praestol-Lösung /g	134,680	111,448	83,198
Kerosene /g	27,323	48,323	69,558
Triton X-100 /g	0,721	0,693	0,997
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,443	0,432	0,649
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,02637	0,01434	0,01433
UltraTurrax T25 /min	0	0	0
Dispergierwerkzeug Typ	--	--	--
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	0	0	0
Ultraschall /min	10	10	10
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7

**Tabelle 10.13:** Daten der Emulsionen 041P63, 041P65 und 041P76.

Kennung	041P63	041P65	041P76
$\Phi$ /%	<b>62,97</b>	<b>64,64</b>	<b>76,44</b>
0,42% Praestol-Lösung /g	59,079	60,386	39,281
Kerosene /g	80,754	90,056	105,607
Triton X-100 /g	0,316	1,297	1,516
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,226	0,854	1,036
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,00391	0,01439	0,01436
UltraTurrax T25 /min	0	0	0
Dispergierwerkzeug Typ	--	--	--
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	0	0	0
Ultraschall /min	20	10	10
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7

**Tabelle 10.14:** Daten der Emulsionen 082P20A und 082P20B.

Kennung	082P20A	082P20B
$\Phi$ /%	<b>20,07</b>	<b>20,07</b>
0,82% Praestol-Lösung /g	132,557	132,557
Kerosene /g	26,694	26,694
Triton X-100 /g	0,709	0,709
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,445	0,445
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,02657	0,02657
UltraTurrax T25 /min	1	1
Beobachtung	Weissenberg-Effekt	Weissenberg-Effekt
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	18000	18000
Ultraschall /min	20	10
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7

## 10. Anhang

**Tabelle 10.15:** Daten der Emulsionen 082P35A, 082P35B und 082P35C.

Kennung	082P35A	082P35B	082P35C
$\Phi$ /%	<b>35,09</b>	<b>35,07</b>	<b>35,10</b>
0,82% Praestol-Lösung /g	130,087	130,087	110,092
Kerosene /g	56,400	56,400	47,778
Triton X-100 /g	0,696	0,795	0,673
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,373	0,426	0,426
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,01234	0,01442	0,01447
UltraTurrax T25 /min	0	0	0
Dispergierwerkzeug Typ	--	--	--
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	0	0	0
Ultraschall /min	20	10	10
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7

**Tabelle 10.16:** Daten der Emulsionen 082P51A, 082P51BG, 082P51CF und 082P51D

Kennung	082P51A	082P51BG	082P51CF	082P51D
$\Phi$ /%	<b>51,17</b>	<b>50,94</b>	<b>50,94</b>	<b>51,02</b>
0,82% Praestol-Lösung /g	84,338	81,885	83,067	84,338
Kerosene /g	70,891	68,629	69,620	70,891
Triton X-100 /g	0,451	0,998	1,010	0,994
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,291	0,661	0,659	0,638
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,00636	0,01454	0,01450	0,01459
UltraTurrax T25 /min	1	0	1	1
Beobachtung	Weissenb.	Weissenb.	Weissenb.	Weissenb.
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	18000	0	20000	18000
Ultraschall /min	20	0,75	15	10
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7	7

**Tabelle 10.17:** Daten der Emulsion 082P63

Kennung	082P63
$\Phi$ /%	<b>63,02</b>
0,82% Praestol-Lösung /g	56,142
Kerosene /g	76,729
Triton X-100 /g	0,300
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,226
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,00391
UltraTurrax T25 /min	0
Beobachtung	Weissenb.
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	0
Ultraschall /min	20
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7

## 10. Anhang

**Tabelle 10.18:** Daten der Emulsionen 082P65A, 082P65B, 082P65C und 082P65D

Kennung	082P65A	082P65B	082P65C	082P65D
$\Phi$ /%	<b>64,92</b>	<b>64,81</b>	<b>64,70</b>	<b>64,58</b>
0,82% Praestol-Lösung /g	55,254	59,327	64,196	63,881
Kerosene /g	82,425	88,489	95,783	95,280
Triton X-100 /g	0,600	0,944	1,373	1,712
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,435	0,636	0,853	1,066
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,00727	0,01067	0,01434	0,01797
UltraTurrax T25 /min	0	0	0	0
Beobachtung	Weissenb.	Weissenb.	Weissenb.	Weissenb.
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	0	0	0	0
Ultraschall /min	5+10	10	15	20
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7	7	7

