

Nanotechnologie-Reihe

Eigenschaften von konzentrierten Partikelsystemen

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

PVT-Seminar, 15. November 2024

Gliederung

1. Eigenschaften von Partikelsystemen
2. Rayleigh-Streuung und ein verblüffendes Gedankenexperiment
3. Lichtstreuung in konzentrierten kolloidalen Suspensionen
4. Osmotischer Druck und Virialkoeffizient
5. Reale Suspensionsstrukturen
6. Hydrodynamische Eigenschaften kolloidaler Suspensionen
7. Konzentrationseinfluss bei der Sedimentation
8. Konzentrationseinfluss bei der Diffusion
9. Konzentrationseinfluss bei der Viskosität
10. Zusammenfassung

Eigenschaften von Partikelsystemen

Makroskopische Eigenschaften von Partikelsystemen

- Sedimentation
- diffusiver Stofftransport
- Viskosität von Suspensionen (bzw. deren rheologische Eigenschaften)
- optische Effekte (Lichttrübung, Lichtstreuung, Glanz, Farbe, ...)
- osmotischer Druck
- Filtrierbarkeit und Rückhalt an/in porösen Medien sowie Membranen
- „Haltbarkeit“ / Stabilität
- ...

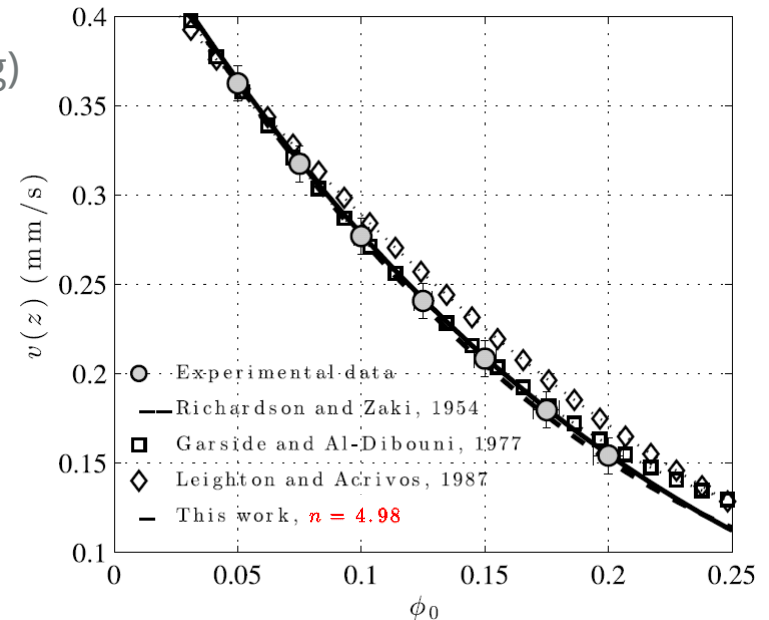
zur Erinnerung: Schwarm sedimentation

- Sedimentation in (konzentrierten) Partikelsystemen erfolgt **stets** langsamer als für einzelne Partikel (Sedimentationsbehinderung)
- Zusammenhang zwischen individueller und kollektiver Sinkgeschwindigkeit:

$$k_{hydr} = \frac{u_{Sed}}{u_{Stokes}} = (1 - \phi)^n \approx 1 - n \cdot \phi \quad \phi \rightarrow 0$$

- mit $n = \text{funct.}(Re, x/D)$
wobei:
 - schleichende Strömung: $n = 4.65$
 - turbulent Strömung: $n = 2.39$

Palma et al.
(*Phys. Fluids*, 28:073304, 2016)



Harzkugeln (125 μ m) in 50%iger
Glyzerinlösung

zur Erinnerung: Diffusion

- „Diffusion“ bezieht sich auf
 - Brownsche Bewegung einzelner Partikel

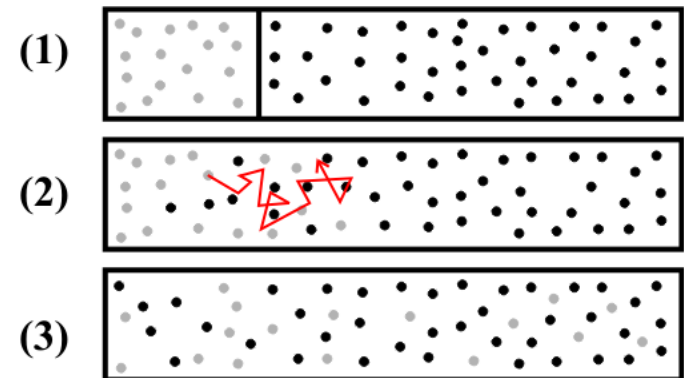
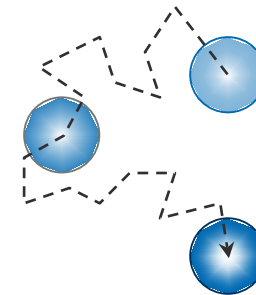
$$\overline{\Delta r^2} = 2 \cdot D_p \cdot t$$

- Ausgleich von Konzentrationsgradienten infolge von diffusiven Stofftransport

$$\vec{J}_{\text{diff}} = -D_{\text{eff}} \cdot \text{grad } c_m$$

- die Koeffizienten beider Transportphänomene sind im Idealfall gleich

$$D_p = D_{\text{eff}}$$



zur Erinnerung: Viskosität

- in laminaren Strömungen reiben die einzelnen Flüssigkeitsschichten aufeinander
- Reibungskraft pro Fläche (Spannung) ist proportional zum Geschwindigkeitsgradienten (Scherrate)

$$\tau \sim \dot{\gamma}$$

- Koeffizient ist dynamische Viskosität

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

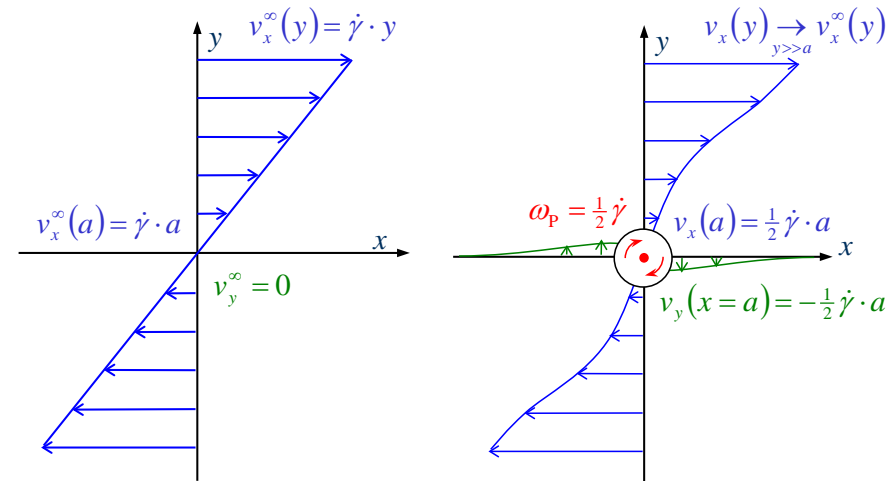
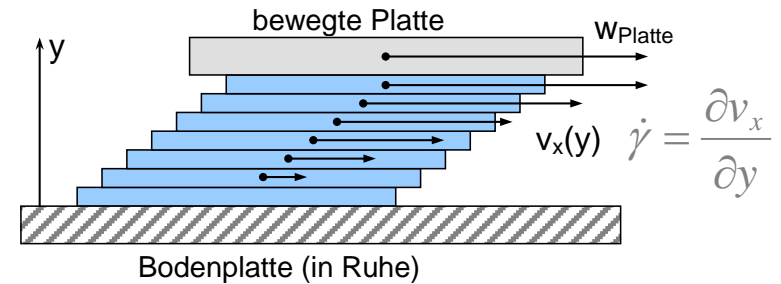
- Partikel ...

- ... verändern das Strömungsfeld
- ... erhöhen **stets** die Viskosität des Systems,

im Idealfall gemäß Einstein (1911):

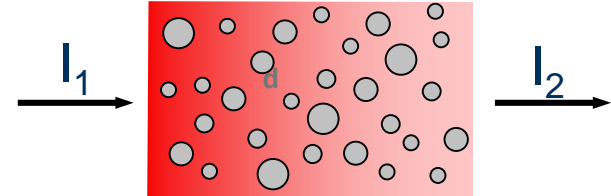
$$\eta_S / \eta_F = 1 + \frac{5}{2} \phi_V$$

Couette-Strömung



Lichtschwächung in Partikelsystemen

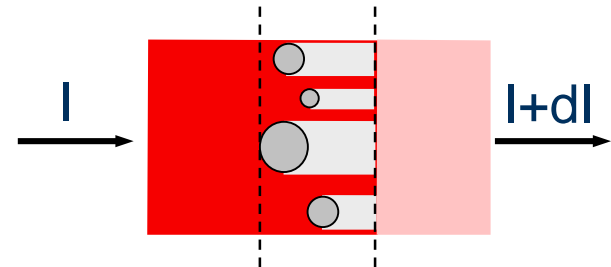
- beim Durchstrahlen eines Partikelsystems werden Lichtstrahlen infolge von Reflektion, Beugung und Umlenkung (Streuung) an den einzelnen Partikeln sowie infolge von Absorption in den Partikeln geschwächt
- die Schwächung der Lichtintensität I wird durch die Messgrößen *Transmission* und *Extinktion* quantifiziert



$$T = \frac{I_2}{I_1} \quad E = \ln \frac{I_1}{I_2} = -\ln T$$

- die Extinktion ist auf die Extinktionswirkung („Abschattung“) der einzelnen Partikel rückführbar, im Idealfall gilt:

$$\begin{aligned} -dI &= c_N \cdot C_{ext} \cdot dx \\ \ln \frac{I_0}{I} &= c_N \cdot C_{ext} \cdot dx \\ E &= c_N \cdot C_{ext} \cdot L \end{aligned}$$



