

*Lehrveranstaltung*

# Grenzflächenphänomene

*Folien zur Vorlesung*

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2025

# 9. Stabilität von kolloidalen Dispersionen

# Lernziele zu Kapitel 9

- Wissen:
  - physikalische Mikroprozesse, die kolloidale Suspensionen destabilisieren
  - relevante Arten interpartikulärer Wechselwirkungen
  - Gegenstand der DLVO-Theorie
- Fähigkeiten:
  - Wahl geeigneter Maßnahmen zur Stabilisierung kolloidaler Suspensionen
  - Wahl aufgabenspezifischer Messmethoden zur Bewertung der Suspensionsstabilität
  - Einstellung des isoelektrischen Punktes von mineralischen Suspensionen

# 9.1 Stabilität von kolloidalen Dispersionen

## – *Stabilität und Destabilisierung* –

# Stabilität

- *stabil* = keine Änderung interessierender (qualitäts-relevanter) Eigenschaften während eines definierten Zeitraums
- Aspekte von Stabilität
  - chemisch Reaktionen (Rekristallisation, Siloxan-Bindung {Skizze},  $\text{Al}^{3+}$ -Komplexe)
  - $\mu$ -biologisch Prozesse (Schimmel, Abbauprodukte, pH-Änderung, ...)
  - physikalisch Vorgänge (Sedimentation, Agglomeration)
  - stabil bzgl. des Mischungszustandes / des Dispersitätszustandes
  - stabil bzgl. wechselnder Umweltbedingungen (Stresstest)
  - thermodynamisch stabil = keine Triebkraft zur Änderung des Zustands; energetisch (enthalpisch) oder entropisch stabil
  - kinetisch stabil = Zustandsänderung extrem langsam
- technische Ziele
  - Langzeitstabilität: kosmetische Cremes, pharmazeutische Salben, LM, ...
  - Destabilisierung: Fest-Flüssig-Trennung, Partikelsynthese (Fällung, ...), mechanische Festigkeit durch Vernetzung/Gelbildung

# Formen der Destabilisierung

(photo)chemisch



mikrobiologisch



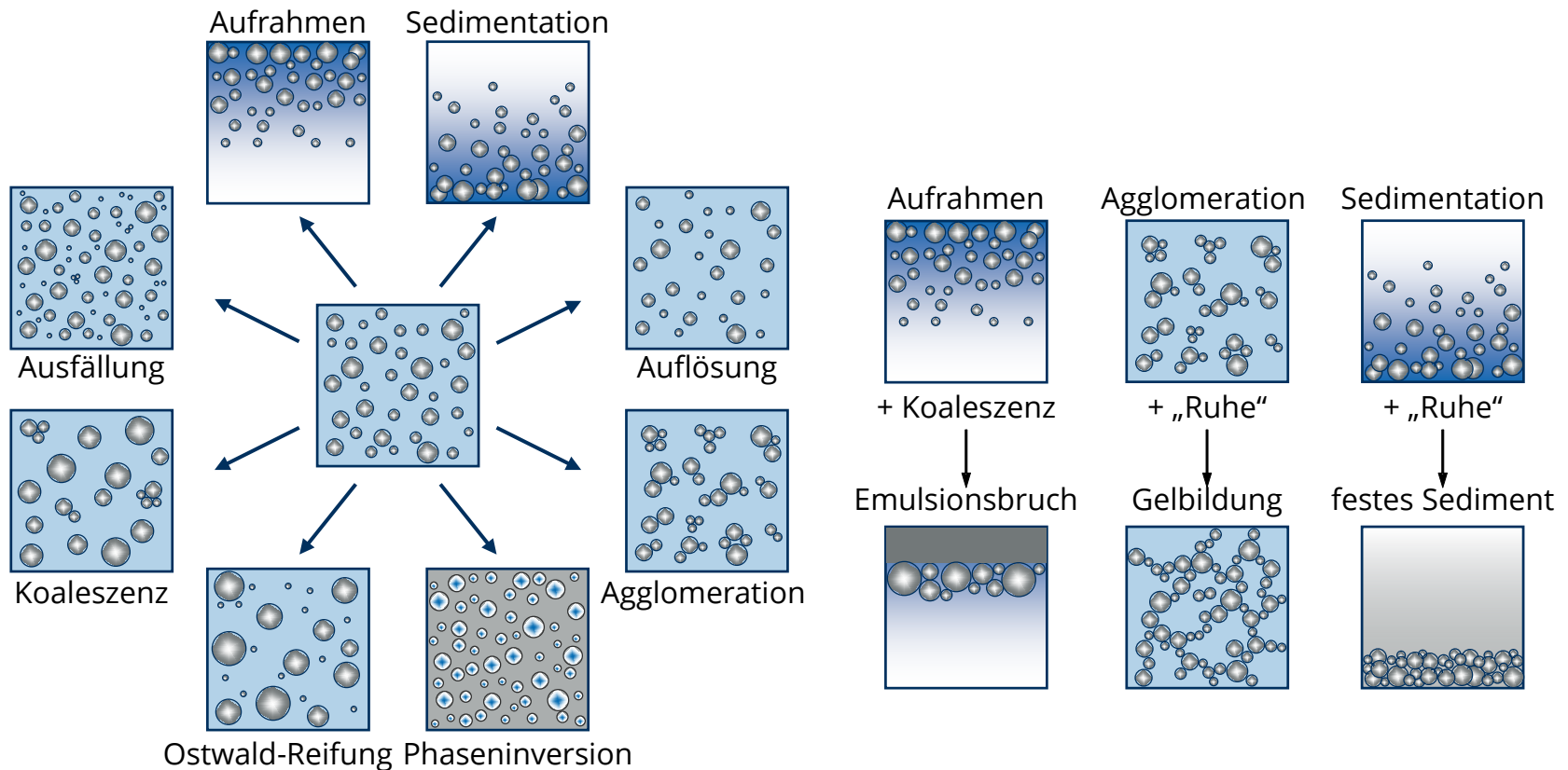
physikalisch



## Bildquellen:

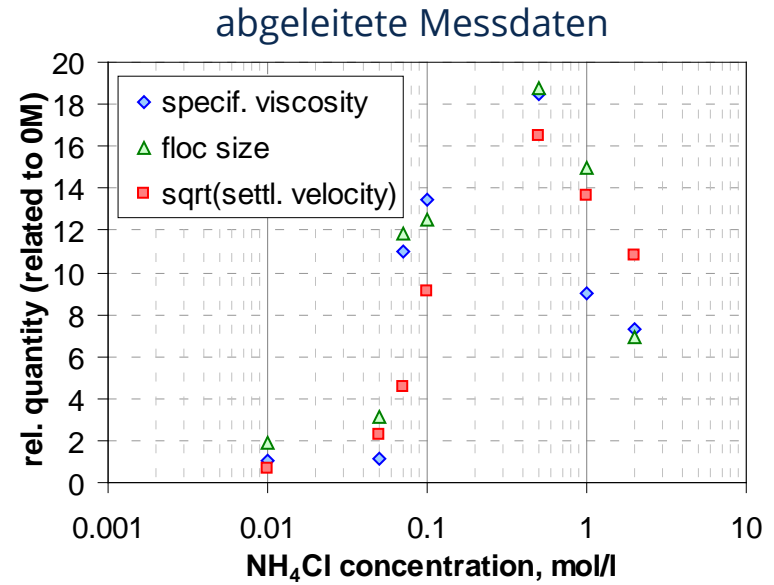
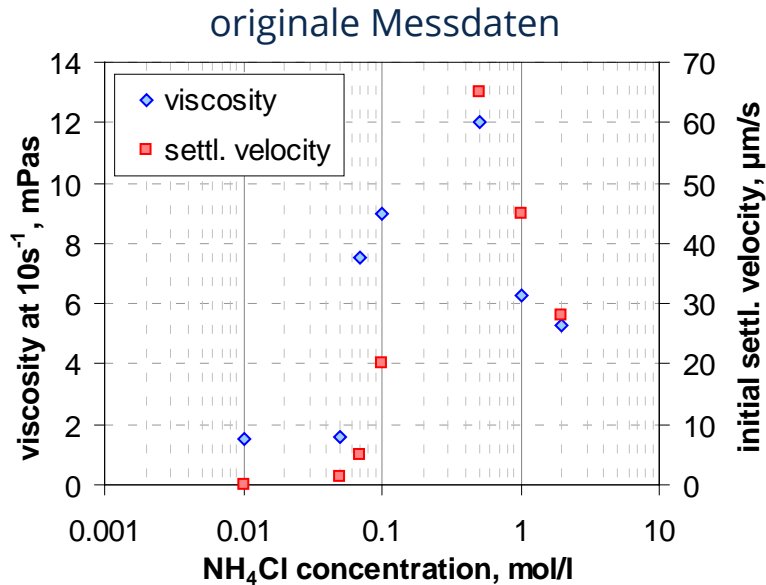
- [https://www.planet-schule.de/warum\\_chemie/farbe/themenseiten/t5/images\\_content/pic07.jpg](https://www.planet-schule.de/warum_chemie/farbe/themenseiten/t5/images_content/pic07.jpg)
- [http://www.schimmelcam.de/archive/all/anderes/joghurt\\_th.jpg](http://www.schimmelcam.de/archive/all/anderes/joghurt_th.jpg)
- [http://www.emeraldinsight.com/content\\_images/fig/0180640604010.png](http://www.emeraldinsight.com/content_images/fig/0180640604010.png)

# Arten der Destabilisierung kolloidaler Systeme



# Folgen der Agglomeration

(Guo & Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(2):266-272, 2000)



- Flockung durch Salzzugabe (NH<sub>4</sub>Cl) bei pH = 5.2

# 9.2 Stabilität von kolloidalen Dispersionen

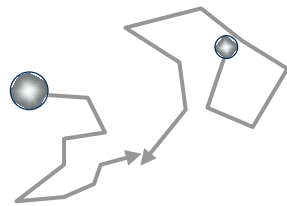
## – *Agglomeration* –

# Agglomeration

- Agglomeration = Kollision und Haftung
- Kollision
  - infolge von Diffusion
  - infolge von Sedimentation
  - im Scherfeld
  - Relevanz abhängig von Partikelgröße und Strömungsregime
  - beeinflusst von interpartikulären Wechselwirkungen
  - wird durch abstoßenden/anziehenden Wechselwirkungen erhöht/verringert
  - wird durch viskosen Schmiereffekt reduziert
- Haftung
  - primäre Ursache: van-der-Waals-Anziehung
  - direkter Kontakt der Oberflächen (starke Haftung; primäres Minimum)
  - Kontakt von adsorbierten Polymer- oder Lösemittelschichten (relativ schwache Haftung, ev. auch Abstoßung)
  - kein direkter Kontakt sondern Einhaltung eines günstigen Oberflächenabstandes (z.B. sekundäres Minimum, Verarmungswechselwirkung)

# Kollision von kolloidalen Partikeln

Diffusion



Brownsche Trajektorien  
kreuzen sich



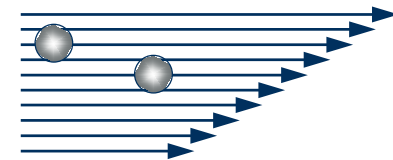
Sedimentation



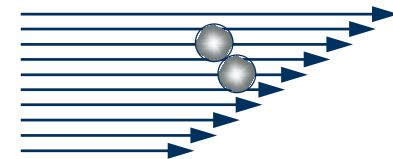
Kollision beim „Überholen“  
( $v_s \sim x^2$ )



