

Application Report

Dynamische Eigenschaften von Tensiden

Application report: AR268d
 Industry section: Tenside
 Author: Dr. C. Bilke-Krause
 Dr. F. Thomsen
 Date: Mai 2011



Method: 

Blasendruck-Tensiometer – BP100

Keywords: Surfactants, Bubble Pressure, Dynamic surface tension

Kinetische Untersuchungen zur Wirksamkeit von Tensiden

Abstract

Tenside senken die Oberflächenspannung von Lösungen im thermodynamischen Gleichgewicht konzentrationsabhängig auf ein bestimmtes Niveau, dessen Höhe mit *statischen* tensiometrischen Methoden erfasst werden kann. Bei *dynamischen* Vorgängen wie Sprühen oder Drucken ist nicht die Oberflächenspannung im Gleichgewicht maßgeblich – dieses stellt sich oft erst nach einigen Sekunden, im Extremfall nach Stunden ein. Entscheidend ist der Wert, der sich in der Zeit von der Entstehung der Oberfläche bis zum Einsatzzeitpunkt eingestellt hat – zum Beispiel beim Kontakt eines Tintentropfens mit dem Papier. Die Zeit zwischen der Entstehung einer Oberfläche und dem Betrachtungszeitpunkt wird als Oberflächenalter bezeichnet.

Das Blasendruck-Tensiometer – BP100 misst die Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Oberflächenalter. Anhand der Messkurve kann der Diffusionskoeffizient ermittelt werden, der mit der Diffusionsgeschwindigkeit bei kurzen Oberflächenaltern (bis zu einigen zehntel Sekunden) korreliert. Weiteren Aufschluss über das dynamische Verhalten bieten der Zeitpunkt und Wert der größten Geschwindigkeit der Abnahme der Oberflächenspannung. Beide Größen können mit einer Auswertung nach Rosen [1] gewonnen werden.

Die Messkurve der OFS über die Zeit und die genannten Parameter liefern wichtige Informationen über die kinetischen Eigenschaften eines Tensids, mit deren Hilfe der technische Prozess optimiert werden kann. In Tabelle 1 sind typische Zeitbereiche für einige dynamische Grenzflächenprozesse aufgelistet [2]:

Anwendung / Vorgang	Oberflächenalter (ms)
Analytische Bestimmung der Tensidkonzentration	1-10000
Polymerdispersionen in Coating-Prozessen	10-100

Agro-spray Anwendungen	20-300
Schaumflotation – Separation von Mineralen	10-1000
Drucken und Lackieren	200-600
Benetzung von Textilfasern, „Spin Finishing“	10

Tab. 1: Überblick über die Anwendungs- und Zeitbereiche für die Dynamik von Tensiden

Theoretische Grundlagen

Die initiale OFS σ der frisch gebildeten Oberfläche einer Tensidlösung entspricht im Idealfall der des Lösungsmittels. Erst nach einer bestimmten Zeit wird der Gleichgewichtswert der OFS erreicht. Je nach Tensidstruktur, Konzentration und Temperatur kann diese Zeit im Bereich von Millisekunden oder auch Stunden liegen.

Die für die Reduktion der OFS maßgebliche Oberflächenüberschusskonzentration (Surface Excess) Γ wird durch die Dynamik der Diffusion, der Adsorption und der Desorption der Tensidmoleküle an der Grenzfläche beeinflusst. Unterschiedliche Mechanismen dieses Vorgangs werden in der Literatur diskutiert [3,4].

