

ARBEITSGRUPPE KOLLOIDE UND GRENZFLÄCHEN
AM INSTITUT FÜR KERAMIK, GLAS- UND BAUSTOFFTECHNIK DER
TU BERGAKADEMIE FREIBERG

GEFÖRDERT VON DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT
Chemnitzer Straße 40, D-09599 Freiberg/Sachsen

Telefon
03731/797-351

Telefax
03731/797-407

e-mail
ArbeitsgruppeKolloide@tu-freiberg.de

Jahresbericht 2003

Nachruf

Dr. sc. nat. Hans Joachim Schulze, Leiter der Arbeitsgruppe Kolloide und Grenzflächen verstarb am 4. September 2003.

Hans Joachim Schulze wurde am 16. November 1938 in Chemnitz geboren. Nach seinem Studium an der Fakultät für Baustoffkunde und Verfahrenstechnik der Hochschule für Architektur und Bauwesen (HfA) in Weimar begann seine wissenschaftliche Laufbahn 1964 im Forschungsinstitut für Aufbereitung der Akademie der Wissenschaften



der DDR. Er promovierte 1969 an der HfA Weimar über Adsorptionsprozesse in der Flotation, 1977 habilitierte er am Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften in Berlin zum Dr. sc. nat. über Physikochemische Flotationselementarvorgänge. 1987 erhielt er die Jacobus Henricus van't Hoff Medaille für Physikalische Chemie. Seit 1990 leitete er die Abteilung Grenzflächenprozesse des Forschungsinstitutes für Aufbereitung, aus welcher 1993 der Institutsteil Freiberg des Max-Planck-Institutes hervorging. Seit 1997 leitete er die von der Max-Planck-Gesellschaft geförderte Arbeitsgruppe Kolloide und Grenzflächen an der TU Bergakademie Freiberg. Er lehrte an der TU Dresden, an der Universität Regensburg, an der TU Bergakademie Freiberg und an der University of Cape Town. Seine Arbeitsgebiete umfassten unter anderem: disperse Systeme, Kolloide, Mikrohydrodynamik, Partikeltechnologie, Flotationstechnik, Benetzungsphänomene, Deinking-Flotation und Adhäsion. Seine Expertise war weltweit anerkannt; er verfasste 3 Monographien und weit über 100 wissenschaftliche Publikationen. Für seine Mitarbeiter und Doktoranden war er nicht nur ein motivierender und begeisternder Vorgesetzter und Kollege, sondern auch ein persönlicher Freund.

Seine Mitarbeiter sehen es als ihre Verpflichtung, das breite fachliche Wissen von Hans Joachim Schulze zu bewahren und einzusetzen, sowie seine Arbeitsgruppe zu erhalten und in seinem Sinne weiterzuführen.

I. Berichte

Zerreißen von Benetzungsfilmen durch Nanoblasen – theoretische Grundlagen des Nukleationsmechanismus)

Stöckelhuber, K. W., Radoev, B., Schulze, H. J.

Seit einigen Jahren hat sich als wissenschaftliche Lehrmeinung durchgesetzt, dass an hydrophoben Oberflächen haftende Gasblasen, deren Größe im Nanometermaßstab liegt, wässrige Benetzungsfilme destabilisieren und zu deren Zerreißen führen können. Verschiedenen Arbeitsgruppen weltweit gelang es, die Existenz dieser Nanoblasen nachzuweisen und diese mit der Rasterkraftmikroskopie zu visualisieren. Die Voraussetzungen, unter welchen die Nanoblasen zur Lochbildung in Benetzungsfilmen und deren Zerreißen durch den so genannten Nukleationsmechanismus führen, wurden theoretisch analysiert und experimentell untersucht. So kann man den Ablauf des Nukleationsmechanismus in vier Einzelschritte gliedern:

- 1.) Während des Ausfließens des Benetzungsfilmes kommt der Scheitelpunkt der größten, an der festen Oberfläche anhaftenden Gasblase der Luft/Wasser-Grenzfläche so nahe, dass zwischen den beiden fluiden Grenzflächen interpartikuläre Kräfte wirken.
- 2.) Ein wässriger „Schaumfilm“ von Nanometer-Abmessungen bildet sich zwischen Blase und Filmoberfläche aus, in welchem andere Kräfte (anziehende van der Waals-, abstoßende elektrostatische Kraft) wirken als im umgebenden Benetzungsfilm (alle DLVO-Kräfte repulsiv)
- 3.) Die Grenzflächenkräfte über und um den Scheitelpunkt der Blase bewirken eine Deformierung des Benetzungsfilmes, wobei der dadurch hervorgerufene Kapillardruck eine zusätzliche Kraft im Schaumfilm bewirkt. Eine theoretische Analyse der Kraftbilanz zeigt, dass diese zusätzliche Kraft den Schaumfilm destabilisieren und zu dessen Zerreißen führen kann.
- 4.) Das hierdurch im Benetzungsfilm neu gebildete Loch von der Größe der ursprünglichen Blase führt zum Zerreißen des Benetzungsfilmes.

Experimente mit Benetzungsfilmen aus Tensidlösungen zeigen, dass die Tensidzugabe die Schaumfilme zwischen den Gasblasen und Filmoberfläche elektrostatisch stabilisiert und somit auch die Stabilität und die Lebensdauer dieser Filme auf hydrophoben festen Oberflächen drastisch erhöht.

Das Zerreiverhalten dünner wässriger Benetzungsfilme auf TiO₂-Oberflächen unter verschiedenen Oberflchenladungsverhltnissen

Stöckelhuber, K. W., Wenger, A., Schulze, H. J.

Basierend auf den Erkenntnissen des Zerreiverhaltens dünner wässriger Benetzungsfilme von Al³⁺-haltigen Elektrolyten auf Glasoberflächen wurden entsprechende Versuche auf mit TiO₂ (Rutilmodifikation) beschichteten Gläsern durchgeführt. Durch Messung des Zeta-potentials als Strömungspotential erhält man den Wert für den Isoelektrischen Punkt (oder point of zero charge; pzc) bei pH=3.9. So ergeben sich im Wesentlichen drei Regionen mit unterschiedlichen zu erwartenden Benetzungsverhalten.

Bei basischem pH-Wert von pH=9 wirken abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Phasengrenzen gasförmig/flüssig und flüssig/fest. Dementsprechend wurden ausschließlich stabile Benetzungsfilme beobachtet, deren Gleichgewichtsdicken den berechneten entsprachen.

Bei saurem pH-Wert von pH=3 ergeben sich attraktive Wechselwirkungen zwischen den Phasengrenzen, was die Ursache für die Instabilität der Benetzungsfilme darstellt. Diese Filme zeigten ein Verhalten, wie es schon bei Al³⁺-haltigen Elektrolyten observiert werden konnte: die Filme wurden perforiert und zerrissen an vielen Stellen gleichzeitig, wobei die Abstände zwischen diesen Zerreipunkten sehr gut einer für dieses System zu erwartenden Kapillarwellenlnge zugeordnet werden konnten.

Das Verhalten von Benetzungsfilmen im pH-Wertbereich des pzc (pH≈5-7) dagegen kann als uneinheitlich und indifferent beschrieben werden. Obwohl aus den Bedingungen repulsive Wechselwirkungen zwischen den Phasengrenzen resultieren und daher denen bei pH=9 stark ähneln, wurden unerwartete Zerreiereignisse beobachtet. Zudem unterschieden sich die Beobachtungen bei pH=5.6 und pH=7 trotz sehr ähnlicher Wechselwirkungsbedingungen deutlich. Im ersteren Falle deutet vieles auf die Koexistenz zweier Benetzungsfilme mit unterschiedlichen Dicken hin, wobei einer der berechneten Gleichgewichtsdicke entspricht, der andere nur als sehr dünn (<10 nm) beschrieben werden kann. Im zweiten Fall zeigt sich ein sehr irreguläres Zerreimuster; die Löcher im Film wachsen „wurmhnlich“ in verschiedene Richtungen.

Es konnte keine schlüssige Erklärung für diese Verhaltensweisen der Benetzungsfilme bei mittleren pH-Werten gefunden werden, da es sich weder um stabile Filme handelt, noch sich ein klarer Kapillarwellenmechanismus zeigt. Es kann nur vermutet werden, dass die Gründe hierfür in Inhomogenitäten verschiedener Art zu suchen sind. Untersuchungen der

Ladungsverteilung oder der chemischen Homogenität der Oberfläche könnten Wege sein, sich darüber Klarheit zu verschaffen.