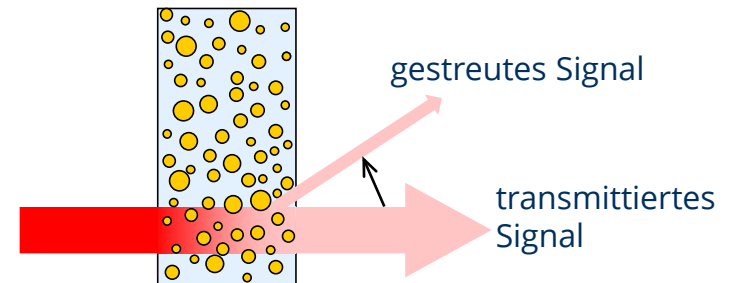
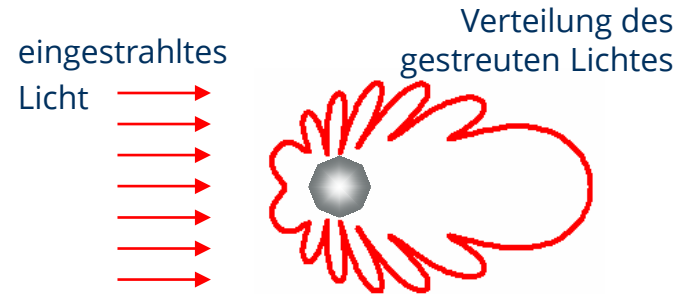
mit C_{ext} = Extinktionsquerschnitt = funct.(Partikelgröße, Wellenlänge, Brechungsindex)

Lichtstreuung an Partikelsystemen

- Durchstrahlen eines Partikelsystems wird Licht an den einzelnen Partikeln in alle Raumrichtungen umgelenkt, d.h. **gestreut**
- ein Betrachter / Detektor empfängt das gestreute Licht von allen Partikeln
- im Idealfall gilt

$$I_{\text{detector}} = \sum_k I_{p,k} \cdot c_N \cdot C_{\text{psca}}$$

- mit $C_{\text{psca}} = \text{partieller Streuquerschnitt}$ für die Streurichtung des Detektors



Rayleigh-Streuung und ein verblüffendes Gedankenexperiment

Tyndall-Effekt

- Tyndall-Effekt
 - Streuung von Licht an Staubpartikeln in Luft → „Sonnenstrahlen“
 - für Suspensionen bereits 1856 von M. Faraday beschrieben
- Tyndall (1869):
 - blaue Himmelsfarbe ← Streulicht
 - rötlicher Abendhimmel ← transmittiertes Licht
- Rayleigh (1871):
 - physikalische Theorie
 - mathematisches Modell

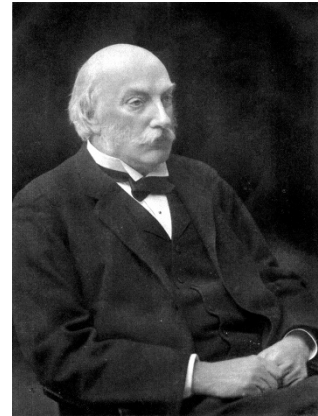


Rayleigh-Streuung

- Rayleigh (1871)
 - Licht = sich ausbreitende transversale Schwingung
 - Modell:

$$\frac{I_{sca}}{I_0} \propto N \cdot |m_{rel}^2 - 1| \cdot \frac{V_P^2}{r^2 \lambda^4} \cdot \sin^2 \varphi$$

- gültig für:
 - Streuung in Gasen
 - Nanopartikelsuspensionen
 - implizite Annahmen
 - einheitliche Schwingung des ganzen Teilchens $\rightarrow x < \lambda$
 - alle Teilchen schwingen unabhängig voneinander
 - Addition der Streulichtintensitäten
- } $\rightarrow r_{ij} > \lambda$



J. W. Strutt, 3rd Baron Rayleigh (1842-1919)



Mandelstams Kritik (1/2)

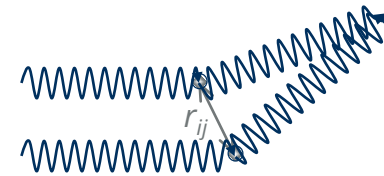
- Mandelstam (1907)
 - Rayleighs Annahme $r_{ij} > \lambda$ ist oft nicht erfüllt
 - für Gase: statt Partikelabstand r_{ij} , besser mittlere freie Weglänge ℓ_{free}
- Sind Rayleighs Annahmen erfüllt?
 - Stratosphäre (50 km): $c_N = 1.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $r_{ij} = 49 \text{ nm}$, $\ell_{\text{free}} = 110 \text{ }\mu\text{m}$
 - Stratosphäre (16 km): $c_N = 2.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $r_{ij} = 9.7 \text{ nm}$, $\ell_{\text{free}} = 880 \text{ nm}$
 - Atmosphäre Boden: $c_N = 2.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $r_{ij} = 4.1 \text{ nm}$, $\ell_{\text{free}} = 68 \text{ nm}$
 - Nanopartikel (10 nm, 1 Vol.-%): $c_N = 1.9 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $r_{ij} = 46 \text{ nm}$
- Was bedeutet dies?
 - Gesamtstreuung = Superposition der Streufelder der einzelnen Teilchen
 - Superposition = Addition der Feldgrößen (nicht der Intensitäten)

Mandelstams Kritik (2/2)

Fall A: $r_{ij} < \lambda$



Fall B: $r_{ij} > \lambda$



kleine Phasenverschiebung ($< 2\pi$) zw. den Streusignalen

→ Interferenz abh. vom Zentrumsabstand r_{ij} und Streuwinkel θ

Phasenverschiebung = 0

→ max. Verstärkung ($I_{\text{sca}}^{1/2} = I_1^{1/2} + I_2^{1/2}$)

Phasenverschiebung = π

→ Auslöschung ($I_{\text{sca}} = 0$)

Ergebnis bei regelmäßiger (kristalliner) Anordnung → $I_{\text{sca}}(\theta > 0) = 0$

große Phasenverschiebung ($>> 2\pi$) zw. den Streusignalen (Inkohärenz)

→ Interferenz sehr sensibel zu Änderungen in r_{ij} oder θ

Streuung benachbarter Partikel ist inkohärent

Ergebnis bei zufälliger Anordnung und/oder zeitlicher Mittelung

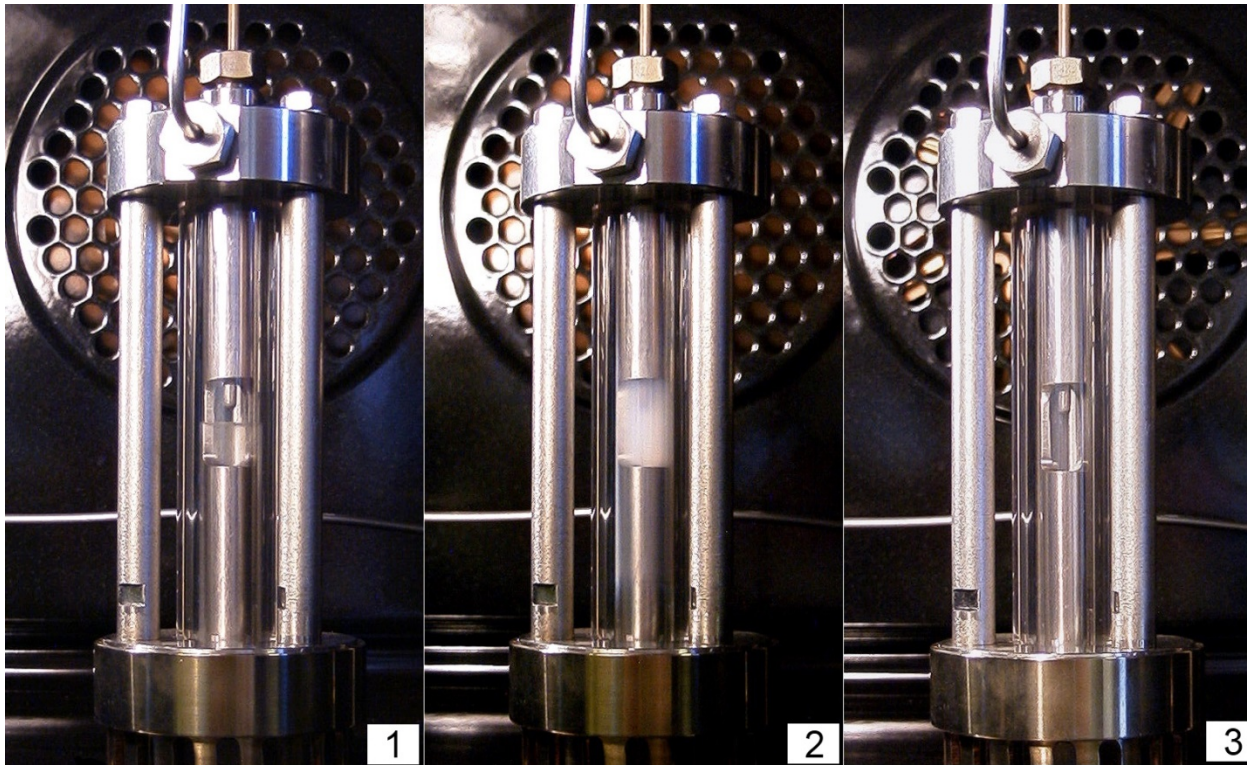
→ $I_{\text{sca}} = I_1 + I_2$

Lichtstreuung in konzentrierten kolloidalen Suspensionen

Warum streuen kolloidale Suspensionen?

- Wir haben gelernt:
 - Streuung an einzelnen Teilchen bedeutet nicht unbedingt Streuung des gesamten Systems
 - ideal homogene disperse Systeme mit $r_{ij} \ll \lambda$: nur Vorwärtsstreuung ($\theta=0$)
- Konsequenz:
 - Streuung resultiert aus Abweichungen von idealer Homogenität bzw. setzt lokale Konzentrationsunterschiede voraus
 - d.h.: Streuung erklärbar aus lokalen Variationen im effektiven Brechungsindex
- Woraus resultieren die Konzentrationsschwankungen?
 - aus kinetischer Energie der Teilchen ($\approx k_B \cdot T$)

Opaleszenz am kritischen Punkt



unterkritisch

kritischer Punkt

überkritisch

Berechnung der Streuung

Anzahl der Partikel im Messraum

partieller Streuquerschnitt
(Streuungswirkung des Einzelpartikels)

- simplifizierender Ansatz
 - $r_{ij} \gg \lambda$ (Anzahl entscheidet):
 - $r_{ij} \ll \lambda$ (Fluktuation entscheidet):
wobei für Poisson-Verteilung

$$I_{sca} \propto N \cdot C_{psca}$$

$$I_{sca} \propto \sigma_N^2 \cdot C_{psca}$$

$$\sigma_N^2 = N$$

- nach Einstein (1910) & Debye (1947)