**Tabelle 10.19:** Daten der Emulsionen 082P77A und 082P77B

Kennung	082P77A	082P77B
$\Phi$ /%	<b>77,07</b>	<b>76,52</b>
0,82% Praestol-Lösung /g	40,818	40,818
Kerosene /g	110,043	110,043
Triton X-100 /g	0,218	1,588
Triton X-100 in Emulsion /Gew.-%	0,145	1,043
Verhältnis Tensid zu Kerosene g/g	0,00198	0,01443
UltraTurrax T25 /min	0	0
Beobachtung	Weissenb.	Weissenb.
Geschwindigkeit ca. /U*min <sup>-1</sup>	0	0
Ultraschall /min	20	10
Leistung Ultraschall (Reglereinstellung)	7	7

### 10.3 Tabellarische Übersichten weiterer Ergebnisse

**Tabelle 10.20:** Schallgeschwindigkeiten der Na-CMC-Emulsionen bei 10,3 MHz und Raumtemperatur.

<b>Volumenkonzentration Öl/ %</b>	<b>0% Na-CMC: <math>c / m s^{-1}</math></b>	<b>0,5% Na-CMC: <math>c / m s^{-1}</math></b>	<b>0,75 % Na-CMC: <math>c / m s^{-1}</math></b>
0	1488,0	1488,0	1488,0
10	1467,9	1471,9	1471,8
20	1443,9	1447,0	1442,1
30	1420,5	1424,0	1417,5
40	1401,2	1402,5	1399,0
50	1385,8	1373,9	1377,7
60	1368,8	1350,2	1368,0
65	1359,7		
70	1347,1	1355,9	1348,2
75	1339,6		
100	1326,3	1326,3	1326,3

**Tabelle 10.21:** Schallgeschwindigkeiten der Praestolemulsionen bei 10,3 MHz und Raumtemperatur.

<b>Volumenkonzentration Öl/ %</b>	<b>0,41% Praestol: <math>c / m s^{-1}</math></b>	<b>0,82% Praestol: <math>c / m s^{-1}</math></b>
0	1490,5	1496,6
20	1442,5	1446,7
35	1405,8	1407,5
51	1378,7	1380,8
63	1362,0	1360,0
77	1339,8	1334,2
100	1326,3	1326,3

## 10. Anhang

**Tabelle 10.22:** Parameter für die Modellierung der Schallgeschwindigkeit nach URICK.

	<b>Wasser + 0,75% Na-CMC</b>	<b>Kerosene</b>
<b>Dichte / kg m<sup>-3</sup></b>	1000	804
<b>Adiabatische Kompressibilität /m<sup>2</sup> N<sup>-1</sup></b>	4,47 * 10 <sup>-10</sup>	7,07 * 10 <sup>-10</sup>

**Tabelle 10.23:** Fitfunktionen der MAXWELL-WAGNER-Frequenz der 0,5% und 0,75%igen Na-CMC Emulsionen.

<b>Konzentrations- reihe mit</b>	<b>Gleichung</b>	<b>Bestimmtheitsmaß</b>
0,5% Na-CMC	$\omega_{MW} = 28,847 \text{ EXP}(-0,0291x)$	R <sup>2</sup> = 0,9997
0,75% Na-CMC	$\omega_{MW} = 31,8 \text{ EXP}(-0,0216x)$	R <sup>2</sup> = 0,9946

**Tabelle 10.24:** Ergebnisse der Ultraschall- und der Leitfähigkeitsmessungen der PIT Emulsion sowie der Emulsion vor der PIT-Methode.

