

# Eigenschaften und Rheologie von Siliciumdioxid- und Zeolithdispersionen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von

**HEIKO FRAHM**

Kiel 2005

Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. G. Lagaly

Koreferent: Prof. Dr. N. Stock

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2005

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 13. Juli 2005

.....  
Der Dekan

„Everything should be made as simple as possible, but not simpler.“

Albert Einstein

## Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. G. Lagaly für die Betreuung dieser Arbeit, seine hilfreichen Anregungen und Ratschläge.

Herrn Priv.-Doz. Dr. habil. R. Zimehl und Dr. M. Scholten danke ich für die anregenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Jovica Zorjanović aussprechen, der mir mit Rat und Tat bei meinem Einstieg in die experimentellen Arbeitsweisen der Kolloidchemie zur Seite stand.

Frau U. Cornelissen und Frau S. Pehlke danke ich für die Aufnahme der FT-IR-Spektren und die Elementaranalyse-Messungen, Enno Bojemüller und Nils Rickertsen für die Durchführung der Gasadsorptionsmessungen. Sönke Ziesmer gab wertvolle Tips zum Einstieg in die Rheologie. Dragan Pitschke und Frau J. Lichte danke ich für die DTA/TG-Messungen.

Meinen Kollegen Britta Bahn, Tanja Blum, Klaus Beneke, Jörn Kleinert und José Eduardo Gardolinski verdanke ich ein äußerst angenehmes und produktives Arbeitsklima. Ich danke dem Deutschen-Textilforschungszentrum Nord-West e.V. für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1. HINTERGRUND.....	1
1.2. ZIEL DIESER ARBEIT .....	3
<b>2. MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>5</b>
2.1. MATERIAL.....	5
2.2. METHODEN .....	5
2.2.1. Herstellung der Dispersionen.....	6
2.2.2. Charakterisierung der Feststoffe .....	7
2.2.2.1. Pulverdiffraktometrie.....	7
2.2.2.2. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie.....	8
2.2.2.3. Differenzthermoanalyse, Thermogravimetrie.....	8
2.2.2.4. Teilchenmorphologie.....	8
2.2.2.5. Gasadsorptionsisothermen .....	8
2.2.2.6. Wasserdampfadsorption.....	9
2.2.2.7. Kontaktwinkelmessungen.....	10
2.2.2.8. Adsorption von Polymeren .....	10
2.2.2.9. Protonenaffinitätsverteilungen .....	13
2.2.3. Charakterisierung der Dispersionen.....	16
2.2.3.1. Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen.....	16
2.2.3.2. Elektrophoretische Mobilität.....	19
2.2.3.3. Rheologie .....	20
<b>3. CHARAKTERISIERUNG DER FESTSTOFFE .....</b>	<b>40</b>
3.1. PULVERDIFFRAKTOMETRIE .....	40
3.2. FOURIER-TRANSFORM-INFRAROTSPEKTROSKOPIE.....	42
3.3. DIFFERENZTHERMOANALYSE, THERMOGRAVIMETRIE.....	44
3.4. TEILCHENMORPHOLOGIE .....	52
3.5. GASADSORPTIONSISOTHERMEN .....	55

3.6.	WASSERDAMPFADSORPTION .....	60
3.7.	KONTAKTWINKELMESSUNGEN .....	63
3.8.	ADSORPTION VON POLYMEREN.....	64
3.9.	PROTONENAFFINITÄTSVERTEILUNGEN .....	71
3.10.	ZUSAMMENFASSUNG .....	75
<b>4.</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DER DISPERSIONEN .....</b>	<b>78</b>
4.1.	TEILCHENGRÖßEN UND TEILCHENGRÖßENVERTEILUNG .....	78
4.1.1.	Einstoffdispersionen .....	78
4.1.2.	Zweistoffdispersionen .....	79
4.1.2.1.	Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y .....	79
4.1.2.2.	Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z .....	80
4.1.2.3.	Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z .....	81
4.1.3.	Dreistoffdispersionen .....	82
4.2.	ELEKTROPHORETISCHE BEWEGLICHKEIT .....	83
4.3.	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION .....	86
<b>5.</b>	<b>RHEOLOGIE DER EINSTOFFDISPERSIONEN .....</b>	<b>90</b>
5.1.	ABHÄNGIGKEIT DER FLIEßEIGENSCHAFTEN VOM FESTSTOFFANTEIL	90
5.1.1.	Dispersionen von Siliciumdioxid .....	90
5.1.2.	Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid .....	93
5.1.3.	Dispersionen von Zeolith Y.....	97
5.1.4.	Dispersionen von Zeolith Z.....	100
5.1.5.	Zusammenfassung .....	103
5.1.6.	Diskussion .....	104
5.2.	ABHÄNGIGKEIT DER FLIEßEIGENSCHAFTEN VOM SALZZUSATZ .....	111
5.2.1.	Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid .....	112
5.2.2.	Dispersionen von Zeolith Y.....	120
5.2.3.	Dispersionen von Zeolith Z.....	128

---

5.2.4. Zusammenfassung .....	135
5.2.5. Diskussion .....	138
5.3. ABHÄNGIGKEIT DER FLIEBEIGENSCHAFTEN VOM POLYMERZUSATZ ....	
.....	145
5.3.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid .....	146
5.3.2. Dispersionen von Zeolith Y .....	148
5.3.3. Dispersionen von Zeolith Z .....	150
5.3.4. Zusammenfassung .....	151
5.4. DISKUSSION .....	152
<b>6. RHEOLOGIE DER ZWEISTOFFDISPERSIONEN .....</b>	<b>155</b>
6.1. ABHÄNGIGKEIT DER FLIEBEIGENSCHAFTEN VON DER ZUSAMMEN-	
SETZUNG .....	155
6.1.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y	
.....	155
6.1.2. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z	
.....	157
6.1.3. Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z .....	159
6.1.4. Zusammenfassung .....	161
6.1.5. Diskussion .....	163
6.2. ABHÄNGIGKEIT DER FLIEBEIGENSCHAFTEN VOM SALZZUSATZ .....	166
6.2.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y	
.....	167
6.2.2. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z	
.....	172
6.2.3. Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z .....	177
6.2.4. Zusammenfassung .....	180
6.2.5. Diskussion .....	181
6.3. ABHÄNGIGKEIT DER FLIEBEIGENSCHAFTEN VOM POLYMERZUSATZ ....	
.....	184

6.3.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y .....	184
6.3.2. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z .....	189
6.3.3. Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z .....	193
6.3.4. Zusammenfassung .....	197
6.3.5. Diskussion .....	197
<b>7. RHEOLOGIE DER DREISTOFFDISPERSIONEN .....</b>	<b>199</b>
7.1. ABHÄNGIGKEIT DER FLIEßEIGENSCHAFTEN VON DER ZUSAMMENSETZUNG .....	199
7.1.1. Zusammenfassung und Diskussion .....	205
7.2. ABHÄNGIGKEIT DER FLIEßEIGENSCHAFTEN VOM SALZZUSATZ .....	207
7.2.1. Zusammenfassung und Diskussion .....	216
7.3. ABHÄNGIGKEIT DER FLIEßEIGENSCHAFTEN VOM POLYMERZUSATZ .....	217
7.4. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION .....	227
<b>8. KRITISCHER VERGLEICH DER RHEOLOGISCHEN AUSWERTEERGEBNISSE .....</b>	<b>229</b>
<b>9. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>232</b>
<b>10. LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>234</b>







# 1. Einleitung

## 1.1. Hintergrund

Die Katalyse hat in der chemischen Industrie, besonders seit Beginn des 20. Jahrhunderts, in steigendem Maße an Bedeutung gewonnen. Es ist nicht abzusehen, welche Möglichkeiten der Reaktionsführung sich durch Verwendung neuer Katalysatoren in Zukunft noch ergeben [SCHLOSSER 1972]. Generell spielt in der Forschung die Suche nach neuen Katalysatoren und deren Verbesserung in Hinblick auf Wirksamkeit und Haltbarkeit eine sehr wichtige Rolle.

Man unterscheidet zwei Arten der Katalyse: die homogene und heterogene. Von heterogener Katalyse spricht man, wenn Katalysator und Reaktionsgemisch in unterschiedlichen Phasen vorliegen, während sich bei der homogenen Katalyse Katalysator und Reaktanden in einer einheitlichen Phase befinden. Bei heterogen-katalytischen Reaktionen besteht der Katalysator in der Regel aus einem Feststoff. Die Reaktanden sind gasförmig oder flüssig. Homogen-katalytische Umsetzungen verlaufen meistens in wässriger Lösung.

Folgende Reaktionsklassen lassen sich durch den Einsatz von Katalysatoren modifizieren: Oxidationen, Reduktionen, Hydrierungen, Halogenierungen, Polymerisationen, Kondensationen, Spaltungen. Die gesamte Bandbreite an chemischen Reaktionsmöglichkeiten kann also durch Katalysatoren beeinflusst werden [SCHLOSSER 1972].

Katalysatoren wirken, indem sie einen oder mehrere Reaktanden chemisorbieren und dadurch die elektronische und geometrische Struktur im Molekül verändern. Dies führt zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Ein guter Katalysator zeichnet sich allgemein durch eine gute Aktivität (hohe Umsatzgeschwindigkeit), hohe Selektivität und große Alterungsstabilität aus [SCHWAB 1981].

In der Regel entfalten Katalysatoren ihre Eigenschaft erst dann voll, wenn sie in feiner Verteilung vorliegen, also ihre Oberfläche groß ist. Daher verwendet man Feststoffkatalysatoren bei Reaktionen in Flüssigkeiten meistens in Form von Pulveraufschlämm-

mungen, bei Gasphasenreaktionen dagegen in Form von Schüttungen poröser Formkörper.

Während nichtmetallische Katalysatoren oft als Reinstoffe eingesetzt werden, werden Metalle meistens als zweikomponentige Katalysatoren, den sogenannten Metall/Trägerkatalysatoren, verwendet. Als Trägersubstanzen dienen unter anderem Aluminiumoxide, Siliciumdioxide, Kaolin, Bentonite sowie andere Alumosilicate und Kohlen, auf denen die Metalle in feinstverteilter Form abgeschieden werden. Die Bedeutung der Träger liegt einerseits darin, dass sie eine gute Verteilung des Metalls auf ihrer Oberfläche ermöglichen. Andererseits ist die Verteilung der Metalle bei Trägerkatalysatoren thermisch relativ stabil, das bedeutet, dass die Neigung zum Zusammensintern der Metallcluster auf den Trägern wesentlich geringer ist [SCHLOSSER 1972].

Die aktiven Partikel auf dem Trägermaterial haben Durchmesser von nur einigen Nanometern. Deshalb wird in diesem Zusammenhang von getragenen Nanopartikeln gesprochen [SCHAUERMANN ET AL. 2002]. Das besondere Reaktionsverhalten solcher Oberflächen könnte auf die gleichzeitige Präsenz verschiedener aktiver Reaktionszentren zurückgeführt werden. Doch das Wissen über die molekulare Reaktionskinetik an solchen Systemen ist noch stark begrenzt [ZHDANOV, KASEMO 2000; HENRY 1998].

Zeolithe besitzen eine wohldefinierte und streng regelmäßige Porengestalt und -größe. Außerdem haben sie eine große spezifische Oberfläche und sind thermisch stabil [PUPPE 1986]. Diese Eigenschaften prädestinieren diese Alumosilicate für breit gefächerte Anwendungen in verschiedenen Bereichen der industriellen Chemie, besonders auf dem Gebiet der selektiven Katalyse. Die Untersuchungen der letzten Jahre zeigen, dass das Anwendungspotential der Zeolithe noch lange nicht erschöpft ist [CHEETHAM, FÉREY, LOISEAU 1999].

Für technische Anwendungen werden die eigentlichen katalytischen Materialien, ob nun Einkomponenten- oder Metall/Trägerkatalysator, noch an makroskopische Formkörper gebunden. Solche Träger erlauben eine Fixierung der katalytischen Materialien im Produktionsprozess [ANDERSON 1975] und erleichtern damit die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bzw. Mindern den Verlust an katalytisch aktiven Komponenten.

Das Coating der meistens wabenförmigen, keramischen Träger mit den katalytisch aktiven Substanzen erfolgt durch Eingießen, Durchsaugen oder -pressen einer hochkonzentrierten Dispersion (Slurry) der Materialien und anschließendes Abblasen mit Druckluft sowie Tempern. Für die Beschichtung des Trägers ist eine genaue Einstellung der Fließeigenschaften des Slurries erforderlich.

## 1.2. Ziel dieser Arbeit

Dem Beschichtungsprozess wird oft eine ungenügende Aufmerksamkeit zuteil. Die Rheologie von Dispersionen katalytisch aktiver Materialien - besonders von Zeolithen - wird kaum untersucht. Motivation für diese Arbeit war es, dass Fließverhalten eines wässrigen Slurries von drei katalytisch aktiven Substanzen zu verstehen. Als Metall/Trägerkatalysator wurde platinbelegtes Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ ) gewählt. Außerdem sollte das Katalysatorgemisch die beiden Zeolithe Faujasit und ZSM-5 enthalten.

Platin hat sehr gute Eigenschaften bezüglich der Reaktionsbeschleunigung und der Lebensdauer. Seine Selektivität ist dagegen nicht sehr groß. Der Einsatz in Form eines Metall/Trägerkatalysators führt - wie oben bereits beschrieben - zu einer Verbesserung der Stabilität. Platinbelegtes Siliciumdioxid wird besonders in Prozessen, in denen eine Selektivität der Reaktion nicht wichtig ist, eingesetzt. Ein Beispiel hierfür ist die katalytische Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Doch die Anwendungsbreite dieses Katalysators erstreckt sich noch auf viele weitere Felder der Katalyse.

Katalysatoren auf Basis der Zeolithe Faujasit und ZSM-5 haben in der Industrie eine herausragende Bedeutung erlangt. Sie werden besonders in der Petrochemie als Crackkatalysatoren eingesetzt [CHEETHAM, FÉREY, LOISEAU 1999]. Aber auch in anderen Anwendungsgebieten spielen sie eine zunehmend große Rolle. Die Vielzahl an möglichen Anwendungen beruht auf der Größe und der Form der zeolithischen Hohlräume, die für eine Selektivität der stattfindenden Reaktionen sorgt (formselektive Katalyse). Zusätzlich können in die Struktur der Zeolithe bei der Synthese oder durch nachträglichen Ionenaustausch gezielt Brønsted- oder Lewissäurezentren eingebaut werden. Die Anzahl der sauren Zentren kann über den Aluminiumgehalt des Zeoliths gesteuert werden. Die elektrostatischen Felder im Inneren des Poren- und Kanalsystems der Zeolithe können außerdem durch Ionenaustausch mit unterschiedlich geladenen Kationen be-

einflusst werden. Diese Modifikationen erlauben es, einen Zeolith-Katalysator gezielt für seine Anwendung maßzuschneidern [PUPPE 1986].

Anhand ausgewählter Versuche sollen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der pulverförmigen Rohstoffe, welche für das komplexe rheologische Verhalten der wässrigen Slurries verantwortlich sind, ermittelt werden. Für das detaillierte Verständnis sollen zunächst Ein- und Zweistoffdispersionen von den Materialien hergestellt und ihre Fließeigenschaften untersucht werden. Abschließend sollen die rheologischen Parameter von Dreikomponentenslurries von platinbelegtem Siliciumdioxid, Faujasit und ZSM-5 bestimmt werden. Durch Zugabe von Salzen und Makromolekülen soll eine gezielte Variation der Fließeigenschaften erreicht werden.

## 2. Material und Methoden

### 2.1. Material

Zur Herstellung der Dispersionen wurden pulverförmige, kommerziell erhältliche Rohstoffe eingesetzt. Dabei handelte es sich um ein Siliciumdioxid, ein platinbelegtes Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ ), einen als Zeolith Y bezeichneten Faujasiten sowie um einen Zeolith Z genannten ZSM-5. Alle Proben waren staubfein und hygroskopisch. Um ein möglichst umfassendes Bild über die Zusammensetzung der Feststoffe und ihre Eigenschaften zu erhalten, wurden die unbehandelten Substanzen mit einer Reihe von Methoden untersucht, die in Kapitel 2.2.2. vorgestellt werden.

Von diesen pulverförmigen Materialien wurden durch Einwaage, Versetzen mit Wasser und anschließende Ultra-Turraxbehandlung Dispersionen hergestellt. Zunächst wurden Einkomponentendispersionen von den jeweiligen Pulvern, anschließend Zweistoffdispersionen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y, platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z sowie von Zeolith Y und Zeolith Z und zuletzt auch Dispersionen von allen drei Komponenten, also platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Z, präpariert.

Diese Dispersionen wurden mit verschiedenen Salzen und Polymeren versetzt, um ihre Fließeigenschaften zu variieren. Alle Reagenzien waren kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die charakteristischen Eigenschaften der Dispersionen wie ihre Teilchengröße, die Teilchengrößenverteilung, die elektroforetische Beweglichkeit der Partikel und die rheologischen Charakteristika wurden mit den in Kapitel 2.2.3. beschriebenen Methoden erfasst.

### 2.2. Methoden

In diesem Kapitel werden sowohl die Herstellung der Dispersionen von (platinbelegtem) Siliciumdioxid, Zeolith Y bzw. Z, als auch die verwendeten Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung der pulverförmigen Rohstoffe und der Dispersionen erläutert.