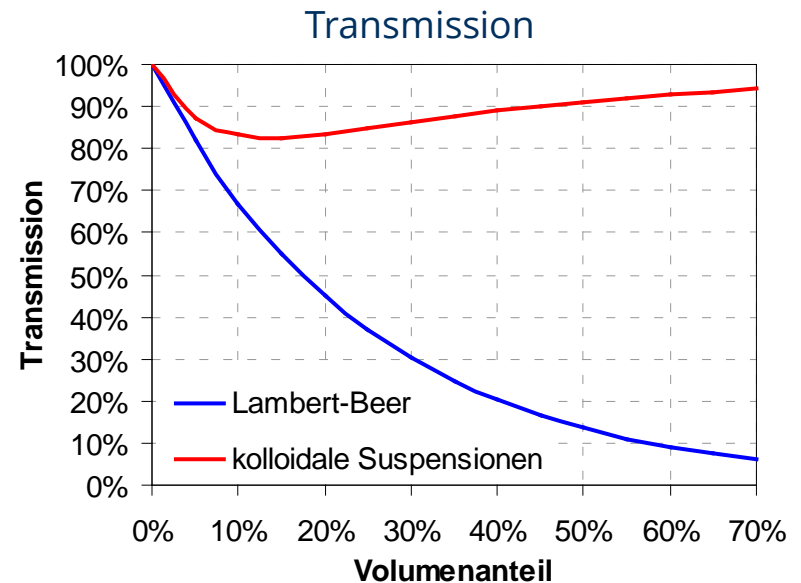
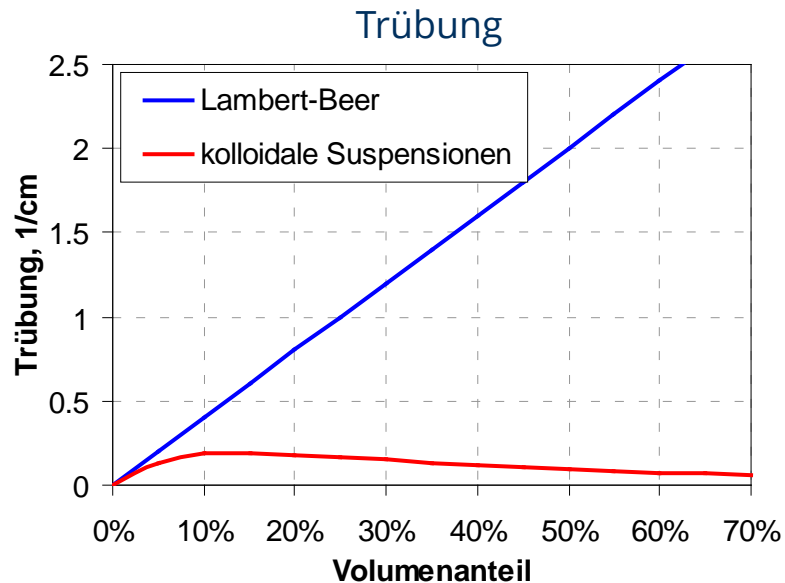
- Streuintensität:
$$\frac{4\pi r^2 I_{sca}}{I_0} = N \cdot C_{psca} \left/ \frac{\partial}{\partial c_N} \frac{p_{osm}}{k_B T} \right.$$

- Trübung:
$$\tau = c_N \cdot C_{ext} \left/ \frac{\partial}{\partial c_N} \frac{p_{osm}}{k_B T} \right.$$

hohe Partikelkonzentrationen
beschränken den mittels
Brownscher Bewegung
erreichbaren Raum

bei höchsten Konzentration ist
Suspensionsstruktur geordnet

Beispiel für die Trübung konzentrierter Kolloide



- zunehmende Strukturierung einer Suspension aufgrund der Volumenverdrängung durch die Partikel → Aufklärung von kolloidalen Suspensionen bei Konzentrationserhöhung

Osmotischer Druck und Virialkoeffizient

Osmotischer Druck

- Bedeutung von p_{osm} :
 - aus Brownscher Bewegung resultierende „Ausbreitungsdruck“ gelöster Substanzen oder suspendierter Partikel
 - reflektiert den mit Partikeln transportierten Impuls

- verdünnte Suspensionen
$$p_{\text{osm}} = \frac{c_m}{M} RT = c_n RT = c_N k_B T$$

- konzentrierte Suspensionen

- basierend auf c_m :
$$\frac{p_{\text{osm}}}{RT} = \frac{c_m}{M} + \sum A_j c_m^j$$

- basierend auf c_N :
$$\frac{p_{\text{osm}}}{kT} = c_N + \sum B_j c_N^j$$

A_j und B_j = Virialkoeffizienten

Anwendung auf Optik

- zur Erinnerung

- Streuintensität:
$$\frac{4\pi r^2 I_{\text{sca}}}{I_0} = N \cdot C_{\text{p,sca}} \left/ \frac{\partial}{\partial c_N} \frac{p_{\text{osm}}}{k_B T} \right.$$

- Trübung:
$$\tau = c_N \cdot C_{\text{ext}} \left/ \frac{\partial}{\partial c_N} \frac{p_{\text{osm}}}{k_B T} \right.$$

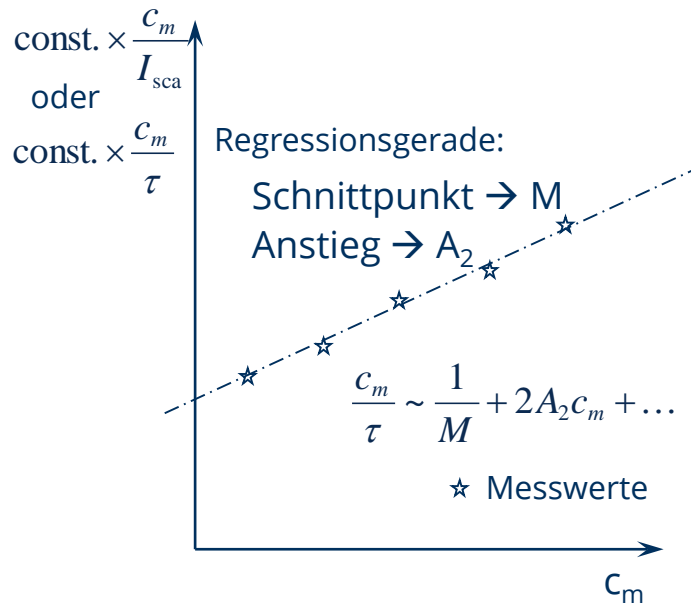
- Virialansatz

- Streuintensität:
$$\frac{4\pi r^2 I_{\text{sca}}}{I_0} = \frac{N C_{\text{p,sca}}}{1 + 2A_2 M c_m + \dots} = \frac{N C_{\text{p,sca}}}{1 + 2B_2 c_N + \dots}$$

- Trübung:
$$\frac{c_m}{\tau} \sim \frac{1}{M} + 2A_2 c_m + \dots \quad \frac{c_N C_{\text{ext}}}{\tau} = 1 + 2B_2 c_N + \dots$$

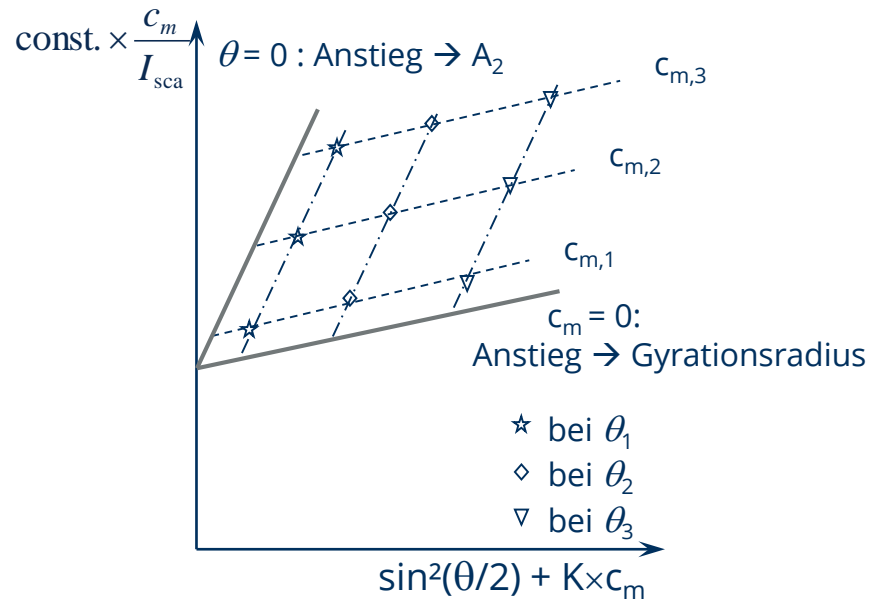
Darstellung von Streulicht-Messungen

Debye-Plot



Streulicht bei festem Winkel θ oder
 Trübung als Funktion von c_m

Zimm-Plot



Streulicht als Funktion des Streu-winkels θ
 und der Konzentration c_m
 Extrapolation zu $\theta = 0$ & $c_m = 0$

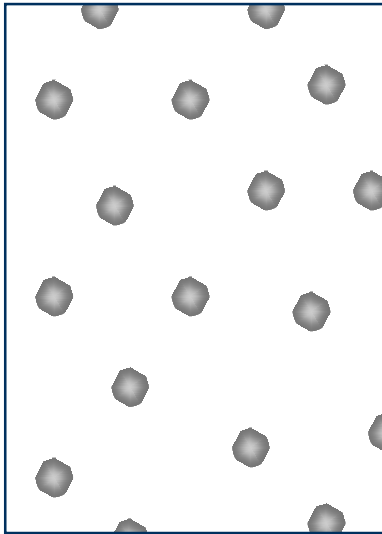
Lassen sich die Virialkoeffizienten berechnen?

