

Partikelgrößen von Füllstoffen schnell und einfach charakterisieren

Sedimentationsmessungen an Calciumcarbonat-Pulvern mit einem Tensiometer

Jeremy Teuber, Dr. Daniel Frese

Krüss GmbH

Fein dispergierte, anorganische Füllstoffe werden häufig eingesetzt, um die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Materialien zu optimieren. Neben dem Benetzungsverhalten solcher Partikel, das durch Washburn-Messungen untersucht werden kann, spielt auch deren Größenverteilung eine wichtige Rolle für die Qualität des Endproduktes. Im hier beschriebenen Fall konnte einer unser Kunden mit Washburn-Messungen an verschiedenen Calciumcarbonatproben keine Differenzen feststellen, welche das unterschiedliche Verhalten der Pulver im Produktionsprozess hätten erklären können. In unserem Applikationslabor haben wir Sedimentationsmessungen an verschiedenen Chargen der Pulver in Isopropanol durchgeführt und konnten dabei Unterschiede im Sedimentationsverhalten beobachten.

Anhand eines einfachen Modells konnten wir aus den gemessenen Graphen Aussagen über die Partikelgrößenverteilung der Proben treffen. Insbesondere konnten wir zwischen monodispersen und polydispersen Proben unterscheiden. Eine Sedimentationsmessung ermöglicht demnach schnelle und einfache Untersuchungen der Partikelmorphologie und kann als sinnvolle Ergänzung zur Benetzungsanalyse mit ein und demselben Messinstrument, unserem Force Tensiometer K100 durchgeführt werden.



Hintergrund

Qualitätskontrolle von Füllstoffen

Nano- bis mikrometergroße anorganische Partikel finden als Füllstoffe Anwendung in Polymeren und funktionellen Materialien für den Gebäudebau, in der Papierherstellung, in Klebstoffen oder Farben. Sie helfen mechanische und rheologische Eigenschaften der Produkte zu verbessern und zu kontrollieren sowie Materialkosten zu senken.

Beim Dispergieren der Füllstoffe und der resultierenden Produktqualität sind besonders zwei Eigenschaften der Pulver hervorzuheben: zum einen deren Benetzbarkeit durch die umgebende Matrix, zum anderen die Größe und Morphologie der Partikel. Qualitätseinbußen bei diesen Aspekten führen zu inhomogener Verteilung der Partikel und in der Folge zu negativen Produkteigenschaften, z.B. verringerter Schlagfestigkeit [1]. Das Benetzungsverhalten, welches mit der freien Oberflächenenergie der Füllstoffpartikel verbunden ist, lässt sich mit Hilfe der Washburn-Methode für Pulverproben bestimmen [2]. Mit dieser Methode hat unser Kunde Pulverkontaktwinkel an den hier behandelten Proben gemessen. Da jedoch der Kontaktwinkel nach Washburn nur von der freien Oberflächenenergie des Pulvers, nicht aber von dessen Porosität abhängt, waren die Ergebnisse für die chemisch identischen Proben wie zu erwarten gleich. Demnach musste das festgestellte unterschiedliche Verhalten der Pulver im Produktionsprozess in der Partikelgröße begründet liegen.

Methoden für eine exakte Untersuchung der Partikelstruktur, z.B. die Elektronenmikroskopie, sind häufig experimentell sehr aufwändig. Wir zeigen hingegen, wie durch Messungen des Sedimentationsverhaltens mit nur wenig Aufwand eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Partikelproben getroffen werden kann. Ein großer Vorteil liegt in dem einer Washburn-Messung sehr ähnlichen apparativen Aufbau. Dieser ermöglicht es, Benetzungs- und Sedimentationsverhalten von Pulvern unabhängig voneinander,

aber mit ein und demselben Messinstrument zu erfassen.

