

Application Report

Grenzflächenrheologie mit hochviskosen Ölen

Application report: AR265d
Industry section: petrol, paints, cosmetics, food
Authors: N. Alexandrov, K. G. Marinova,
K. D. Danov, I. B. Ivanov
Date: February / 2009



Method: 

DSA100R
(Interfacial Rheology)

Keywords: interfacial rheology, high-viscosity oil, pressure tensiometry, interfacial tension

Grenzflächenrheologische Messungen an Öl-Wasser-System mit hochviskosen Ölen

Abstract

Die Grenzflächenrheologie beschreibt die Änderung der Ober- und Grenzflächenspannung und der Tensidadsorption durch Änderungen der Oberfläche, wie sie bei der Scherung von Schäumen und Emulsionen vorkommen. Es existieren bereits einige Methoden zur kontrollierten Deformation bei gleichzeitiger Messung der Oberflächenspannung; all diese Methoden sind jedoch nicht ohne weiteres auf hochviskose Systeme anwendbar. Dieser Artikel beschreibt erfolgreiche grenzflächenrheologische Messungen an der Grenzfläche zwischen wässrigen Tensidlösungen und Silikonölen mit unterschiedlichen Viskositäten (zwischen 5 und 10.000 mPa s) mithilfe von Druckmessungen an oszillierenden, kugelförmigen Tropfen.

Anwendungen der Grenzflächenrheologie

Das rheologische Verhalten von Grenzflächen hat einen großen Einfluss auf die dynamischen Eigenschaften von Schäumen und Emulsionen – insbesondere auf deren Widerstand und Stabilität beim Fließen. Deshalb trifft der relativ junge Zweig der Grenzflächenrheologie auf zunehmendes Interesse, über die wissenschaftliche Grundlagenforschung hinaus.



Die Messmethoden

Das KRÜSS-Modul DSA100R zur Grenzflächenrheologie stellt zwei grundsätzliche Methoden der Grenzflächendeformation bereit: die Expanding-Drop-Methode (EDM) und die Oscillating-Drop-Methode (ODM). Die Untersuchung der deformierten Tropfen kann mit zwei Verfahren durchgeführt werden: mit der Tropfenkonturanalyse (Drop Shape Analysis, DSA) und der Druckmessung an kugelförmigen Tropfen (Spherical Drop Analysis, SDA).

EDM

Bei der EDM-Messung wird die Grenzfläche eines kugelförmigen Tropfens (in gasförmiger oder flüssiger Umgebung) schrittweise vergrößert oder verkleinert. Gleichzeitig wird der Verlauf des Wertes der Grenzflächenspannung über die Zeit und die Deformation verfolgt. Erfasst wird die Grenzflächenspannung (GFS) anhand der Messung des Kapillardrucks, d.h. mit der SDA-Methode. Das Verhältnis zwischen GFS-Änderung und Flächenänderung wird mit einer rheologischen Beziehung beschrieben, um die Grenzflächenelastizität E und die Viskosität η zu erhalten.

ODM

Bei der ODM-Messung wird die Grenzfläche eines Tropfens in einer umgebenden Phase (gasförmig oder flüssig) bei definierter Frequenz und Amplitude sinusförmig verändert. Wenn Tensidmoleküle an der Grenzfläche vorhanden sind, verändert sich die Grenzflächenspannung ebenfalls sinoidal, und zwar phasenverschoben zur induzierten Änderung der Grenzfläche. Das Messergebnis ist der komplexe Modul E^* , der aus zwei Komponenten besteht: dem Elastizitätsmodul (Speichermodul) E' und dem Viskositätsmodul (Verlustmodul) E'' . Ersterer gibt die Abhängigkeit der GFS vom Betrag der Grenzflächenänderung an, letzterer die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Flächenänderung.

Für die ODM-Methode kann bei dem KRÜSS-Modul zwischen der DSA- und der SDA-Methode gewählt werden.

Die DSA-Methode beruht auf der Deformation eines hängenden Tropfens aufgrund der Dichte des Mediums und der Schwerkraft. Die Grenzflächenspannung wird aus einer optischen Auswertung der Tropfenkontur nach Young-Laplace berechnet.