Scherung

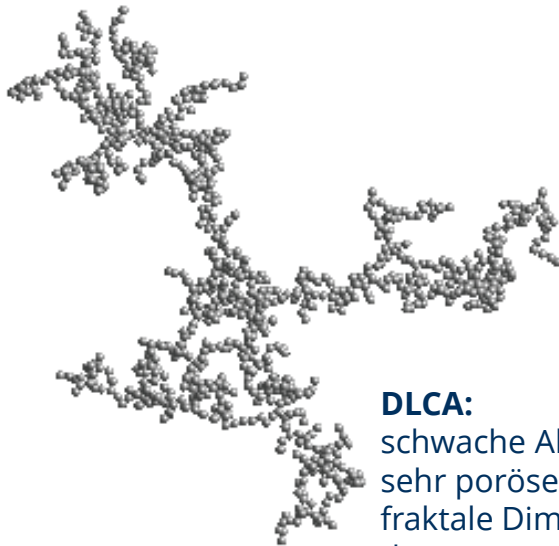


Impaktion beim  
„Überholen“ ( $v_y \neq v_{y+\Delta y}$ )



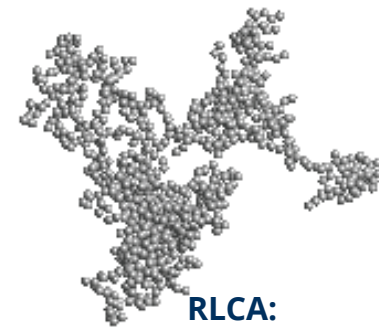
# Agglomerat<sup>ns</sup>kinetik – Agglomeratmorphologie

diffusionslimitiert  
(Haftwahrscheinlichkeit = 1)



**DLCA:**  
schwache Abstoßung  
sehr poröse Aggregate  
fraktale Dimension  
 $d_f = 1.8$

reaktionslimitiert  
(Haftwahrscheinlichkeit  $\rightarrow 0$ )

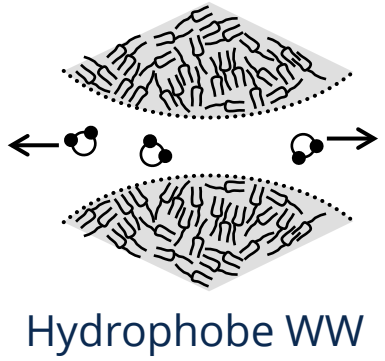
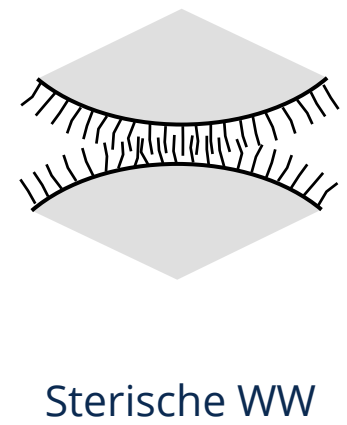
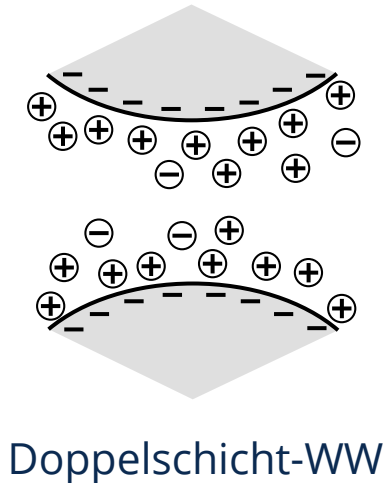
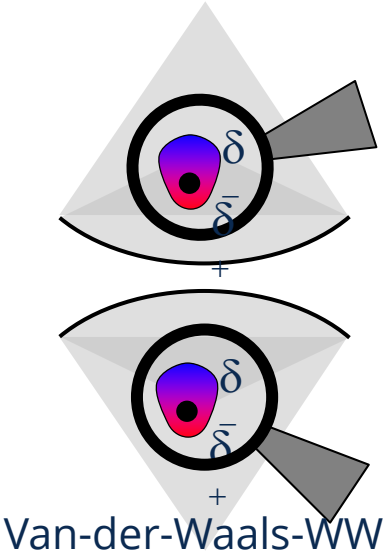


**RLCA:**  
starke Abstoßung  
relativ dichte Aggregate  
fraktale Dimension  
 $d_f = 2.1$

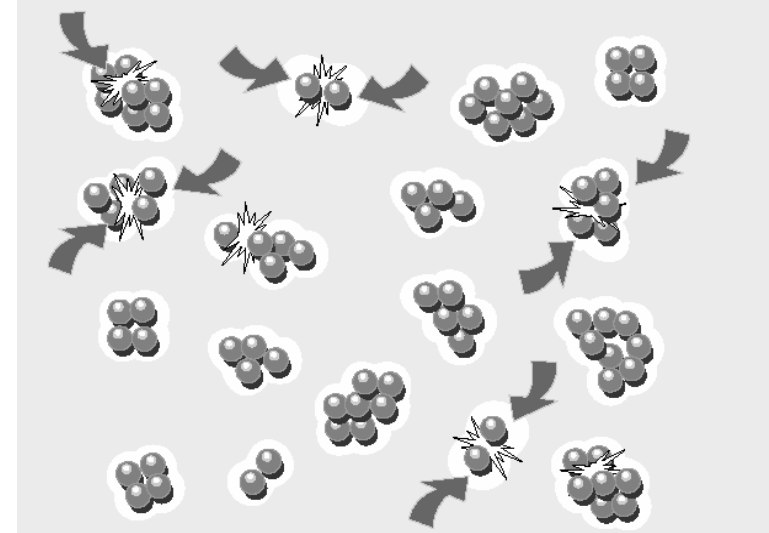
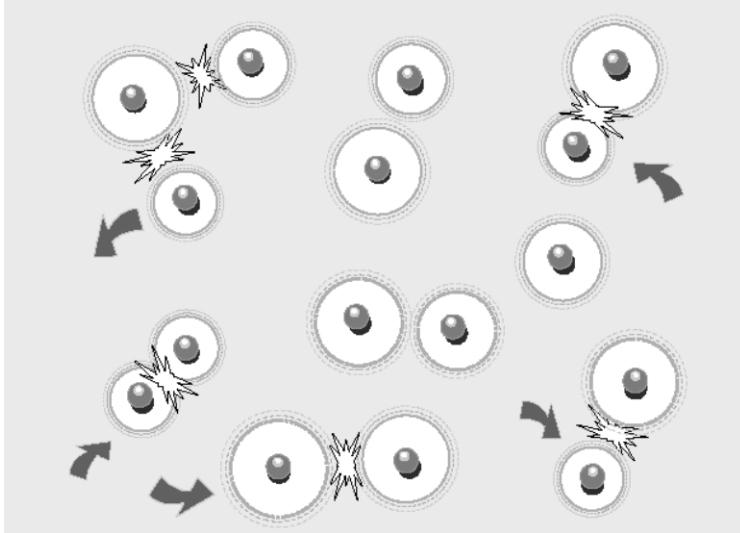
- Agglomerationskinetik beeinflusst Agglomeratmorphologie
- Beispiel: Agglomerate aus 1000 Partikeln, BROWNsche Kollisionen

## 9.3 Stabilität von kolloidalen Dispersionen – *Interpartikuläre Wechselwirkungen* –

# Interpartikuläre Wechselwirkungen

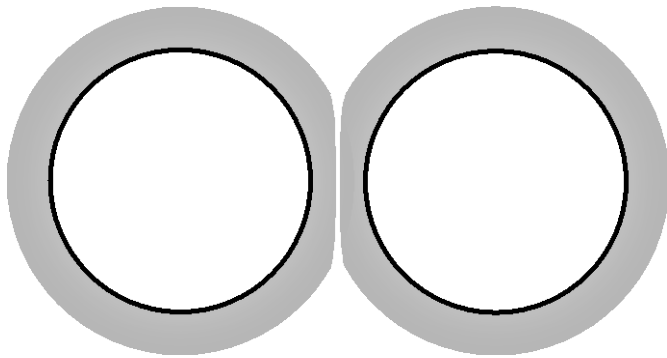


# Doppelschichtwechselwirkung

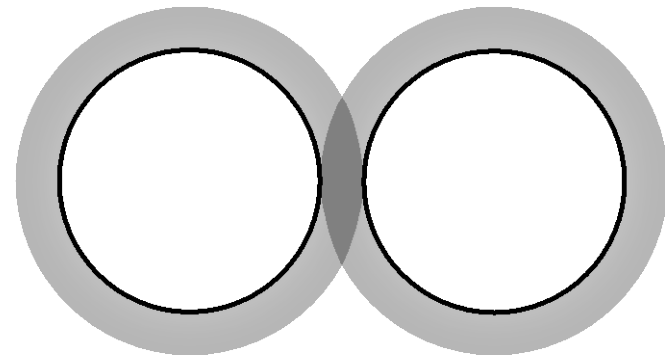


- hohes  $\zeta$ -Potenzial, dicke DS  $\rightarrow$  die Partikeln stoßen sich voneinander ab, bleiben getrennt
- niedriges  $\zeta$ -Potenzial, dünne DS  $\rightarrow$  Koagulation der Partikeln

# Sterische Wechselwirkung



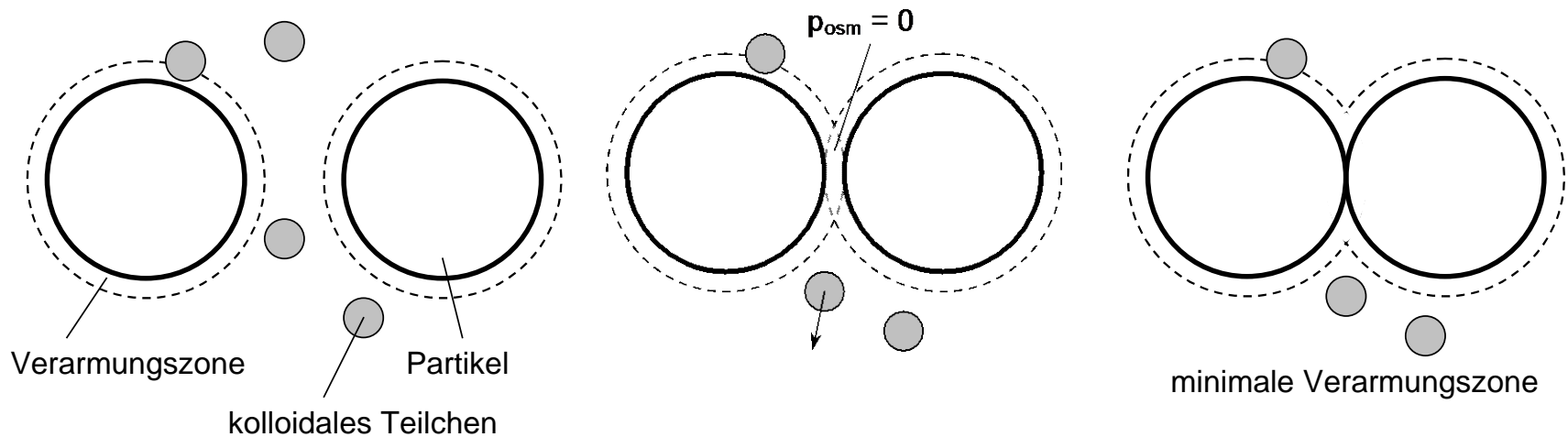
elastische Abstoßung  
(lyophile Polymere)



Durchdringung  
(lyophobe Polymere)

- abh. von Löseverhalten der Polymere im Lösungsmittel

# Verarmungsflockung



- nicht adsorbierende Polymere / Mizellen / Kolloide → Flockung
- adsorbierende Polymere, ... → Stabilisierung