- im Prinzip ja, wenn
 - die Kräfte zwischen den Partikeln und
 - die Abstände zwischen den Partikelnbekannt, wobei
 - 2-ter Virialkoeffizient A_2 bzw. B_2 Wechselwirkung zw. 2 Partikeln
 - j-ter Virialkoeffizient A_j bzw. B_j Wechselwirkung zw. j Partikelnbeschreibt
- Hartkugelsysteme
 - keine Kräfte zwischen den (unelastischen) Partikeln
 - kleinster Zentrumsabstand = $2 \times \text{Radius}$
d.h. pro Partikelpaar ist Volumen mit doppeltem Partikeldurchmesser blockiert
 - zweiter Virialkoeffizient: $B_2 = \frac{1}{2} \cdot V_p(2d) = \frac{1}{2} \times 8 \cdot V_p = 4 \cdot V_p$

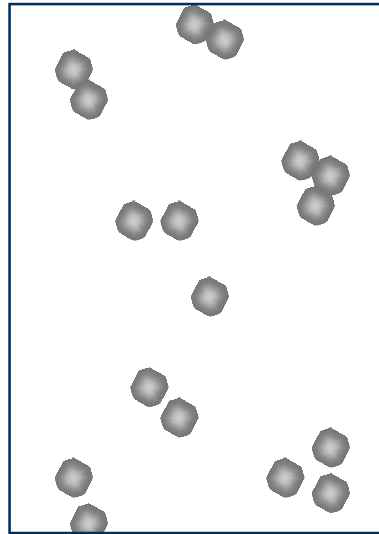
Reale Suspensionsstrukturen

Suspensionsstruktur

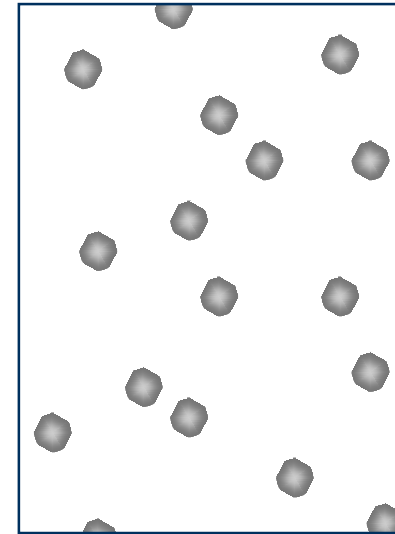
geordnet,
kristallin



geordnet,
agglomeriert



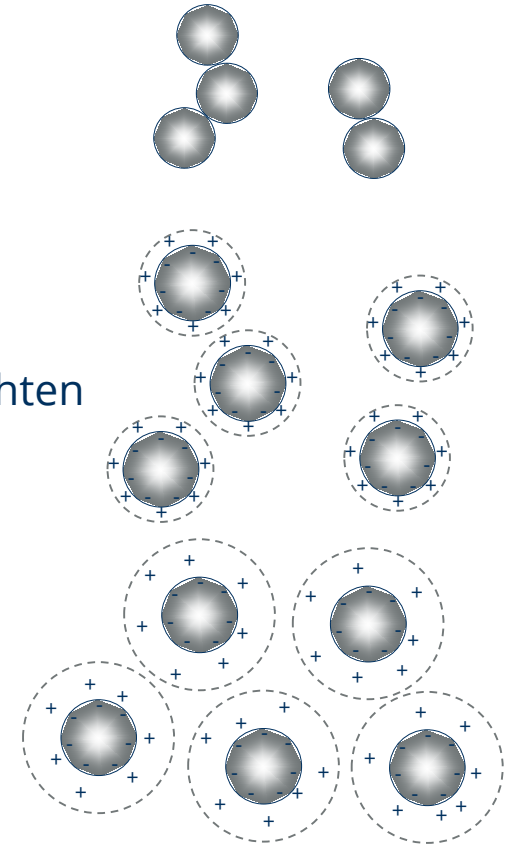
ungeordnet,
zufällig



- Brownsche Bewegung wirkt regelmäßiger Anordnung entgegen und bewirkt stete Veränderung der Suspensionsstruktur

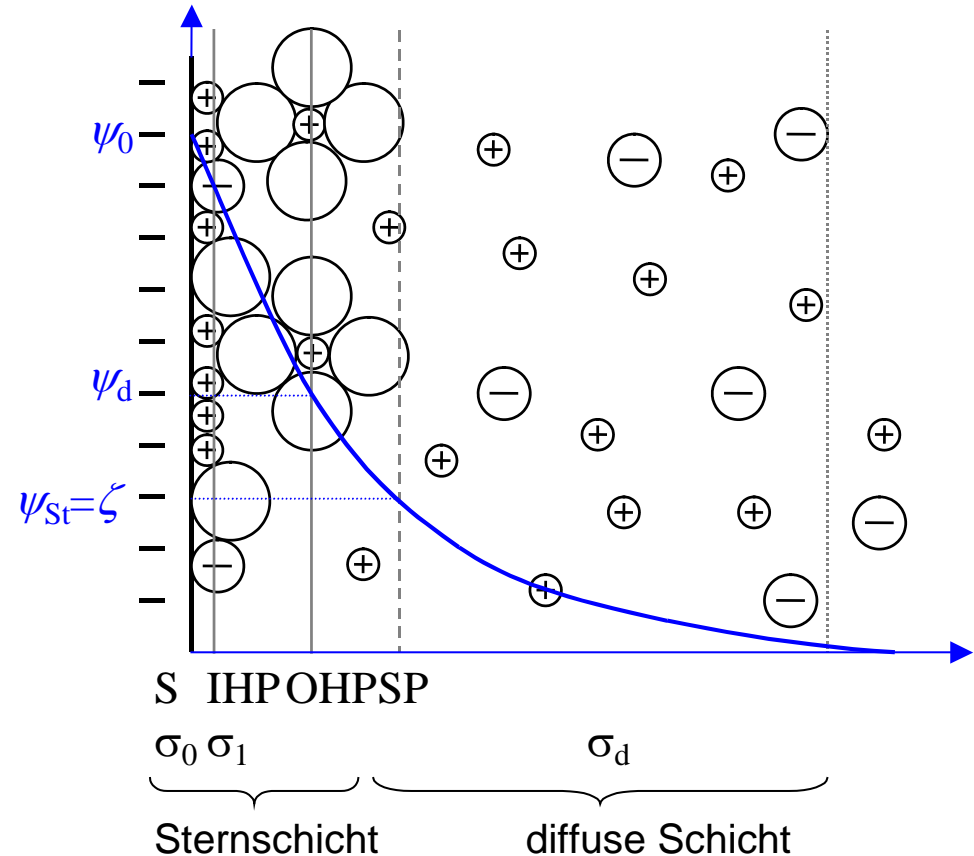
Einflussfaktoren für die Suspensionsstruktur

- Anziehung
 - begünstigt Agglomeration
 - z.B. bei geringer OF-Ladung, hydrophober WW
- Abstoßung bei kleinen Abständen
 - verhindert Agglomeration
 - z.B. bei hohen ζ -Potenzialen und dünnen Doppelschichten
 - z.B. bei Hydrationshüllen
- weit reichende Abstoßung
 - begünstigt kristallinen Zustand
 - bei hohen ζ -Potenzialen und dicker Doppelschicht



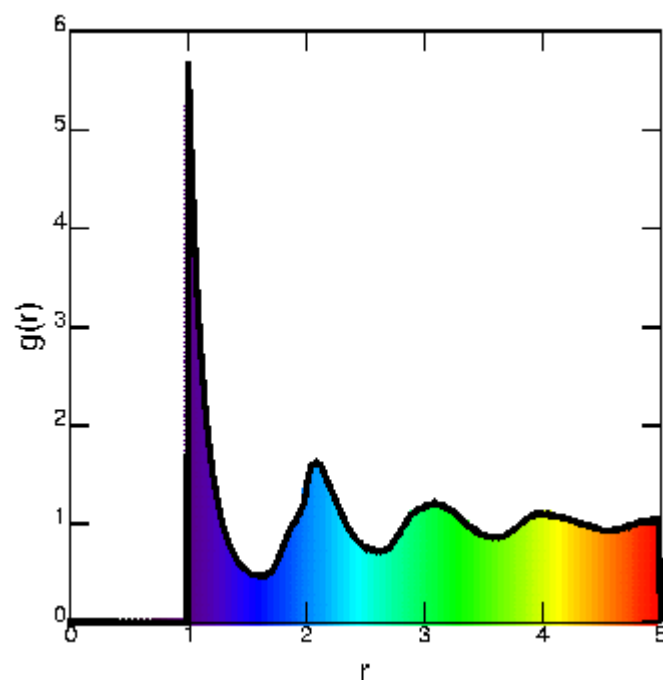
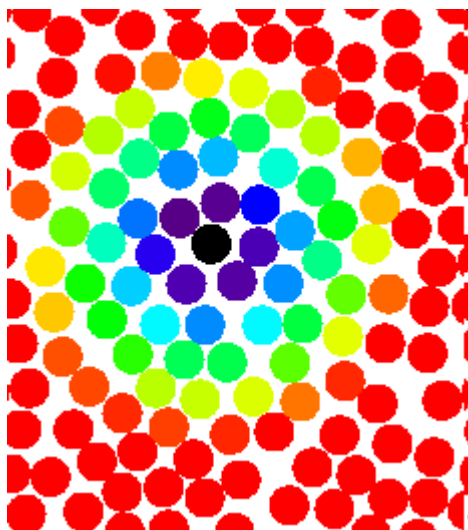
Elektrochemische Doppelschicht (EDS)

- Struktur der Doppelschicht:
 - Stern-Schicht: adsorb. Ionen
 - diffuse Schicht: mobile Ionen
 - Scherebene
- abhängig von:
 - Feststoff (Kristallform, funktionelle Gruppen)
 - pH-Wert
 - Elektrolyt (Spezies, Konz.)
 - Temperatur
- Ausdehnung der EDS
 - umso größer, je geringer der Salzgehalt (Ionenstärke)



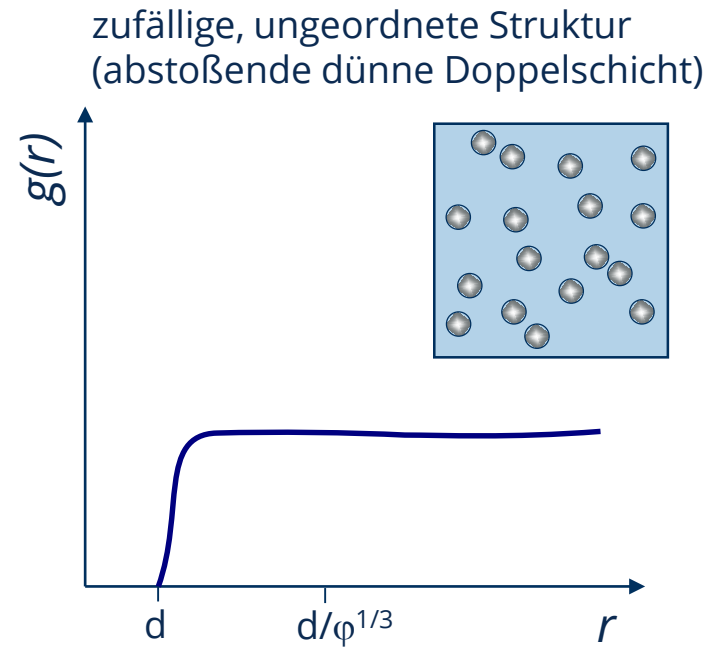
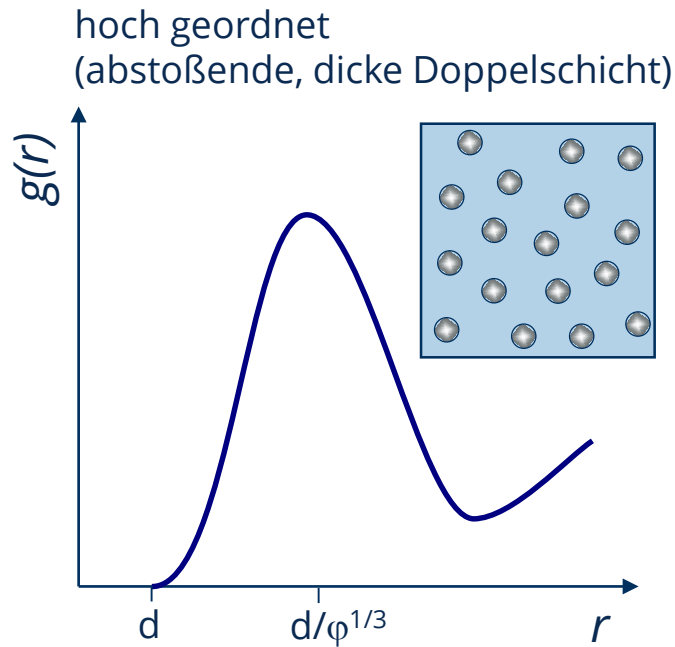
Paarkorrelationsfunktion