### 2.2.1. Herstellung der Dispersionen

*In PE-Weithalsflaschen wurden die entsprechenden Mengen an Siliciumdioxid, platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y bzw. Z als Pulver eingewogen. Im Anschluss wurde zum Feststoff dest. Wasser gegeben. Durch starkes Schütteln wurden die Rohstoffe im Wasser suspendiert. Dann wurden die Suspensionen 45 Minuten lang an einem Janke & Kunkel IKA Labortechnik Ultra-Turrax T25 bei  $20500\text{ s}^{-1}$  behandelt.*

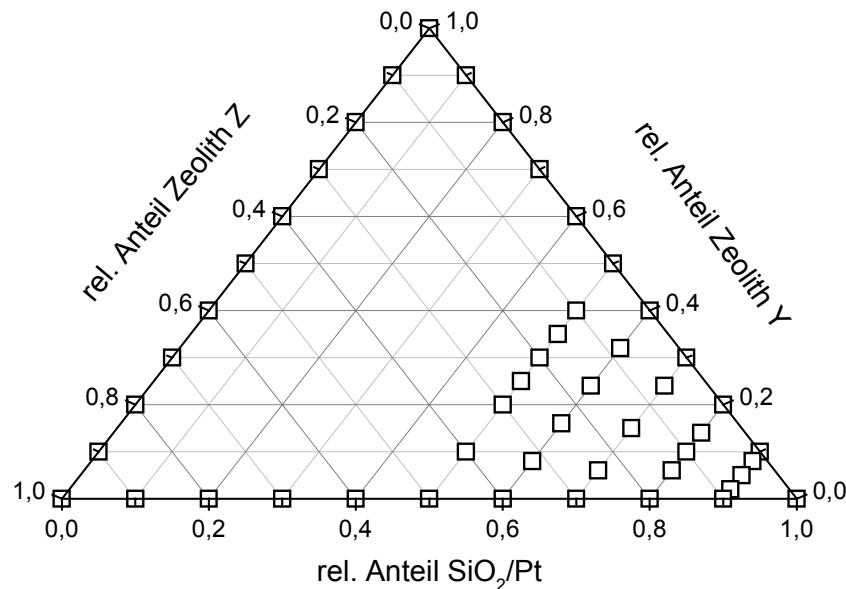
Der Ultra-Turrax ist ein Dispergiergerät zum Emulgieren, Suspendieren und Homogenisieren fließfähiger Medien. Die Wirkung solcher Dispergiergeräte beruht u. a. auf der Erzeugung von turbulenten Strömungen, hohen Schergefällen und Kavitationseffekten. Durch das Rotor-Stator-System im Ultra-Turrax wird das fließfähige Medium axial vom Rührer angesaugt und radial durch die Schlitze der Rotor-Stator-Anordnung gedrückt. Im Scherspalt zwischen Rotor und Stator tritt eine große Turbulenz auf. Hohe Scherkräfte und kontrollierte Kavitation verursachen turbulente Strömungen. Diese führen zur Erhöhung der Diffusionsrate und der Relativgeschwindigkeit, mit der Ionen, Moleküle und Teilchen aufeinander stoßen.

Als Kavitation bezeichnet man die Hohlraumbildung durch Entgasen oder Dampfbildung in strömenden Flüssigkeiten infolge des Druckabfalls (Zerreißbeanspruchung der Flüssigkeiten). Der in Flüssigkeiten mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten und Drücken beim Einstürzen dieser Hohlräume auftretende sogenannte Wasserschlag (Druckstöße bis 105 bar) bewirkt generell eine Verkleinerung der Teilchengröße der dispersen Phase [WILLIGEROTH 2002].

Die Einkomponentendispersionen wurden mit Feststoffanteilen bis zu 50% w/w hergestellt, die Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y hatten maximale Feststoffgehalte von 40% w/w, weil bei größeren Pulveranteilen die Viskosität so groß wurde, dass die Proben nicht mehr auf dem Rheometer appliziert werden konnten. Die Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z waren auch bei Feststoffanteilen von 50% w/w noch fließfähig. Die Dreikomponentendispersionen enthielten in jedem Fall einen Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid, der höher oder gleich 50% bezogen auf die Einwaage an pulverförmigen Rohstoffen war. Sie hatten maximale Feststoffkonzentrationen von 46% w/w. Dispersionen mit höheren Partikelgehalten erwiesen sich als zu zähflüssig und waren somit für die rheologische Charakteri-



sierung nicht mehr applizierbar (Kap. 7.). Abb. 2.2.1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung aller mit dem Ultra-Turrax hergestellten Dispersionen.



**Abbildung 2.2.1:** Zusammensetzungen aller mit dem Ultra-Turrax hergestellten Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y bzw. Zeolith Z. Jeder Punkt steht für eine hergestellte Dispersion.

Für einen Vergleich der Probeneigenschaften von reinem und platinbelegtem Siliciumdioxid wurden zusätzlich auch Dispersionen von SiO<sub>2</sub> hergestellt.

## 2.2.2. Charakterisierung der Feststoffe

Die pulverförmigen Rohstoffe zur Herstellung der Dispersionen wurden zunächst mit den im folgenden aufgeführten Methoden auf ihre strukturellen, chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften hin untersucht.

### 2.2.2.1. Pulverdiffraktometrie

Zur Kontrolle der Phasenzusammensetzung und Kristallinität der eingesetzten Rohstoffe wurden Pulverdiffraktogramme an einem Siemens D5000 Pulverdiffraktometer mit Reflexionsprimär-Monochromator (Cu-K<sub>α1</sub> 1.5405 Å) aufgenommen.

*Die Proben wurden in einem Bereich von 10 bis 80° 2θ mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 0.04°·s<sup>-1</sup> und einer Schrittzeit von 3 s vermessen. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit den literaturbekannten Reflexen für die einzelnen Substanzen verglichen.*

### 2.2.2.2. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums regt Moleküle zu Schwingungen an. Eine Hauptanwendung der Infrarotspektroskopie liegt in der Strukturaufklärung organischer und anorganischer Verbindungen, weil die gemessenen Absorptionsbanden charakteristisch für die im Molekül vorliegenden Bindungsarten und -typen sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) zur Untersuchung der pulverförmigen Rohstoffe eingesetzt. Es wurden Spektren im MIR-Bereich ( $\tilde{\nu} = 4000$  bis  $500 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen.

*Zur Messung wurden 1 mg der Substanz in einem Achatmörser mit etwa der dreihundertfachen Menge an Kaliumbromid vermengt und zu transparenten Pillen gepresst. Diese wurden in einem FT-IR-Spektrometer (ATI Mattson Genesis IR-Spektrometer) mit  $2 \text{ cm}^{-1}$  Auflösung vermessen.*

### 2.2.2.3. Differenzthermoanalyse, Thermogravimetrie

*Das thermische Verhalten der pulverförmigen Rohstoffe wurde mittels Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) in einer simultanen Thermoanalyseapparatur STA 429 DTA-TG der Firma Netzsch (Referenz Aluminiumoxid, Heizrate  $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , Luftstrom  $75 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ermittelt.*

Die Proben wurden nach dem Abkühlen erneut durch Pulverdiffraktometrie und FT-IR-Spektroskopie untersucht, um eventuelle Phasenumwandlungen oder thermochemischen Abbau zu detektieren.

### 2.2.2.4. Teilchenmorphologie

*Die Form der reinen und platinbelegten Siliciumdioxid-, Zeolith Y- und Z-Partikel wurde licht- und elektronenmikroskopisch erfasst. Dazu wurden ein Olympus BX50 Mikroskop und ein Philips XL30 ESEM bzw. ein Zeiss LEO 420 Rasterelektronenmikroskop eingesetzt.*

### 2.2.2.5. Gasadsorptionsisothermen

Stickstoffadsorptions- und desorptionsisothermen wurden volumetrisch bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs ( $T = 77 \text{ K}$ ) bestimmt [KRUSE, LAGALY 1988]. Dazu wurde eine automatische, computergesteuerte Gasadsorptionsapparatur verwendet [EWALD 1993]. Die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) wurde ohne Einbeziehung von Mikropo-

ren mit Hilfe des Zylinderporenmodells nach der **Brunauer-Emmett-Teller (BET)**-Methode berechnet [GREGG, SING 1982; ROUQUEROL ET AL. 1999]. Falls die Probe Mesoporen (Porendurchmesser  $d > 2$  nm) enthält, schließen Adsorptions- und Desorptionsisotherme eine Hysterese fläche ein.

Wenn die Substanz mikroporös ist (Porendurchmesser  $d < 2$  nm), ergibt die Auswertung der Adsorptionsisothermen nach dem BET-Modell keinen physikalisch sinnvollen Wert für die Oberfläche. Dies resultiert aus den theoretischen Voraussetzungen des Modells, die für die Adsorption in Mikroporen nicht zutreffen [KLANK 2003]. Die mit der BET-Gleichung errechneten spezifischen Oberflächen mikroporöser Proben sind zu groß. Deshalb ist eine Porenanalyse sehr wichtig. Da bisher für mikroporöse Feststoffe kaum andere praktikable Charakterisierungsmethoden vorhanden sind, werden auch von Aktivkohlen, Zeolithen und ähnlichen Stoffen BET-Oberflächen bestimmt [KLANK 2003].

*Die Messpunkte wurden in Schritten von  $p/p^0 = 0.04$  aufgenommen. Der Endpunkt des Adsorptionszweiges wurde bei  $p/p^0 = 0.965$ , der des Desorptionszweiges bei  $p/p^0 = 0.005$  gewählt. Die Isothermen wurden mit einem von Ewald geschriebenen Programm ausgewertet [EWALD 1993].*

#### 2.2.2.6. Wasserdampfadsorption

Um die Affinität der pulverförmigen Proben zu Wasserdampf quantitativ zu erfassen, wurden Wasseradsorptionsisothermen aufgenommen.

*Dazu wurden jeweils etwa 100 mg Substanz in einem verschließbaren Glasgefäß einer Wasserdampf-atmosphäre mit definiertem Partialdruck ausgesetzt. Die definierte Luftfeuchtigkeit wurde durch gesättigte Salzlösungen erzeugt (Tabelle 2.2.1). Die adsorbierte Wassermenge wurde gravimetrisch bis zur Gewichtskonstanz ermittelt [STOKES, ROBINSON 1949; CARR, HARRIS 1949; BENEKE, KRUSE, LAGALY 1984].*

**Tabelle 2.2.1: Für die Einstellung eines definierten Wasserdampfpartialdruckes eingesetzte Salze bzw. gesättigte Lösungen [STOKES, ROBINSON 1949, CARR, HARRIS 1949, BENEKE, KRUSE, LAGALY 1984].**

Eingesetztes Salz bzw. gesättigte Lösung	Relative Luftfeuchtigkeit / %
Diphosphorpentoxid	0
Zinkchlorid	10
Kaliumacetat	20

Eingesetztes Salz bzw. gesättigte Lösung	Relative Luftfeuchtigkeit / %
Calciumchlorid-Hexahydrat	32
Zinknitrat-Hexahydrat	42
Calciumnitrat-Tetrahydrat	51
Kaliumnitrat/Ammoniumchlorid	72
Natriumthiosulfat-Pentahydrat	78
Kaliumbromid	84
Bariumchlorid-Dihydrat	88
Natriumsulfat-Dekahydrat	93
Wasser	100

### 2.2.2.7. Kontaktwinkelmessungen

Zur Charakterisierung der Oberfläche wurden neben der Wasserdampfadsorption auch Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Diese wurden an einem Tensiometer K11 der Firma Krüss GmbH sowohl mit Wasser, als auch mit Ethylenglycol nach der Washburn-Steighöhenmethode [DÖRFLER 1994, DÖRFLER 2002] durchgeführt und ausgewertet.

### 2.2.2.8. Adsorption von Polymeren

Was mit einer Dispersion in Gegenwart von Polymeren passiert, hängt davon ab, ob die Polymere an den Teilchen adsorbiert werden oder in Lösung verbleiben. Im ersteren Fall kommt es häufig schon bei geringsten Konzentrationen zur Flockung. Bei ausreichender Bedeckung der Teilchen durch die adsorbierten Makromoleküle setzt sterische Stabilisierung ein. Werden die Makromoleküle nicht adsorbiert, verbleiben sie also im Dispersionsmittel, flockt die Dispersion bei einer bestimmten Polymerkonzentration infolge von Verarmungseffekten. Manchmal werden diese Dispersionen bei hohen Polymerkonzentrationen wieder stabil (Verarmungsstabilisierung, LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997).

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Polymeren an die pulverförmigen Rohstoffe wurden jeweils 250 mg des Feststoffs in 25 ml Polymerlösung unterschiedlicher Konzentration dispergiert. Die Proben wurden mindestens 48 h auf einem Schütteltisch equilibriert und im Anschluss zentrifugiert ( $4000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ , 1 h, 30 °C, Heraeus Cryofuge 8500i). Die überstehende Lösung wurde verworfen und der Bodensatz zweimal vorsichtig mit dest. Wasser gewaschen. Die Proben wurden i. Vak. (10 mbar) über Kieselgel getrocknet. Der Kohlenstoffgehalt der gemörsernten Feststoffe wurde an einem HEKAtech CHNS Analysator ermittelt. Aus diesem wurde die

adsorbierte Menge Polymer errechnet und gegen die Gleichgewichtskonzentration (die Konzentration des Polymers in Lösung) aufgetragen.

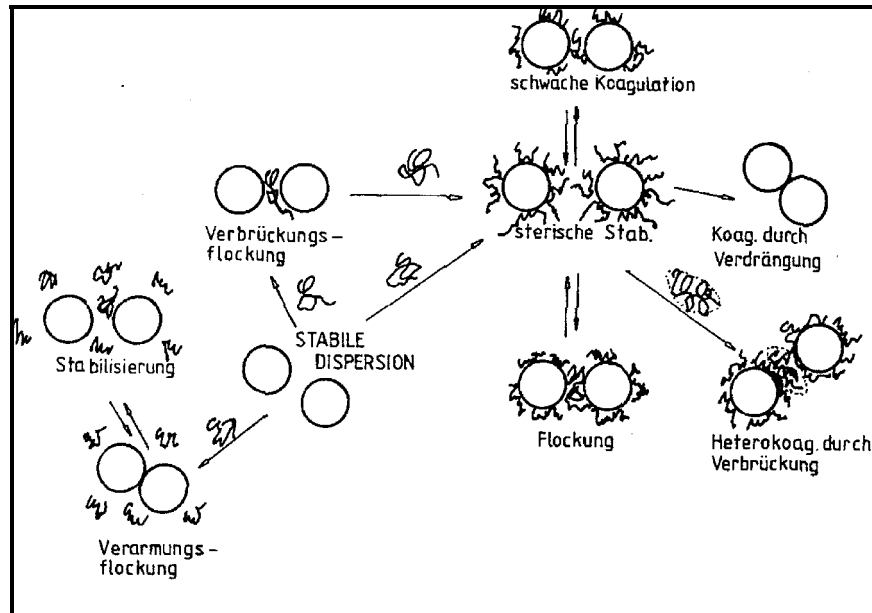


Abbildung 2.2.2: Stabilisierung und Destabilisierung kolloidaler Dispersionen durch Makromoleküle [NAPPER 1983].

### Beispiel zur Berechnung der adsorbierten Polymermenge

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts einer Probe wurden z. B. 6.00 mg in den HeKaTech CHNS-Analysator eingewogen. Das Experiment ergab einen Kohlenstoffgehalt von 4.5% w/w. 4.5% von 6.00 mg entsprechen 0.27 mg Kohlenstoff.

Eine Ethylenglycoleinheit ( $-C_2H_4O-$ ) hat eine Molmasse von 44.05, davon 24.02 für Kohlenstoff. Das ergibt 54.53% w/w Kohlenstoff pro Ethylenglycoleinheit. Daraus folgt also, dass 1 mg Kohlenstoff 1.834 mg Ethylenglycol entspricht. So berechnet sich für die adsorbierte Menge Ethylenglycol:

$$0.27 \text{ mg Kohlenstoff} \cdot 1.834 \frac{\text{mg Ethylenglycol}}{\text{mg Kohlenstoff}} = 0.495 \text{ mg Ethylenglycol.} \quad (\text{Gl. 2.2.1})$$

Diese Menge an adsorbiertem Ethylenglycol muss nun noch auf die Gesamteinwaage an Feststoff für das Adsorptionsexperiment hochgerechnet werden. Dazu wird die Masse des adsorbierten Ethylenglycols von der Probeneinwaage abgezogen:

$$6.00 \text{ mg (Feststoff + Ethylenglycol)} - 0.495 \text{ mg Ethylenglycol} = 5.505 \text{ mg Feststoff}$$

$$(\text{Gl. 2.2.2})$$

## 2. Material und Methoden

---

Dies bedeutet, dass 5.505 mg Feststoff 0.495 mg Ethylenglycol adsorbieren. Also werden:

$$\frac{1000 \text{ mg}}{5.505 \text{ mg} \cdot \text{g}} \cdot 0.495 \text{ mg} = 89.92 \text{ mg} \frac{\text{Ethylenglycol}}{\text{g Feststoff}} \quad (\text{Gl. 2.2.3})$$

gebunden.

Entsprechend berechnen sich die adsorbierten Mengen für die anderen eingesetzten Polymere. Die Einzelergebnisse der Rechnungen werden in Tab. 2.2.2 zusammengefasst.