# 9.4 Stabilität von kolloidalen Dispersionen

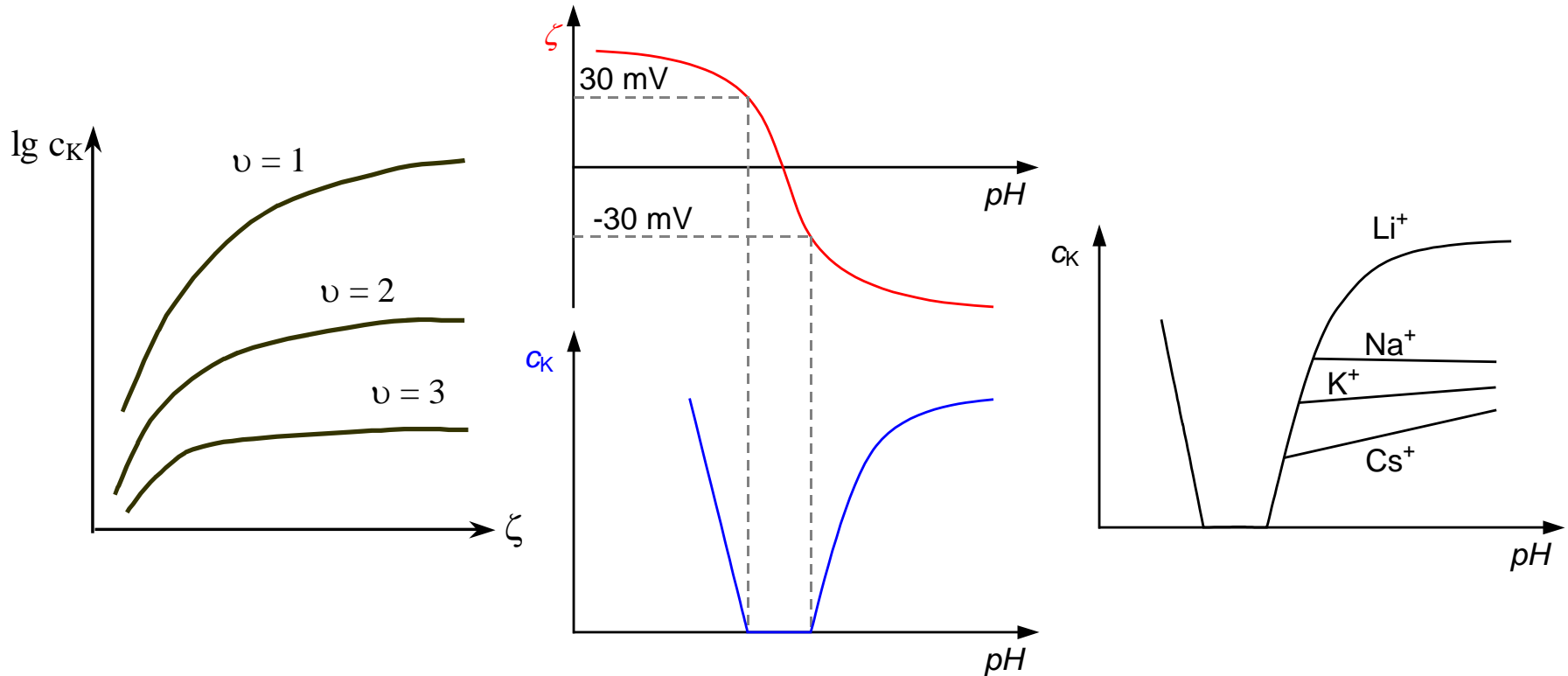
## – DLVO-Theorie –

# DLVO-Theorie

- Theorie zur Quantifizierung der interpartikulären Wechselwirkungen in flüssigen Medien  
→ Vorhersage der Stabilität von Dispersionen und anhand der Kollisionsrate; entwickelt von Derjaguin & Landau (1941) sowie Verwey & Overbeek (1948)
- betrachtete Wechselwirkungen:
  - Van-der-Waals-Wechselwirkungen (anziehend)
  - Elektrostatische Wechselwirkung (abstoßend)
  - Born'sche Abstoßung (verhindert Partikeldurchdringung)
- Annahmen für die Berechnung
  - nur van-der-Waals und Doppelschicht-Wechselwirkungen
  - einfaches Doppelschicht-Modell
  - Näherungsmethode zur analytischen Berechnung der DSW
  - keine Doppelschichtregulierung, keine Überlappung der Doppelschichten



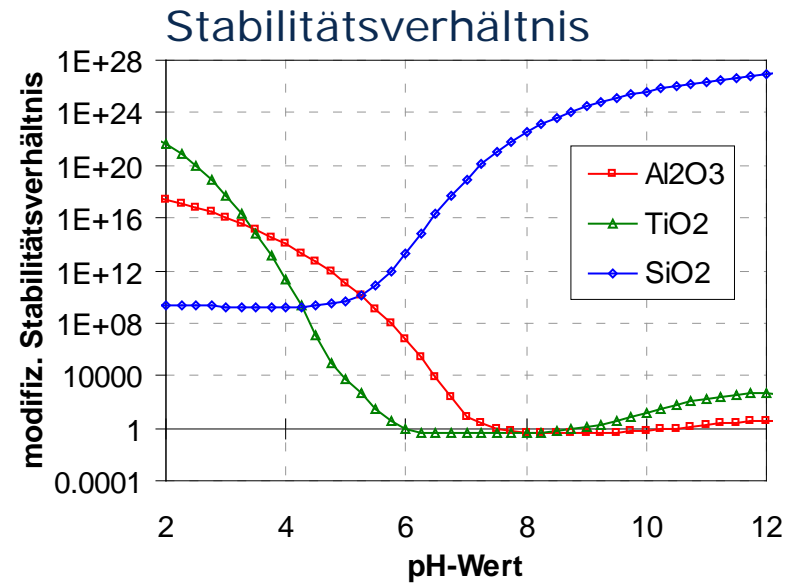
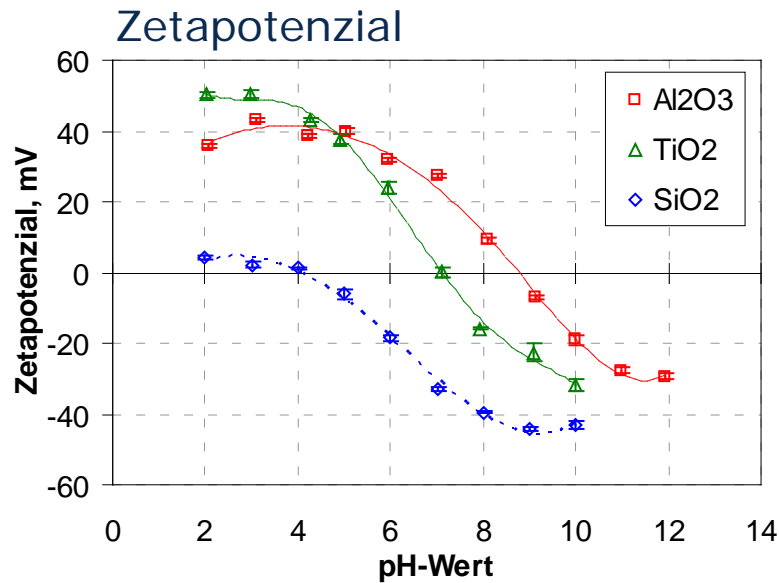
# Kritische Koagulationskonzentration



- mehrwertige Ionen sind höchst wirksame Flockungsmittel
- empir. Schulze-Hardy Regel:  $c_K(\nu=1) = 30 \dots 40 \times c_K(\nu=2) = 900 \dots 1600 \times c_K(\nu=3)$

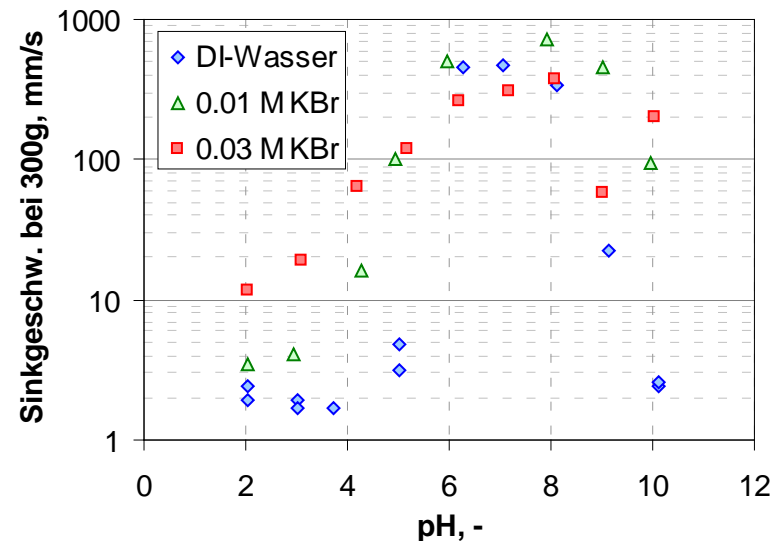
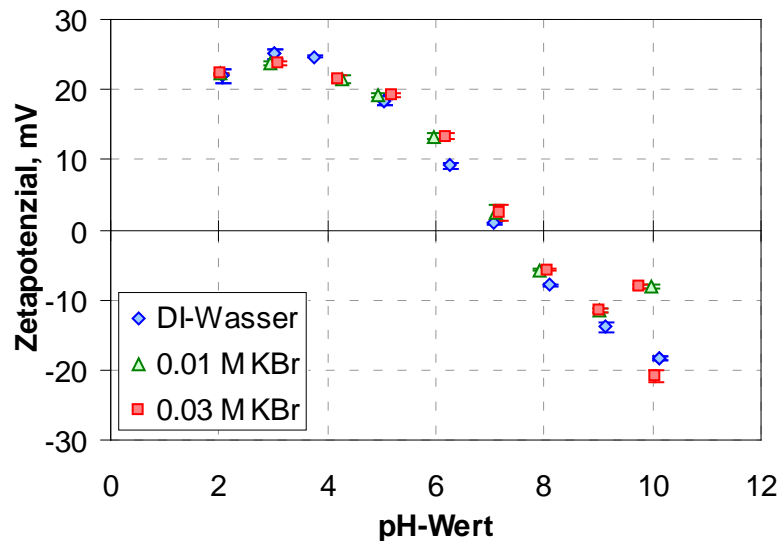
# Stabilitätsverhältnis

$$W = r_{ij,\min} \int_{r_0}^{\infty} \exp\left(\frac{V_{\text{tot}}}{k_B T}\right) \cdot \frac{dr}{r^2}$$