= Wahrscheinlichkeit, dass sich im Abstand r_{ij} von einem Teilchen i ein zweites Teilchen j befindet



- <http://www.physics.emory.edu/~weeks/idl/pics/gr1.gif>
- <http://www.physics.emory.edu/~weeks/idl/pics/gr2c.gif>

Beschreibung der Suspensionsstruktur mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktion

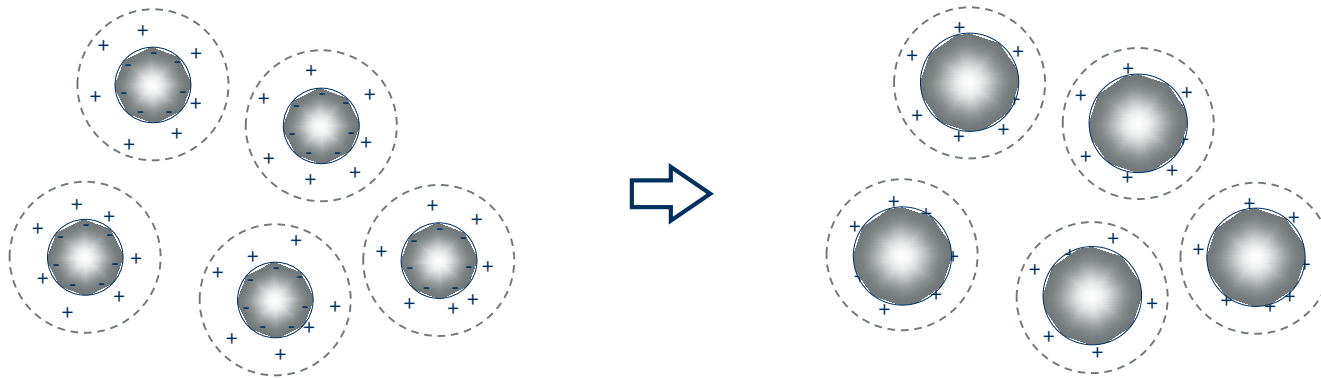


$g(r)$ = Wahrscheinlichkeit, dass sich im Mittelpunktsabstand r von einem Teilchen i ein zweites Teilchen j befindet

(H. J. Schöpe, *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper*. Dissertation, J.-G.-Universität Mainz 2000)

Ansatz für große Abstoßungskräfte

- Ansatz zur Berücksichtigung abstoßender Partikelwechselwirkungen:



Partikel mit Doppelschicht



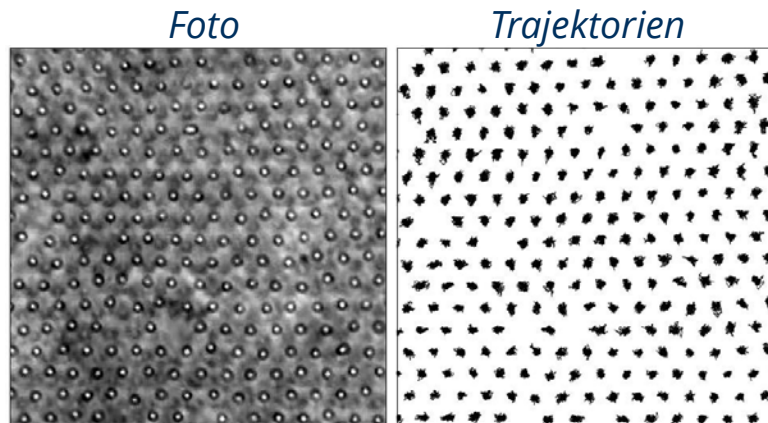
Hartkugeln mit $x_{\text{eff}} > x$

- effektiver Hartkugeldurchmesser
 - abschätzbar aus WW-Energie, aus EDS-Eigenschaften, aus $g(r)$, ...

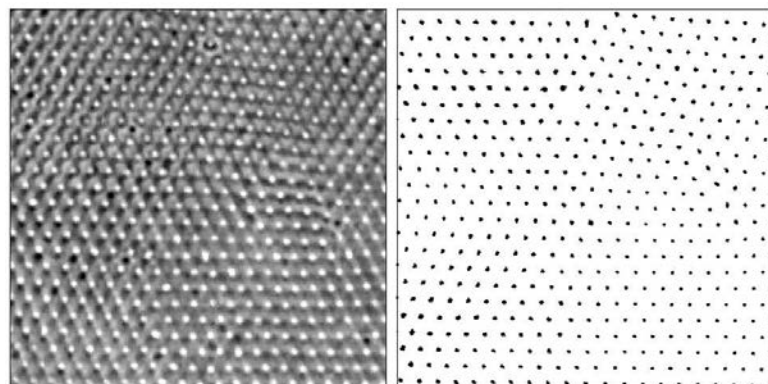
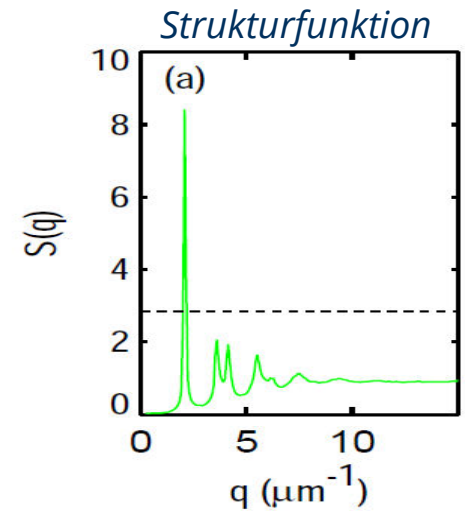
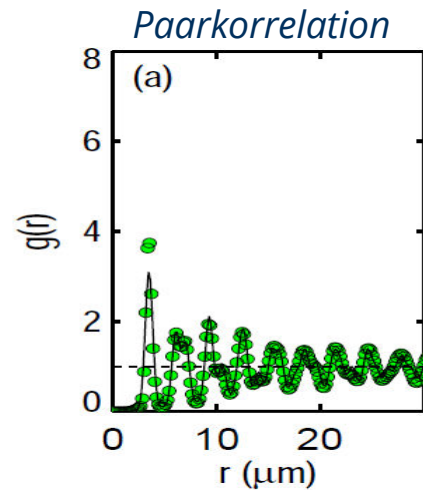
- effektiver Volumenanteil
$$\varphi_{V,\text{eff}} = \varphi_V \cdot \left(\frac{x_{\text{eff}}}{x} \right)^3$$

Literaturbeispiel: Kolloidale Kristalle

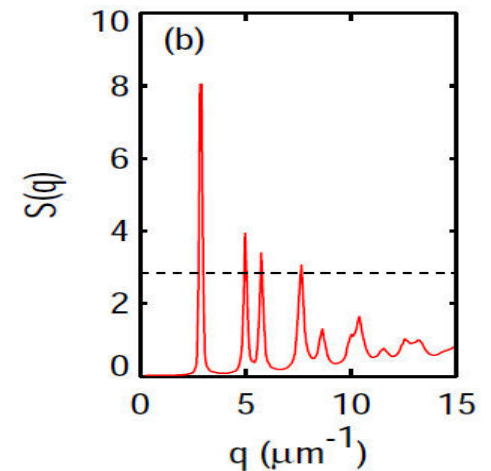
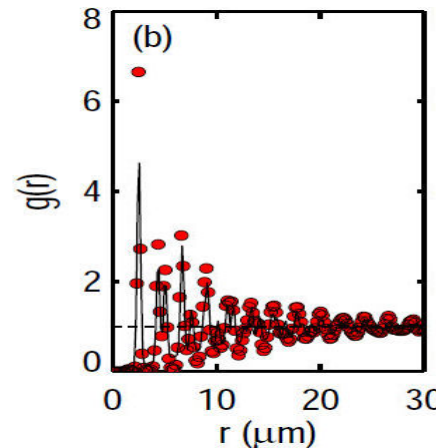
Weiss et al. *J. Chem. Phys.*, 109(19):8659-8666, 1998; doi: 10.1063/1.477533



0.654 μm PSS (1.1 Vol.-%) in Reinstwasser

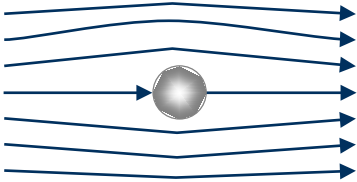


0.654 μm PSS (2.6 Vol.-%) in Reinstwasser

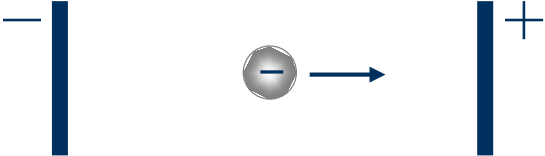


Hydrodynamische Eigenschaften

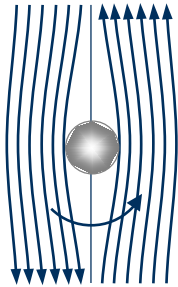
Mobilitätsbezogene Partikelmerkmale



hydrodynam.
Widerstand



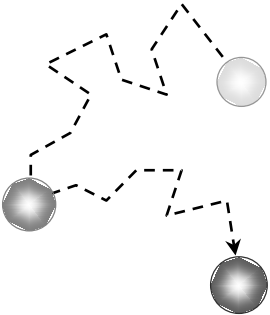
elektrostatische
Mobilität



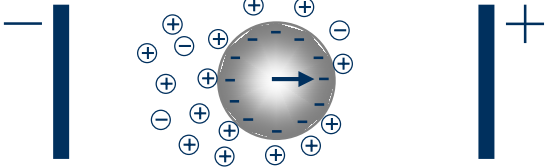
hydrodynam.
Drehmoment



Sinkgeschwindigkeit



Diffusions-
koeffizient



elektrophoretische
Mobilität

Konzentrationseinfluss – klassische Ansätze

- Äquivalenz der Konzentrationsabh.
- empir. Ansatz für Sedimentation (Richardson & Zaki)
- empirische Ansätze für Viskosität (zwei von unzähligen)
- analytischer Ansatz für Viskosität verdünnter Suspensionen (Einstein)
- Zellenmodelle für Sedimentation und Viskosität

$$\frac{F_W(\varphi_V)}{F_{W,0}} = \frac{D_P(\varphi_V)}{D_{P,0}} = \frac{\eta_F}{\eta_{\text{Sus}}} \quad ?$$

$$\frac{u_{\text{Sed}}}{u_{\text{Stokes}}} = (1 - \varphi_V)^n \approx 1 - n \cdot \varphi_V \quad \varphi_V \rightarrow 0$$

$$\frac{\eta_{\text{Sus}}}{\eta_F} = (1 - \varphi_V / \varphi_{\text{max}})^{-n} \approx 1 + n \cdot \varphi_V / \varphi_{\text{max}} \quad \varphi_V \rightarrow 0$$