<b>Typ</b>	<b>Konzentration Öl /Gew.-%</b>	<b>Mittl. Durchm. (Mean) /µm</b>	<b>Standard- abweichung (=Breite) der lognormalen Verteilungskurve</b>	<b>Fit- error /%</b>	<b>Zetapotenzial /mV</b>	<b>Leitfähigkeit /S m<sup>-1</sup></b>	<b>Schallgeschwindigkeit (Raumtemp., 10,3 MHz) / ms<sup>-1</sup></b>
Wasserphase	0					0,1063	1508,8
PIT Emulsion, optische Messung (DLS)	1,0	0,107	0,0382		-3,2	0,00072	Nicht gemessen
PIT Emulsion	5,0	0,026	0,089	4,94	-3,68	0,00054	1501,0
PIT Emulsion	6,67	0,030	0,177	5,67	-3,99	0,00095	1496,6
PIT Emulsion	10,0	0,034	0,094	4,52	-2,24	0,00101	1489,6
PIT Emulsion	20,0	0,031	0,098	5,93	0,87	0,00281	1480,9
Ölphase	100					0,0030	1461,3
o/w Emulsion	20,0	10,99	0,1	17,34	3,05	0,00106	1497,5

## 10. Anhang

**Tabelle 10.25:** Ergebnisse und Modellierung der relativen Nullviskosität der 0,5%igen Na-CMC Emulsionen. Ursprung der Daten aus dem Kriech-Retardationstest.

<b>Volumenanteil Ölphase/ -</b>	<b>relative Nullviskosität/ -</b>	<b>Elastischer Anteil /%</b>	<b>Volumenanteil Ölphase/ -</b>	<b>MOONEY: relative Nullviskosität/ -</b>
0,0	1,0		0,0	1,0
0,3	8,2	0,94	0,1	1,7
0,4	70,0	3,97	0,2	3,5
0,6	385,3	7,30	0,3	8,5
0,7	300088	63,96	0,5	28,0
			0,6	148,4
			0,7	1808,0
			0,8	116619

**Tabelle 10.26:** Ergebnisse der relativen Nullviskosität der 0,75%igen Na-CMC Emulsionen. Ursprung der Daten aus dem Kriech-Retardationstest.

<b>Volumenanteil Ölphase/ -</b>	<b>relative Nullviskosität/ -</b>
0,0	1,0
0,1	0,2
0,2	0,54
0,3	0,42
0,5	25,51
0,6	6208,89

**Tabelle 10.27:** Ergebnisse und Modellierung der relativen Nullviskosität der 0,82%igen Praestol-Emulsionen. Ursprung der Daten aus dem Kriech-Retardationstest.

<b>Volumenanteil Ölphase/ -</b>	<b>relative Nullviskosität/ -</b>	<b>MOONEY: relative Nullviskosität/ -</b>	<b>Elastischer Anteil /%</b>
0,0	1,0	1,0	5,26
0,20	0,7	2,3	12,63
0,35	4,9	5,7	22,58
0,51	91,1	24,7	40,47
0,65	114,0	205,5	40,63
0,77	1434,4	5052,7	47,37

## 10. Anhang

**Tabelle 10.28:** Ergebnisse der Berechnung nach dem KELVIN-VOIGT-Modell der Emulsion 075N70FFBRM bei einem angelegten Drehmoment von 0,1mNm (LVE).

<b>1 Element-KELVIN-VOIGT-Modell (4 Parameter)</b>		
	<b>Wert</b>	<b>Standardabweichung</b>
$\eta$ / Pas	$1,642 \cdot 10^5$	$1,624 \cdot 10^1$
$J_0$ / Pa <sup>-1</sup>	$3,008 \cdot 10^{-3}$	$2,975 \cdot 10^{-7}$
$J(1)$ / Pa <sup>-1</sup>	$1,612 \cdot 10^{-3}$	$1,595 \cdot 10^{-7}$
$\Lambda(1)$ / s	$2,295 \cdot 10^1$	$2,271 \cdot 10^{-3}$
<b>Standardabweichung</b>	$9,893 \cdot 10^{-5}$	
<b>2 Element- KELVIN-VOIGT-Modell (6 Parameter)</b>		
	<b>Wert</b>	<b>Standardabweichung</b>
$\eta$ / Pas	$1,776 \cdot 10^5$	$1,259 \cdot 10^1$
$J_0$ / Pa <sup>-1</sup>	$2,369 \cdot 10^{-3}$	$1,679 \cdot 10^{-7}$
$J(1)$ / Pa <sup>-1</sup>	$1,545 \cdot 10^{-3}$	$1,095 \cdot 10^{-7}$
$\Lambda(1)$ / s	4,338	$3,075 \cdot 10^{-4}$
$J(2)$ / Pa <sup>-1</sup>	$8,895 \cdot 10^{-4}$	$6,305 \cdot 10^{-8}$
$\Lambda(2)$ / s	$7,011 \cdot 10^1$	$5,040 \cdot 10^{-3}$
<b>Standardabweichung</b>	$7,089 \cdot 10^{-5}$	