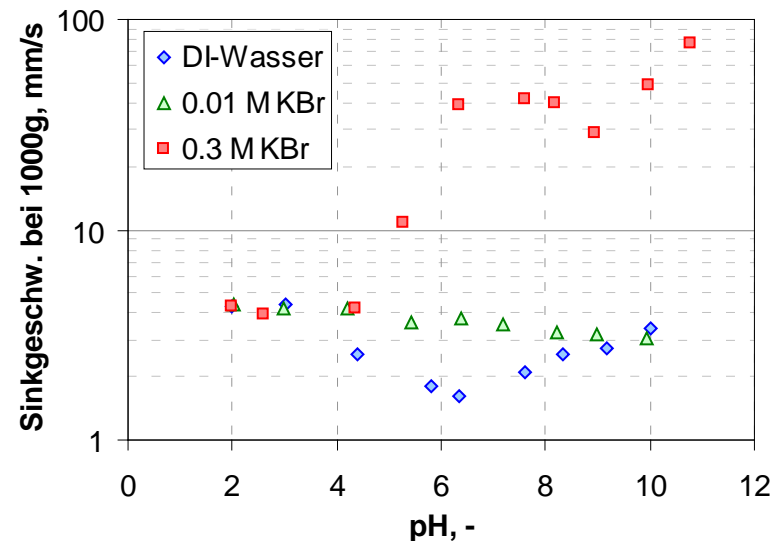
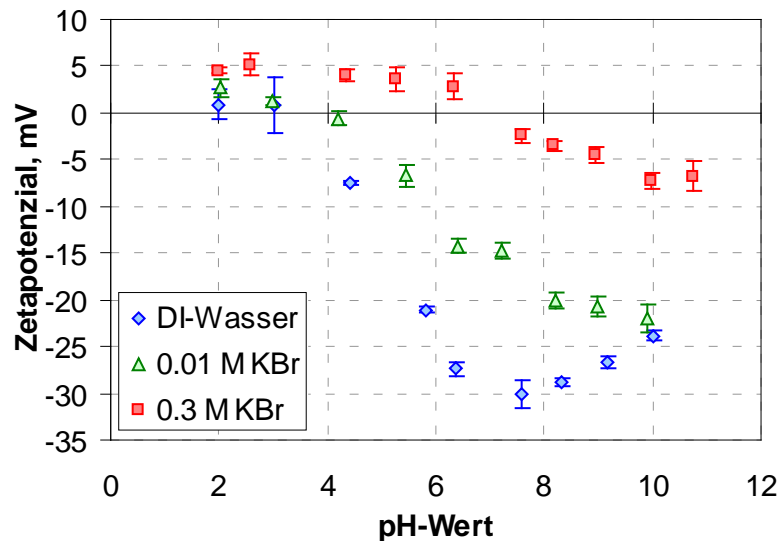
- pyrogene Oxide (5 Ma.-%) in 0.01 M KBr-Lösung
- Paciejewska, Dissertation, TU Dresden, 2010.

# Einfluss von Zetapotenzial und Elektrolytgehalt – TiO<sub>2</sub>



- pyrogenes TiO<sub>2</sub> in KBr-Lösung
- PZC = IEP = ca. 7.2 → keine spezifischen Wechselwirkungen
- bei gleichem ZP bedeutet höherer Salzgehalt eine verringerte Stabilität

# Einfluss von Zetapotenzial und Elektrolytgehalt – SiO<sub>2</sub>



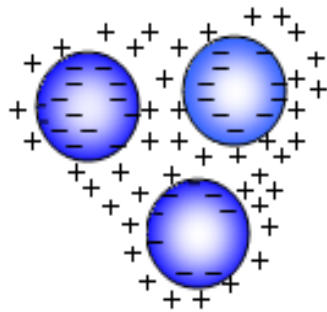
- pyrogenes SiO<sub>2</sub> in KBr-Lösung
- $PZC = 2 < IEP = \text{funct}(c_{KBr}) \rightarrow$  spezifischen Wechselwirkungen zw. K<sup>+</sup> und SiO<sub>2</sub>
- anomale Stabilität im Sauren  $\rightarrow$  DS-Wechselwirkung erklärt nicht alles

# 9.5 Stabilität von kolloidalen Dispersionen

## – Stabilisierungsmechanismen –

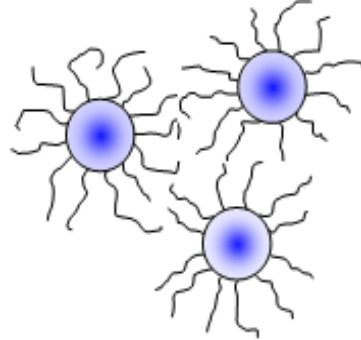
# Stabilisierungsmechanismen

elektrostatisch

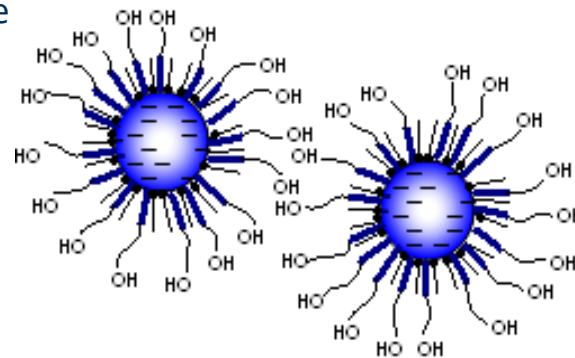


Aufladung der Grenzfläche  
Abstoßung der diffusen  
Ionenschichten

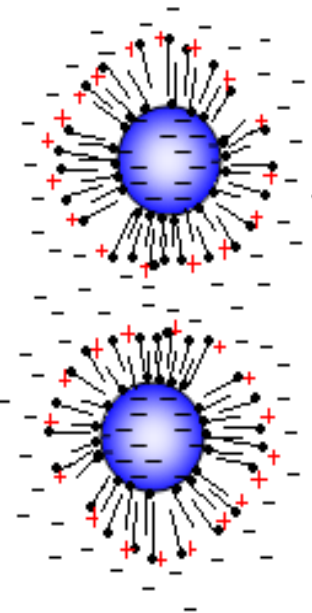
sterisch



Adsorption von Makromolekülen  
→ Mindestabstand  
→ keine van-der-Waals-Anziehung

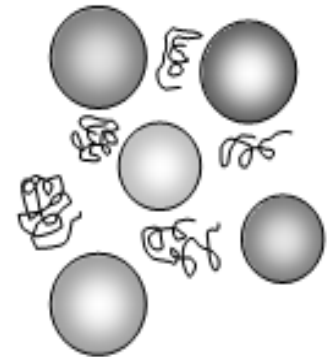


elektrosterisch



sterische und  
elektrostatische  
Abstoßung

Verarmung  
(depletion)

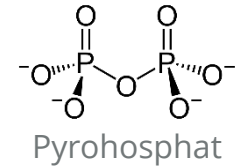
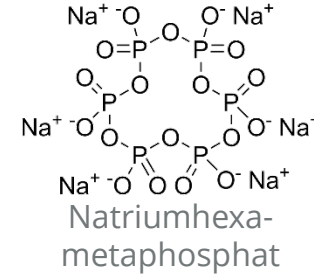


hohe Konzentration  
nicht adsorbierender  
Moleküle

# Dispergierhilfsmittel

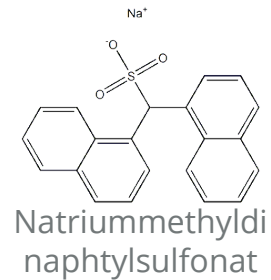
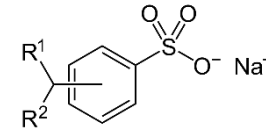
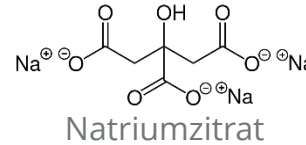
- Peptisatoren

- Ionen kleiner oder mittlerer Molmasse
- anorganisch: Diphosphate, Polyphosphate
- organisch: Zitrone, Tartrate, Sulfonate



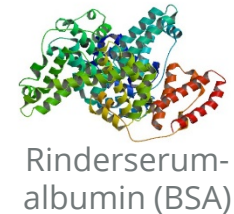
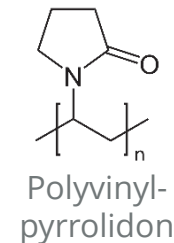
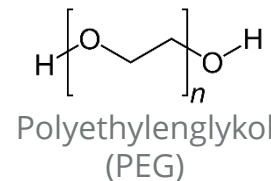
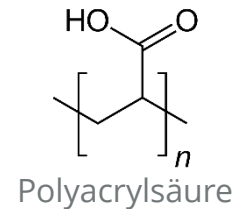
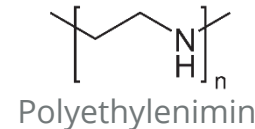
- Polyelektrolyte

- Polymere mit permanenten oder pH-abhängiger Ionisation
- *anionisch*: Polyacrylsäure, Pektine, Huminsäuren
- *kationisch*: Polyethylenimin, Polyvinylpyridin

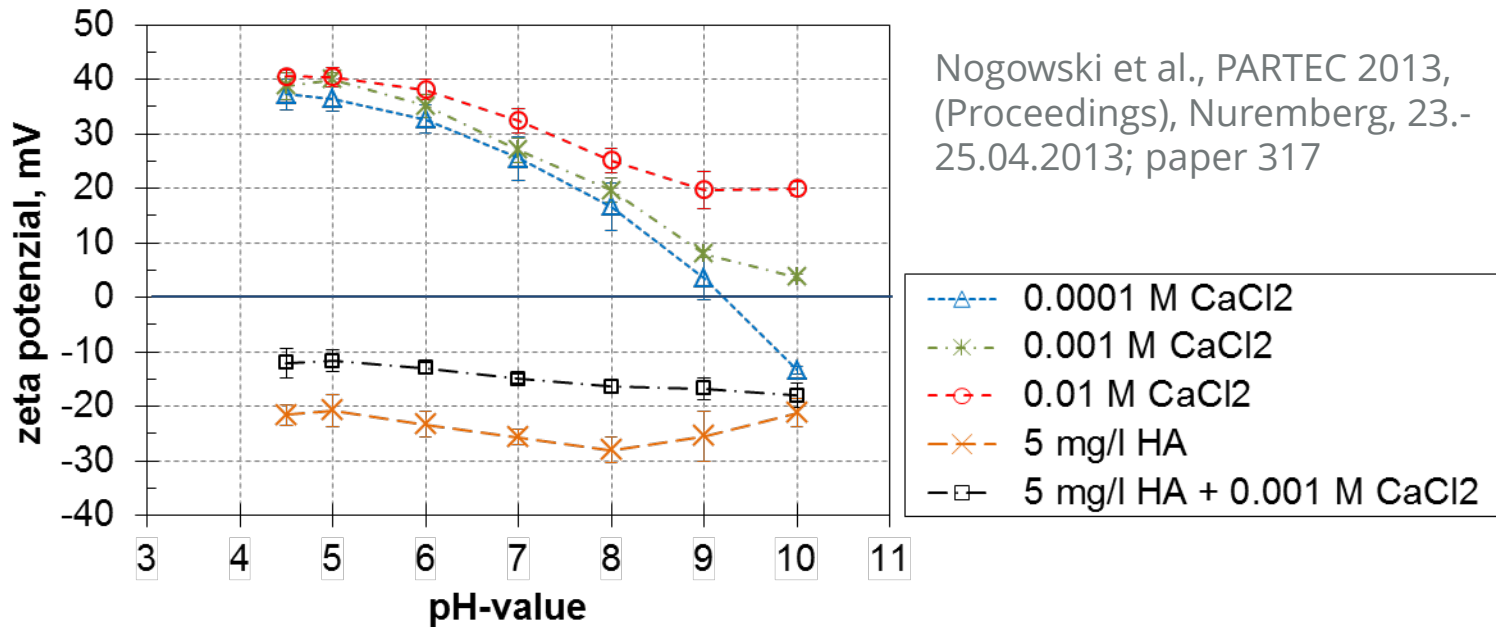
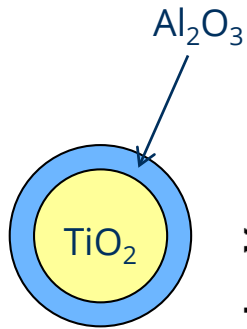