**Tabelle 2.2.2: Für die Berechnung der adsorbierten Polymermenge bestimmte Faktoren sowie die Ergebnisse der Beispielrechnung jeweils für einen ermittelten Kohlenstoffgehalt von 4.5% w/w und einer Probeneinwaage von 6.00 mg.**

Polymer	Kohlenstoffanteil / %	1 mg C entspricht	adsorbierte Menge mg Polymer/g Feststoff
Polyethylenglycol 4000 <sup>[1]</sup>	54.53	1.83 mg -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-	89.92
Polyethylenglycol 20000 <sup>[2]</sup>	54.53	1.83 mg -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-	89.92
Polyvinylpyrrolidon 30000 <sup>[3]</sup>	64.84	1.54 -C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO-	74.58

### Beispiel zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration

Die Adsorptionsisothermen entsprechen einer Auftragung der adsorbierten Polymermenge in  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  gegen die Gleichgewichtskonzentration in  $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die Gleichgewichtskonzentration  $c_{\text{eq}}$  ist als die Polymerkonzentration in der Lösung ohne das am Feststoff adsorbierte Polymer definiert. Sie wird folgendermaßen aus der Polymereinwaage berechnet:

$$c_{\text{eq}} = \frac{\text{Polymereinwaage} - \text{adsorbierte Polymermenge}}{\text{Pr obenvolumen}} \quad (\text{Gl. 2.2.4})$$

---

<sup>[1]</sup> Polyethylenglycol 4000, Fluka,  $M_r =$  ,  $M_r$  3500 - 4500

<sup>[2]</sup> Polyethylenglycol 20000, Fluka,  $M_r \sim$  16000 - 24000

<sup>[3]</sup> Polyvinylpyrrolidon 30000, Merck,  $M_r =$  25000 - 30000

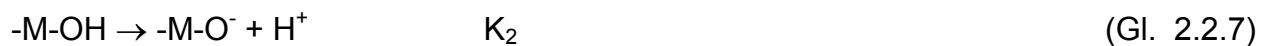
Das Probenvolumen betrug konstant 25 ml, die Feststoffeinwaage 250 mg. Bei einer adsorbierten Menge von zum Beispiel 121.7 mg  $\frac{\text{Polymer}}{\text{g Feststoff}}$  und einer Feststoffeinwaage von 250.0 mg errechnet sich die Gleichgewichtskonzentration zu:

$$c_{\text{eq}} = \frac{\text{Polymereinwaage} - \left( 121.7 \text{ mg} \frac{\text{Polymer}}{\text{g Feststoff}} \cdot 0.25 \text{ mg Feststoff} \right)}{0.025 \text{ l}}. \quad (\text{Gl. 2.2.5})$$

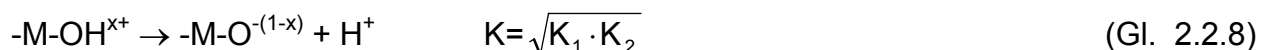
Betrag die Polymereinwaage zum Beispiel 250 mg, so ergibt sich für die Gleichgewichtskonzentration:  $c_{\text{eq}} = 8.73 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

### 2.2.2.9. Protonenaffinitätsverteilungen

Auf der Oberfläche kolloidal verteilter Oxide befinden sich unterschiedliche Arten von Oxo- und Hydroxylgruppen. Sie unterscheiden sich durch ihre chemische Umgebung in ihren Säure- und Baseeigenschaften. In einem 2-pK-Modell werden die amphoteren Reaktionen dieser Gruppen mit Protonen durch



beschrieben.  $K_1$  und  $K_2$  sind die jeweiligen Protonenbindungskonstanten dieser Reaktionen. Das 2-pK-Modell lässt sich jedoch nicht immer problemlos anwenden, so dass ein allgemeineres 1-pK-Modell angewendet wird. In diesem können die Sauerstoffatome entweder in protonierter oder deprotonierter Form vorliegen:



Der Protonierungsgrad der Gesamtheit aller Sauerstoffatome hängt vom pH-Wert ab. Für den Fall, dass es nur eine einzige Art von Protonenbindungsstellen mit nur einem K-Wert auf der Oberfläche gibt, wird der Protonierungsgrad  $\theta$  durch eine Langmuir-Isotherme beschrieben:

$$\theta = \frac{K[H^+]}{1 + K[H^+]}. \quad (\text{Gl. 2.2.9})$$

Doch Oberflächen zeigen hinsichtlich ihrer Protonenaffinität eine Heterogenität, die sich durch unterschiedliche chemische Umgebungen der Protonen bindenden Sauerstoffatome ergibt. Diese Unterschiede bestehen in der Art und der Anzahl der das Sauerstoffatom umgebenden Metallatome. Daher wird die Bindung von Protonen nicht mehr durch einen K-Wert beschreibbar, sondern muss durch eine Vielzahl von diskreten K-Werten erklärt werden. Der Protonierungsgrad der Gesamtheit aller Sauerstoffatome  $\Theta$  ergibt sich dann aus der gewichteten Summe der Protonierungsgrade verschiedener Bindungsstellen. Für eine kontinuierliche Verteilung von K-Werten wird die Summe durch ein Integral ersetzt:

$$\Theta(\text{pH}) = \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \theta(\text{pH}, K) \cdot f(\log K) dK. \quad (\text{Gl. 2.2.10})$$

$f(\log K)$  ist eine Dichtefunktion, gleichzeitig auch die gesuchte Protonenaffinitätsverteilung. An ihr lassen sich die K-Werte (bzw. pK-Werte) der einzelnen Protonenbindungsstellen ablesen [CONTESCU, JAGIELLO, SCHWARZ 1993].

Die Lage und Größe der in der Protonenaffinitätsverteilung (PAD) auftretenden Peaks hängen wie eingangs erwähnt von der chemischen Umgebung der Protonenbindungsstellen ab. Das bedeutet in unserem Fall im wesentlichen die Koordination des protonenbindenden Sauerstoffs mit Silicium- und Aluminiumatomen. Hier spielen sowohl Anzahl als auch Koordination der Metallatome eine Rolle. Knözinger et al. haben verschiedene Protonenbindungsstellen an  $\gamma$ -Aluminiumoxid charakterisiert [KNÖZINGER ET AL. 1977]. Bei Siliciumdioxid findet man kein so differenziertes Adsorptionsverhalten von Protonen wie bei Aluminiumoxid. Die Protonenaffinitätsisothermen verlaufen über einen weiten pH-Bereich waagrecht und fallen bei  $\text{pH} \sim 11$  steil ab. Der entsprechende Peak wird dem hydrolytischen Bindungsbruch der Si-O-Si-Bindung nach





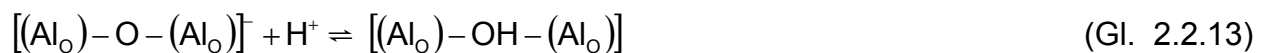
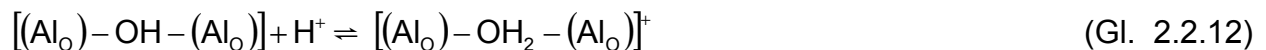
zugeordnet, der bis zum vollständigen Auflösen von Teilen der Probe als  $\text{SiO}_4^{4-}$  führen kann. Dieser Peak ist deshalb so intensiv, weil beim Bindungsbruch im Gegensatz zu allen anderen Reaktionen die doppelte Menge an Titrant benötigt wird.

Tab. 2.2.3 gibt einen Überblick über mögliche Protonenbindungsreaktionen an Siliciumdioxid und Aluminiumoxid. Die Indices O bzw. T bedeuten oktaedrische bzw. tetraedrische Koordination des Metallatoms mit Sauerstoff.

**Tabelle 2.2.3: Zuordnung der Protonenbindungsreaktionen in Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Index O: Oktaedrische Koordination; T: Tetraedrische Koordination.**

Protonenbindungsreaktion	~ pK
$[(\text{Al}_\text{O})_3 - \text{O}]^{0.5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [(\text{Al}_\text{O})_3 - \text{OH}]^{0.5+}$	< 3
$[(\text{Al}_\text{O}) - \text{O} - (\text{Al}_\text{T})]^{0.75-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [(\text{Al}_\text{O}) - \text{OH} - (\text{Al}_\text{T})]^{0.25+}$	4-5
$[\text{Al}(\text{OH}^-)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{\beta-n} + n\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]$	6-7
$[(\text{Al}_\text{T}) - \text{OH}]^{0.25-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [(\text{Al}_\text{T}) - \text{OH}_2]^{0.75+}$	7
$[(\text{Al}_\text{O}) - \text{OH}]^{0.5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [(\text{Al}_\text{O}) - \text{OH}_2]^{0.5+}$	10
$2[(\text{Si}_\text{T}) - \text{O}]^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons [(\text{Si}_\text{T}) - \text{O} - (\text{Si}_\text{T})] + \text{OH}^-$	11

Die Protonierungsreaktion eines Brückensauerstoffs zwischen zwei oktaedrisch koordinierten Aluminiumatomen wird nicht beobachtet, weil die pK-Werte mit -2 und 12 außerhalb des zugänglichen pH-Bereiches liegen.



*Eine ca. einprozentige Dispersion wurde durch Einwaage von 1 g Substanz und Auffüllen mit Wasser auf 100 g Gesamtgewicht hergestellt. Der genaue Feststoffgehalt wurde gravimetrisch bestimmt. Die Proben wurden mindestens 24 h auf einem Schütteltisch equilibriert. 40 ml der stark gerührten Dispersion wurden in das Messgefäß pipettiert. Die Titrations wurden zunächst in Richtung niedriger pH-Werte durchgeführt, um einen gemeinsamen Startpunkt zu erreichen. Dazu wurde die Probe mit 1 mol·l<sup>-1</sup> Salzsäure auf pH 3 gebracht und mit bidest. Wasser auf ein Gesamtvolumen von 50 ml aufgefüllt. Die Titrations wurden mit einem automatischen Titrator*

## 2. Material und Methoden

(Mettler DL 25) in einem doppelwandigen, temperierten Glasgefäß (Pyrex) bei 25 °C durchgeführt. Die Proben wurden während der Titration durch einen mechanischen Rührer an der Sedimentation gehindert. Der pH-Wert wurde mit einer Glaselektrode (Schott Glasgeräte, Modell N 6000 A) bestimmt.

Das Titrationsprogramm wurde so gewählt, dass alle 90 s der pH-Wert bestimmt wurde und ein Volumeninkrement von 0.01 ml 0.01 mol·l<sup>-1</sup> Natronlauge zugegeben wurde. Nach dem Experiment musste die Anzahl der Messwerte zunächst reduziert werden. Mit einer Tabellenkalkulation wurden äquidistante Datenpunkte aus dem untersuchten pH-Bereich ausgewählt. Die Reduktion der Datenmenge bedeutet zwar einen Verlust an Information, aber erleichtert die mathematische Auswertung um ein Vielfaches [AMMANN 2003].

### 2.2.3. Charakterisierung der Dispersionen

Die mit dem Ultra-Turrax hergestellten Dispersionen wurden bezüglich ihrer Teilchengröße und -größenverteilung mittels Laserbeugung, ihrer elektrophoretische Mobilität mit Hilfe der Laserdopplerelektrophorese und rheologisch charakterisiert. Die Methoden werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

#### 2.2.3.1. Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen

Als Gerät zur Teilchengrößenbestimmung stand ein Horiba LA-920 Laserstreulicht-Spektrometer zur Verfügung. Dieses arbeitet nach dem Prinzip der Laserbeugung und berechnet die Partikelgrößenverteilung nach der Mie-Theorie [MIE 1908].

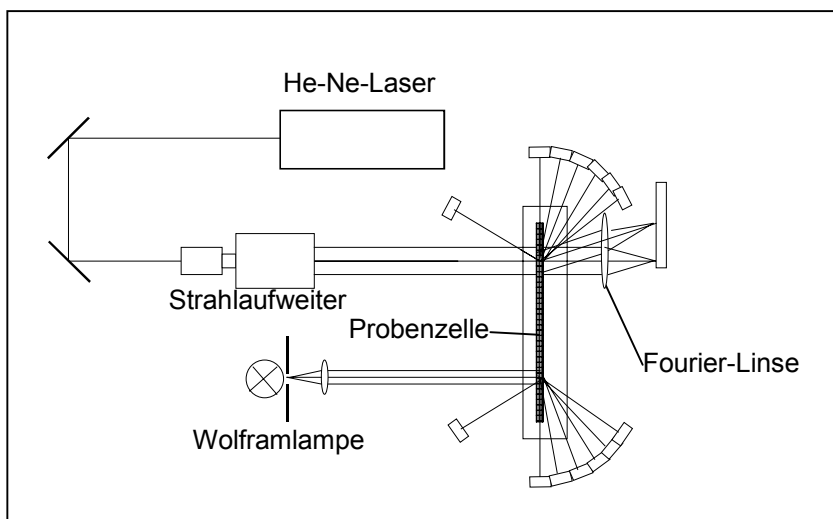
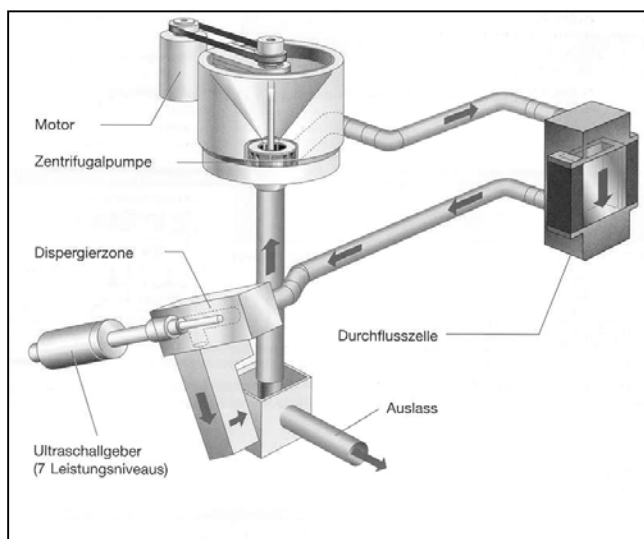


Abbildung 2.2.3: Schematischer Aufbau des Horiba LA-920.

Das Horiba LA-920 misst die Streulichtintensität des vorwärts, seitwärts und zurück gestreuten Lichts. Die Vorwärtsstreuung wird mit einem He-Ne-Laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) und einem ringförmigen Photozellendetektor gemessen. Die Seit- und Rückstreuung wird

von 12 zusätzlichen Detektoren erfasst. Zudem wird eine Wolframlampe als zusätzliche Lichtquelle eingesetzt, deren Wellenlänge auf  $\lambda = 405 \text{ nm}$  gefiltert wird (Abb. 2.2.3).

*Im Gerät wurden etwa 200 ml bidest. Wasser vorgelegt. Um den Einfluss eventuell vorhandener Staubpartikel oder minimaler Verunreinigungen des Wassers auszuschließen, welche die Messung der Teilchengröße empfindlich stören könnten, wurde eine Hintergrundmessung durchgeführt. Erst dann wurde soviel Feststoff zugegeben, bis die Transmission des Lichtes in einem für das Gerät optimalen Bereich lag. Die gesamte Mischung wurde nun in dem geräteinternen Pump- und Ultraschallsystem (Abb. 2.2.4) vermischt und entgast.*



**Abbildung 2.2.4:** Das geräteinterne Pump- und Ultraschallsystem des Horiba LA-920.

Die Intensitätsverteilung des gestreuten Lichtes steht in Relation zur Teilchengrößenverteilung:

$$g(\theta) = \int_0^{\infty} K(\theta, D) \cdot f(D) dD \quad (\text{Gl. 2.2.14})$$

mit  $g(\theta)$ : Intensitätsverteilung des gestreuten Lichtes,  $K(\theta, D)$ : Antwortkoeffizient des gestreuten Lichtes,  $f(D)$ : Teilchengrößenverteilung,  $D$ : Teilchendurchmesser,  $\theta$ : Streuwinkel.

Im Gerät wird die Intensitätsverteilung durch  $n$  Detektoren erfasst. Die Beziehung der Intensitätsverteilung des Streulichtes und der Teilchengrößenverteilung ist durch folgende Formel gegeben:

## 2. Material und Methoden

---

$$g(N) = \sum_{i=1}^n K(N, D_i) \cdot f(D_i) \Delta D \quad (\text{Gl. 2.2.15})$$

wobei  $g(N)$ : Signal des N-ten Detektors,  $K(N, D_i)$ : Antwortkoeffizient des N-ten Detektors,  $f(D_i)$ : Teilchengrößenverteilung,  $D_i$ : repräsentativer Radius des Teilchens  $i$ ,  $\Delta D$ : Teilchengrößen-Segmentnummer.

Die Teilchengrößenverteilung  $f(D_i)$  wird aus Gl. 2.2.15 mit den gemessenen Signalen der Detektoren auf Basis des Volumens errechnet. Die Volumenverteilung gibt an, mit welchem Anteil die Teilchen mit einem Volumen innerhalb eines engen Volumenbereiches zum Gesamtvolumen beitragen. Der mittlere Teilchendurchmesser nach der Volumenverteilung ist:

$$d_m = \frac{\int dV(d) \partial d}{\int V(d) \partial d} \quad (\text{Gl. 2.2.16})$$

Da

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 n(d) = k r^3 n(d) \quad (\text{Gl. 2.2.17})$$

ist, folgt:

$$d_m = \frac{\int d^4 n(d) \partial d}{\int d^3 n(d) \partial d} = d(4,3). \quad (\text{Gl. 2.2.18})$$

Aus der Volumen- kann die Anzahlverteilung berechnet werden. Sie gibt an, wie viele Teilchen  $n(d)$  mit dem Durchmesser  $d$  in einem kleinen Teilchengrößenintervall  $\Delta d$  bzw.  $\partial d$  enthalten sind. Der mittlere Teilchendurchmesser der Anzahlverteilung errechnet sich aus:

$$d_m = \frac{\int dn(d) \partial d}{n} = \frac{\int dn(d) \partial d}{\int n(d) \partial d} = d(1,0). \quad (\text{Gl. 2.2.19})$$

Beim Vergleich von Partikelgrößen ist stets zu beachten, dass verschiedene Durchmesser angegeben sein können. Der häufigste Durchmesser  $d_h$  ist der Teilchendurchmesser, welcher dem Maximum der Verteilungskurve entspricht. Der mediane Durchmesser  $d_z$  (Halbwertsdurchmesser, Zentral- oder Medianwert der Verteilung) trennt die Fläche der Verteilungskurve in zwei gleich große Hälften, d.h. es gibt genau so viele Teilchen mit einem Durchmesser größer  $d_z$  wie Teilchen mit einem Durchmesser kleiner  $d_z$ . Der berechnete mittlere Durchmesser  $d_m$  errechnet sich durch Gl. 2.2.18 bzw. 2.2.19. Jeder Durchmesser zwischen  $d_{\min}$  und  $d_{\max}$  wird mit der Anzahl der Teilchen gewichtet, bevor aufsummiert wird. Anschließend wird die Summe durch die Gesamtzahl der Teilchen dividiert [LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997].