Diffusionskoeffizient

Das Modell von Ward und Tordai [5] lässt mögliche Hindernisse bei der Adsorption außer Betracht und beschreibt die Diffusion der Tensidmoleküle von der Bulkphase zur Oberfläche und die Rückdiffusion in die Bulkphase bei vollständiger Besetzung der Oberfläche mit Tensidmolekülen. Die Oberflächenüberschusskonzentration Γ wird als zeitabhängige Funktion dargestellt:

$$\Gamma = 2c_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0,5} - 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0,5} \int_0^t c_s(t-\tau) d\tau^{0,5} \quad (1)$$

c_0 = Bulk- (Volumen-) Konzentration; c_s = Subsurface-Konzentration (Konzentration in einer dünnen Grenzschicht unterhalb der Oberfläche); D = Diffusionskoeffizient; τ = Integrationsvariable; t = Zeit

Unter Einbeziehung der Henry-Isotherme zur Bestimmung von Γ und σ_t oder σ_0 leiteten Joos und Rillaerts [6] aus Gl. 1 ein diffusionskontrolliertes Modell für nichtionische Tenside geringer Konzentration und kurze Zeiten (< 100 ms) ab:

$$\sigma_t = \sigma_0 - 2RTc \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{0,5} \quad (2)$$

σ_t = OFS bei Oberflächenalter t ; σ_0 = OFS des reinen Lösungsmittels; R = Gaskonstante; T = absolute Temperatur; c = molare Tensidkonzentration; D = Diffusionskoeffizient

Aufgrund der anfänglich kaum mit Tensidmolekülen besetzten Oberfläche verläuft die Adsorption ungehindert, so dass deren Zeitdauer in diesem Modell vernachlässigt wird. Die Diffusion der Moleküle zur Oberfläche ist in dieser Phase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (*rate determining step, rts*), so dass die Charakterisierung direkt mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten D erfolgen kann.

Das Modell von Ward und Tordai kann auch zur Beschreibung des Adsorptionsprozesses bei größeren Oberflächenaltern ($t \rightarrow \infty$) und höheren Oberflächenüberschusskonzentrationen verwendet werden. Dabei ist der *rts* die Adsorption an der Grenzfläche. Ein dieser Phase entsprechender Adsorptionskoeffizient kann mit Hilfe der LabDesk-Software ebenfalls bestimmt werden.

Zeitverlauf nach Rosen

Die Definition eines diffusions- und eines adsorptionsdominierten Zeitbereichs beschreibt Grenzfälle des Zeitverlaufs, in welchem Diffusion, Adsorption und Desorption im Wettbewerb miteinander stehen. Hua und Rosen [1] haben den Verlauf von der initialen OFS bis zum Gleichgewichtswert in folgender Gleichung modelliert:

$$\sigma_t = \sigma_m + (\sigma_0 - \sigma_m) / [1 + (t/t^*)^n] \quad (3)$$

σ_m = Grenzflächenspannung im Meso-Gleichgewicht; t^* = Zeit des Übergangs in das Meso-Gleichgewicht

Das Meso-Gleichgewicht beschreibt den Oberflächenalterbereich nach der Zeit t^* , in dem die Geschwindigkeit der Oberflächenbesetzung abnimmt. Zum Zeitpunkt t^* wird die größte Geschwindigkeit der Reduktion der OFS erreicht.

Durch Differenzieren von Gl. 3 nach t und Substituieren von t durch t^* kann die maximale Reduzierungsrate $v_{\max}$ der OFS entsprechend Gl. 4 bestimmt werden:

$$-\left(\frac{d\sigma_t}{dt} \right)_{\max} = v_{\max} = \frac{n(\sigma_0 - \sigma_m)}{4t^*} \quad (4)$$

Der Parameter t^* liefert wichtige Hinweise auf das Zeitverhalten eines Tensids, der Parameter $v_{\max}$ auf die Effektivität des Tensids hinsichtlich der OFS-reduzierenden Wirkung.

Experimenteller Teil

Messmethoden

Die CMCs der untersuchten Tenside wurden mit einem Tensiometer K100 von KRÜSS, kombiniert mit einer Doppel-Dosiereinheit, mit Hilfe der Wilhelmy-Plattenmethode bei 20°C vollautomatisch bestimmt.