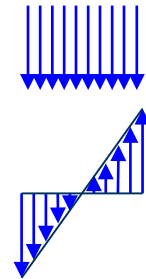
$$\frac{\eta_{\text{Sus}}}{\eta_F} = \exp\left(\frac{k \cdot \varphi_V}{1 - \varphi_V / \varphi_{\text{max}}}\right) \approx 1 + k \cdot \varphi_V \quad \varphi_V \rightarrow 0$$

$$\frac{\eta_{\text{Sus}}}{\eta_F} = \frac{1 + \frac{1}{2} \varphi_V}{(1 - \varphi_V)^2} \approx 1 + \frac{5}{2} \cdot \varphi_V \quad \varphi_V \rightarrow 0$$

$$\frac{u_{\text{Sed}}}{u_{\text{Stokes}}} = 1 - p_{\text{sed}} \cdot \varphi_V^{1/3} \quad \frac{\eta_{\text{Sus}}}{\eta_F} = 1 + K \cdot \varphi_V^{1/3} \quad ?$$

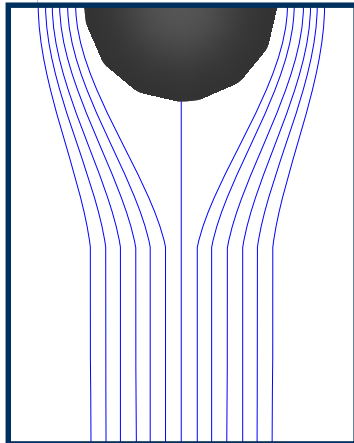
Vergleich der hydrodynamischen Phänomene

- bezüglich Strömungsfeld
 - Sedimentation (Migration) und Diffusion → Anströmung
 - Viskosität → Scherfeld
- bezüglich Rotationseinfluss
 - Sedimentation und Diffusion → irrelevant für Kugeln
 - Viskosität → entscheidende Bewegungsart
- bezüglich Bewegungsrichtung
 - Diffusion einzelner Partikel (Selbstdiffusion) → zufällig, im Mittel = 0
 - Diffusion von Konzentrationsgradienten → gerichtet, im Mittel $\neq 0$
 - Sedimentation (Migration) → gerichtet, im Mittel $\neq 0$
 - Viskosität → einheitlicher Rotationssinn

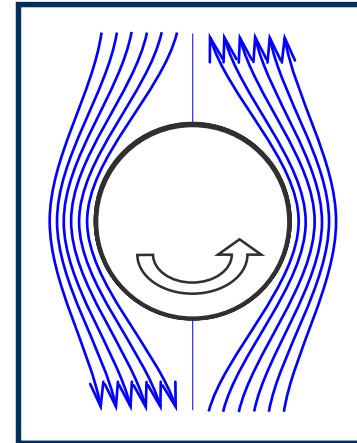


Strömung bei Sedimentation und Scherung

Sedimentation

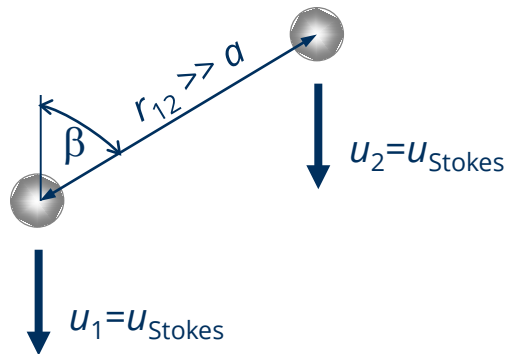


Scherströmung

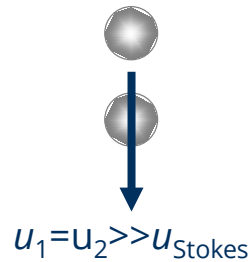


Konzentrationseinfluss bei Sedimentation

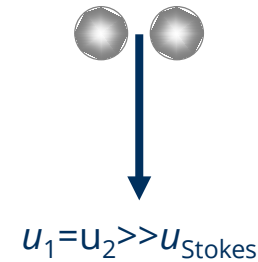
Windschatteneffekte für Partikelpaare



großer Abstand
→ unabhängiges Sinken



kleiner Abstand
→ gemeinsames Sinken



kleiner Abstand
→ gemeinsames Sinken

Sinkgeschwindigkeit des
Kugelpaares:

$$\frac{u_{\text{Sed}}}{u_{\text{Stokes}}} = 1 + \frac{3}{4} \cdot \frac{a}{r_{12}} (1 + \cos^2 \beta)$$

- gleichartige Kugeln sinken gemeinsam als Kugelpaar
(gleichartig = gleiche Größe und gleiche Dichte)

entscheidend für
... Kugelpaar: r_{12}
... Suspension: $g(r)$

Berechnung: Sedimentation in Suspensionen

- Konzentrationseffekte
 - Rückströmung verdrängter Flüssigkeit
 - Hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Partikeln
- Hydrodynamische Wechselwirkung
 - Störungen des Strömungsfeldes klingen schwach ab
→ Beeinträchtigung durch andere Partikel & Wand
 - abhängig von der Suspensionsstruktur → Paarkorrelationsfunktion
- Literatur:
 - G.K. Batchelor, J. Fluid Mech. 52 (1972) 2, 245-268
 - C.W.J. Beenakker et al., Phys. Fluids 28 (1985) 11, 3203-3206
 - B. Cichocki et al., Physica A 154 (1989) 213-232

Ansatz von Batchelor

(Batchelor, *J. Fluid. Mech.*, 52(2):245-268, 1972)

- Sedimentationsbewegung eines definierten Partikels ...
 - beeinflusst Sedimentation aller benachbarten Partikel
 - wird selbst durch benachbarte Partikel verändert
- Annahmen:
 - Hartkugelsysteme: andere Partikel sind homogen im Raum verteilt
 - in erster Näherung gibt es nur einen unmittelbaren Nachbarn
 - Brownsche Bewegung garantiert zufällige Suspensionsstruktur
- gefundene Korrekturterme für v_s infolge von ...
 - Rückfluss durch eigenes Volumen: $-\varphi_V \cdot v_{S,0}$
 - Rückfluss durch mitgeführtes Fluidvolumen: $-9/2 \varphi_V \cdot v_{S,0}$
 - Schleppkraft durch alle benachbarten Partikel: $+1/2 \varphi_V \cdot v_{S,0}$
 - Schleppkraft durch benachbartes Partikel: $-1.55 \varphi_V \cdot v_{S,0}$

$$v_{S,\text{eff}} / v_{S,0} = 1 - \left(1 + \frac{9}{2} - \frac{1}{2} + 1.55\right) \cdot \varphi_V = 1 - 6.55 \cdot \varphi_V$$

Vergleich mit empirischen Modellen

- Batchelor (1972): $v_{S,\text{eff}} / v_{S,0} = 1 - 6.55\phi_V \approx (1 - \phi_V)^{6.55}$
- Experimentelle Daten
 - n. Richardson & Zaki: $n = 4.65$
 - n. Maude (1958) – Kugel, Stokes: $n = 4.8 \dots 5.6$
 - n. Maude (1958) – Korund: $n = 6.8 \dots 7$
 - n. Maude (1958) – Acrylic powder: $n = 6.75 \dots 9.35$
- Unterschiede:
 - Batchelor berücksichtigt nicht den hydrostatischen Druck
 - Batchelor geht von unstrukturierten Systemen aus (keine Agglomeration, keine Abstoßung, Diffusion dominiert)
 - obige experimentelle Daten gelten für $x \gg 1 \mu\text{m}$ (keine Diffusion!)
- Batchelor & Wen (1982) für grobdisperse Systeme:

$$v_{S,\text{eff}} / v_{S,0} = 1 - 5.6\phi_V \approx (1 - \phi_V)^{5.6}$$

Vergleich mit Zellenmodellen

- Hartkugelsysteme
 - gleichverteilte Abstände
 - hydrodynamische Nahfeldwechselwirkungen
 - Batchelor ($\phi_V \rightarrow 0$):