**Tabelle 10.29:** Daten des Kurvenfits für **Abbildung 6.6.**

$y = A \exp(Bx)$	
A	0,6237
B	-5,6262
Bestimmtheitsmaß	0,9895

**Tabelle 10.30:** Daten des Kurvenfits der Entwicklung der Partikelgröße (Medianwert) der Emulsion 75N50F.

$y = ax^3 + bx^2 + cx + d$	
A	0,00008
B	-0,0041
C	0,0653
D	0,4376
Bestimmtheitsmaß	0,965

### 10.4 Dichtemessungen und thermischer Expansionskoeffizient

Die Werte für Dichte und isobaren thermischen Expansionskoeffizient der äußeren bzw. inneren Phase sind für die Bestimmung der Teilchengröße und des Zetapotenzials per Ultraschall notwendig. Die Temperaturabhängigkeit beider wird in der Datenbank anhand eines Polynoms dritten Grades hinterlegt.

Die Dichtemessungen wurden im Temperaturintervall von 20-30°C mit dem nach dem Biegeschwingerprinzip arbeitenden Dichteschwinger DMA 5000 durchgeführt.

Aus den sehr genau ermittelbaren Dichten bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich anhand folgender Gleichung der (temperaturabhängige) thermische Expansionskoeffizient bestimmen:

$$\beta = \frac{-1}{\rho_{T_1}} \left( \frac{\rho_{T_2} - \rho_{T_1}}{T_2 - T_1} \right) \quad (10.22)$$

Die Daten der Dichte und der Expansionskoeffizienten für die 0,41%ige Praestollösung und die 0,5%ige Na-CMC-Lösung wurden anschließend durch Interpolation aus den gewonnenen Daten und den entsprechenden Werten von Wasser ermittelt.

**Tabelle 10.31:** Technische Daten des Modells DMA 5000 laut Hersteller. <sup>[189]</sup>

Messbereich	0 bis 3 g cm <sup>-3</sup>
Genauigkeit Dichte	0,000005 g cm <sup>-3</sup>
Genauigkeit Temperatur	0,001 °C
Wiederholbarkeit Dichte (Standardabweichung)	0,000001 g cm <sup>-3</sup>
Wiederholbarkeit Temperatur (Standardabweichung)	0,001 °C
Messtemperatur	0°C bis 90°C
Minimales Probenvolumen	1 ml