### 2.2.3.2. Elektrophoretische Mobilität

*Die elektrophoretische Mobilität der Partikel wurde durch Laserdopplerelektrophorese (Zeta plus, Brookhaven Instruments GmbH) an stark verdünnten, optisch transparenten Dispersionen bestimmt [LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997].*

Bei dieser Methode werden Teilchenwanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld anhand der auf den Dopplereffekt zurückzuführenden Frequenzverschiebung des an den Partikeln gebeugten Laserlichtes ermittelt. Aus der so erhaltenen elektrophoretischen Mobilität kann im einfachsten Fall das Zetapotential nach Helmholtz-Smoluchowski (Gl. 2.2.20) errechnet werden:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta E}{\eta} \quad . \quad (\text{Gl. 2.2.20})$$

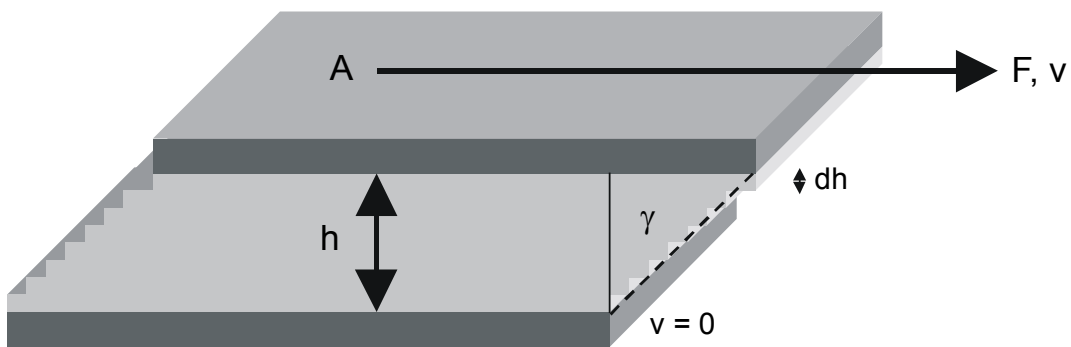
Hierbei sind  $\varepsilon_r$  die relative Dielektrizitätskonstante,  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante ( $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$ ),  $\zeta$  das Zetapotential,  $E$  das elektrische Feld und  $\eta$  die Viskosität des Dispersionsmittels. Allerdings gilt diese Beziehung nur für kompakte und kugelförmige Teilchen in Abwesenheit einer Oberflächenleitung [siehe LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997]. Daher ist es gerade bei anisometrischen Teilchen, besonders wenn möglicherweise Oberflächenleitfähigkeit zu berücksichtigen ist, empfehlenswert, direkt die Mobilität anzugeben. Außerdem handelt es sich bei den Zeolithen um poröse Materialien mit einem ausgeprägten Kanalsystem, so dass eine Angabe des mit der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung errechneten Zetapotentials nicht sinnvoll erscheint.

### 2.2.3.3. Rheologie

Im folgenden werden die Grundgrößen der Rheologie kurz erläutert. Für detailliertere Definitionen und Hintergrundinformationen sei auf einige Standardwerke hingewiesen [KULICKE 1986; BARNES ET AL. 1989; MACOSKO 1994; DÖRFLER 1994; SCHRAMM 2000; LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997; MEZGER 2000].

#### Modell des Fließens einer Flüssigkeit

Die wichtigsten rheologische Kenngrößen können mit Hilfe des Platte-Platte-Modells (Abb. 2.2.5) definiert werden.



**Abbildung 2.2.5: Modell zum Fließverhalten eines Fluids zwischen planparallelen Platten.**

Die obere Platte mit der Scherfläche  $A$  wird durch die angelegte Kraft  $F$  bewegt und die resultierende Geschwindigkeit  $v$  gemessen. Die untere Platte sei unbeweglich ( $v = 0$ ). Zwischen den beiden Platten mit dem Abstand  $h$  wird die Probe geschert. Voraussetzung dafür ist, dass die Probe an den Platten haftet und nicht an ihnen entlang rutscht. Zwischen den beiden Platten bildet sich in dem Fluid eine laminare Schichtenströmung aus. Turbulente Strömungen sollen nicht auftreten.

#### Schubspannung

Die Schubspannung  $\tau$  ist definiert als der Quotient aus der auf die obere, bewegliche Platte wirkenden Kraft  $F$  und der Scherfläche  $A$ :

$$\tau = \frac{F}{A} \quad . \quad (\text{Gl. 2.2.21})$$

### Scherrate

Durch eine angelegte Schubspannung bildet sich in der gescherten Flüssigkeit (Abb. 2.2.5) ein Geschwindigkeitsgefälle in der Schichtenströmung aus. Der Quotient aus Geschwindigkeitsdifferenz  $dv$  und der differentiellen Dicke einer einzelnen Strömungsschicht  $dh$  ist als Schergeschwindigkeit, Scherrate, Schergefälle bzw. Geschwindigkeitsgefälle  $\dot{\gamma}$  definiert:

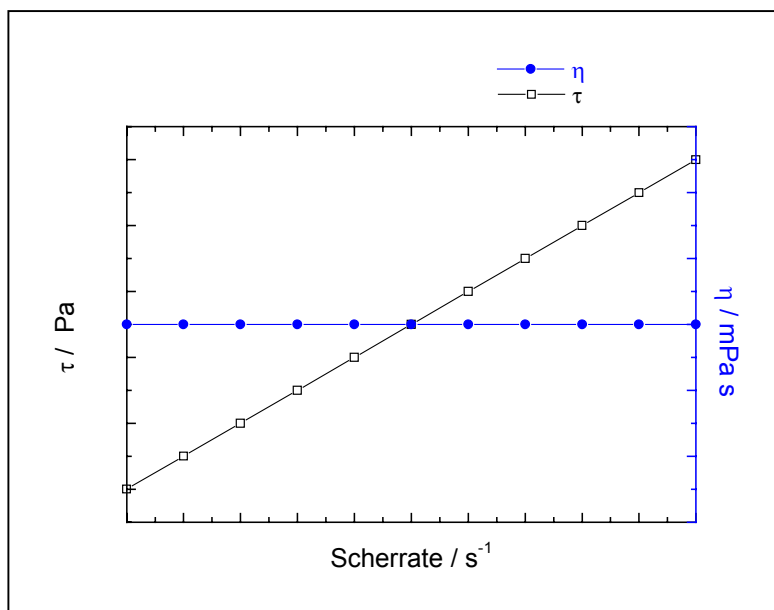
$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh}. \quad (\text{Gl. 2.2.22})$$

### Viskosität

Newton entdeckte, dass der Widerstand, den eine gescherte Flüssigkeit der Bewegung der oberen Platte entgegensetzt, der angelegten Scherrate proportional ist. Sein Viskositätsgesetz beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen Schubspannung  $\tau$  und Scherrate  $\dot{\gamma}$ :

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \dot{\gamma}. \quad (\text{Gl. 2.2.23})$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\eta$  ist die Viskosität oder Zähigkeit der gescherten Substanz.



**Abbildung 2.2.6: Typische lineare Fließ- und Viskositätskurve für newtonische Fluide.**

## 2. Material und Methoden

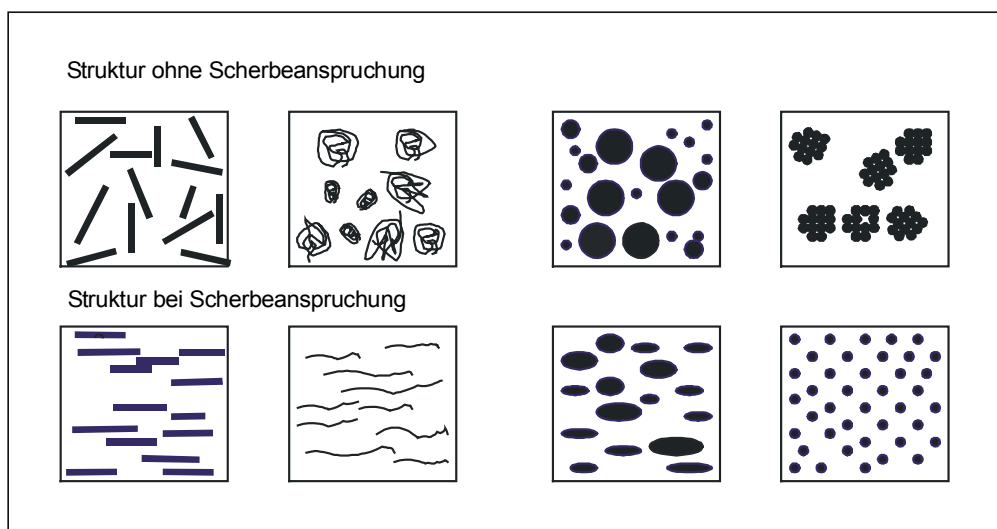
In Abb. 2.2.6 sind eine typische Fließ- und Viskositätskurve für eine newtonische Flüssigkeit dargestellt. Sie zeigt den linearen Zusammenhang zwischen angelegter Schubspannung und resultierender Scherrate. Die Viskosität als Proportionalitätsfaktor ist unabhängig von der Schubspannung.

Besonders bei kolloidalen Systemen sind häufig Abweichungen vom idealen newtonischen Fließverhalten zu beobachten. Im folgenden werden die rheologischen Eigenschaften von Dispersionen, Emulsionen und Polymerlösungen kurz vorgestellt.

### Fließeigenschaften von kolloidalen Systemen

Dispersionen, Emulsionen und Polymerlösungen weisen häufig Fließeigenschaften auf, die nicht dem Viskositätsgesetz von Newton (2.2.23) gehorchen. Während der Scherung kann es zu unterschiedlichen Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen bzw. Änderungen der interpartikulären Strukturen kommen, wodurch die Viskosität des Systems sich in Abhängigkeit von der Scherbelastung ändert.

In Abb. 2.2.7 ist dargestellt, wie sich in kolloidalen Systemen Partikelorientierung bzw. Aggregatstrukturen unter einer gerichteten Scherung verändern können. In jedem Fall wird durch die Scherbelastung der Widerstand des kolloidalen Systems gegen die angelegte Kraft geringer. Die Partikel ordnen sich in Strömungs- und Schergradientenrichtung an oder Agglomerate werden zerstört. Dabei verringern sich die Wechselwirkungskräfte, so dass der Fließwiderstand sinkt.

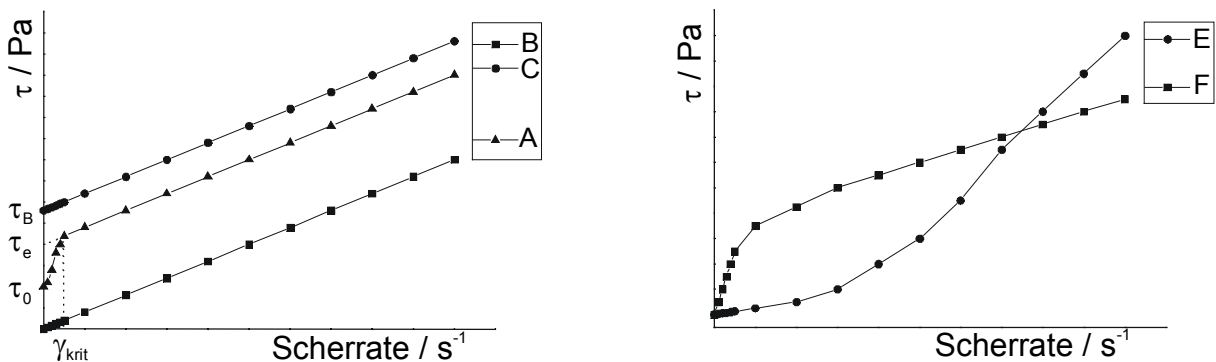


**Abbildung 2.2.7: Einfluss der Scherung auf die Verteilung bzw. Aggregation kolloidaler Teilchen. Oben: Fluid im Ruhezustand; Unten: Fluid bei Scherung [nach MEZGER 2000].**



Bei einigen Proben ist auch der andere Fall zu beobachten. Beim Fließen wird das Fluid dickflüssiger. Dieses scherverdickende oder dilatante Fließverhalten tritt bei eng gepackten, wenig solvatisierten, dispersen Substanzen auf. Bekannte Beispiele sind Stärke- oder Sandaufschlämmungen in Wasser [KULICKE 1986].

Abb. 2.2.8 fasst alle Abweichungen vom ideal-viskosen Fließverhalten zusammen. Die Fließkurve A entspricht einem Fluid, dessen Fließeigenschaften durch Newtons Viskositätsgesetz (2.2.23) beschrieben wird. In den Fällen B und C treten Fließgrenzen auf: Erst bei Erreichen einer gewissen Schubspannung oder einer kritischen Scherrate  $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$ , die vorhandene interpartikuläre Strukturen bzw. KräfteNetzwerke überwinden, beginnt das System newtonisch zu fließen.



**Abbildung 2.2.8:** Typische Fließkurven kolloidaler Systeme. A: newtonisches Fließverhalten; B: ideal-plastisches Verhalten mit Fließgrenze  $\tau_B$ ; C: plastisches Fließen mit anfänglicher Fließgrenze  $\tau_0$  und extrapoliertem Fließgrenze  $\tau_e$ ; D: scherverdünnendes Fließen (pseudoplastisch); E: scherverdickendes Fließen (Dilatanz).

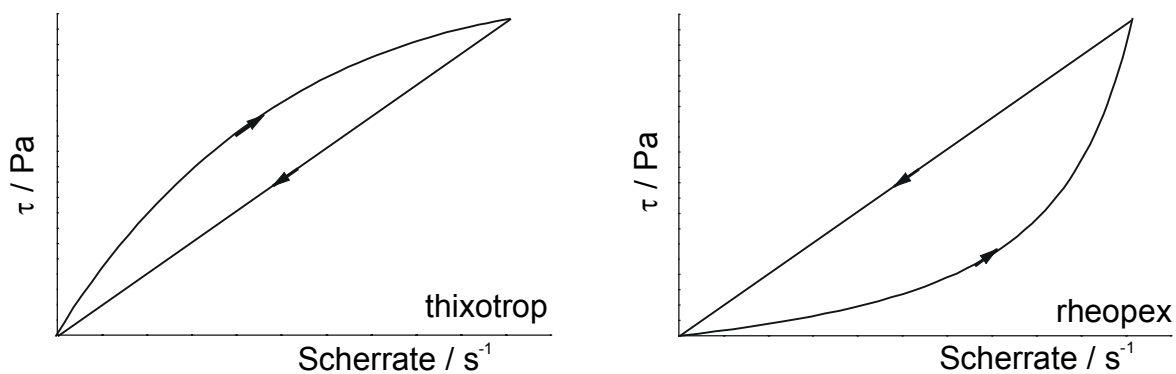
Betrachtet man das zeitabhängige Fließverhalten, so sind zwei Phänomene erkennbar, von denen zumindest die Thixotropie industriell von erheblicher Relevanz ist [z. B. MEZGER 2000]. Thixotropes Verhalten bedeutet die Verringerung der Strukturstärke während der Scherbelastungsphase und den mehr oder weniger schnellen, aber vollständigen Wiederaufbau des Gerüsts während der nachfolgenden Ruhephase. Dieser Abbau/Wiederaufbauzyklus ist vollständig reversibel [MEZGER 2000].

Experimentell ist Thixotropie durch eine Messung der Fließkurve bis zu einer definierten Scherrate und anschließende Aufnahme einer Abwärtskurve von dieser Scherrate bis zu  $\dot{\gamma} = 0$  erkennbar. Zwischen den beiden Kurven bildet sich eine Hysterese fläche aus. Bei scherinduzierter Aggregation bzw. Koagulation kann das gegenteilige Phänomen beobachtet werden: ein scherratenabhängiger Strukturaufbau- und Wiederabbauzyklus.

## 2. Material und Methoden

Die Aufwärtskurve liegt unterhalb der Abwärtskurve, so dass eine negative Hysterese-fläche resultiert. Dieses Verhalten heißt Rheopexie.

Mit dieser Messung wird das Verhalten nur im Belastungszustand, also nur während des Strukturabbaus, erfasst. Über das Strukturwiederaufbau-Verhalten bei anschließender Ruhe lässt sich jedoch nichts aussagen, denn Ruhebedingungen herrschen bei dieser Methode zu keinem Zeitpunkt.

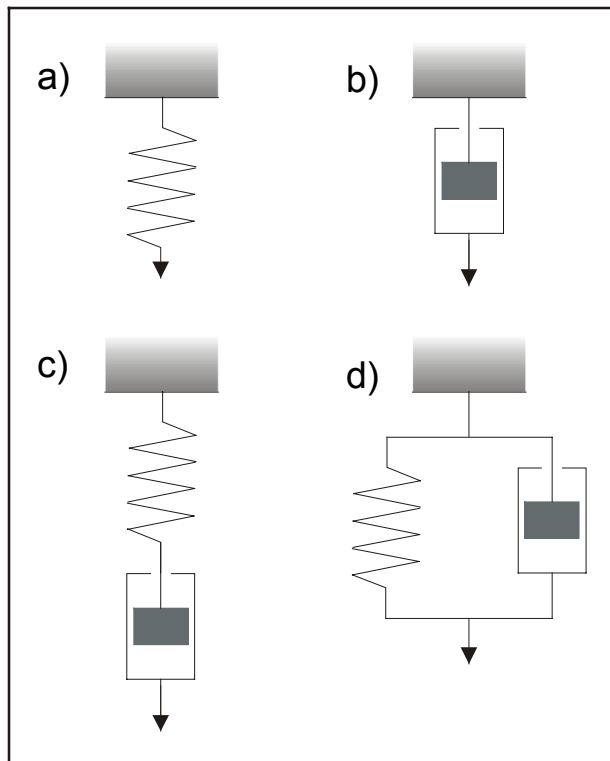


**Abbildung 2.2.9: Hysterese von Fließkurven bei thixotropem und rheopexem Fließverhalten.**

Die Fläche zwischen den beiden Kurven entspricht einer Leistung, aus der sehr leicht durch Division mit der Zyklusdauer die aufgewendete Arbeit ermittelt werden kann. Die Hysterese-fläche als Maß für thixotropes bzw. rheopexes Fließverhalten ist die zur Zerstörung bzw. zum Aufbau von Aggregaten aufgewendete Leistung und daher ein wichtiger Parameter zur Strukturanalyse von kolloidalen Systemen [KULICKE 1986].