Alle Untersuchungen wurden an hydrophilen TiO₂-Oberflächen durchgeführt, weshalb die Reinigungsprozedur besondere Erwähnung finden sollte. Die rohe und mikroskopisch glatte (RMS=0.9 nm) TiO₂-Oberfläche zeigt einen Randwinkel von $\Theta_A \approx 40^\circ$. Wird sie für zwei Stunden starkem UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe; Doppellinie bei $\lambda=185$ nm und 194 nm) ausgesetzt, so verringert sich der Randwinkel auf $\Theta_A \approx 0^\circ$. Durch Verwenden einer Streifenmaske lässt sich eine Oberfläche mit beiden, wechselnden Domänen erzeugen, was den Reinigungseffekt besonders eindrucksvoll darstellt.

Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen

Stöckelhuber, K. W., Pristavok, R., Schulze H. J.

Durch die Untersuchung von Haftungsparametern soll ein tieferes Verständnis der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papieren gewonnen werden. Als Modellsubstrate für die durchzuführenden Messungen zu den Haftungseigenschaften wurden einerseits unterschiedlich geleimte und gefüllte, auf einer Pilotanlage hergestellte Papiere gemessen. Andererseits wurden sowohl kommerziell hergestellte, unterschiedlich gestrichene, aber gleichartig bedruckte Kartons als auch Modellbeschichtungen auf Basis von Styrol-butadiencopolymer, Acrylatcopolymer bzw. Vinylacetat-Ethylencopolymer als Modelle für Beschichtungen, die aus wässrigen Dispersionen gewonnen werden und homopolymere Oberflächen aus koronabehandeltem, oxydiertem Polypropylen (OPP) zur messtechnischen Erfassung herangezogen. Außerdem wurden Schmelzklebstoffe auf Basis von EVA, PO bzw. APAO und Dispersionsklebstoffe auf Basis Ethylen-Vinylacetatcopolymer, Polyacrylsäureester-copolymer bzw. Vinylacetat-Maleinat-copolymer untersucht. Es ist gängige Lehrmeinung, dass die Vorgänge Benetzung, Haftung und Haftfestigkeit durch die Oberflächenenergie der sich im Kontakt befindenden Stoffe beherrscht werden. Die Grenzflächenenergie an den aufgeführten Modellsystemen wurde durch Messung der Randwinkel definierter Messflüssigkeiten nach der *Sessile-Drop*-Methode bestimmt. Zur Anwendung kamen unterschiedliche Messverfahren (KRÜSS-Goniometrische Analyse und FIBRO bzw. ADSA-Tropfenkonturanalyse) und unterschiedliche Auswertungsalgorithmen (OWRK, WU,

NEUMANN), mit deren Hilfe die Messverfahren z. T. in Ringversuchen validiert und abgestimmt werden konnten. Bezüglich der Ergebnisse von beschichteten Papieren kann man sagen, dass der Randwinkel, unabhängig von der Messmethode, ein durchaus reproduzierbarer und aussagekräftiger Wert ist, der die Oberfläche charakterisiert und ein Maß für die Benetzbarkeit von Oberflächen durch die Flüssigkeit darstellt. Die Charakterisierung der als Modellsubstrate verwendeten Papiere und Pappen zeigt die Grenzen der bisher zur Verfügung stehenden Messmethoden auf. Während die Laborpapiere wegen starker Penetrationseffekte bei nahezu allen Messflüssigkeiten kaum sinnvolle Grenzflächenenergiedaten liefern, sind die gewählten Pappen wegen des aufgetragenen Pigmentstrichs, der deutlich weniger Penetration zulässt, verlässlicher zu charakterisieren. Um Modellsysteme ausführlicher zu analysieren, wurden in Zusammenarbeit mit dem IPF Dresden an diesen Oberflächen XPS-Untersuchungen (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) durchgeführt. Bei den XPS-Untersuchungen der beschichteten Papiere wurde der Einfluss des Füllstoffanteils auf die Modellbeschichtungen festgestellt. Bei den Schmelzklebstoffen wurde Aufschwitzen von Wachsen nachgewiesen. Daneben wurde an den Modelloberflächen die Anwesenheit von funktionellen, haftvermittelnden Gruppen gesucht. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung der Schmelzklebstoffe und derer einzelnen Komponente bei deren Verarbeitungstemperaturen wurde die Wilhelmy-Methode mittels Platindraht (IPF Dresden) eingesetzt. Bei der Charakterisierung der Dispersionsklebstoffe wurde die Oberflächenspannung in flüssiger Form mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens bestimmt. Bei Langzeitversuchen an den Dispersionsklebstoffen anhand des hängenden Tropfens in trockener Luft gelang es erstmals, die Oberflächenspannung der Klebstoffe kontinuierlich von der Flüssigphase bis zum festen Polymer während des Erhärtungsvorganges zu erfassen. Zum jetzigen Zeitpunkt wurden alle nötigen und grundlegenden Untersuchungen zur Charakterisierung der chemischen und morphologischen Beschaffenheit der im Antrag stehenden Modellsysteme und zur Bestimmung sowohl der thermodynamischen Einflussgrößen (Oberflächenenergie, Randwinkel) als auch der Verbundfestigkeit mit den Modellklebstoffen vorgenommen. Es wurden einige Korrelationspunkte zwischen den ermittelten physikalisch-chemischen Parametern und den Haftungs- und Benetzungseigenschaften (Jowat AG, Detmold) festgestellt. Es wurden aufgrund der Komplexität und Heterogenität der Modellsysteme allerdings keine allgemein geltenden Ansätze hergestellt. Aus diesem Grund ist es erforderlich, vereinfachte Modellsysteme zu untersuchen, um die Zusammenhänge der Ergebnisse von komplexeren Systemen zu verstehen.