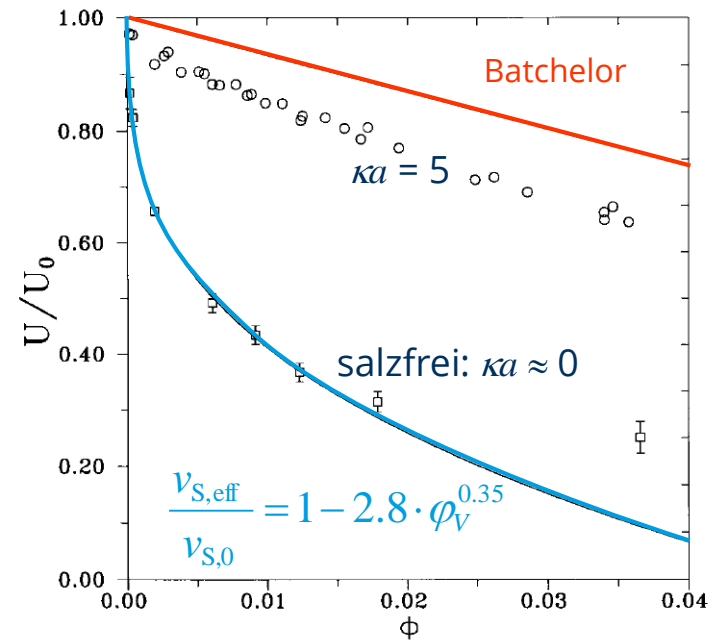
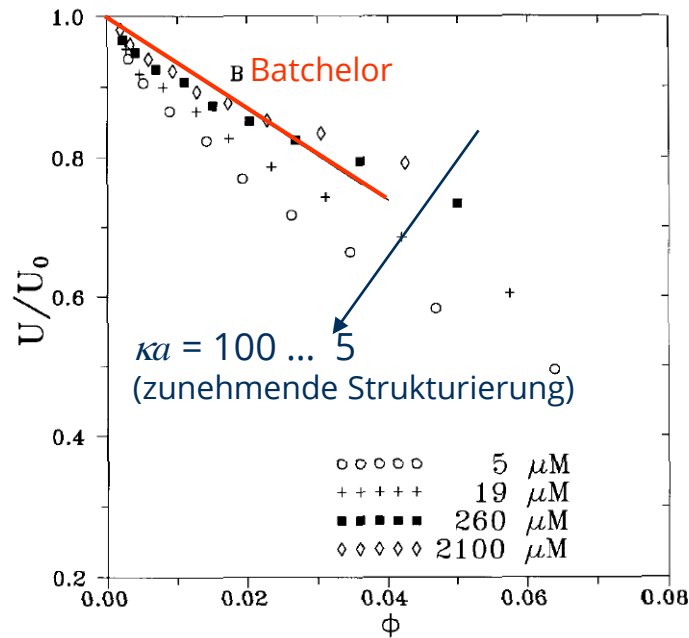
$$\frac{v_{S,\text{eff}}}{v_{S,0}} = 1 - 6.55 \cdot \phi_V$$

- starke, repulsive Wechselwirkungen
 - geordnete Suspensionsstruktur
 - geringe Partikelabstände weniger wahrscheinlich
 - Zellenmodelle ($\phi_V \rightarrow 0$):

$$\frac{v_{S,\text{eff}}}{v_{S,0}} = 1 - p_{\text{sed}} \cdot \phi_V^{1/3}$$

Sedimentation in geordneten Suspensionen

(Thies-Weesie et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 176:43–54, 1995)



- kolloidales Silica in Ethanol
- Ionenstärken: 5 μM ... 2000 μM
- moderate Doppelschichtdicken: $\kappa a = 5 \dots 75$

$$\kappa a = \frac{\text{Partikelradius } a}{\text{Dicke der Doppelschicht}}$$

Sedimentation in Hartkugelsystemen

(Richardson & Zaki, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 32:35-53, 1954)

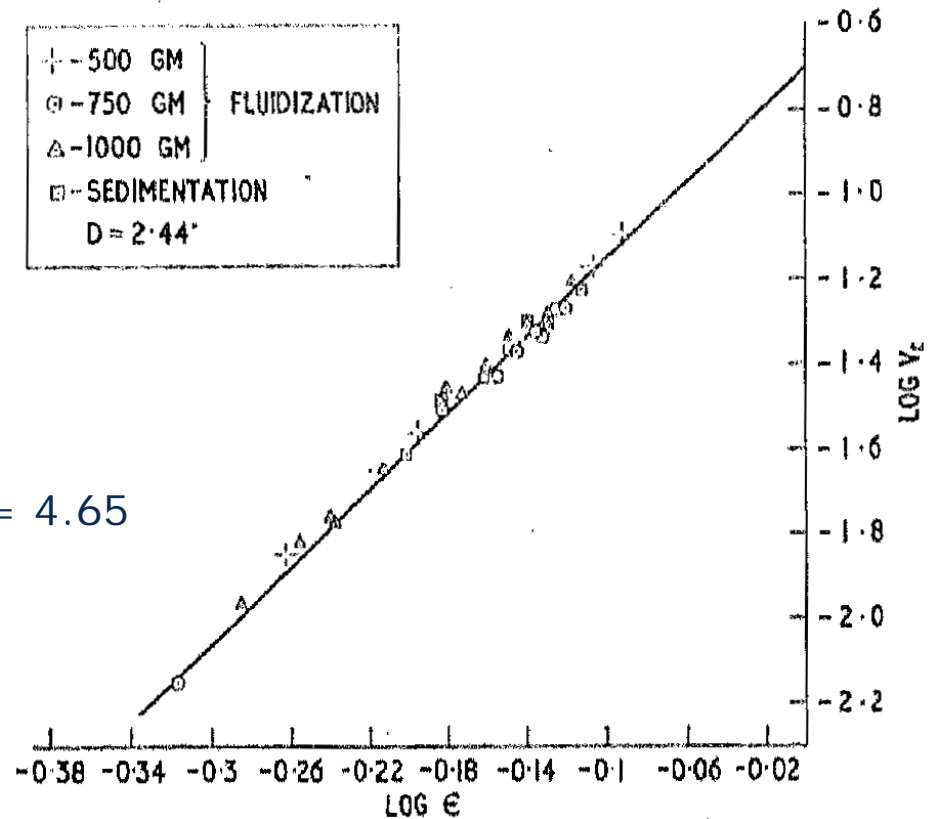
Ergebnis:

$$k_{hydr} = \frac{u_{Sed}}{u_{Stokes}} = (1 - \phi)^n \approx 1 - n \cdot \phi \quad \phi \rightarrow 0$$

mit $n = \text{funct.}(Re, x/D)$

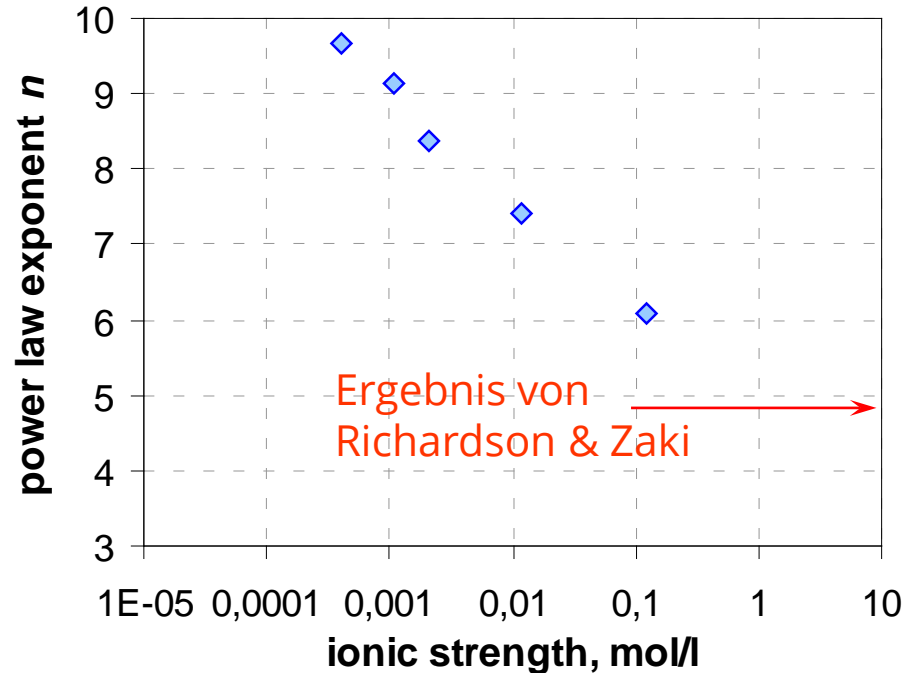
schleichende Strömung ($x/D \rightarrow 0$): $n = 4.65$

turbulent Strömung: $n = 2.39$



Richardson-Zaki-Exponent

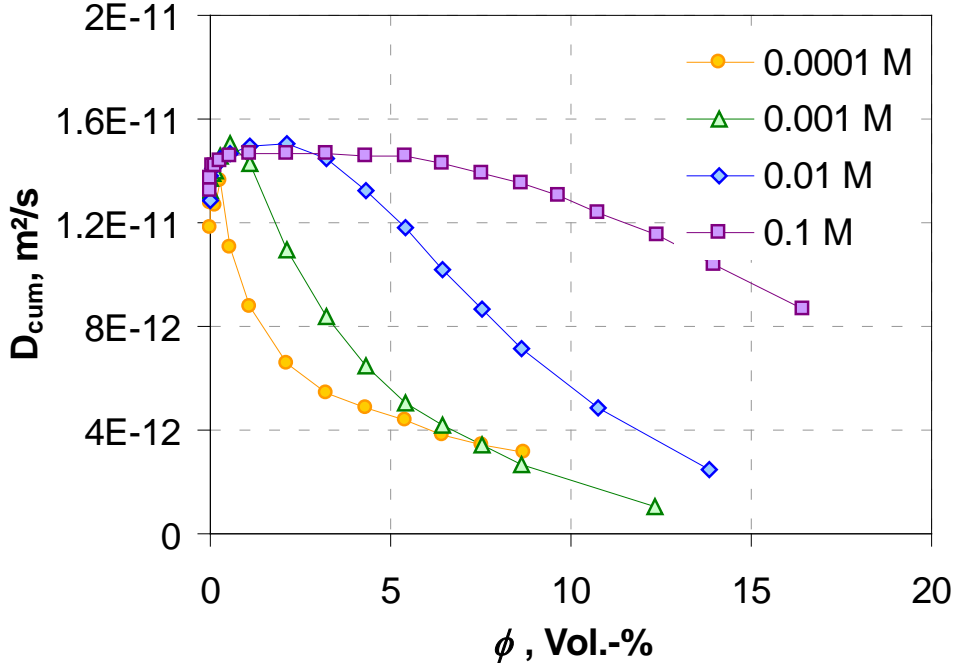
Experimente Salinas/Babick, TUD 2006



- Kolloidales Siliziumdioxid 190 nm, in KNO_3 , pH 8 - 9

Einfluss der Konzentration auf die Diffusion

Diffusion konzentrierter Partikelsysteme



Brownsche Bewegung in konzentrierten Suspensionen

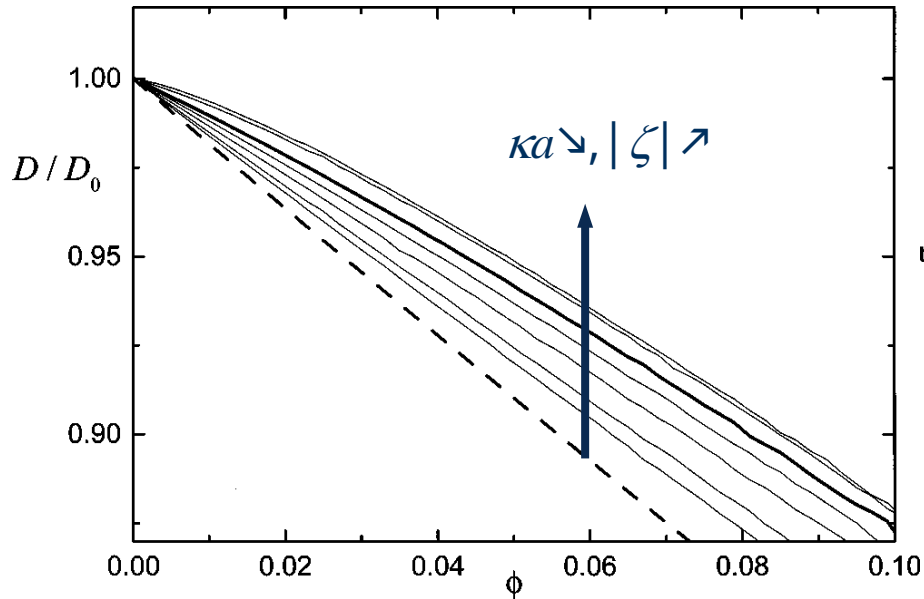
- die Brownsche Bewegung einzelner Partikel wird durch benachbarte Partikel behindert:
 - Verlangsamung bei hohen Partikelkonzentration
- aber: die hydrodynamische Behinderung der einzelnen Partikel ist kleiner als bei Sedimentation
 - gerichtete Bewegung vieler Partikel → Rückfluss
 - zufällige Bewegung aller Partikel → kein Rückfluss