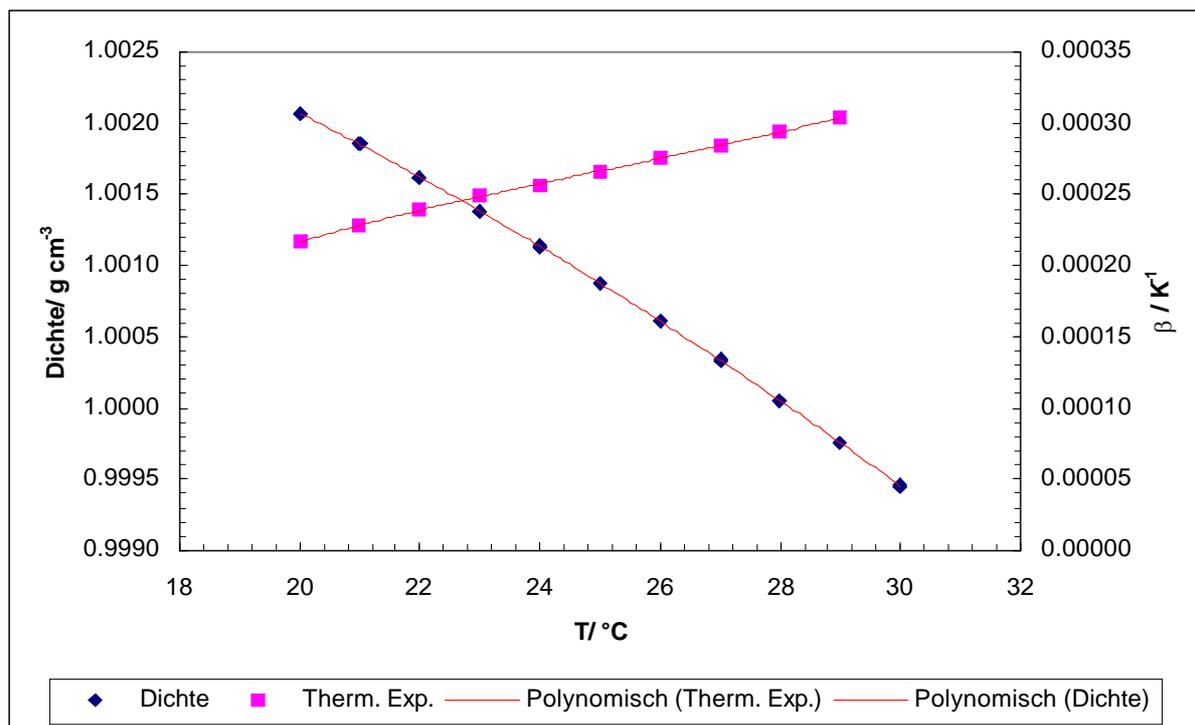
## 10. Anhang

**Tabelle 10.32:** Ergebnisse der Dichtemessung mit dem Dichteschwinger DMA 5000 von 0,75%iger Na-CMC-Lösung.

Temperatur/ °C	Dichte/ g cm <sup>-3</sup>	Temperatur/ °C	Dichte/ g cm <sup>-3</sup>
20,008	1,002065	24,994	1,000880
20,005	1,002068	24,995	1,000876
20,004	1,002066	24,997	1,000875
20,994	1,001853	25,993	1,000611
20,997	1,001851	25,995	1,000612
20,998	1,001850	25,996	1,000611
21,994	1,001624	26,992	1,000338
21,995	1,001623	26,994	1,000334
21,998	1,001622	26,995	1,000334
22,993	1,001386	27,992	1,000052
22,995	1,001382	27,996	1,000050
22,996	1,001382	27,997	1,000050
23,993	1,001135	28,994	0,999759
23,996	1,001134	28,995	0,999756
23,996	1,001132	28,996	0,999755
		29,993	0,999456
		29,995	0,999452
		29,996	0,999452

**Tabelle 10.33:** Aus den Dichtemessungen mit dem Dichteschwinger DMA 5000 gewonnene thermische Expansionskoeffizienten nach **Gleichung 10.22** von 0,75%iger Na-CMC-Lösung.

T/ °C	Isobarer thermischer Expansionskoeffizient / K <sup>-1</sup>
20,006	0,0002166
20,996	0,0002281
21,996	0,0002395
22,995	0,0002492
23,995	0,0002563
24,995	0,0002656
25,995	0,0002761
26,994	0,0002842
27,995	0,0002940
28,995	0,0003035