- nichtionische Polymere

- Polyethylenglycol, Polyvinylpyrrolidon
- Proteine



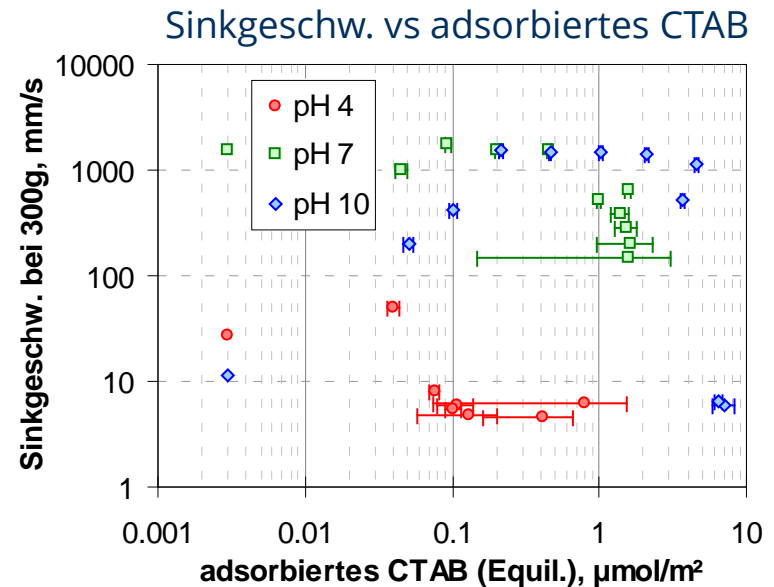
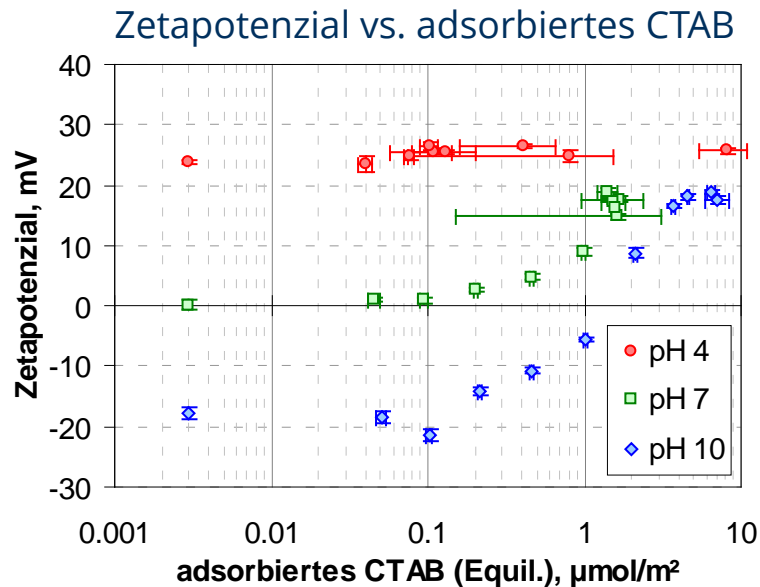
# Einfluss des Ionenhintergrundes auf die Partikelladung



Nogowski et al., PARTEC 2013, (Proceedings), Nuremberg, 23.-25.04.2013; paper 317

- $\text{TiO}_2$  (IEP = 7) mit Hülle aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IEP = 9) in synthetischem Bodenwasser
  - mit Ca-Ionen (spezifisch adsorbierend → positive Ladung) und
  - Huminsäuren (spezifisch adsorbierend → negative Ladung, dominant)

# Adsorption ionischer Tenside



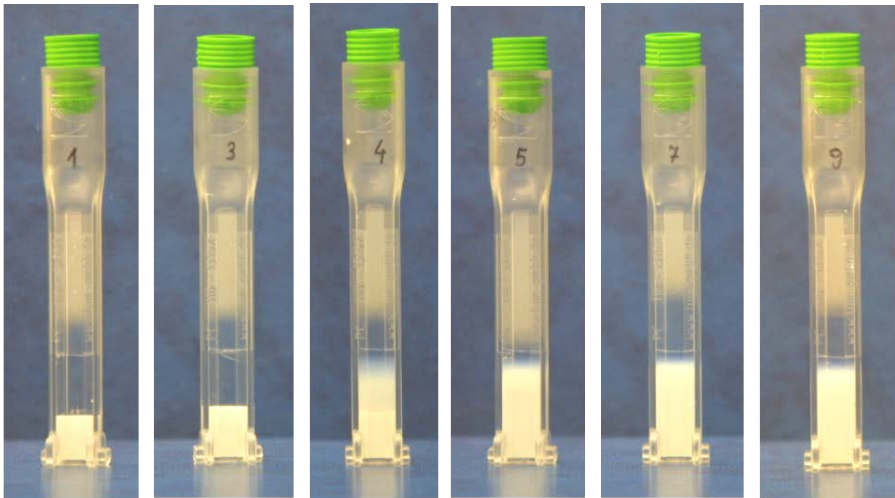
- pyrogenes  $\text{TiO}_2$  in 0.01 M KBr plus kationisches Tensid CTAB ( $\text{CTA}^+ + \text{Br}^-$ )
- Adsorption bevorzugt für gegensätzlich geladene Tensidionen  
→ nicht nur Neutralisierung sondern Umladung → tendenziell Stabilitätserhöhung

# 9.6 Stabilität von kolloidalen Dispersionen

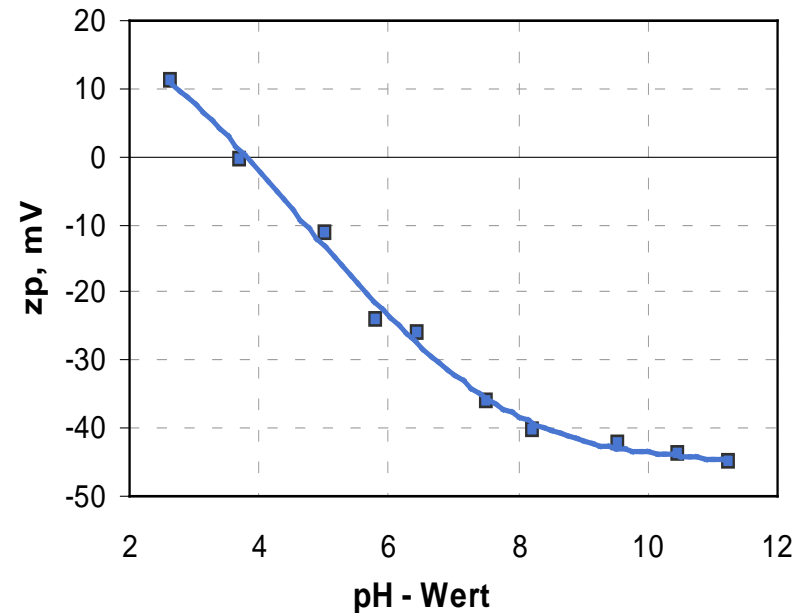
– *Relevanz* –

# Einfluss des Zetapotenzials auf die Sedimentat<sup>n</sup>

TiO<sub>2</sub>, 5 Ma.-%, 10<sup>-2</sup> M KNO<sub>3</sub> nach einer Stunde



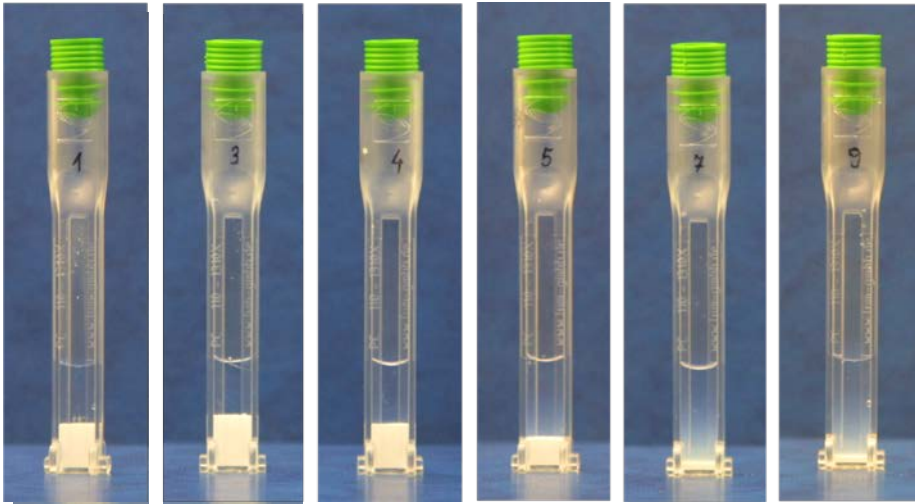
pH = 2.5   pH = 4.5   pH = 5.5   pH = 6.5   pH = 8.5   pH = 10.5



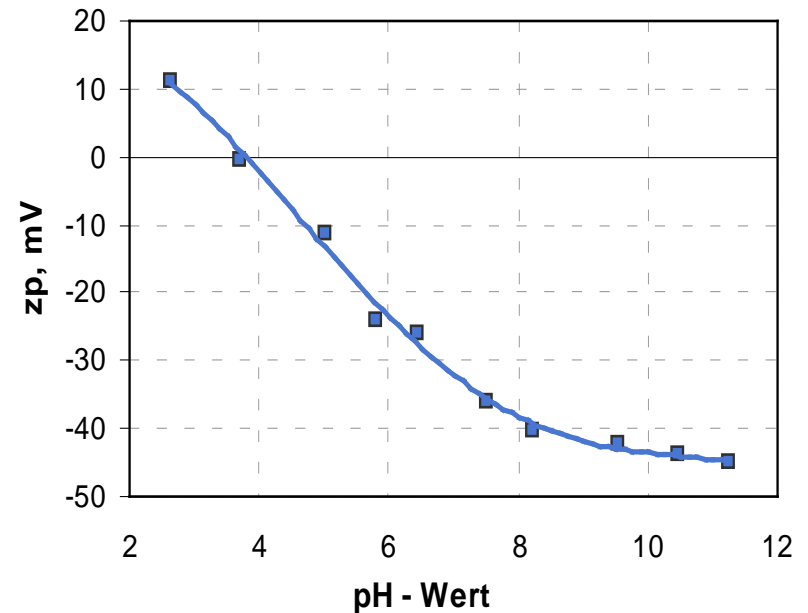
- niedriges  $\zeta$ -Potenzial → schnelle Koagulation → schnelle Sedimentation