Messungen der dynamischen OFS erfolgten mit dem Blasendruck-Tensiometer – BP100. Bei diesem Messgerät wird die OFS an frisch erzeugten Oberflächen mit der Methode des maximalen Blasendrucks gemessen. Das Oberflächenalter kann beim BP100 über einen weiten Messbereich vorgegeben werden, so dass die OFS in Abhängigkeit vom Oberflächenalter gemessen wird.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D nach Joos und Rillaerts erfolgte mit Hilfe der Tensiometersoftware LabDesk von KRÜSS. In dem Auswertemodul der Software wird ein Plateaubereich für D ermittelt, in dem der errechnete Wert noch nicht vom Oberflächenalter abhängt.

Untersuchte Proben

Bei den Proben handelte es sich um nichtionische Tenside vom Typ Imbentin (Dr. W. Kolb AG, Hedingen Schweiz):

- lineare und verzweigte Alkohol Ethoxylate (Kurzzeichen CxEOy; x und y stehen für die jeweilige Zahl der Atome oder Gruppen)

- lineare und verzweigte Alkohol-Ethoxylat-Propoxylat/Butoxylat-Addukte (Kurzzeichen CxEO-PO/BO)

<i>Tensid</i>	<i>Symbolisierte Struktur</i>
C13EO8	
C11EO7	
C10EO6	
C9-11EO-PO/BO	
C8-10EO-PO/BO	

Tab. 2: Symbolisierte Struktur der verwendeten Tenside

Die Konzentration der Tensidlösungen betrug jeweils 0,1g/L. Die Messungen an allen Tensidlösungen wurden bei 20°C durchgeführt; für das Tensid C9-11EO-PO/BO wurde zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der dynamischen OFS im Bereich zwischen 20 und 60°C ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

CMC-Messungen

Tabelle 3 enthält die für die Tensidgruppen bestimmten CMC-Werte.

<i>Tensid</i>	<i>CMC (mg/l)</i>
C13EO8	75,5
C11EO7	406,8
C10EO6	351,1
C9-11EO-PO/BO	344,4
C8-10EO-PO/BO	462,1

Tab. 3: CMC-Werte der untersuchten Tenside

Hinsichtlich der CMC ist das Tensid C13EO8 der effizienteste Wirkstoff der untersuchten Gruppe. Auch im Hinblick auf die maximale Absenkung der OFS (Effektivität) kann C13EO8 – zusammen mit den beiden anderen Ethoxylaten – als wirkungsvoll eingestuft werden (Abb. 1).

Die beiden Propoxylat/Butoxylat-Addukte erscheinen auf den ersten Blick weniger wirksam, da die maximale Absenkung der OFS geringer ist und erst bei hohen Konzentrationen erreicht wird.

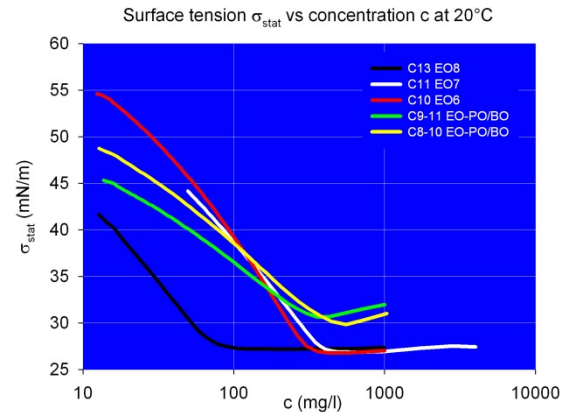


Abb. 1: statische OFS in Abhängigkeit von der Konzentration

Dynamische Oberflächenspannung

Bei der Betrachtung der dynamischen OFS ergibt sich ein anderes Bild. Abbildung 2 zeigt die zeitabhängige Abnahme der OFS bei den fünf untersuchten Tensiden bei 20°C.