Die DSA-Methode ist gut etabliert, stößt aber auf Grenzen,

- a) wenn die Viskosität der umgebenden Phase groß oder die Dichtedifferenz zwischen den Phasen klein ist;
- b) wenn die umgebende Phase undurchsichtig ist oder die Brechungsindices der Phasen sehr ähnlich sind, so dass aufgrund unzureichender Detektion der Phasengrenze die optische Analyse unmöglich wird;

c) wenn die gewünschte Frequenz so groß ist, dass sie bei einem hängenden Tropfen nicht angewendet werden kann.

Die SDA-Methode arbeitet mit kleineren, nahezu kugelförmigen Tropfen, bei denen die Grenzflächenspannung über den Kapillardruck gemessen wird. Die oben genannten Schwierigkeiten können mit der SDA-Methode gemeistert werden, wie dieser Beitrag demonstriert, sogar im Falle hochviskoser Silikonöle.

Experimenteller Teil

Untersuchte Systeme

Als (umgebende) Ölphase wurde eine Reihe von Silikonölen des Herstellers Rhodia mit eingestellten Viskositäten verwendet: 5, 50, 195, 1000, 2500, und 10000 mPa s. Aufgrund der chemischen Homologie der Öle konnten chemisch bedingte Änderungen der Grenzflächenspannung weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Tropfenphase bestand jeweils aus einer 0,1 millimolaren Lösung des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS, Acros) mit 150 mmol Natriumchlorid oder einer 0,01 Gew.-%igen Lösung von bovinem Serumalbumin (BSA; Sigma). Diese Tenside wurden ausgewählt, um herauszufinden, ob das Messverfahren für strukturell völlig verschiedene Tenside mit sehr unterschiedlichen Molekulargewichten und Anwendungsgebieten (zum Beispiel SDS in Pflegeprodukten und BSA in der Lebensmittelindustrie und Pharmazie) angewendet werden kann.

Gewählte Messparameter

Theoretischen Überlegungen gemäß [2-6] können hochviskose Öle durch Messungen des Druckes mit der SDA-Methode bei geeignetem Frequenzbereich und Messaufbau vermessen werden. Bei unseren Messungen wurden Frequenzen von 1 Hz und darunter (1; 0,5; 0,2; 0,1 und 0,05 Hz) angewendet. Die höherviskose Flüssigkeit wurde als umgebende Phase verwendet, um den Einfluss dynamischer Effekte bei der Oszillation zu minimieren [2].

Unter der Annahme, dass die Beiträge aller dynamischen Druckkomponenten (z.B. die Scherviskosität des Tropfens, die Poiseuille-Strömung usw.; s. [2-6]) vernachlässigbar sind, wurden Messungen beider wässrigen Lösungen mit den unterschiedlich viskosen Ölen als umgebende Phase mit der SDA-Methode gemäß [1] durchgeführt.

Viskositätskorrektur

Anhand weiterer Verarbeitung der Rohdaten sollte der Einfluss des dynamischen Druckbeitrags der Scherviskosität der umgebenden Phase auf den Viskositätsmodul E'' berücksichtigt werden, um viskositätskorrigierte Moduln zu erhalten. Eine Analyse mehrerer Ansätze [2] ergab, dass dieses Ziel mit folgender einfachen Formel erreicht werden konnte:

$$E'' = E''_M - \chi \omega (\eta_{out} - \eta_{inn}) \frac{R_{s,0}^2}{2r_c}$$

Dabei ist ω die Winkelfrequenz der Schwingung, η_{inn} und η_{out} sind die Viskositäten der inneren und der äußeren Phase und R_s ist der Tropfenradius. Der Index „M“ steht für „measured“ (gemessen). Der Index „0“ zeigt an, dass der Wert der entsprechenden Größe zum Ausgangszeitpunkt verwendet wird. χ ist ein Parameter, der von der Tropfengeometrie und speziell vom Verhältnis zwischen Tropfenhöhe H_s und dem Kapillarradius r_c abhängt; also $\chi = \chi(H_s/r_c)$ [2,5,6].

Ergebnisse

Der Elastizitätsmodul E'_M und der Viskositätsmodul E''_M sind in Abb. 1 und 2 für die Messreihe mit der 0,01 Gew.-%igen BSA-Lösung jeweils als Funktion der Periode dargestellt.