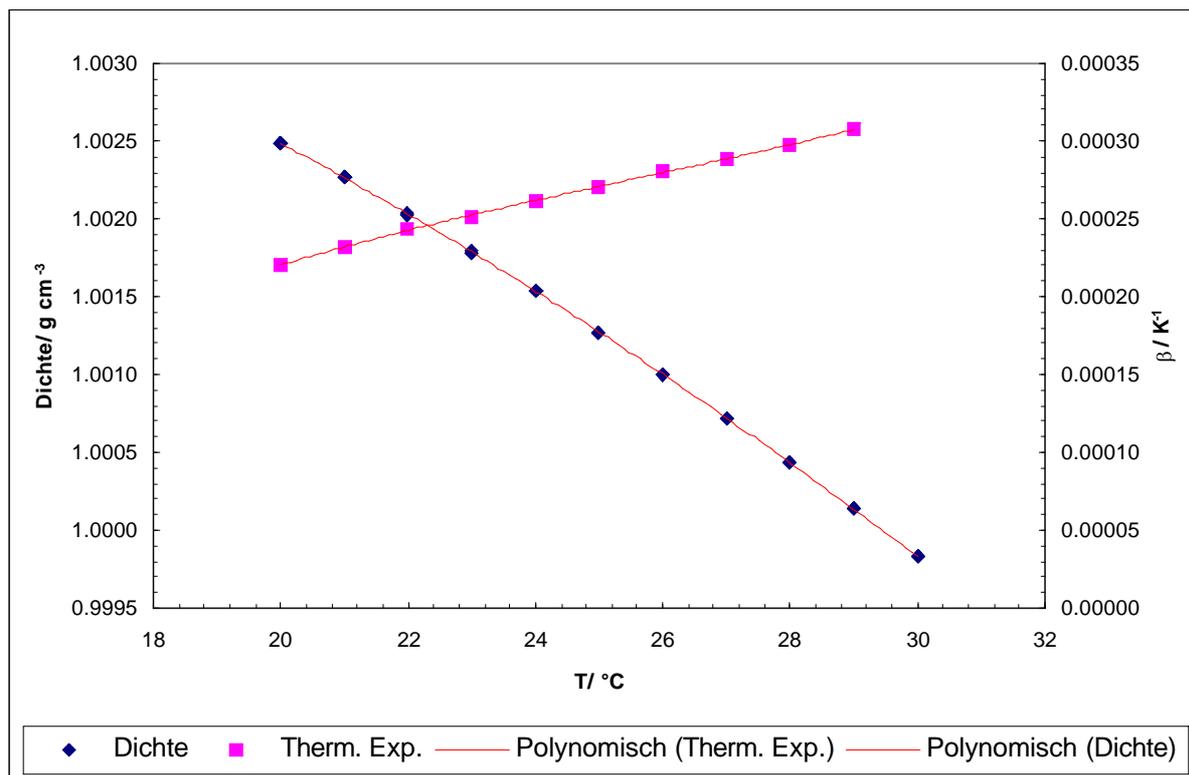


**Abbildung 10.1:** Ergebnisse der Dichtemessung von 0,75%iger Na-CMC-Lösung mit dem DMA 5000 und den daraus resultierenden thermischen Expansionskoeffizienten. Kurvenanpassung in beiden Fällen durch Polynome dritten Grades.

**Tabelle 10.34:** Ergebnisse der Dichtemessung mit dem Dichteschwinger DMA 5000 von 0,82%iger Praestol-Lösung sowie thermische Expansionskoeffizienten.

T/ °C	Dichte/ g cm <sup>-3</sup>	Isobarer thermischer Expansionskoeffizient / K <sup>-1</sup>
20,001	1,002485	0,000220
20,996	1,002265	0,000232
21,996	1,002032	0,000243
22,995	1,001788	0,000252
23,995	1,001536	0,000262
24,996	1,001274	0,000270
25,995	1,001003	0,000281
26,995	1,000722	0,000289
27,995	1,000433	0,000297
28,996	1,000136	0,000307
29,995	0,999828	