Im Weiteren wird ein vereinfachter, auf EVA basierender Schmelzklebstoff mit genau definierten Komponenten untersucht. Es werden auch Polymerbeschichtungen gezielt modifiziert,

um den Einfluss von Additiven auf den energetischen Zustand der Oberflächen zu bestimmen. Zur besseren Erfassung der Einflüsse der energetischen Verhältnisse auf die Adhäsion sollen Grenzflächenpotentialmessungen durchgeführt werden

Die Dicke struktureller Barrieren um Siliziumdioxidteilchen

Stechemesser, H., Lichtenfeld, H.

Ziel:

Ursachenermittlung der außergewöhnlichen, nach der DLVO-Theorie unerwartet hohen Stabilität von SiO₂-Dispersionen am isoelektrischen Punkt.

Ergebnisse:

Schwerpunkt der Arbeiten war die Untersuchung der Teilchengrößenabhängigkeit des Stabilitätsverhaltens von Siliziumdioxid.

Die Charakterisierung der perikinetischen Koagulation aus den experimentell bestimmten Werten der Aggregations- und Deaggregationkonstanten besteht in der Abhängigkeit dieser Größen von den verschiedenen Energietermen der Teilchenwechselwirkung. Bisher konnte diese Abhängigkeit nur auf numerischem Weg qualitativ bestimmt werden. Nun gelang es eine analytische Lösung zur Berechnungen dieser Abhängigkeiten zu finden, die die Interpretation der experimentellen Daten wesentlich erleichtert. So wurde berechnet, dass die für das anomale Stabilitätsverhalten von SiO₂ am isoelektrischen Punkt verantwortlichen weitreichenden strukturellen Kräfte erst für Teilchengrößen kleiner 250 nm gegenüber den van der Waals'schen Kräften dominierend werden. Damit wurde es notwendig, die bisher für Teilchengrößen von 350 und 550 nm nachgewiesene Stabilität zu überprüfen. Als Ursache wurden Verunreinigungen im sog. hochreinen Milli-Q-Wasser erkannt, die zu der Stabilität führten. Die experimentellen Untersuchungen werden fortgesetzt.

II. Veröffentlichungen

A. Publikationen

1. Radoeva, M., Radoev, B., Stöckelhuber, K. W.
Effect of Deposition Inhomogeneity on the Ohm Resistance of Thin Electroless Copper Layers
Journal of Material Science 38 (2003) 2703-2707.
2. Stöckelhuber, K. W.
Stability and rupture of aqueous wetting films
The European Physical Journal E 12 (2003) 431-435.
3. Stöckelhuber, K. W., Wenger, A., Schulze, H. J.
The Influence of Acting Forces on Drainage and Rupture of Wetting Films
Proceedings of XXII. International Mineral Processing Congress, 28. September - 3. Oktober 2003 - Cape Town, South Africa (2003) 687-695, ISBN 0-958-46092-2.
4. Schulze, H. J., Stöckelhuber, K. W.
Flotation as a Heterocoagulation Process, in: „Koagulation“, Ed.: Dobias, B., Stechemesser, H., Marcel Dekker, New York (2003) in Druck.
5. Stöckelhuber, K. W., Radoev, B., Wenger, A., Schulze, H. J.
Rupture of Wetting Films caused by Nano-Bubbles
Langmuir 20 (2004) 164-168.
6. Lichtenfeld, H., Stechemesser, H., Möhwald, H.
Single Particle Light-Scattering Photometry - Some Fields of Application
J. Colloid and Interface Science, eingereicht.