### Viskoelastisches Verhalten

Das rheologische Verhalten von Stoffen liegt zwischen zwei Extremen: zum einem dem schon kennengelernten Fall des idealviskosen Fließens, das durch das Newtonsche Gesetz (Gl. 2.2.23) beschrieben wird, zum anderen dem Verformen eines idealelastischen Festkörpers, das durch das Hookesche Gesetz (Gl. 2.2.24, s. u.) ausgedrückt wird. Alle realen Substanzen besitzen sowohl einen viskosen, als auch einen elastischen Anteil. Es handelt sich um viskoelastische Stoffe. Das viskose, aber auch das elastische Verhalten kann durch physikalische Ersatzschaltbilder beschrieben werden (Abb. 2.2.10).

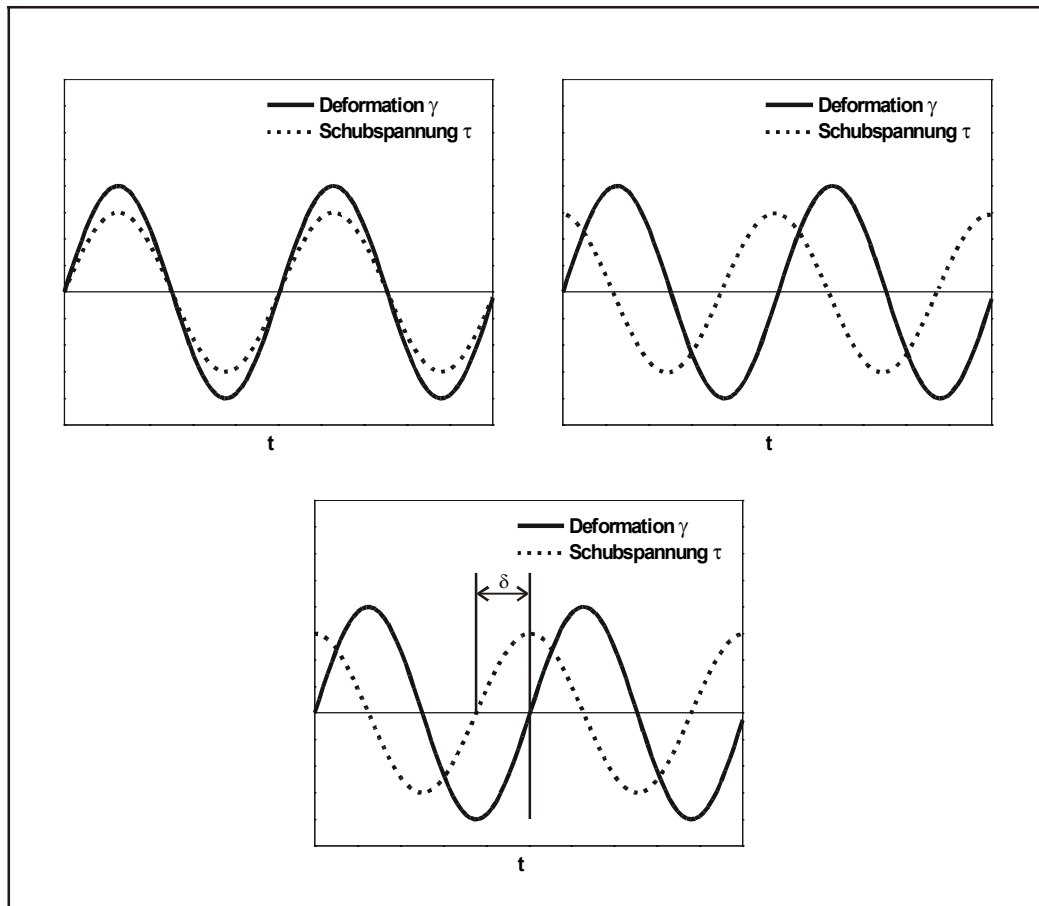


**Abbildung 2.2.10: Modelle zum Deformationsverhalten von idealen Festkörpern (a), viskosen bzw. newtonischen Fluiden (b), eines viskoelastischen Systems, Maxwell-Flüssigkeit (c) und Kelvin-Voigt-Festkörper (d) [ABEND 1999].**

Die elastische Verformung wird durch eine Feder, und viskoses Fließen durch einen Dämpfer, zum Beispiel einem Stempel in einem newtonischen Öl, beschrieben. Viskoelastische Proben zeigen bei Scherbelastung einen reversiblen (elastischen) und einen irreversiblen (viskosen) Beitrag. Bei Belastung tritt häufig erst eine spontane und anschließend eine zeitabhängige langsame reversible Deformation auf. Entsprechendes Verhalten kann durch Kombinationen aus Stoßdämpfer und Feder beschrieben werden (Abb. 2.2.10).

Zur Aufnahme von Fließ- bzw. Viskositätskurven durch Vorgabe einer Schubspannung (**Controlled Shear, CS**) oder einer Scherrate (**Controlled Rate, CR**) und anschließende Messung der entsprechenden Größe wird auf die Probe eine gleichgerichtete Belastung ausgeübt. Bei Oszillationsmessungen ist die Belastung in Richtung und Stärke alternierend. Diese Meßmethode erlaubt bei entsprechender Parameterwahl eine sehr empfindliche Bestimmung der rückhaltenden Kräfte in einem viskoelastischen Fluid. Voraussetzung dafür ist wie bei jeder rheologischen Untersuchung viskoelastischer Proben, dass die vorhandene Struktur durch die Belastung nicht zerstört wird. Der Amplituden- bzw. Frequenzbereich, in dem die viskoelastischen Eigenschaften konstant sind, wird als linear-viskoelastischer Bereich bezeichnet.

Abb. 2.2.11 zeigt die Relation zwischen der angelegten, oszillierenden Schubspannung und der resultierenden Deformation  $\gamma$  bei viskosen, elastischen und viskoelastischen Proben. Eine Feder folgt der angelegten Kraft sofort, Schubspannung und Deformation sind also in Phase. Beim viskosen Dämpfer folgt die Deformation der angelegten Schubspannung phasenverschoben. Der Winkel dieser Phasenverschiebung  $\delta$  liegt bei  $90^\circ$ . Für eine viskoelastische Substanz, also eine Kombination aus Feder und Stoßdämpfer, liegt die Phasenverschiebung  $\delta$  zwischen  $0$  und  $90^\circ$ .



**Abbildung 2.2.11: Zusammenhang von Schubspannung  $\tau$  und resultierender Deformation  $\gamma$  bei oszillierender Belastung für die idealen Systeme Feder und Dämpfer (oben) sowie für eine viskoelastische Substanz (unten) mit einer Phasenverschiebung  $\delta$  [ABEND 1999].**

Für beide idealen Elemente, Feder und Dämpfer, gelten zwei physikalische Grundgesetze zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Belastung und Deformation. Für elastische Festkörper gilt das Hookesche Gesetz:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (\text{Gl. 2.2.24})$$

für viskose Flüssigkeiten das Newtonsche (Gl. 2.2.23, s. o.).

Der Proportionalitätsfaktor  $G$  des linearen Zusammenhanges zwischen Schubspannung  $\tau$  und Deformation  $\gamma$  entspricht der Federkonstanten bzw. dem Elastizitätsmodul.

Das Oszillationsverhalten einer viskoelastischen Probe soll am Beispiel einer deformationskontrollierten Messung mathematisch beschrieben werden. Vorgegeben werde eine oszillierende Deformation:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t). \quad (\text{Gl. 2.2.25})$$

Für die Rückhaltekraft  $\tau$  des Systems gilt folgende Beziehung:

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta). \quad (\text{Gl. 2.2.26})$$

In beiden Beziehungen beschreiben  $\gamma_0$  und  $\tau_0$  die jeweiligen (maximalen) Amplituden der Schwingung.

Diese Kraftbeziehung (2.2.26) soll in ihre bestimmenden Elemente, den viskosen und elastischen Anteil, aufgeschlüsselt werden. Dazu wird sie in zwei Wellenfunktionen gleicher Frequenz, aber unterschiedlicher Amplitude mit einer Phasenverschiebung von  $90^\circ$  zerlegt. Es ergibt sich somit:

$$\tau = \tau'_0 \cdot \sin(\omega t) + \tau''_0 \cdot \cos(\omega t). \quad (\text{Gl. 2.2.27})$$

Aus dieser Beziehung errechnet sich mit Hilfe der trigonometrischen Rechenregeln folgender Ausdruck:

$$\tan(\delta) = \frac{\tau''_0}{\tau'_0}. \quad (\text{Gl. 2.2.28})$$

Aus der Zerlegung ergeben sich zwei dynamische Module. Zum einen aus dem Hooke'schen Gesetz (2.2.24) der in Phase befindliche Elastizitäts- oder Speichermodul  $G'$ :

## 2. Material und Methoden

---

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0}. \quad (\text{Gl. 2.2.29})$$

Der Speichermodul  $G'$  gilt als Maß für die während der Scherung in der Probe gespeicherte Deformationsenergie. Sie steht nach dem Abschalten der Kraft vollständig zur Verfügung und wirkt als Triebfeder der Rückdeformation, die dafür sorgt, dass die Substanz in die Ausgangslage zurückkehrt. Deshalb zeigen ideal-elastische Proben reversibles Deformationsverhalten. Sie liegen nach einem Belastungs-/Entlastungszyklus in unveränderter Form vor.

Der zweite Teil der Aufteilung beschreibt den sogenannten Verlustmodul  $G''$ , der nicht in Phase zur Deformation liegt:

$$G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0}. \quad (\text{Gl. 2.2.30})$$

Der Verlustmodul  $G''$  ist das Maß für die während der Scherung verlorene Deformationsenergie, die zur Veränderung der Probenstruktur aufgebraucht und/oder an die Umgebung abgegeben (dissipiert, z. B. in Form von Wärme) wird. Deshalb zeigen idealviskose Substanzen irreversibles Deformationsverhalten. Sie liegen nach einem Belastungs-/Entlastungszyklus in veränderter Form vor.

Folglich ergibt sich:

$$\tau = G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) + G'' \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t). \quad (\text{Gl. 2.2.31})$$

Durch die Einführung der komplexen Zahlen erhält man [MACOSKO 1994; SCHRAMM 2000]:

$$G^* = G' + i \cdot G'' \Rightarrow |G^*| = \frac{\tau_0}{\gamma_0}. \quad (\text{Gl. 2.2.32})$$

Messtechnisch können  $\tau_0$ ,  $\gamma_0$  und  $\delta$  detektiert werden. Für die Auswertung bzw. Ermittlung der Module werden folgende Beziehungen verwendet:

$$G' = G^* \cdot \cos(\delta) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \quad (\text{Gl. 2.2.33})$$

$$G'' = G^* \cdot \sin(\delta) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta) \quad (\text{Gl. 2.2.34})$$

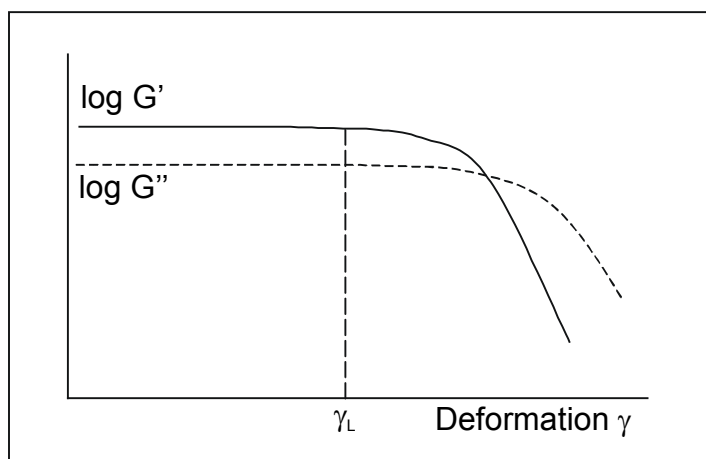
Bei sehr kleinen Amplituden verlaufen die Funktionen  $G'(\gamma)$  und  $G''(\gamma)$  jeweils auf einem konstanten Plateauwert. Aus dieser Proportionalität der Vorgabe- und Messparameter ergibt sich der Begriff linear-viskoelastischer Bereich. Linear-elastisches Verhalten herrscht, wenn das Hookesche Gesetz gilt, linear-viskoses, wenn das Newtonsche Gesetz erfüllt ist. Im linear-viskoelastischen Bereich ergeben sich über den Strukturcharakter der Messprobe folgende Zusammenhänge:

Gel-Charakter mit  $G' > G''$

Das elastische dominiert über das viskose Verhalten. Die Messprobe zeigt eine gewisse Steifigkeit.

Flüssigkeits-Charakter mit  $G'' > G'$

Das viskose dominiert über das elastische Verhalten. Im linear-viskoelastischen Bereich verhält sich die Probe wie eine Flüssigkeit (Sol-Charakter).

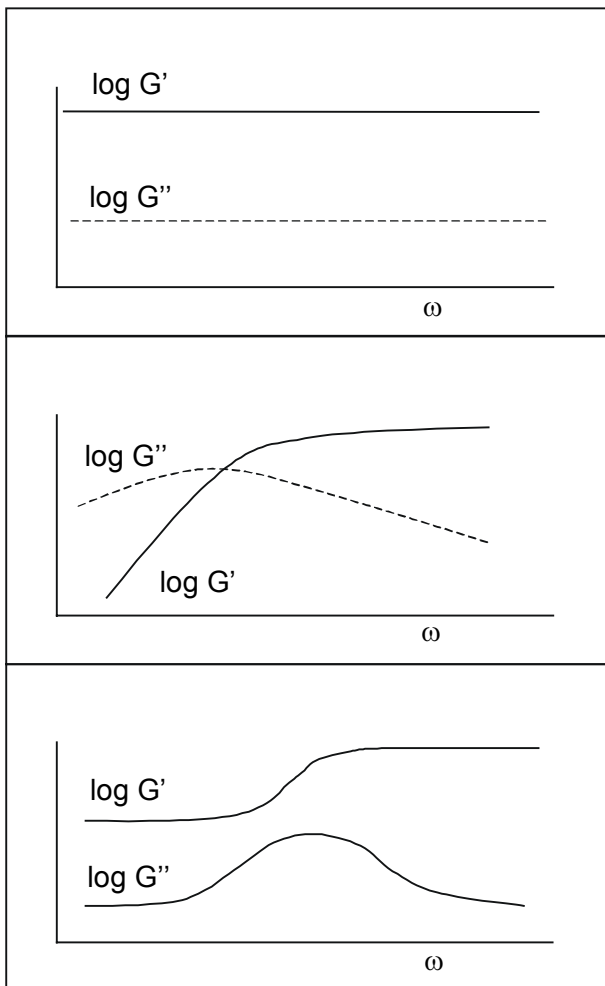


**Abbildung 2.2.12:** Funktionen  $G'(\gamma)$  und  $G''(\gamma)$  mit dem Grenzwert des linear-viskoelastischen Bereichs  $\gamma_L$ .

Wird bei gegebener Frequenz die Amplitude der Schubspannung bzw. Deformation variiert und der Schubmodul gemessen, so spricht man von einem Amplitudentest. Er wird oft nur deshalb durchgeführt, um die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches zu bestimmen. Solange die  $\gamma$ -Amplituden unter dem Grenzwert  $\gamma_L$  bleiben, verlaufen die Graphen von  $G'$  und  $G''$  auf einem konstanten Plateauwert. Die Struktur der untersuch-

## 2. Material und Methoden

ten Substanz ist bei diesen geringen Deformationen stabil. Bei Amplituden  $> \gamma_L$  wird die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches überschritten. Die Substanzstruktur ist dann irreversibel verändert oder gar vollständig zerstört [MEZGER 2000].



**Abbildung 2.2.13: Frequenzabhängigkeit des Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmoduls ( $G''$ ). Oben: Steifes Gel oder Dispersion mit hoher Ruhe-Strukturstärke; Mitte: Flüssigkeit mit frequenzabhängiger Gelbildung; Unten: Flexibles Gel oder Dispersion mit niedriger Ruhe-Strukturstärke.**

Die Kenntnis der Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches ist für den Frequenzversuch notwendig. Hierbei wird bei konstanter Amplitude die Frequenz schrittweise erhöht. Die Amplitude soll dabei so gewählt sein, dass sie gerade noch im linear viskoelastischen Bereich liegt. Die Frequenzabhängigkeit der Module  $G'$  und  $G''$  kann Aufschluss über die Aggregationsform eines kolloidalen Systems geben. In Abb. 2.2.13 sind drei typische Ergebnisse eines Frequenztests für Dispersionen und Emulsionen dargestellt.

Abb. 2.2.13 zeigt einen Fall, in dem die Module frequenzunabhängig sind. Dabei ist  $G'$  größer als  $G''$ . Der elastische Anteil der Probe überwiegt (Abb. 2.2.13 oben). Wird die interpartikuläre Gerüststruktur mit steigender Oszillationsfrequenz steifer, so steigt ab einer gewissen Frequenz der Speicher- über den Verlustmodul. In der starren Struktur



wird mehr Energie gespeichert als verloren geht. Das elastische Verhalten wird dominanter (Abb. 2.2.13 Mitte). Einige Proben zeigen mit steigenden Frequenzen einen allmählichen Anstieg der  $G'(\omega)$ -Kurve, bis bei hohen Frequenzen ein Plateauwert erreicht wird. Dabei steigt  $G''$  bis zu einem Maximalwert an und fällt anschließend wieder ab. Die Flexibilität der Probe nimmt bis zum Erreichen des Plateauwertes von  $G'$  ab. Das Material wird also immer steifer (Abb. 2.2.13 unten).