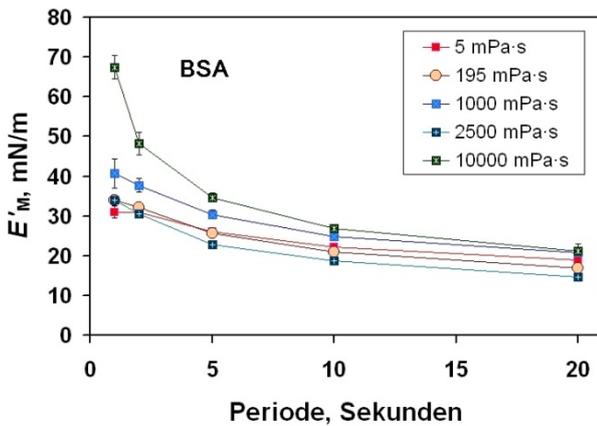


Abb. 1: Elastizitätsmodul E'_M für BSA-Lösungen in Silikonölen unterschiedlicher Viskosität bei verschiedenen Schwingungsperioden

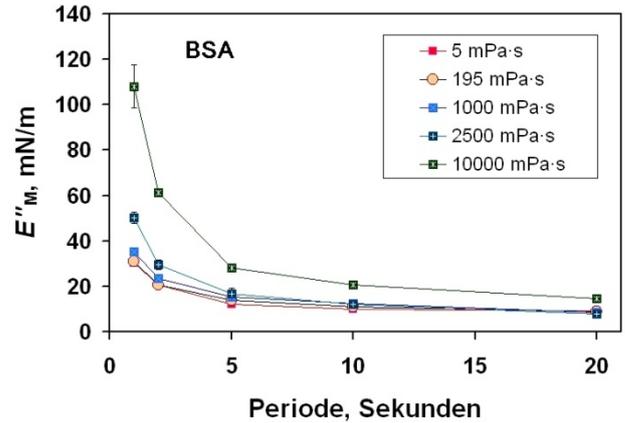


Abb. 2: Viskositätsmodul E''_M für BSA-Lösungen in Silikonölen unterschiedlicher Viskosität bei verschiedenen Schwingungsperioden

Wie in Abb. 1 dargestellt, hängen die Daten für E' kaum von der Viskosität der umgebenden Phase ab; die Werte zeigen denselben Kurvenverlauf und ähnliche Werte (± 5 mN/m) bei ein und derselben Periode. Nur bei dem Öl mit der höchsten Viskosität (10.000 mPa s) stachen die Werte bei Oszillationsperioden < 10 s deutlich heraus.

Im Gegensatz zu diesem Befund hingen die Werte für E''_M (Abb. 2) deutlich von der Viskosität der umgebenden Phase ab.

Die korrigierten Werte für die viskosen Moduln sind in Abb. 3 dargestellt. Bemerkenswerterweise liegen alle korrigierten Werte auf einer gemeinsamen Kurve, was die Gültigkeit der Korrektur nahe legt.

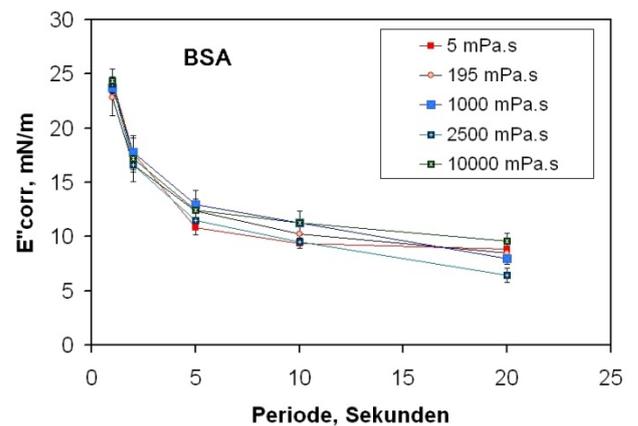


Abb. 3: Abhängigkeit der korrigierten E'' Moduln für BSA von der Schwingungsperiode

Es wurde anschließend eine 0,1 millimolare Lösung des niedrig-molekularen Tensids SDS (in 150 millimolarer NaCl-Lösung) in Siliconölen mit Viskositäten von 5 bis 1000 mPa s untersucht. Wie bei BSA (Abb. 1) hingen die Werte des Elastizitätsmoduls $E'_M(T)$ nicht von der Viskosität ab. Daher werden nur die Ergebnisse für die Viskositätsmoduln $E''_M(T)$ dargestellt (Abb. 4). Die unkorrigierten Werte für die Öle mit 5 und 50 mPa s stimmen überein, nur die Werte für das Öl mit 1000 mPa s liegen deutlich höher. Nach der Viskositätskorrektur liegen die Werte für das Öl mit 1000 mPa s mit denen der niedrigeren Viskositäten auf einer gemeinsamen Kurve.