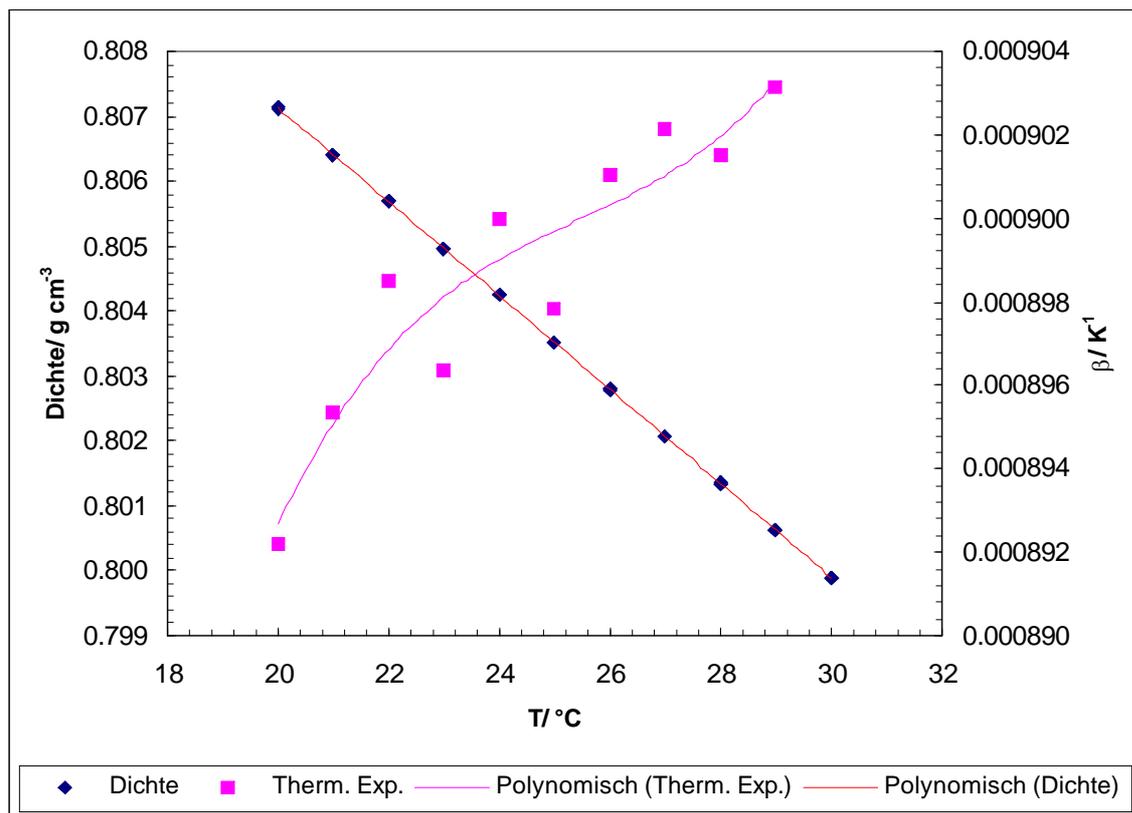
## 10. Anhang



**Abbildung 10.2:** Ergebnisse der Dichtemessung von 0,82%iger Praestol-Lösung mit dem DMA 5000 und den daraus resultierenden thermischen Expansionskoeffizienten. Kurvenanpassung in beiden Fällen durch Polynome dritten Grades.

**Tabelle 10.35:** Ergebnisse der Dichtemessung mit dem Dichteschwinger DMA 5000 von Kerosene sowie thermische Expansionskoeffizienten.

T / °C	Dichte/ g cm <sup>-3</sup>	Isobarer thermischer Expansionskoeffizient / K <sup>-1</sup>
19,999	0,807125	0,000892
20,995	0,806408	0,000895
21,995	0,805686	0,000898
22,994	0,804962	0,000896
23,995	0,804240	0,000900
24,994	0,803517	0,000898
25,995	0,802795	0,000901
26,995	0,802072	0,000902
27,994	0,801349	0,000902
28,995	0,800626	0,000903
29,995	0,799903	



**Abbildung 10.3:** Ergebnisse der Dichtemessung von Kerosene mit dem DMA 5000 und den daraus resultierenden thermischen Expansionskoeffizienten. Kurvenanpassung in beiden Fällen durch Polynome dritten Grades.

### 10.5 Longitudinale Moduln

**Tabelle 10.36:** Speicheranteil des longitudinalen Wellenmoduls der Na-CMC Emulsionen bei 25°C und 10,3 MHz.

	0% Na-CMC	0,5% Na-CMC	0,75% Na-CMC
Volumenkonzentration			
Ölphase/ %	M/ Pa	M/ Pa	M/ Pa
0	2,212 · 10 <sup>9</sup>	2,213 · 10 <sup>9</sup>	2,216 · 10 <sup>9</sup>
10	2,111 · 10 <sup>9</sup>	2,123 · 10 <sup>9</sup>	2,125 · 10 <sup>9</sup>
20	2,001 · 10 <sup>9</sup>	2,011 · 10 <sup>9</sup>	2,000 · 10 <sup>9</sup>
30	1,898 · 10 <sup>9</sup>	1,897 · 10 <sup>9</sup>	1,892 · 10 <sup>9</sup>
40	1,808 · 10 <sup>9</sup>	1,812 · 10 <sup>9</sup>	1,804 · 10 <sup>9</sup>
50	1,731 · 10 <sup>9</sup>	1,702 · 10 <sup>9</sup>	1,713 · 10 <sup>9</sup>
60	1,653 · 10 <sup>9</sup>	1,608 · 10 <sup>9</sup>	1,652 · 10 <sup>9</sup>
65	1,613 · 10 <sup>9</sup>		
70	1,565 · 10 <sup>9</sup>	1,586 · 10 <sup>9</sup>	1,569 · 10 <sup>9</sup>
75	1,530 · 10 <sup>9</sup>		
100	1,414 · 10 <sup>9</sup>	1,414 · 10 <sup>9</sup>	1,414 · 10 <sup>9</sup>

**Tabelle 10.37:** Parameter der quadratischen Fitfunktion für die Daten des Speichermoduls  $M'$  der unverdickten Emulsionen.