### Das Gerät

*Die rheologischen Experimente wurden allesamt an einem Universal Dynamic Spectrometer 200 Rheometer der Firma Paar Physica (UDS 200) durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit einem luftgelagerten Synchronmotor. Die Messungen wurden an einem Platte/Platte-Messsystem (MP 31; 5 cm Plattendurchmesser, Messspalt 0.48 mm, 1 ml Probe) bei  $20 \pm 0.5$  °C durchgeführt.*

### Messeinstellungen

Zur rheologischen Charakterisierung der mit dem Ultra-Turrax präparierten Dispersionen wurden zwei Arten der Versuchsführung angewendet. Zum einen wurden direkt Fließ- und Viskositätskurven aufgenommen. Weil diese Versuchsführung unter ständiger Scherbelastung erfolgt, spricht man in diesem Fall von sogenannten Steady-Shear-Experimenten [HEATH, TADROS 1983; RAGHAVAN ET AL.1998; RAGHAVAN ET AL. 2000]. Zum anderen wurden aber zur Erfassung der viskoelastischen Eigenschaften der Dispersionen auch Experimente unter oszillierender Scherbelastung durchgeführt. In diesem Fall spricht man von Dynamischer Rheologie [RAGHAVAN ET AL.1998; RAGHAVAN ET AL. 2000]. Im folgenden werden die Messeinstellungen für die einzelnen Versuchsläufe wiedergegeben.

### Steady-Shear-Experimente

Zur Aufnahme der Fließ- und Viskositätskurven wurden die Messschritte der Tab. 2.2.4 zugrunde gelegt. Die Messabschnitte 1 und 2, also Vorscherung und Ruhephase, sind dazu gedacht, für jede Probe möglichst eine konstante Vorbehandlung zu garantieren. Durch das Aufbringen der Probe auf die Messplatte wirkt eine nicht definierte Scherkraft, weil das Auslaufen der Proben aus der Pipette nicht mit konstanten Geschwindigkeiten erfolgt. Zudem wird durch die Vorscherung die Probe gleichmäßig im Messspalt verteilt.

## 2. Material und Methoden

**Tabelle 2.2.4: Messeinstellungen zur Aufnahme der Fließ- bzw. Viskositätskurven am Rheometer UDS 200 mit der Platte/Platte-Messeinrichtung MP 31.**

Abschnitt	Versuchstyp	Messpunkte	Vorgabe	Messung
1	Vorscherung	0	$\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ $T = 20 \text{ °C}$ $t = 15 \text{ s}$	
2	Ruhe	0	$\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ $T = 20 \text{ °C}$ $t = 60 \text{ s}$	
3	Fließkurve (CR) hin	50	$\dot{\gamma} = 0 \text{ bis } 1000 \text{ s}^{-1}$ $T = 20 \text{ °C}$ $t = 100 \text{ s}$	Schubspannung $\tau$ Scherrate $\dot{\gamma}$
4	Fließkurve (CR) rück	50	$\dot{\gamma} = 1000 \text{ bis } 0 \text{ s}^{-1}$ $T = 20 \text{ °C}$ $t = 100 \text{ s}$	Schubspannung $\tau$ Scherrate $\dot{\gamma}$

CR-Fließkurve bedeutet, dass bei dieser Versuchsführung die Scherrate vorgegeben wird (**C**ontrolled **R**ate) und die sich einstellende Schubspannung gemessen wird.

### Dynamische Rheologie

Die Einzelexperimente zur Dynamischen Rheologie wurden in einem einzelnen Messdurchlauf ohne Unterbrechung absolviert. Dabei wurde darauf geachtet, dass zunächst die Versuche durchgeführt wurden, welche die Struktur des Probennetzwerkes möglichst wenig zerstören. Erst wurde ein Kriech- und Kriecherholungsversuch durchgeführt, dann ein Amplituden- und ein Frequenztest. Abschließend wurden eine schubspannungsgesteuerte (CS-) sowie eine scherratenabhängige (CR-) Fließ- und Viskositätskurve aufgenommen. Zwischen den einzelnen Messabschnitten wurden jeweils Ruhephasen von 120 s eingehalten, in denen die Probe relaxieren konnte. Tab. 2.2.5 gibt einen Überblick über die Einzelexperimente einer solchen kombinierten Messung. Um Verdunstung des Dispersionsmittels während der etwa halbstündigen Messung zu verhindern, wurde der Messspalt mit einem Glasring und einer Edelstahlplatte verschlossen und durch eine geringe Wassermenge, die in einem dafür vorgesehenen Ring um die untere Messplatte ausgebracht wurde, eine gesättigte Wasserdampf-atmosphäre erzeugt.

**Tabelle 2.2.5: Messprogramm für das Rheometer UDS 200 mit der Platte/Platte-Messeinrichtung MP 31 bei Durchführung einer kombinierten Messung.**

Abschnitt	Versuchstyp	Messpunkte	Vorgabe	Messung
1	Pause	0	$\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ T = 20 °C t = 120s	
2	Kriechversuch (CS)	50	M = 10 $\mu\text{Nm}$ ( $\tau = 0,407 \text{ Pa}$ ) T = 20 °C t = 50 s	Schubspannung $\tau$ Deformation $\gamma$
3	Kriechversuch (CS)	50	M = 0 $\mu\text{Nm}$ ( $\tau = 0 \text{ Pa}$ ) T = 20 °C t = 50 s	Schubspannung $\tau$ Deformation $\gamma$
4	Pause	0	$\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ T = 20 °C t = 120 s	
5	Oszillation (CS) Amplitudentest	10	M = 5 bis 15 $\mu\text{Nm}$ ( $\tau \approx 0,2 \text{ bis } 0,6 \text{ Pa}$ ) f = 1 Hz T = 20 °C t $\leq$ 600 s	Schubspannung $\tau$ Deformation $\gamma$ Phasenverschiebung $\delta$
6	Pause	0	$\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ T = 20 °C t = 120 s	
7	Oszillation (CS) Frequenztest	15	M = 10 $\mu\text{Nm}$ ( $\tau = 0,407 \text{ Pa}$ ) f = 0,5 bis 5 Hz T = 20 °C t $\leq$ 900 s	Schubspannung $\tau$ Deformation $\gamma$ Phasenverschiebung $\delta$
8	Pause	0	$\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ T = 20 °C t = 120 s	
9	Fließkurve (CS)	60	M = 2 $\cdot 10^{-3}$ bis 2 mNm ( $\tau \approx 0,1 \text{ bis } 40 \text{ Pa}$ ) T = 20 °C t = 120 s	Schubspannung $\tau$ Deformation $\gamma$ Scherrate $\dot{\gamma}$
10	Pause	0	$\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ T = 20 °C t = 120 s	

## 2. Material und Methoden

Abschnitt	Versuchstyp	Messpunkte	Vorgabe	Messung
11	Fließkurve (CR) hin	50	$\dot{\gamma} = 0$ bis $1000 \text{ s}^{-1}$ $T = 20 \text{ °C}$ $t = 100 \text{ s}$	Schubspannung $\tau$ Deformation $\gamma$ Scherrate $\dot{\gamma}$
12	Fließkurve (CR) rück	50	$\dot{\gamma} = 1000$ bis $0 \text{ s}^{-1}$ $T = 20 \text{ °C}$ $t = 100 \text{ s}$	Schubspannung $\tau$ Deformation $\gamma$ Scherrate $\dot{\gamma}$

### Auswertung

Die verschiedenen Messergebnisse wurden unter Anwendung verschiedener Modelle ausgewertet, um nicht mit der Vielzahl der Einzelergebnisse arbeiten zu müssen. Im folgenden werden die Auswertemethoden vorgestellt.

### Das Bingham-Modell

Zur Auswertung der scherratenabhängigen Fließ- und Viskositätskurven aus den Steady-Shear-Experimenten wurde das Bingham-Modell verwendet. Dabei handelt es sich um ein Modell für Fließkurven mit scheinbarer Fließgrenze. In einer Formel lässt sich die Methode folgendermaßen zusammenfassen:

$$\tau = \tau_B + \eta_B \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Gl. 2.2.35})$$

mit  $\tau_B$ : Bingham-Fließgrenze.  $\eta_B$  ist kein Viskositätswert der untersuchten Substanz, sondern lediglich ein berechneter Koeffizient zur Kurvenanpassung. Besser wäre also für  $\eta_B$  der Begriff Bingham-Fließkoeffizient zu verwenden. Graphisch lässt sich Bingham-Fließverhalten wie in der folgenden Fließkurve dargestellt veranschaulichen.

Die Bingham-Methode wird bei idealviskosen Fluiden zur Berechnung der Viskosität und der Fließgrenze eingesetzt. Die Methode geht davon aus, dass die Viskosität nach Überschreiten der Fließgrenze bezüglich der Schergeschwindigkeit und der Schubspannung konstant bleibt. Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  beschreibt den Übergang vom Ruhe- zum Fließzustand aber nur relativ ungenau [MEZGER 2000].

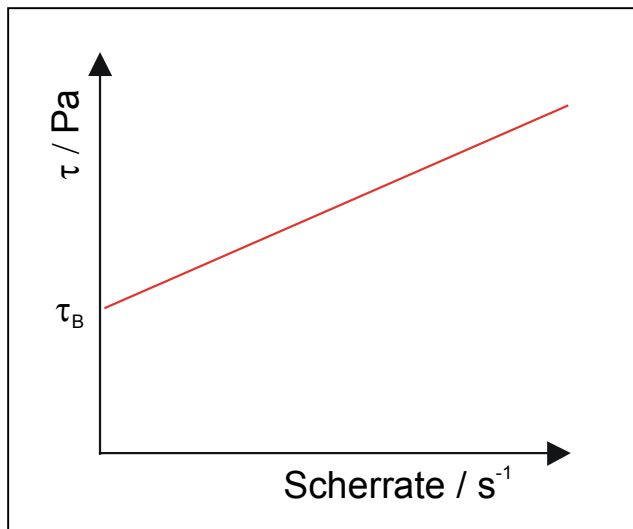


Abbildung 2.2.14: Fließkurve nach Bingham mit  $\tau_B$ : Bingham-Fließgrenze.

Zur Berechnung der Werte für  $\tau_B$  und  $\eta_B$  wurden für alle Messungen die Datenpunkte 30 bis 50 der CR-Fließkurve bei ansteigender Scherrate (Aufwärtskurve) herangezogen.  $\dot{\gamma}$  lag also zwischen 590 und 1000  $\text{s}^{-1}$ . Weil der Bingham-Fließkoeffizient unter Scherbelastung ermittelt wird, spricht man auch von dynamischer Viskosität.

Weil die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  eine rein rechnerische Größe ist, die der Extrapolation der Messwerte auf die y-Achse entspricht, kann es im Einzelfall - vor allem aber bei dilatanten Proben - sein, dass die Fließgrenze einen negativen Wert annimmt. Dies ist physikalisch natürlich nicht haltbar. Daher ist es wichtig, sich stets vor Augen zu halten, dass die Bingham-Fließgrenze eine rechnerische Größe ist.

#### Das Ostwald-de Waele-Modell

Ebenfalls zur Auswertung der scherratenabhängigen Fließ- und Viskositätskurven wurde das Ostwald-de Waele-Modell verwendet. Dabei handelt es sich um eine Methode zur Beschreibung von Fluiden, die in Abhängigkeit von der Scherbelastung ihre Viskosität ändern. In einer Formel ausgedrückt, lautet das Ostwald-Modell:

$$\tau = a \cdot \dot{\gamma}^b. \quad (\text{Gl. 2.2.36})$$

In dieser Gleichung ist  $\tau$  die Schubspannung,  $a$  der Ostwald-Fließkoeffizient oder die Ostwald-Konsistenz,  $\dot{\gamma}$  die Scherrate und  $b$  der Ostwald-Fließindex. Ist  $b < 1$ , so fließt die Probe scherverdünnend, bei  $b = 1$  newtonisch und bei  $b > 1$  scherverdickend.

## 2. Material und Methoden

---

Für die Auswertung der Fließkurve nach dem Ostwald-de Waele-Modell wurden von Messpunkt 2 bis 50 alle Daten der Aufwärtskurve des CR-Versuches herangezogen. Die Ostwald-Parameter  $a$  und  $b$  beschreiben den Fließkurvenverlauf zwischen 20 und  $1000 \text{ s}^{-1}$ , die Bingham-Parameter dagegen nur den zwischen 590 und  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Je nach Fließverhalten der Probe ist entweder das eine oder andere Modell besser geeignet.

### Hystereseefläche

Die Hystereseefläche der CR-Fließkurve ist ein Maß für den Strukturabbau bzw. -aufbau bei steigender und anschließend abnehmender Scherbelastung. Sie wurde durch folgende Formel ermittelt:

$$A = \left| \sum_{i=1}^{n-1} A_{i,\text{auf}} \right| - \left| \sum_{i=1}^{n-1} A_{i,\text{ab}} \right|. \quad (\text{Gl. 2.2.37})$$

Dabei ist  $n$  die Zahl der Messpunkte und  $A_i$  die jeweilige Fläche zwischen Fließkurve und  $y$ -Achse. Die Flächen  $A_i$  errechnen sich aus der Formel:

$$A_i = \frac{(\dot{\gamma}_{i+1} - \dot{\gamma}_i) \cdot (\tau_i + \tau_{i+1})}{2}. \quad (\text{Gl. 2.2.38})$$

Da die Hystereseefläche sehr sensibel von der Vorbehandlung der Messprobe abhängt, sind die Ergebnisse stark fehlerbehaftet. Zum Beispiel konnte es in einigen Fällen sein, dass durch das Pipettieren der Messprobe auf das Rheometer eine vorhandene Netzwerkstruktur komplett zerstört wurde. Wenn diese Struktur eine längere Zeit brauchte, um wieder zu regenerieren, wurde im Experiment eine kleine Hystereseefläche bestimmt. Diese musste aber nicht unbedingt auf eine schwache thixotrope Neigung der Dispersion zurückzuführen sein. Daher wurde die Hystereseefläche der CR-Fließkurve als Kriterium für die Strukturstärke zurecht kritisiert [HEATH, TADROS 1983]. Für eine exakte Charakterisierung wären Sprungversuche nötig, welche u. U. recht zeitaufwendig sein können. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit auch unter Berücksichtigung der Vielzahl der zu untersuchenden Proben auf diese Experimente verzichtet.

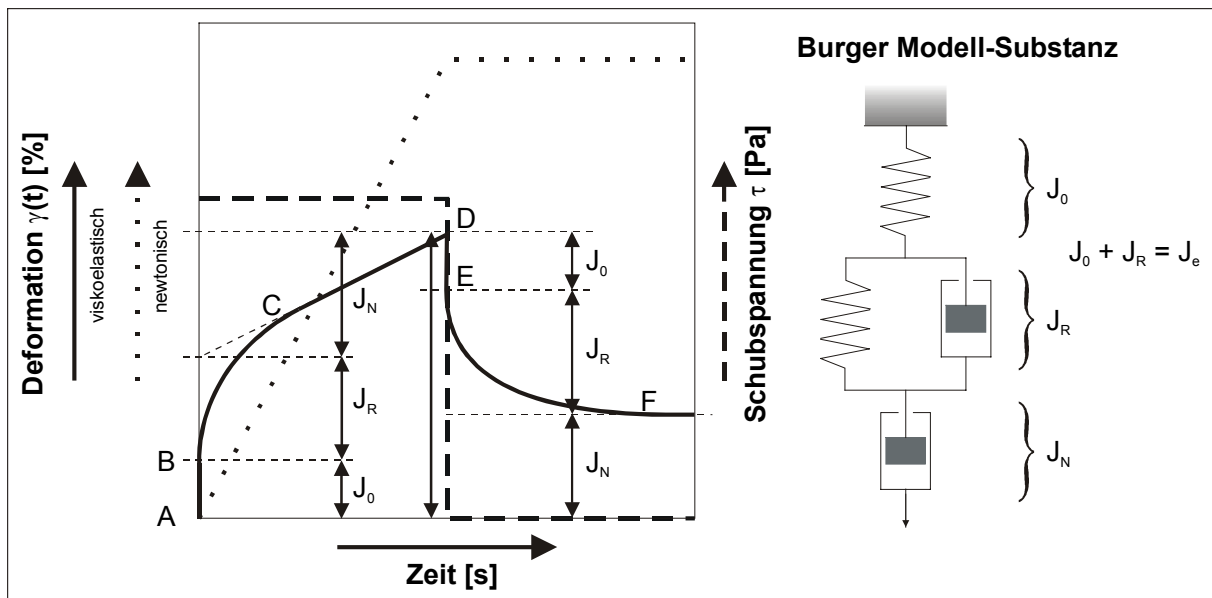
### Bestimmung der Fließgrenze aus den CS-Fließkurven

Aus den schubspannungskontrollierten (CS-)Fließkurven wurde die Fließgrenze  $\tau_0$  als die Schubspannung ermittelt, welche die Scherrate auf einen signifikanten Wert  $> 0$  an-

steigen lässt. Dazu wurde willkürlich als kritische Scherrate  $10 \text{ s}^{-1}$  gewählt, da in den meisten Fällen  $\dot{\gamma}$  bei Erreichen der Fließgrenze sprunghaft größer wurde und somit eine Geschwindigkeit  $10 \text{ s}^{-1}$  den Übergang vom stationären Zustand zum laminaren Fließen relativ genau beschreibt. Der Fehler bei der Fließgrenze lag etwa bei  $\pm 0.5 \text{ Pa}$ .

### Auswertung der Kriechversuche

Die Kriechversuche sind sowohl in ihrer Durchführung als auch in Ihrer Auswertung deutlich weniger komplex als die Oszillationsversuche. Trotzdem bieten sie eine einfache und schnelle Möglichkeit, viskoelastisches Fließverhalten zu detektieren und zu charakterisieren. Ein großer Vorteil gegenüber den dynamischen, oszillierenden Messungen ist der deutlich geringere Zeitaufwand. Auch bei den Kriechexperimenten spielt das linear-viskoelastische Fließen eine entscheidende Rolle für die Durchführbarkeit.



**Abbildung 2.2.15:** Typischer Kurvenverlauf der Deformation  $\gamma$  und der angelegten Schubspannung  $\tau$  eines Kriechversuches für viskoelastische und newtonische Fluide. Auswertung und Burger-Modell zur Beschreibung der Kurvenabschnitte [ABEND 1999].