# Einfluss des Zetapotenzials auf die Sedimentat<sup>n</sup>

TiO<sub>2</sub>, 5 Ma.-%, 10<sup>-2</sup> m KNO<sub>3</sub> nach einer Woche

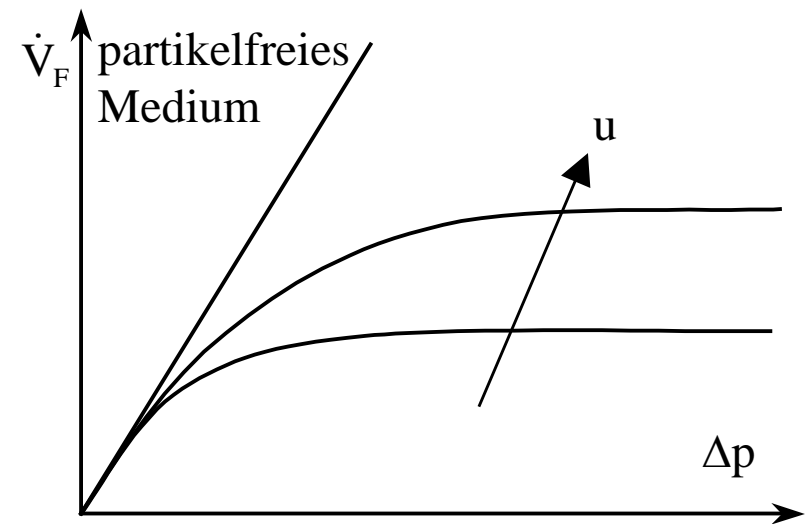
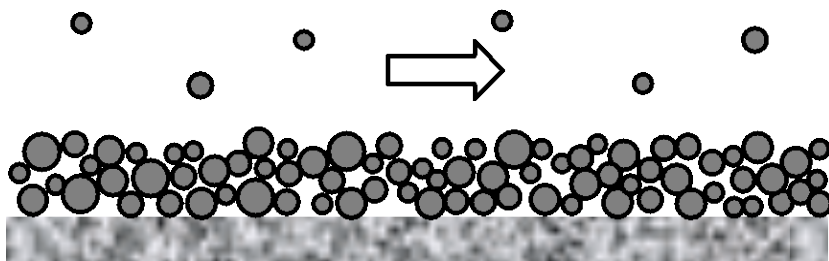


pH = 2.5   pH = 4.5   pH = 5.5   pH = 6.5   pH = 8.5   pH = 10.5



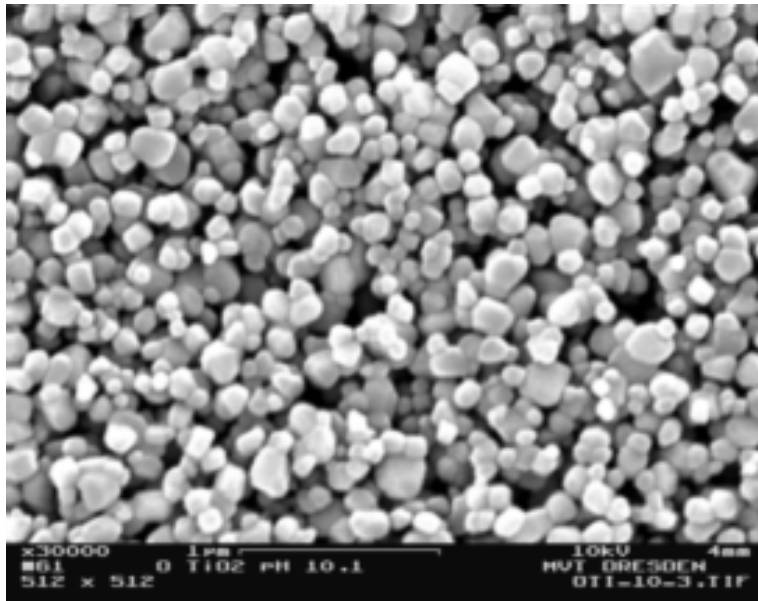
- niedriges  $\zeta$  → „klebrige“ Partikel → lockere Sedimentstruktur
- hohes  $\zeta$  → „schlüpfrige“ Partikel → dichte Sedimentstruktur

# Querstromfiltration

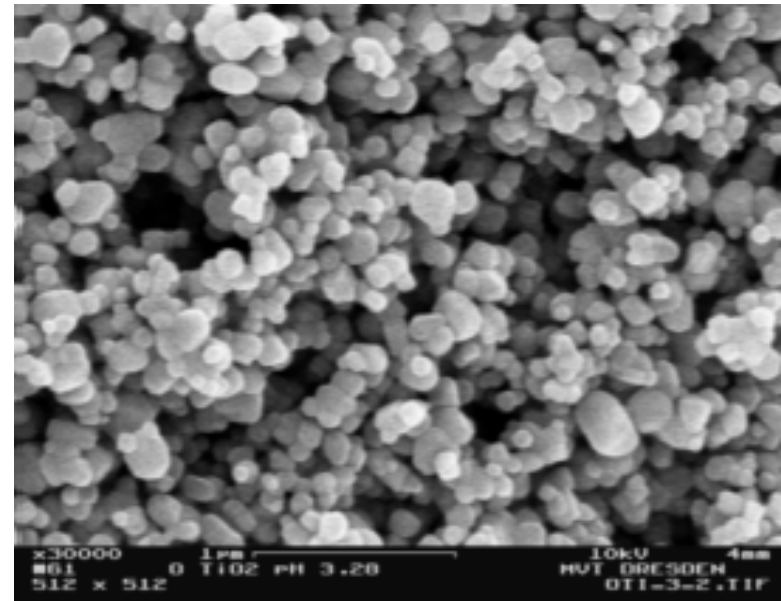


# Filtration: Beeinflussung der Deckschicht

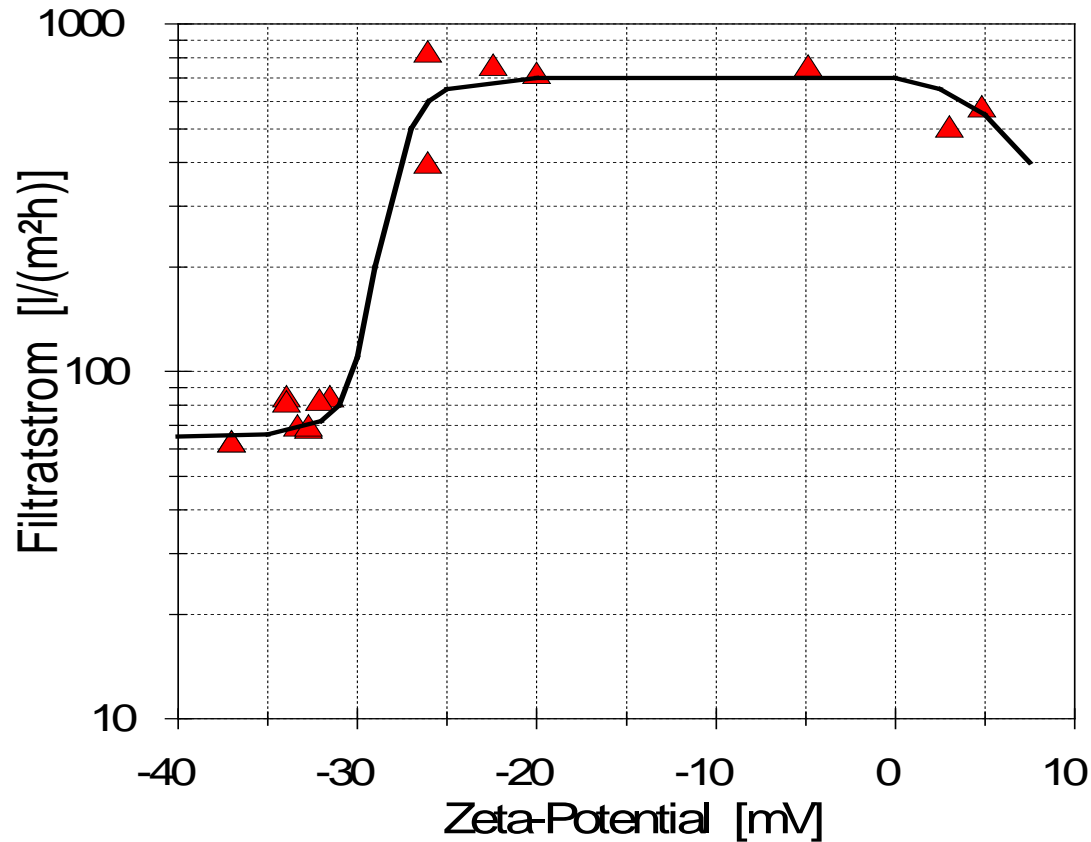
stabile Suspension



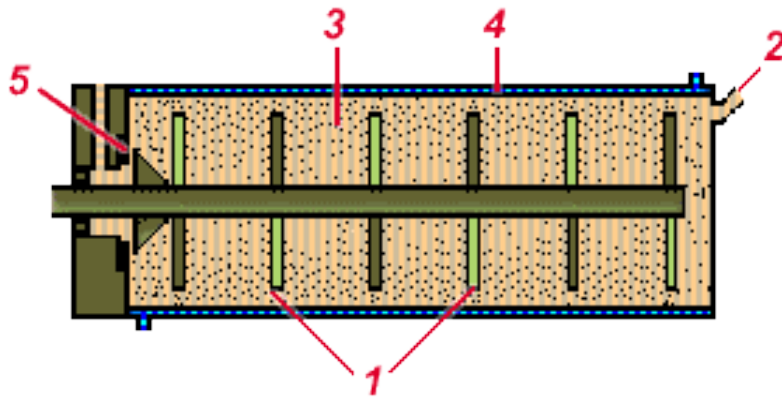
geflockte Suspension



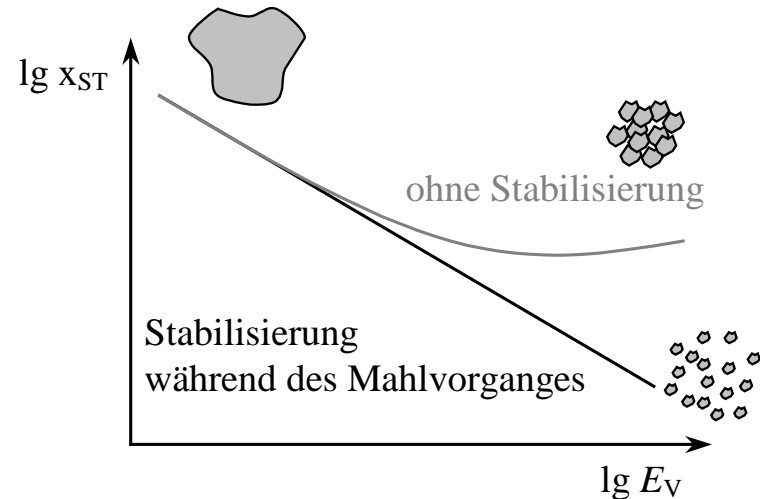
# Filtration: ... und des Filtratstromes



# Feinstmahlung von Suspensionen



Rührwerkskugelmühle



Prozessfunktion

- Feinstmahlung von Suspensionen → erheblicher Zuwachs an Partikeloberfläche → Rückwirkung auf pH-Wert und Salzgehalt der Suspension, ev. auch mechanochemische Aktivierung der OF  
→ ohne stabilisierende Additive Reagglomeration des Mahlgutes