- Hartkugelsysteme:
$$\frac{D_P(\varphi_V)}{D_{P,0}} = 1 - 1.83 \cdot \varphi_V + O(\varphi_V^2)$$

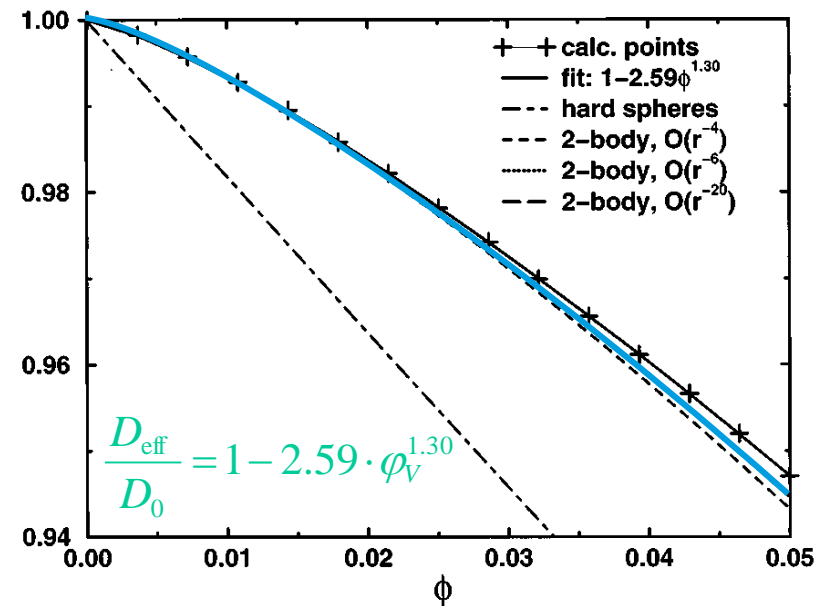
- geordnete Struktur:
$$\frac{D_P(\varphi_V)}{D_{P,0}} = 1 - p_{\text{diff}} \cdot \varphi_V^{\frac{4}{3}}$$

Einfluss der interpartikulären Kräfte

Overbeck, *Phys. Rev. E*, 60(2), 1999



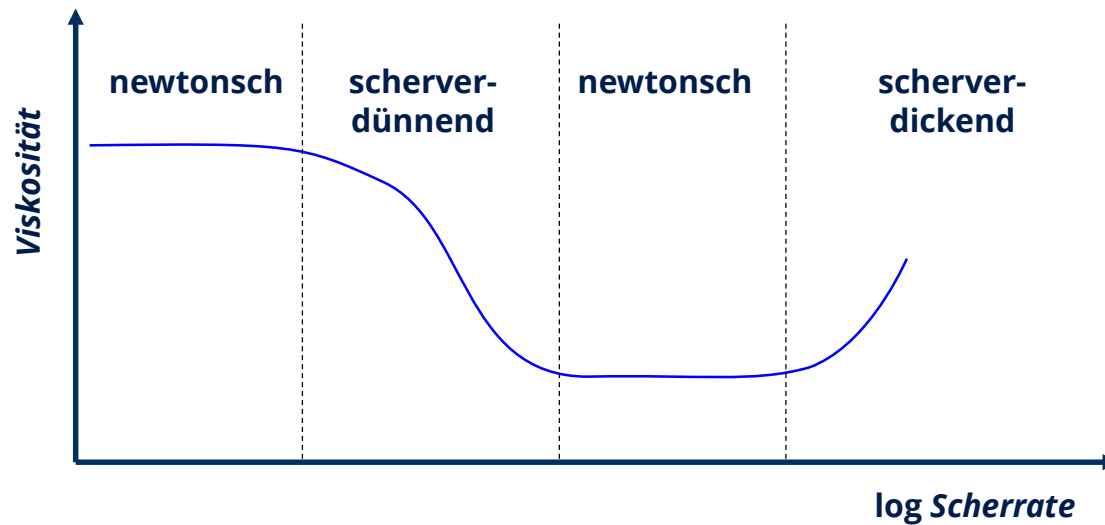
Watzlawek, *Phys. Rev. E*, 56(1), 1997



- numerische Simulation (begleitende Experimente mit zu hoher Messunsicherheit)

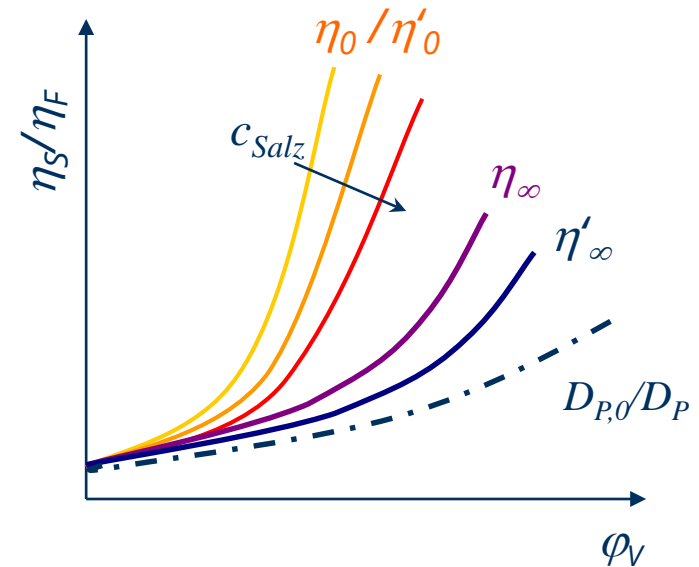
Einfluss der Konzentration auf die Viskosität

Viskosität von konzentrierten Suspensionen



Nicht-Newton'sches Fließen von wässrigen Suspensionen

- Einflussfaktoren
 - Feststoffvolumenanteil
 - pH-Wert und Salzgehalt
 - Partikelform & Polydispersität
- Grenzviskositäten
 - ... für stationäre Messung
 - Nullscherung $\rightarrow \eta_0$
 - hohe Scherraten $\rightarrow \eta_\infty$
 - ... für oszillatorische Messung
 - niederfrequent $\rightarrow \eta'_0$
 - hochfrequent $\rightarrow \eta'_\infty$

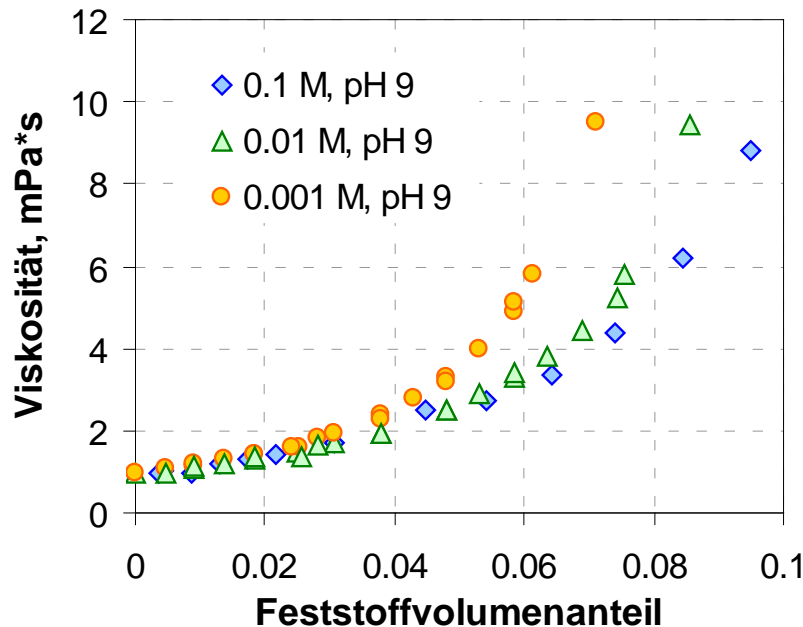


Grenzviskositäten für geringe Scherraten bzw. Frequenzen sind deutlich stärker von Suspensionsstruktur beeinflusst als jene für hohe $\dot{\gamma}$ bzw. ω oder als die Diffusion der Einzelpartikel

Horn et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 225:166-178, **2000**; doi:10.1006/jcis.1999.6705

Viskosität konzentrierter Partikelsysteme

pyrogenes SiO₂ in LiNO₃, Scherrate 73 s⁻¹:



- Konzentration $\uparrow \rightarrow$ Viskosität \uparrow
- abh. von interpartikulären Wechselwirkungen
- solange keine Agglomeration: Salzgehalt $\uparrow \rightarrow$ Viskosität \downarrow (= elektroviskoser Effekt)

Zusammenfassung

Was soll hängen bleiben?

- konzentrierte Suspensionen sind strukturiert
 - Suspensionsstruktur: Virialansatz und Paarkorrelationsfunktion
 - Hartkugelsysteme: keine Durchdringung, sonst gleich verteilt
 - reale Systeme: Vorzugsanordnungen infolge Repulsion oder Attraktion
- Einfluss auf Lichtstreuung und Trübung
 - stets nichtlineare Abhängigkeit von φ_V
- Einfluss auf Sedimentation und Diffusion
 - Hartkugelsysteme: lineare Ansätze für $\varphi_V \rightarrow 0$
 - starke Abstoßung: Zellenmodelle \rightarrow nicht-linearer Einfluss
- Einfluss auf Rheologie
 - nicht-trivial, abhängig von Viskositätsparameter