Sedimentation und Partikelgröße

Auf Partikel in einer Suspension wirken verschiedene Kräfte, die das Absetzen beeinflussen. Der Schwerkraft wirken die Auftriebskraft sowie eine Reibungskomponente entgegen. Zwischen diesen Kräften stellt sich ein Gleichgewicht ein, sodass Partikel mit einer konstanten Geschwindigkeit v absinken (Stokessches Gesetz) [3]:

$$v = \frac{m_p}{f} \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_p} \right) g$$

Hierbei entspricht m_p der Masse der sedimentierenden Partikel, f dem Reibungsfaktor, welcher von der Größe und Form der Partikel sowie von der Viskosität des umgebenden Mediums abhängt, ρ_l der Dichte der umgebenden Flüssigkeit, ρ_p der effektiven Dichte der Partikel und g der Gravitationsbeschleunigung. Die Sedimentationsgeschwindigkeit unterscheidet sich für Partikel unterschiedlicher Dichte, Größe und Form und ist unter der Annahme einer gleichbleibenden Konzentration proportional zu der detektierten Massenzunahme über die Zeit:

$$v \sim \frac{dm}{dt}$$

Normiert man auf die Gravitationskonstante, ergibt sich der Sedimentationskoeffizient S [s oder Svedberg = 10^{-13} s], welche häufig Verwendung findet in der Fachliteratur zur Beschreibung des Sedimentationsverhaltens [4]:

$$s = \frac{v}{g}$$

Monodisperse Proben, also solche mit einheitlicher Partikelform und -größe, lassen sich somit gut von polydispersen Proben unterscheiden. Erstere weisen nur eine konstante Steigung für die Zunahme der Masse über die Zeit auf, während letztere eine breitere Verteilung oder mehrere definierte Steigungen zeigen können.

Experimenteller Teil

Drei verschiedene Calciumcarbonatpulver (Sample 1-3) wurden untersucht. Die Pulver sind hydrophob und werden daher nicht von Wasser benetzt, sondern verbleiben auf der Oberfläche. Daher wurde stattdessen Isopropanol als umgebende Phase für die Sedimentationsmessungen gewählt. Es wurden 1%ige Suspensionen je Pulverprobe in Isopropanol angesetzt. Alle Messungen wurden mit unserem Force Tensiometer - K100 bei Raumtemperatur durchgeführt. Mehrminütiges Rühren mithilfe des integrierten Magnetrührers stellte eine homogene Ausgangsverteilung der Partikel sicher. Unmittelbar nach dem Rühren wurde die Messung gestartet. Hierzu wurde ein Messkörper (SH0640) softwaregesteuert 20 mm tief in die Suspension eingetaucht und der Zuwachs an Masse über einen Zeitraum von 600 s aufgenommen (Abbildung 1).

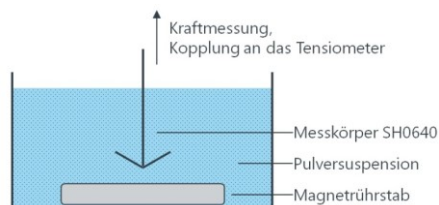


Abb. 1: Experimenteller Aufbau einer Sedimentationsmessung mit dem Force Tensiometer – K100

Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt den Verlauf der detektierten Masse gegen die Zeit für je zwei Experimente je Probe 1-3. Hierbei ist zu erkennen, dass die beiden Graphen für jeweils eine Probe sehr ähnlich verlaufen, das Sedimentationsverhalten sich also gut reproduzierbar messen lässt.