$y = ax^2 + bx + c$	
a	35799
b	$-1,169 \cdot 10^7$
c	$2,219 \cdot 10^9$
Bestimmtheitsmaß	0,9992

**Tabelle 10.38:** Verlustanteil des longitudinalen Wellenmoduls der Na-CMC Emulsionen bei 25°C und 100 MHz.

	0%Na-CMC	0,5%Na-CMC	0,75%Na-CMC
<b>Volumenkonzentration</b>			
<b>Ölphase/ %</b>	<b><math>M''/Pa</math></b>	<b><math>M''/Pa</math></b>	<b><math>M''/Pa</math></b>
0	$3,25 \cdot 10^6$	$3,39 \cdot 10^6$	
10	$7,31 \cdot 10^6$	$2,18 \cdot 10^7$	$1,63 \cdot 10^7$
20	$9,95 \cdot 10^6$	$2,86 \cdot 10^7$	$1,58 \cdot 10^7$
30	$1,19 \cdot 10^7$	$2,45 \cdot 10^7$	$1,67 \cdot 10^7$
40	$1,36 \cdot 10^7$	$2,03 \cdot 10^7$	$1,49 \cdot 10^7$
50	$1,31 \cdot 10^7$	$1,81 \cdot 10^7$	$1,21 \cdot 10^7$
60	$1,44 \cdot 10^7$	$1,44 \cdot 10^7$	$1,29 \cdot 10^7$
65	$1,17 \cdot 10^7$		
70	$1,17 \cdot 10^7$	$1,21 \cdot 10^7$	$1,29 \cdot 10^7$
75	$1,17 \cdot 10^7$		
100			

### **10.6 Definition wichtiger kolloidchemischer Begriffe**<sup>[190, 191]</sup>

**Agglomerat:** "*nicht verwachsener* Verband von z.B. an Ecken und Kanten aneinandergelagerten Primärteilchen und / oder Aggregaten, dessen Gesamtoberfläche von der Summe der Einzeloberflächen nicht wesentlich abweicht."<sup>[191]</sup>

**Aggregat:** "*verwachsener* Verband von flächig aneinandergelagerten Primärteilchen, dessen Oberfläche kleiner ist als die Summe der Oberflächen der Primärteilchen."<sup>[191]</sup>

**Aggregation:** Prozess, bei dem eine zusammenhängende Masse oder ein Cluster gebildet wird; die sich ergebende Struktur wird Aggregat genannt.

**Einzelpartikel / Primärpartikel:** Durch geeignete physikalische Verfahren (Lichtmikroskop, Elektronenmikroskop) als Individuum erkennbares Teilchen.<sup>[191]</sup>

**Festes Aggregat:** Ein Aggregat, das weder durch mechanische (Ultraschall, Schütteln oder Rühren) noch durch milde chemische Behandlung redispergiert werden kann. Feste Aggregate bestehen aus chemisch verbundenen oder verschmolzenen Untereinheiten.

**Flocke / Flokkulat:** ein Aggregat, das sich bei Zugabe eines Polymers bildet. Flocken haben generell eine lockere Struktur niedriger Dichte. Kann durch relativ geringe Scherkräfte zerteilt werden.<sup>[191]</sup>

**Koagulation:** Spezialfall der Agglomeration, bei dem die Bildung von Aggregaten in einer Suspension durch Elektrolyte herbeigeführt wird.

**Lyotrope Serien:** in diesen Serien werden die Ionen anhand ihrer Effektivität in absteigender Reihenfolge geordnet, mit der sie das Verhalten (typischerweise den Hang zur Koagulation) einer Dispersion beeinflussen.