# Flockung von Milch für Käseherstellung

- Käseherstellung
  - Flockung der Milchproteine (Kaseinmizellen) → Heterokoagulation von Proteinen und Fetttropfchen
  - Separation der Molke von Eiweiß-Fettmasse
  - weiteres Entmolken durch Zerschneiden, Pressen, Kneten, Erhitzen
  - Reifung in Salzlake
- Flockung durch
  - Erhitzen
  - Ansäuern
  - Zugabe des Labenzym

rheologische Überwachung der Gerinnung

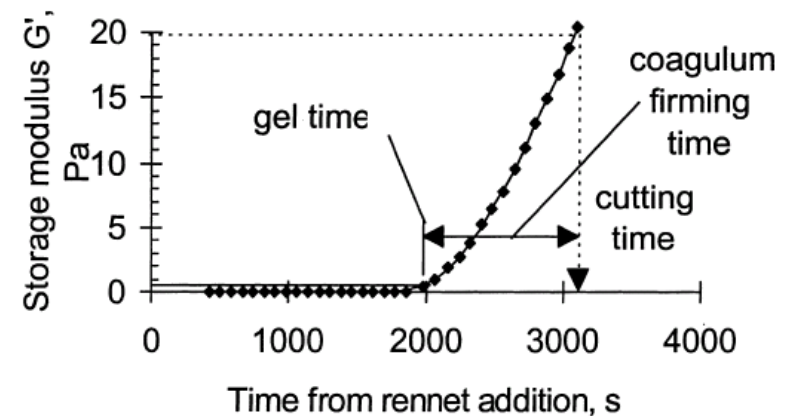


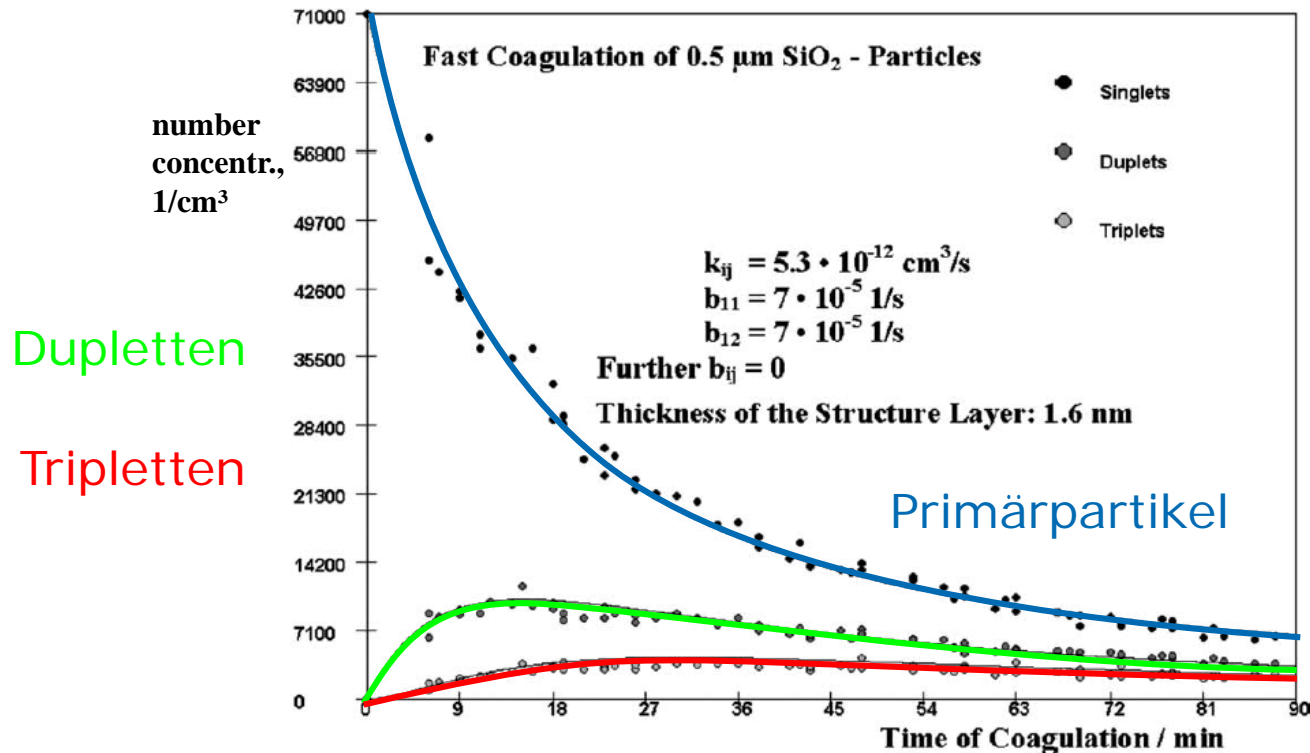
Fig. 1. Typical rheometer measurement of storage modulus  $G'$  during renneting with fit to Scott Blair model. Determination of rheometric gel time at  $G' = 0.5$  Pa, coagulum cutting time at  $G' = 20$  Pa and coagulum firming time are illustrated.

Bakkali et al., *Meas. Sci. Technol.*, 12(12):2154-2159, **2001**.

# 9.7 Stabilität von kolloidalen Dispersionen

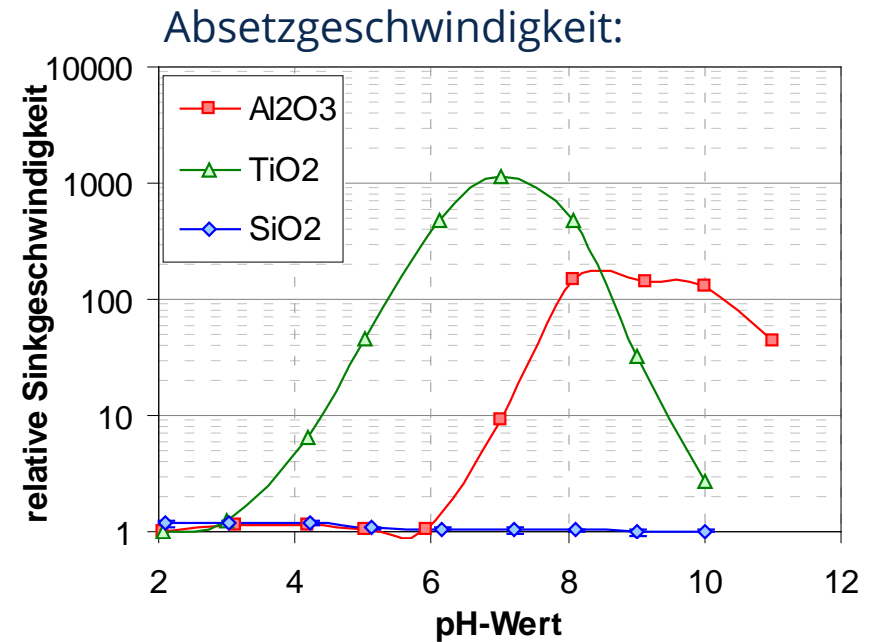
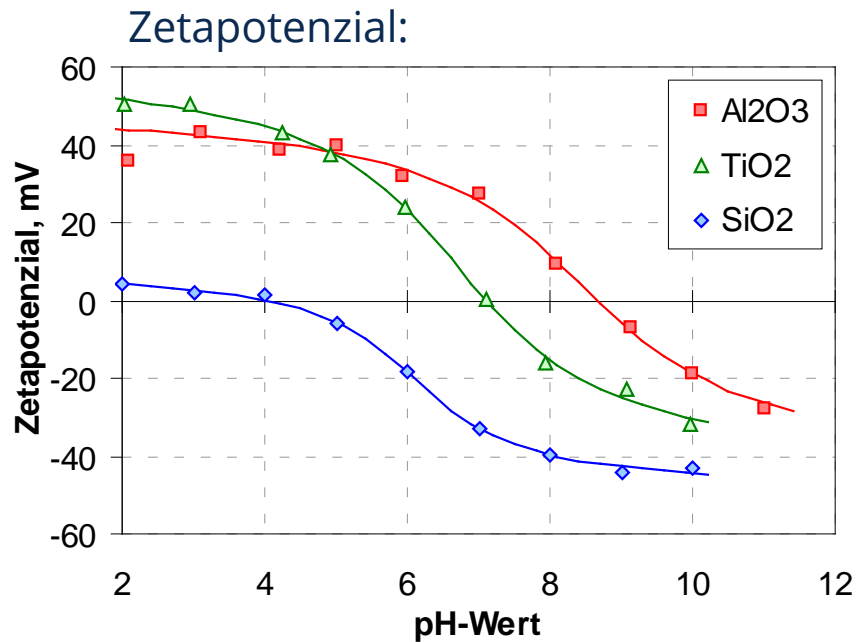
## – Messtechnische Bewertung –

# Koagulation mit Optischer Partikelzählung



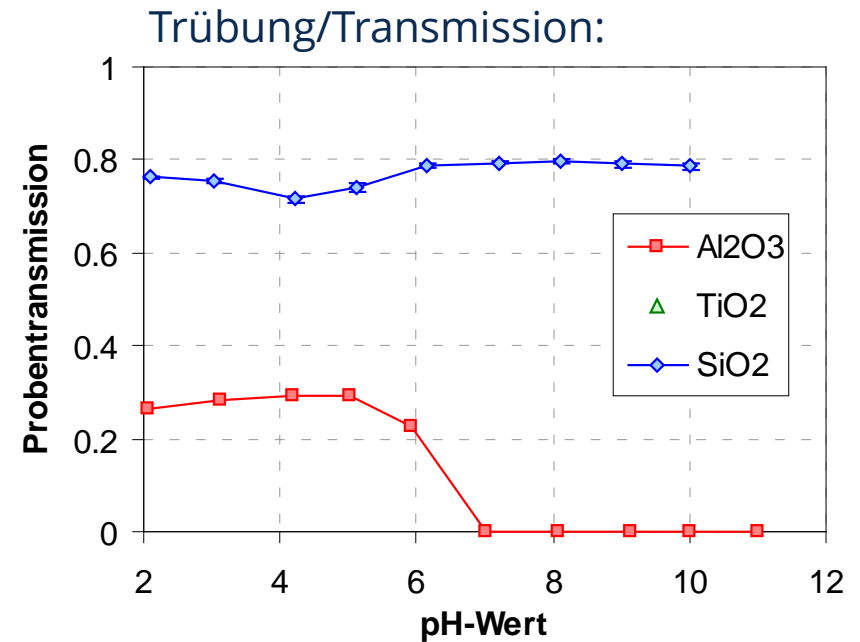
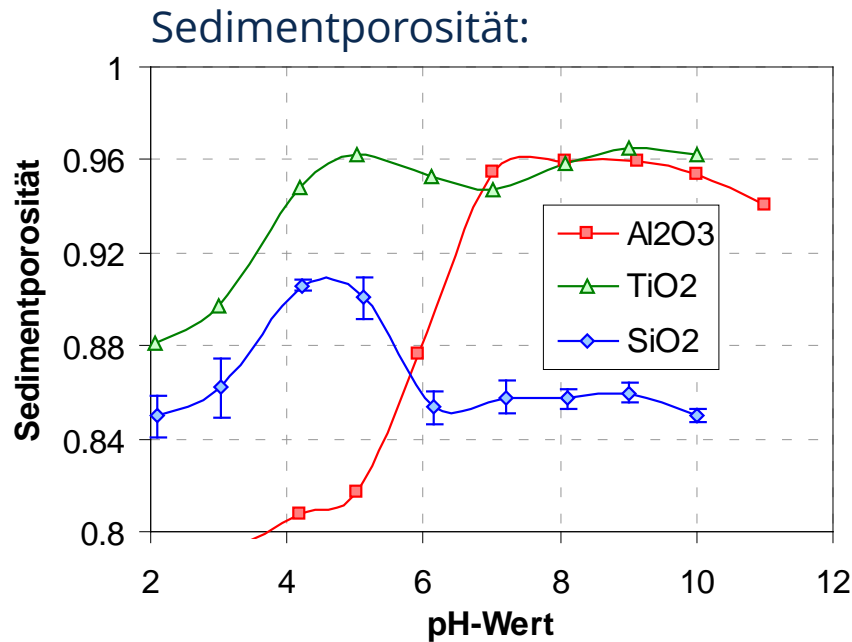
Lichtenfeld et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 276(1):97-105, 2004.