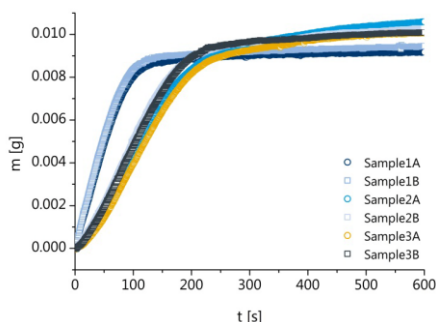


Abb. 2: Verlauf der Massenzunahme gegen die Zeit für jeweils zwei Messungen an drei untersuchten Proben

Beim Vergleich der drei Proben untereinander fällt auf, dass Sample 1 einen deutlich schnelleren Massenzuwachs zeigt im Vergleich zu Sample 2 und Sample 3, welche vergleichbare Graphen aufweisen. Die Gesamtmassenzunahme nach 600 s unterscheidet sich für alle drei Proben kaum und beträgt etwa 10 mg. In Abbildung 3 ist die Sedimentationsgeschwindigkeit dm/dt für je eine Messung an drei Proben aufgetragen. Auch hier ist deutlich ein Unterschied zwischen Sample 1 und den anderen beiden Proben zu erkennen. Für Sample 1 ergibt sich über die ersten etwa 45 s eine konstante

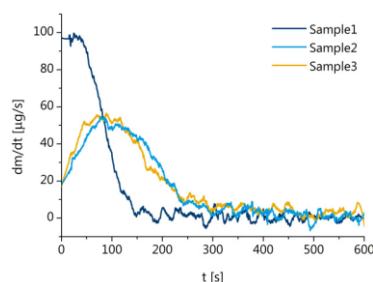


Abb. 3: Verlauf der Sedimentationsgeschwindigkeit dm/dt gegen die Zeit für die drei A-Proben aus Abb. 2

Sedimentationsgeschwindigkeit von etwa 100 $\mu\text{g/s}$, bevor diese schnell auf einen Wert von 0 sinkt und die Sedimentation abgeschlossen ist. Demnach handelt es sich bei dieser Probe um eher monodisperse Partikel mit enger Größenverteilung, welche mit gleicher, konstanter Geschwindigkeit absinken.

Sample 2 und 3 weisen einen anderen Verlauf auf. Hier lässt sich über die ersten etwa 250 s eine breite Verteilung von Sedimentationsgeschwindigkeiten zwischen 10 und 60 $\mu\text{g/s}$ feststellen, was auf eine polydisperse Partikelverteilung schließen lässt mit unterschiedlichen Dichten, Größen und möglicherweise auch der Bildung von Agglomeraten. Im Hinblick auf eine gewünschte homogene Verteilung der Füllstoffpartikel in der Matrix des fertigen Produktes empfiehlt sich demnach die Verwendung der Partikelprobe Sample 1, wobei hier darauf geachtet werden muss, dass die Aushärtung des Produktes ausreichend schnell im Vergleich zur Sedimentation der Partikel stattfindet.

Zusammenfassung

Anorganische Mikro- und Nanopartikel sind wichtiger Bestandteil von Farben, Klebstoffen, Papieren und Baumaterialien. Ihre Qualität als Füllstoffe hängt ganz wesentlich von der Größenverteilung solcher Partikel ab. Wir zeigen am Beispiel von Calciumcarbonatpulvern, wie mit Hilfe von Sedimentationsmessungen mit dem Force Tensiometer - K100 mit geringem experimentellem Aufwand zwischen monodispersen Partikeln mit enger Größenverteilung und polydispersen Partikeln unterschieden werden kann. Diese Messungen waren für unseren Kunden eine hilfreiche Ergänzung zu den bereits von ihm selbst durchgeführten Washburn-Messungen. In Kombination mit der Washburn-Methode zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens solcher Partikel bietet das K100 somit umfassende Charakterisierungsmöglichkeiten.

Literatur

- [1] W.C.J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huétink, R.J. Gaymans, *Polymer* 2003, 44, 261.
- [2] C. Rulison, *Krüss Applikationsbericht AR224*, 2001.
- [3] J.C. Berg, *An Introduction to Interfaces and Colloids*, World Scientific Publishing, Singapore, 2010, p. 387 ff.
- [4] J. Lebowitz, M. S. Lewis, P. Schuck, *Protein Science* 2002, 11, 2067.