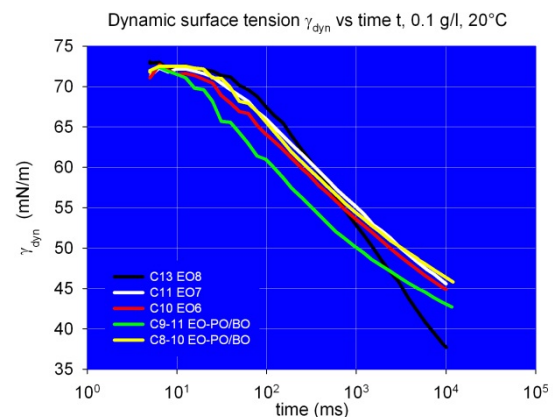


Abb. 2: dynamische OFS in Abhängigkeit vom Oberflächenalter

Im Oberflächenalterbereich bis 0,01 Sekunden unterscheiden sich die Tenside kaum. Danach laufen die Kurven auseinander, wobei die Ethoxylate mit größerer Kettenlänge tendenziell später vom Plateauwert abweichen und entsprechend später ihre Wirkung zu entfalten beginnen. Effektivstes Tensid der Gruppe ist zunächst das lineare Propoxylat/Butoxylat-Addukt C9-11 EO-PO/BO. Erst bei Oberflächenaltern ab etwa zwei Sekunden wird das langkettige Ethoxylat C13EO8 zum effektivsten Tensid.

Temperaturabhängigkeit

Eine in ähnlicher Weise zunehmende Differenzierung der Effektivität in Abhängigkeit vom Oberflächenalter lässt sich bei temperaturabhängigen Messungen beobachten (Abb. 3).

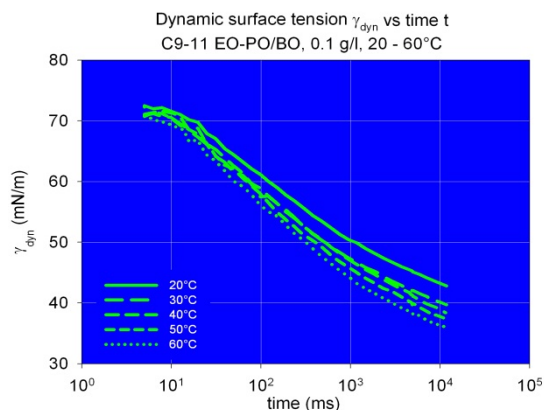


Abb. 3: dynamische OFS bei verschiedenen Temperaturen

Die Erwärmung wirkt sich kaum auf die initiale OFS aus. Ein deutlicher Einfluss der Temperatur auf die OFS beginnt ab ca. 50 ms und kommt bei längeren Oberflächenaltern zunehmend zum Tragen. Daher sollte bei der Einschätzung der Effizienz eines Tensids bei einer gegebenen Prozesstemperatur die Prozesszeit berücksichtigt werden.

Diffusionskoeffizienten

Aus Tabelle 4 geht hervor, dass der Diffusionskoeffizient der Alkohol-EO-PO/BO-Addukte höher ist als der der Alkohol-Ethoxylate.

Tensid	$D \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$
C13EO8	2,0E-09
C11EO7	1,9E-09
C10EO6	1,6E-09
C9-11EO-PO/BO	1,0E-08
C8-10EO-PO/BO	4,7E-09

Tab. 4: Diffusionskoeffizienten der untersuchten Proben

Das verzweigte Addukt C9-11EO-PO/BO weist den höchsten Diffusionskoeffizienten auf. Es ist das am schnellsten diffundierende Tensid der Gruppe.

Fit nach Hua und Rosen

Tabelle 5 zeigt die anhand des Fits nach Hua und Rosen ermittelten Parameter für die Einstellung des Meso-Gleichgewichts.