# Suspensionsstabilität für pyrogene Oxide



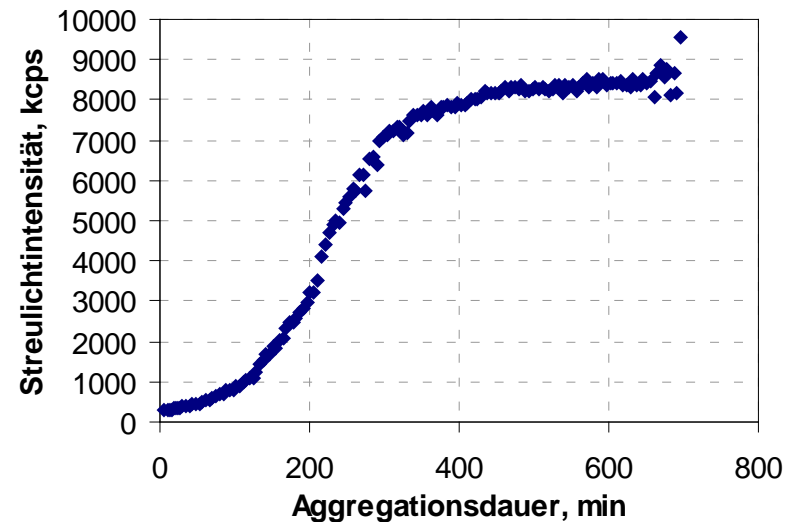
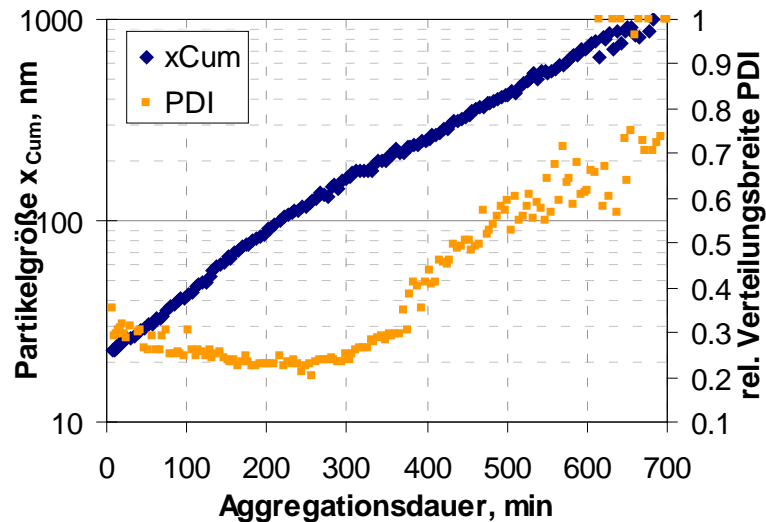
Paciejewska, *Stabilitätsverhalten binärer kolloidaler Suspensionen*. Diss., TU Dresden, 2010.

# Suspensionsstabilität für pyrogene Oxide



Paciejewska, *Stabilitätsverhalten binärer kolloidaler Suspensionen*. Diss., TU Dresden, 2010.

# Streuung von agglomerierendem Nanopartikeln



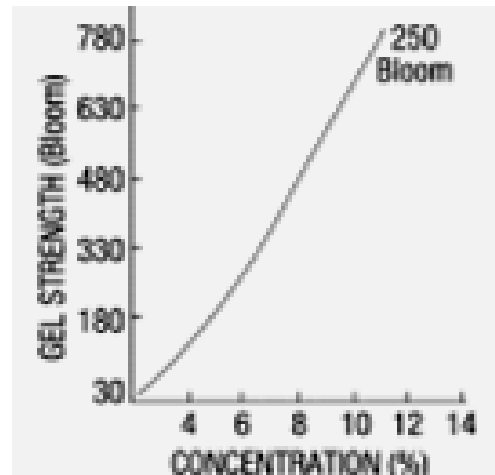
- 0.1 Ma.-% SiO<sub>2</sub> (7 nm) in NaCl-Lösung (9 Ma.-%)
- Messung mit Dynamischer Lichtstreuung

# Festigkeitsmessung mit Gelometer

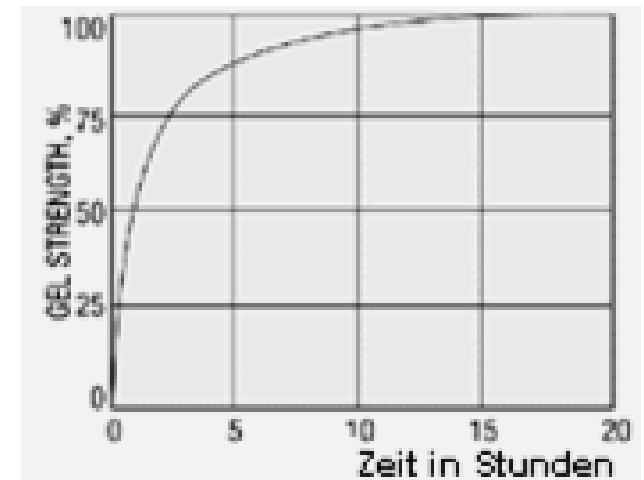
Messapparatur



Konzentrationseinfluss



Verfestigungskurve



- BLOOM-Gelometer, Beispiel mit Gelatine

# Akustische & rheolog. Detekt<sup>n</sup> des Gelpunktes

Schallgeschwindigkeit (Bakkali et al.)

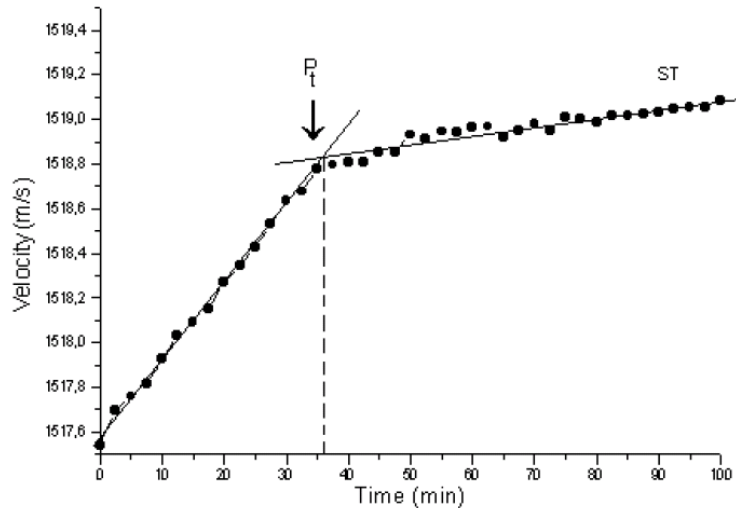


Figure 7. Velocity method of determining the coagulation time ( $P_t$ )

Speichermodul (O'Callaghan et al.)

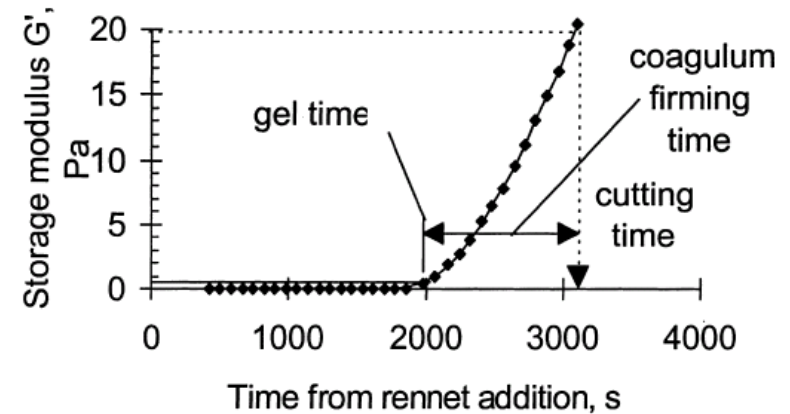
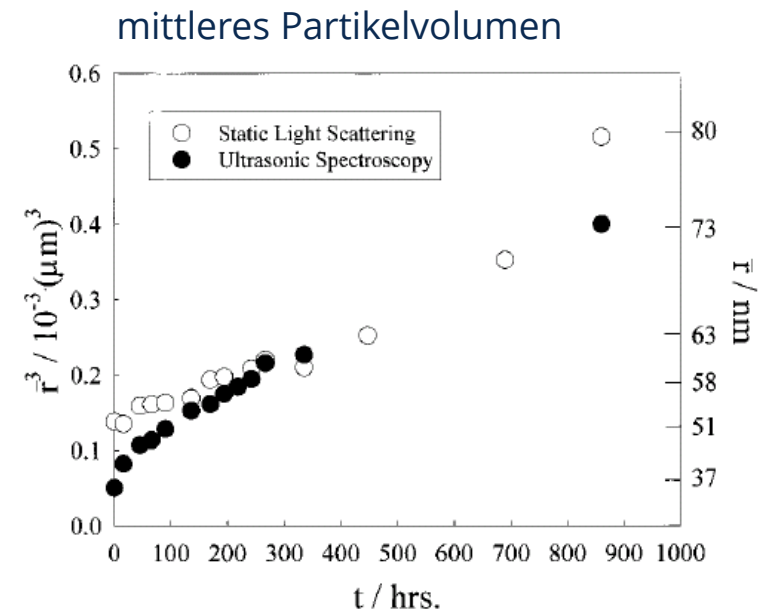
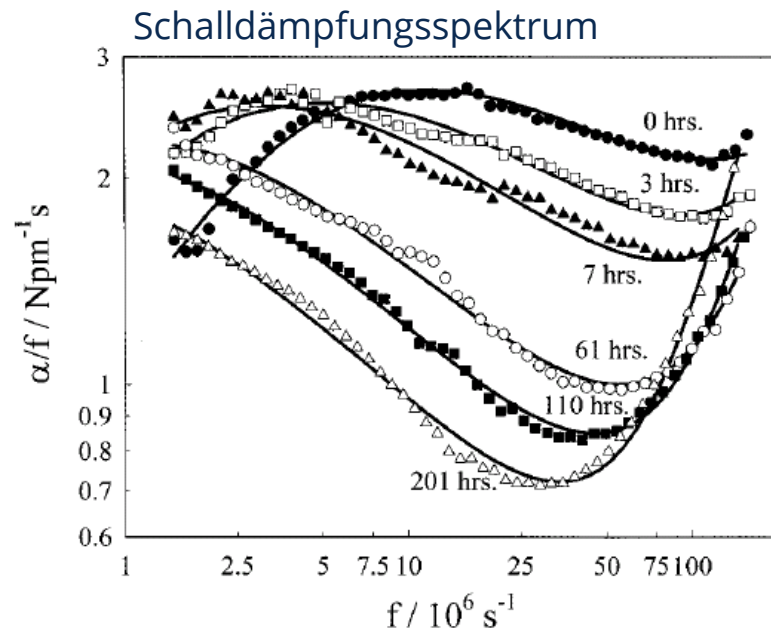


Fig. 1. Typical rheometer measurement of storage modulus  $G'$  during renneting with fit to Scott Blair model. Determination of rheometric gel time at  $G' = 0.5$  Pa, coagulum cutting time at  $G' = 20$  Pa and coagulum firming time are illustrated.

- Bakkali et al., *Meas. Sci. Technol.*, 12(12):2154-2159, **2001**.
- O'Callaghan et al., *J. Food Eng.*, 43(3):155-165, **2000**.

# Akustische Messung der Ostwald-Reifung



- Weiss et al., Langmuir, 15(20), 1999.

# 9.8 Stabilität von kolloidalen Dispersionen

– *Literaturhinweise* –

# Literatur zur Weiterbildung

## Bücher und Buchkapitel:

- K. Lagaly, O. Schulz , R. Zimehl: *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, **1997**.
- H.-D. Dörfler: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. VCH, Weinheim, **1994**.
- R. J. Hunter: *Zeta Potential in Colloid Science*. Academic Press, London, **1981**.
- R. J. Hunter: *Foundations of Colloid Science, Volume 1*. Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- J. Lyklema: *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume I: Fundamentals*. Academic Press, London, **1991**.
- F. Babick, *Suspensions of colloidal particles and aggregates*; ch. 5.2, S. 249-275. In: *Particle technology series*, vol. 20. Springer, **2016**; [doi:10.1007/978-3-319-30663-6\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30663-6_5)

## Normen:

- ISO/TR 13097, Guidelines for the characterization of dispersion stability, **2013**.