Abb. 2.2.15 zeigt, welche Informationen eine solche Kriech- und Kriecherholungskurve liefert. Zur Erklärung der typischen Form einer Kriechkurve dient das Burger-Modell. Dieses beinhaltet einen Kelvin-Voigt-Festkörper (parallele Anordnung einer Feder und eines Stoßdämpfers), der die beiden Elemente einer Maxwell-Flüssigkeit (Anordnung von Feder und Stoßdämpfer in Reihe) voneinander trennt.

## 2. Material und Methoden

---

Bevor man nun die Kurve im einzelnen diskutiert, muss der Begriff Komplianz  $J$  erklärt werden. Die Komplianz, häufig auch einfach Nachgiebigkeit, ist die normierte Deformation einer Probe. Normiert wird, indem man den Quotienten aus resultierender Deformation und angelegter Schubspannung bildet:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}. \quad (\text{Gl. 2.2.39})$$

Befindet man sich nun mit der angelegten, konstanten Schubspannung  $\tau_0$  innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches, ist  $J(t)$  unabhängig von der angelegten Kraft.

Die Kurve für viskoelastisches Kriechen in Abb. 2.2.15 enthält einen Bereich reversibler Deformation ( $J_0 + J_R$ ) und einen Bereich irreversibler Deformation  $J_N$ .

Für die Belastungsphase gilt:

$$J(t) = J_0 + J_R(t) + J_N(t) \quad (\text{Gl. 2.2.40})$$

Entsprechend gilt für die Erholungsphase:

$$J(t) = J_{\max} - J_0 - J_R(t) \quad \text{mit : } J_{\max} = J_0 + J_R + J_N \quad (\text{Gl. 2.2.41})$$

Hierbei ist  $J_0$  die sofortige Komplianz, der Teil der zeitunabhängigen Deformation, und  $J_{\max}$  die maximal erreichte Komplianz. Die zeitabhängigen Nachgiebigkeiten  $J_R(t)$  für die viskoelastische Deformation und  $J_N(t)$  für die viskosen, irreversiblen Verformungsanteile sind wie folgt zu regressieren:

$$J_N(t) = \frac{t}{\eta_0} \quad (\text{Gl. 2.2.42})$$

$$J_R(t) = J_m \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\lambda}} \right) \quad (\text{Gl. 2.2.43})$$



$J_m$  steht für die maximale viskoelastische Komplianz und  $\lambda$  für die mittlere Retardationszeit. Der Parameter  $\eta_0$  ist die Nullviskosität bzw. die Viskosität des Systems ohne Belastung.

Aus den Gleichungen (2.2.42) und (2.2.43) ist zu erkennen, dass bei umfangreicher Regressionsanalyse der mit einem Kriechversuch gewonnenen Daten einiges an Information über das viskoelastische Verhalten einer Substanz zu gewinnen ist. Für die folgende Arbeit wurde der prozentuale Anteil an elastischer, reversibler Verformung ( $J_0 + J_R$ ) von der gesamten Nachgiebigkeit  $J_{max}$  als Vergleichsgröße herangezogen, also  $100 \cdot (J_0 + J_R) / J_{max}$ .

### Auswertung der Oszillationsversuche

Zunächst wurde jeweils ein Amplitudenversuch durchgeführt, um das Verhalten der Messprobe mit steigender Schubspannungsamplitude zu beobachten. Die Proben verhielten sich unterschiedlich, so dass nicht ein Wert als Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches festgelegt werden konnte. Daher wurde für den Frequenzversuch eine Schubspannungsamplitude von 0.4 Pa festgelegt. Aus diesem wurden bei einer Frequenz von 0.5 Hz Speicher- und Verlustmodul sowie der Verlustwinkel bestimmt.

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

#### 3.1. Pulverdiffraktometrie

Im folgenden werden die Pulverdiffraktogramme der einzelnen zur Herstellung der Dispersionen eingesetzten Rohstoffe im Vergleich mit literaturbekannten Reflexen gezeigt.

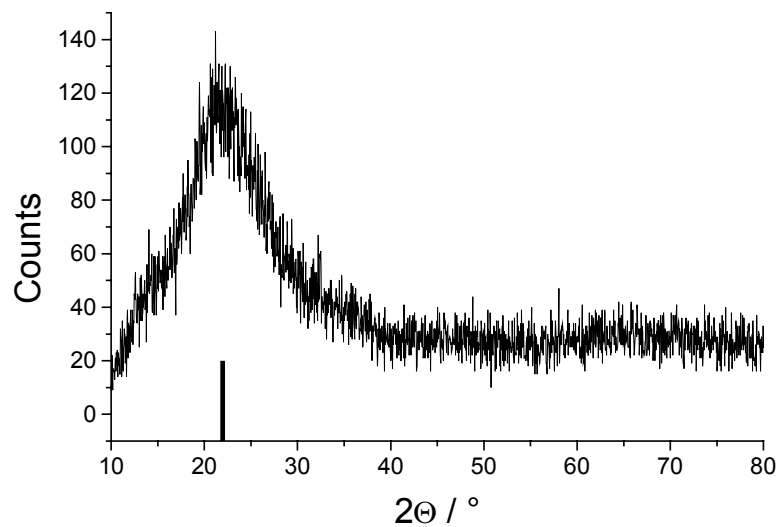


Abbildung 3.1.1 : Pulverdiffraktogramm des Siliciumdioxids (Addiert: Reflex von Siliciumdioxid<sup>[1]</sup>).

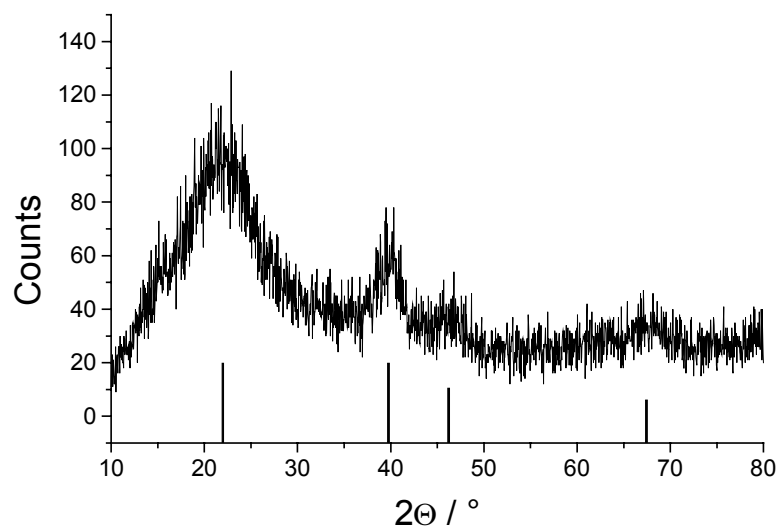


Abbildung 3.1.2: Pulverdiffraktogramm des platinbelegten Siliciumdioxids (Addiert: Reflexe von Siliciumdioxid<sup>[1]</sup> und reinem Platin<sup>[2]</sup>).

---

[1]: Brindley G, Penn. State Univ., University Park, PA, USA. ICDD Grant-in-Aid.

[2]: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 1953, 31.

Die Pulverdiffraktogramme zeigen, dass das vorliegende Siliciumdioxid, ob nun platinbelegt oder nicht, amorph war. Die Beschichtung mit dem Edelmetall war im Diffraktogramm gut durch die auftretenden Reflexe des elementaren Platins zu erkennen. Sie reichte aus, um die für das reine Platin typischen Reflexe im PD zu erzeugen.

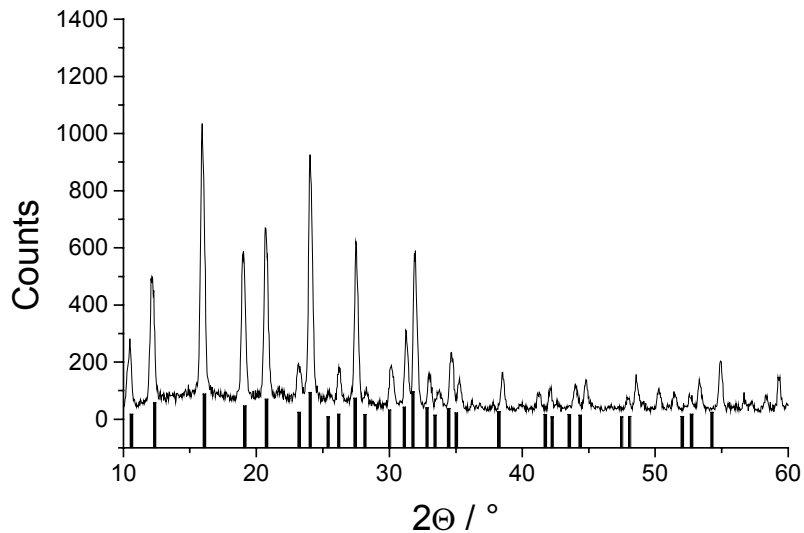


Abbildung 3.1.3: Pulverdiffraktogramm des Zeolith Y (Addiert: Reflexe von Faujasit<sup>[2]</sup>).

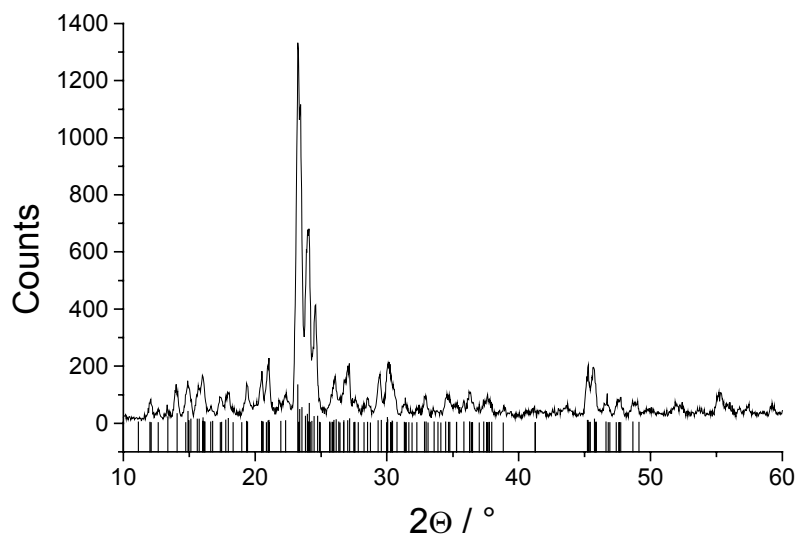


Abbildung 3.1.4: Pulverdiffraktogramm des Zeolith Z (Addiert: Reflexe von ZSM-5<sup>[3]</sup>).

<sup>[2]</sup>: Baur WH (1964), Amer. Mineralogist 49, 697-704.

<sup>[3]</sup>: van Koningsveld H, Jansen JC, van Bekkum H (1990), Zeolites 10, 235-242.

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---

Durch die pulverdiffraktometrische Charakterisierung der Zeolithe wurde die gute Kristallinität dieser Substanzen deutlich. Anhand der übereinstimmenden Reflexe konnte der Zeolith Y als Faujasit, der Zeolith Z als ZSM-5 identifiziert werden.

#### 3.2. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren der pulverförmigen Rohstoffe erlauben zum einen Rückschlüsse auf die Struktur und Zusammensetzung der Probe und zum anderen über die Herkunft (z. B. zeigen flammopyrolytisch hergestellte Präparate einen deutlich geringeren Wassergehalt als durch Fällungsreaktionen hergestellte).

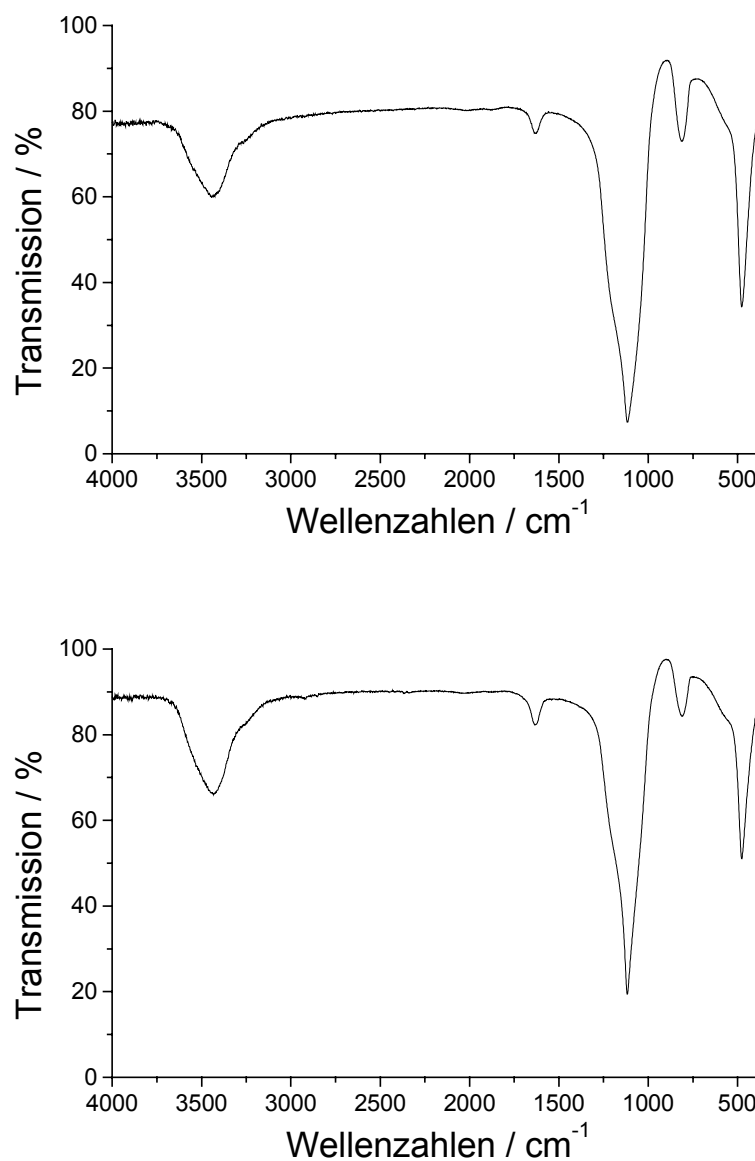
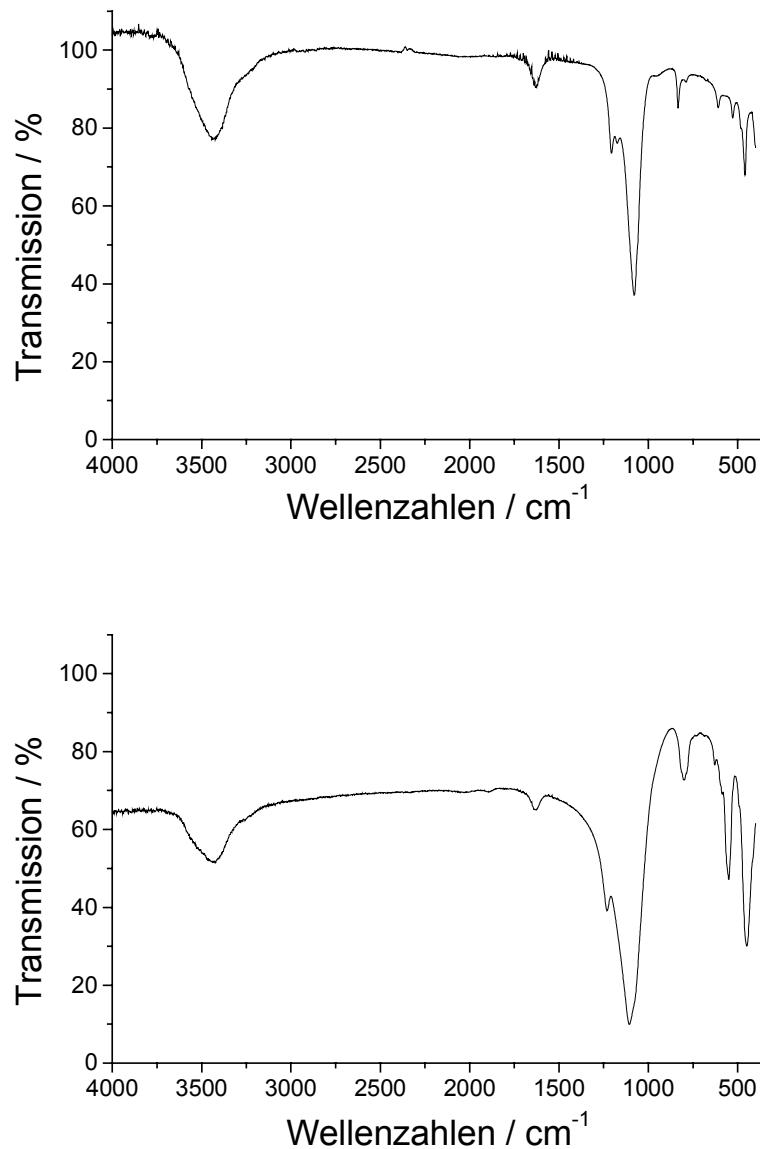


Abbildung 3.2.1: MIR-Spektren des unbehandelten (oben) und des platinbelegten Siliciumdioxids (unten).

Die Analyse der Schwingungsspektren zeigt, dass die Siliciumdioxidproben wasserhaltig waren und keine organischen Materialien (zum Beispiel Edukte des Herstellungsprozesses) enthielten. In beiden Fällen handelte es sich um eine Siliciumdioxidstruktur (Tab. 3.2.1). Die Beschichtung mit Platin hatte keinen Einfluss auf den Aufbau des Grundkörpers.