B. Vorträge

1. Wenger, A., Stöckelhuber, K. W., Schulze, H. J.
Das Zerreißen wässriger Benetzungsfilme durch Kapillarwellen
Weiterbildungsveranstaltung des SFB 285 „Partikelwechselwirkung“,
06./07.03.2003, Weißig.
2. Stöckelhuber, K. W., Wenger, A., Schulze, H. J.
The Influence of Acting Forces on Drainage and Rupture of Wetting Films
XXII. International Mineral Processing Congress
28.09.-3.10.2003, Cape Town, South Africa.
3. Lichtenfeld, H., Stechemesser, H., Shilov, V.
Teilchengrößeneinfluss auf die Koagulation von SiO₂
6. Kolloquium im Rahmen des SPP „Handhabung hochdispenser Systeme“
23./25.11.2003, Braunschweig.
4. Shilov, V., Stechemesser, H.
Elektrokinetische und kinetische Aggregation in nano-skaligen Systemen
Arbeitstagung „Kolloidale, nano-skalige Systeme“
7./8.10.2003, Kiev, Ukraine.

III. Gastwissenschaftler und Vorträge

Gastwissenschaftler

1. Prof. Radoev, B., Universität Sofia, Bulgarien, SFB 285, 20.06.-30.07.2003.
2. Prof. V. Shilov, Institute of Bio-Colloid Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, SSP 1062, 01.09.-30.11.2003.

Vortragsveranstaltungen

1. Dr. R. Häbler, Institut für Polymerforschung (IPF), Dresden,
“Chemie und Adhäsionsmechanismen von Dispersions- und Schmelzklebern”
25.03.2003.
2. Prof. R. Tsekov, Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe,
“Model Calculations of Surface Phase-Transitions such as in Ga-Bi-Alloys”
28.03.2003.

IV. Nationale und internationale Kooperationen

1. Technische Universität München, Lehrstuhl für Technische Chemie I,
Prof. W. Nitsch, Dr. T. Michel.
2. Institut für Polymerforschung IPF, Dresden,
Dr. K. Grundke, Dr. F. Simon.
3. Universität Regensburg, Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik,
Prof. H.-H. Kohler.
4. Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächenforschung, Golm,
Dr. R. Miller.
5. University of South Australia, Adelaide, Australien, Ian Wark Research Institute,
Prof. J. Ralston.
6. University of New South Wales, Newcastle, Australien,
Dr. A. Nguyen Van.
7. University of Cape Town, Kapstadt, Südafrika,
Prof. C. O’Connor, Dr. D. Bradshaw, Dr. D. Deglon.
8. Universität Sofia, Bulgarien, Fakultät Chemie,
Prof. B. Radoev, Gastwissenschaftler im SFB 285.
9. Papiertechnische Stiftung PTS München und Heidenau.

10. Schill und Seilacher AG, Böblingen.

Saxol Chemie, Pirna.

11. JOWAT Lobers und Frank AG, Detmold.

VI. Finanzierungen:

1. Max-Planck-Gesellschaft (bis 30.11.2003)

- Dr. sc. nat. H. J. Schulze

2. Deutsche Forschungsgemeinschaft, SFB 285 „Partikelwechselwirkung“

- Dr. K. W. Stöckelhuber
- Dipl.-Chem. A. Wenger
- Prof. B. Radoev (Sofia), Gastwissenschaftler

3. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Förder-Nummer 03C0346A,
Förderschwerpunkt: „Grenzflächenhaftung in technischen Systemen“

- Dipl.-Ing. R. Pristavok
- B. Schulze

4. Deutsche Forschungsgemeinschaft, SSP 1062 „Handhabung hochdisperser Pulver“

- Dr. H. Lichtenfeld
- Prof. V. Shilov, Gastwissenschaftler