Tensid	$\sigma_m \text{ (mN/m)}$	$t^* \text{ (s)}$	$v_{max} \text{ (mN/m}^2\text{/s}^{-1}\text{)}$
C13EO8	38,43	0,93	6,71
C11EO7	28,71	0,52	4,47
C10EO6	29,23	0,39	3,15
C9-11EO-PO/BO	28,75	0,21	3,33
C8-10EO-PO/BO	26,56	0,36	3,63

Tab. 5: dynamische OFS-Parameter nach Hua und Rosen bei $T = 20^\circ\text{C}$

Der niedrigere t^* -Wert für die beiden Ethoxylat-Addukte bei gleichzeitig niedrigem Meso-Gleichgewichtswert σ_m deutet auf eine höhere Effektivität der Reduktion der dynamischen OFS hin. Auch die anhand von Abb. 2 gezeigte, höhere Effektivität des Tensids C13EO8 bei längeren Zeiten wird durch die Ergebnisse in Tab. 5 erhärtet: Der Wert der höchsten Geschwindigkeit der OFS-Reduzierung v_{max} ist am größten, doch diese maximale Geschwindigkeit wird später erreicht als bei allen anderen Proben.

Zusammenfassung

Bei der Beurteilung der Wirksamkeit von Tensiden, die in dynamischen Prozessen eingesetzt werden sollen, sind neben der statischen Tensiometrie dynamische Untersuchungen des Zeitverhaltens wichtig.

Ein Vergleich von CMC-Messungen mit Blasendruckmessungen an einer Gruppe von linearen und verzweigten Alkohol-Ethoxylaten und Alkohol-Ethoxylat-Propoxylat/Butoxylat-Addukten verdeutlichte, dass die Einschätzung der Effektivität eines Tensides sehr stark vom Oberflächenalter abhängt. Mittels CMC-Messungen mit der statischen Wilhelmy-Methode konnte gezeigt werden, dass das verzweigte Ethoxylat C13EO8 im Langzeitbereich die höchste Effizienz und Effektivität hinsichtlich der Reduktion der OFS aufweist. Die Alkohol-Ethoxylat-Propoxylat/Butoxylat-Addukte weisen dabei die geringste Absenkung der OFS auf.

Bei der Betrachtung des Kurzzeitbereichs kehrte sich das Bild um: Dynamische Messungen 0,1%iger Lösungen der Tenside und die entsprechenden Parameter D , t^* und v_{max} ergaben die beste Performance für das Addukt C9-11EO-PO/BO bei Oberflächenaltern bis 2 s.

Quelle / Danksagung

Die hier vorgestellten Ergebnisse bilden einen Ausschnitt aus einem Vortrag, der von H. L. Möhle, Ch. Bilke-Krause und U. Ohlerich auf der CESIO 2004 gehalten wurde. Veröffentlicht wurden die Ergebnisse in folgendem Artikel:

Möhle, H. L.: Dynamic interfacial properties of non-ionic surfactants. SÖFW-Journal, 130, 3(2004).

Die Autoren danken der Kolb AG für die Erlaubnis, die Ergebnisse in der hier vorliegenden Form darzustellen.

Literatur

- [1] Hua, X.Y., Rosen, M.J., J. Colloid Interface Sci. 124, 652-659 (1988)
- [2] Rosen, M.J., Dahanayake, M.: "Industrial Utilization of Surfactants: principles and practice", AOCS Press, Champaign, 2000
- [3] Dukhin, S.S., Kretzschmar, G., Miller, R., "Dynamics of adsorption at liquid interfaces", Elsevier, Amsterdam, 1995
- [4] Eastoe, J., Dalton, J.S., Adv. Colloid Interface Sci., 85, 103-144(2000)
- [5] Ward, A.F.G., Tordai, L.J., J.Chem.Phys., 14, 238ff (1949)
- [6] Joos, P., Rillaerts, E., J. Colloid Interface Sci., 79, 96-100, (1981)

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

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