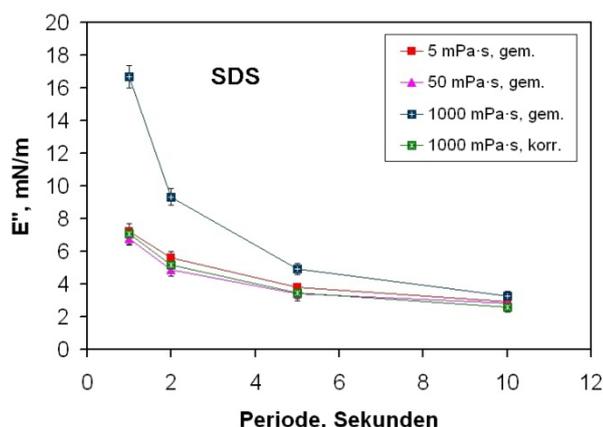


Abb. 4: Abhängigkeit des Viskositätsmoduls E'' für SDS von der Schwingungsperiode, ohne und mit Korrektur

Zusammenfassung

Die SDA-Methode basiert auf der Messung des Kapillardrucks an oszillierenden kugelförmigen Tropfen der niedrigviskosen Phase in der umgebenden höherviskosen Phase. Diese Methode ist für grenzflächenrheologische Untersuchungen in höherviskosen umgebenden Phasen besonders geeignet.

Bei Frequenzen bis 1 Hz, den gewählten geometrischen Parametern und den eingesetzten Ölen musste der Druckbeitrag der Viskosität bis 200 mPa s nicht berücksichtigt werden, um die grenzflächenrheologischen Größen zu berechnen. Doch auch für hochviskose Öle bis 10000 mPa s konnten sinnvolle Werte für den Viskositätsmodul E'' berechnet werden, wenn der Druckanteil der Viskosität der umgebenden Phase berücksichtigt wurde.

Der Speichermodul E' konnte bis 2500 mPa s über den gesamten Frequenzbereich und bis 10.000 mPa s mit Frequenzen unterhalb 0,1 Hz gut gemessen werden.

Die vorgestellte Methode kann auch angewendet werden, um Grenzflächeneigenschaften für Tenside zu untersuchen, die aus der Ölphase adsorbiert werden - oder aus beiden Phasen. Beispiele sind Asphaltene (tertiäre Erdölförderung), Vitamine und Aminosäuren (Lebensmittelindustrie) oder Duftstoffe. Diese in der Ölphase löslichen Tenside wirken in Emulsionen häufig mit wasserlöslichen Tensiden zusammen.

Literatur

- [1] S.C. Russev, N. Alexandrov, K.G. Marinova, K.D. Danov, N.D. Denkov, L. Lyutov, V. Vulchev, C. Bilke-Krause, "Instrument and methods for surface dilatational rheology measurements", Rev. Sci. Instr. 79 (2008).
- [2] N. Alexandrov, K.G. Marinova, K.D. Danov, I.B. Ivanov, "Surface dilatational rheology measurements for oil/water systems with viscous oils", J. Colloid Interface Sci. (submitted)
- [3] K.D. Wantke, K. Lunkenheimer, C. Hempt, "Calculation of the elasticity of fluid boundary phases with the oscillating bubble method" J. Colloid Interface Sci. 159, 28 (1993).
- [4] C.-H. Chang, E.I. Franses, "An analysis of the factors affecting dynamic tension measurements with the pulsating bubble surfactometer", J. Colloid Interface Sci. 164 (1994) 107.
- [5] E.K. Zholkovskij, V.I. Kovalchuk, V.B. Fainerman, G. Loglio, J. Krägel, R. Miller, A. Zholob, S.S. Dukhin, "Resonance behavior of oscillating bubbles", J. Colloid Interface Sci. 224 (2000) 47.
- [6] V.I. Kovalchuk, E.K. Zholkovskij, J. Krägel, R. Miller, V.B. Fainerman, R. Wüstneck, G. Loglio, S.S. Dukhin, "Bubble Oscillations in a Closed Cell", J. Colloid Interface Sci. 224 (2000) 245.

Die KRÜSS GmbH dankt den AutorInnen des Laboratory of Chemical Physics and Engineering (LCPE) der Universität Sofia für diesen Beitrag zum Surface Science Newsletter.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>