**Abbildung 3.2.2: MIR-Spektren der Zeolithe; Oben: Zeolith Y; Unten: Zeolith Z.**

Die Infrarotspektren der Zeolithe zeigten mit kleinen Ausnahmen für Siliciumdioxid typische Schwingungsbanden. Die Bande bei 1230 cm<sup>-1</sup> trat nur bei den Zeolithproben auf und auch im Fingerprint-Bereich kleiner 1000 cm<sup>-1</sup> waren Unterschiede zum Siliciumdioxid offensichtlich. Bei diesen niedrigen Wellenzahlen unterschied sich das Schwingungsspektrum des ZSM-5 signifikant vom dem des Faujasits. Der Wasseranteil in bei-

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---

den Proben war gering, eine Verunreinigung durch organische Materialien (z. B.: strukturdirigierende Agenzien für die Synthese) nicht erkennbar.

Die Banden der gezeigten Schwingungsspektren lassen sich folgendermaßen zuordnen.

**Tabelle 3.2.1: Zuordnung der Banden aus den Siliciumdioxid-Schwingungsspektren [nach SIEBERT 1966].**

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
3440	OH-Streckschwingung
1630	Wasser Deformationsschwingung
1120	Si-O-Si antisymmetrische Valenzschwingung
810	Si-O symmetrische Valenzschwingung
480	Gitterschwingung

**Tabelle 3.2.2: Zuordnung der Banden aus den Zeolith-Schwingungsspektren [nach FLANIGEN 1971, T = Si, Al].**

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
3440	OH-Streckschwingung
1630	Wasser Deformationsschwingung
1250 - 920	Interne antisymmetrische T-O Streckschwingung
720 - 650	Interne symmetrische T-O Streckschwingung
500-420	Interne T-O Biegeschwingung
650 - 500	Externe Double Ring Schwingung
420 - 300	Externe Pore Opening Schwingung
1150-1050	Externe antisymmetrische T-O Streckschwingung
820 - 750	Externe symmetrische T-O Streckschwingung

Die Begriffe intern bzw. extern in Tab. 3.2.2 beziehen sich auf die Lage der schwingenden Atome. Intern bedeutet innerhalb der Poren, extern außerhalb.

### 3.3. Differenzthermoanalyse, Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse der Rohstoffe soll den möglichen Verlust flüchtiger Verbindungen oder thermochemische Umwandlungen beim Erhitzen der Probe anzeigen. Im Anschluss an das DTA/TG-Experiment wurden die Proben pulverdiffraktometrisch und infrarotspektroskopisch untersucht, um eventuelle Phasenänderungen aufzudecken.

Im folgenden werden jeweils zunächst die DTA/TG-Kurven der pulverförmigen Rohstoffe gezeigt, anschließend ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme und FT-IR-Spektren vor und nach dem DTA/TG-Experiment.

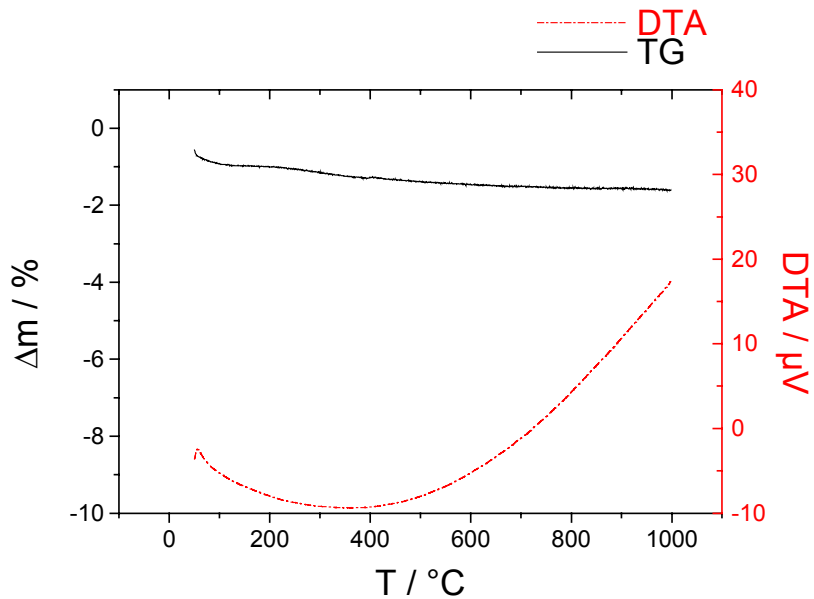
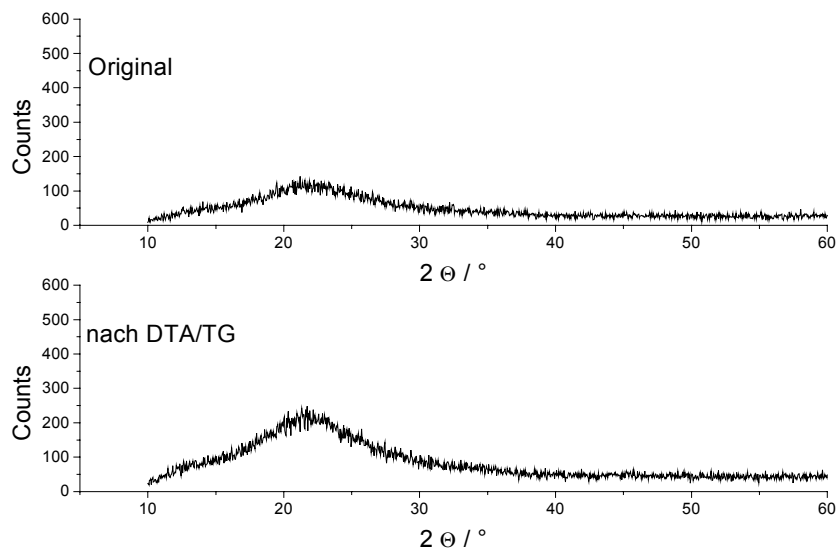


Abbildung 3.3.1: DTA- und TG-Kurve des unbehandelten Siliciumdioxids, Heizrate  $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , Luftstrom  $75 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

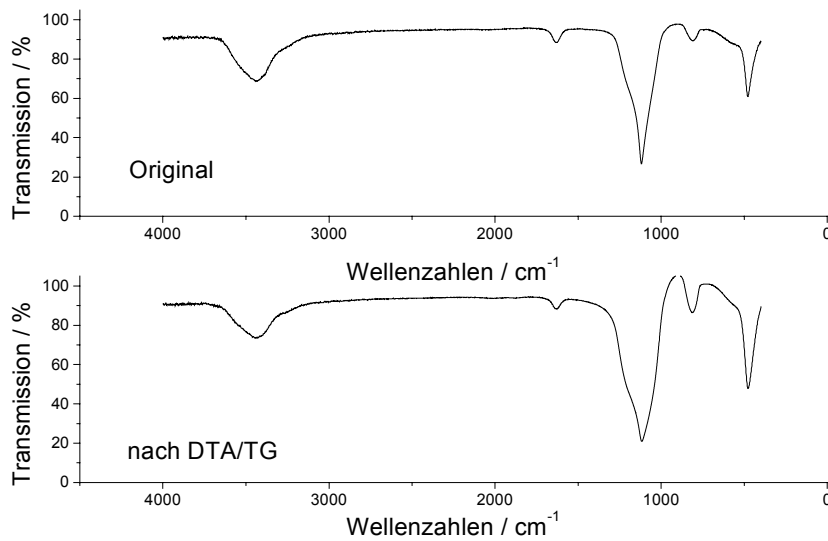
Bis etwa  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  verlor das Siliciumdioxid etwa 1% seiner Masse, bei höheren Temperaturen war ein langsam fortschreitender schwacher Massenverlust erkennbar. Bei  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  hatte der DTA-Graph ein endothermes Minimum. Ab  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  verlief die Kurve mit linearer Steigung.

Abb. 3.3.2 zeigt den Vergleich der Pulverdiffraktogramme und der FT-IR-Spektren des Siliciumdioxids vor und nach dem DTA/TG-Versuch.



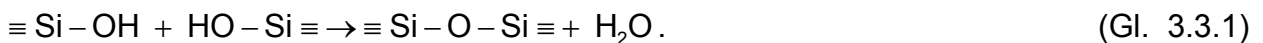
### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---



**Abbildung 3.3.2: Vergleich der Pulverdifraktogramme (oben) und Infrarotspektren (unten) des im DTA/TG-Versuch auf 1000 °C erhitzten Siliciumdioxids mit dem unbehandelten Material**

Das Schwingungsspektrum des getemperten Siliciumdioxids wies leicht intensitätsschwächere Banden bei 3400 und 1630  $\text{cm}^{-1}$  als das Spektrum des nicht erhitzten Präparates auf. Daher war der Massenverlust durch die Desorption von physi- und chemisorbiertem Wasser zu erklären. Die Oberfläche des Siliciumdioxids wurde durch das Erhitzen zudem dehydroxyliert. Eine einfache Gleichung kann diese Reaktion beschreiben:



Gallas et al. hielten diese Gleichung für zu sehr vereinfacht und haben weitere Mechanismen der Dehydroxylierung von  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen postuliert [GALLAS ET AL. 1991]. Doch für die im Rahmen dieser Arbeit benötigte Charakterisierung der pulverförmigen Rohstoffe reicht die einfache Näherung zur Beschreibung des Massenverlustes aus.

Die DTA-Kurve des  $\text{SiO}_2$  zeigte bis 350 °C einen endothermen Abfall, bei höheren Temperaturen keine wahrnehmbare thermische Reaktion, was auch durch das im Gegensatz zum nicht erhitzten Siliciumdioxid unveränderte Pulverdifraktogramm zum Ausdruck kam.



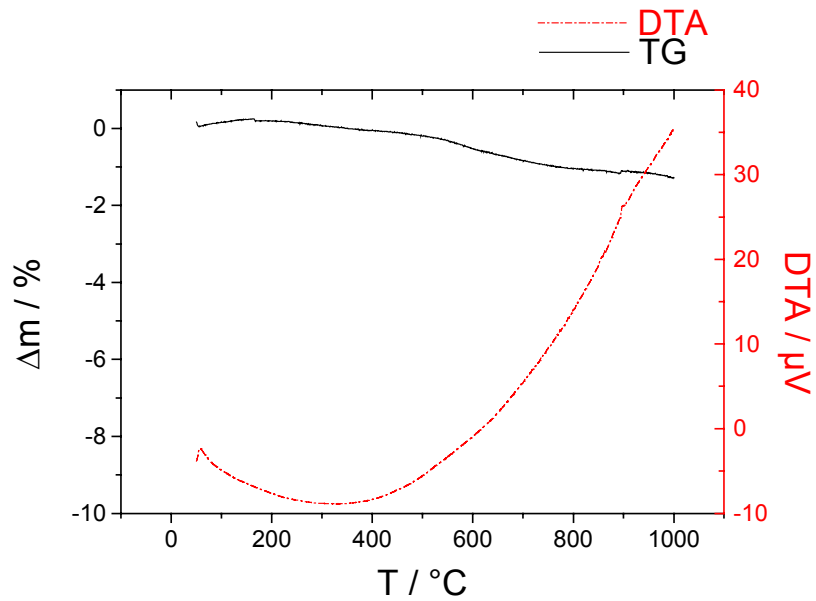
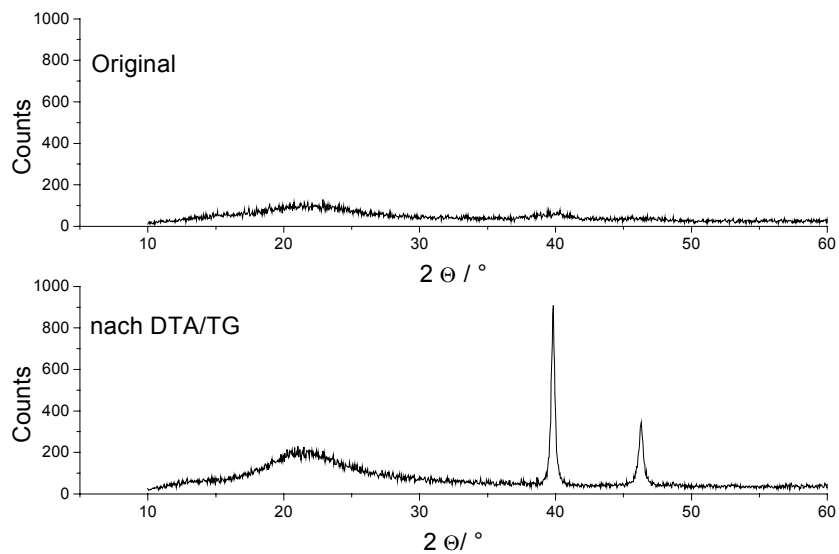


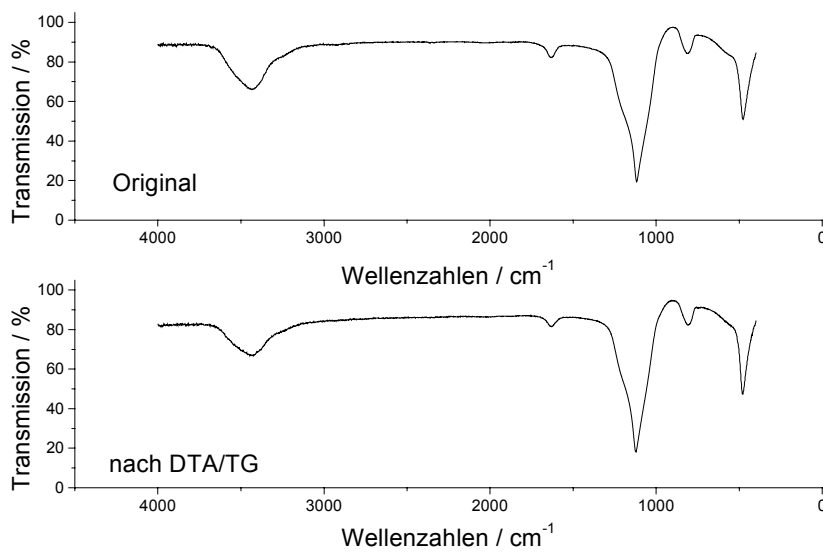
Abbildung 3.3.3: DTA- und TG-Kurve des platinbelegten Siliciumdioxids, Heizrate  $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , Luftstrom  $75 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Die Thermogravimetrie zeigte auch bei dem platinbelegten Siliciumdioxid einen geringen Massenverlust, der allerdings erst bei Temperaturen größer als  $400 \text{ °C}$  einsetzte. Der DTA-Graph sank bis  $350 \text{ °C}$  langsam ab und verlief bei höheren Temperaturen linear. Seine Steigung war im Vergleich zu der Probe von reinem Siliciumdioxid in diesem Bereich viel größer.



### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---



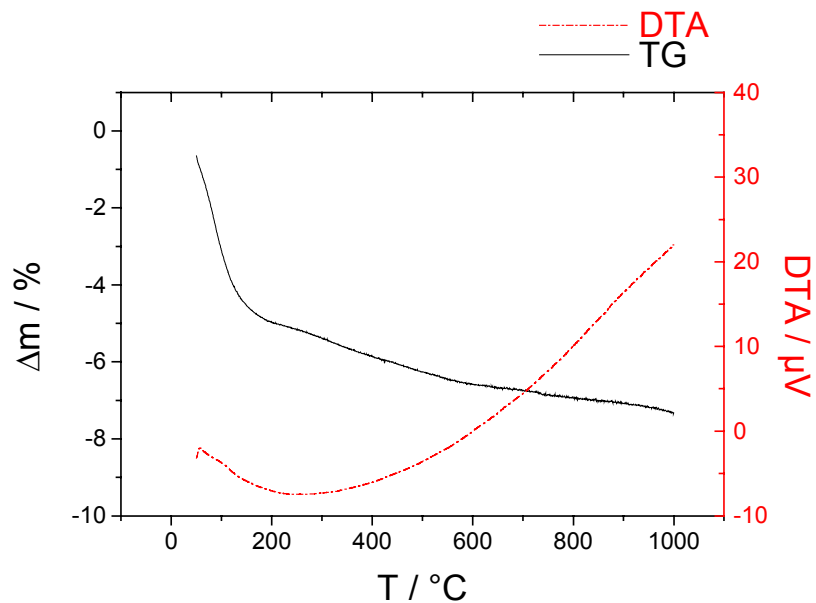
**Abbildung 3.3.4: Vergleich der Pulverdiffraktogramme (oben) und Infrarotspektren (unten) des im DTA/TG-Versuch auf 1000 °C erhitzten platinbelegten Siliciumdioxids mit dem unbehandelten Material.**

Die Intensität der Reflexe des reinen Platins im Pulverdiffraktogramm der SiO<sub>2</sub>/Pt-Probe nach dem DTA/TG-Experiment stieg sehr deutlich an. Das Platin auf der Oberfläche der Siliciumdioxidpartikel sinterte durch die erhöhte Temperatur zusammen, wodurch die Kristallitgröße wuchs und die Reflexe im Pulverdiffraktogramm schärfer wurden. Dieses Verhalten ist auch der Grund für Alterungsprozesse an Metall/Trägerkatalysatoren [SCHLOSSER 1972]. Das Sinter- und Alterungsverhalten kann durch Migration von Platinatomen bzw. -clustern auf der Trägeroxidoberfläche, Benetzung der Trägeroxidoberfläche und Verdampfen von Edelmetallatomen beschrieben werden [BATHOLOMEW 1994]. Die wesentlichen Einflussfaktoren sind die Zusammensetzung der Gasatmosphäre, die Temperatur und die Zeitdauer der Alterung. Ruckenstein beschreibt das Sintern als eine Migration von Platinpartikeln auf der Trägeroxidoberfläche und der anschließenden Verschmelzung bei Kollision [RUCKENSTEIN 1973]. Der Verlust an spezifischer Edelmetalloberfläche durch Wachstum der Platinpartikel wurde unter Sauerstoffatmosphäre ab einer Temperatur von 600 °C beobachtet [FIEDOROW 1976]. In der DTA-Kurve war bei diesen Temperaturen kein Abweichen von der Linearität erkennbar, so dass daraus geschlossen werden kann, dass das Sintern der Platincluster ohne erkennbaren Energieaustausch mit der Umgebung stattfand.

Im Schwingungsspektrum des platinbelegten Siliciumdioxids wurden die Banden bei 3400 und 1640 cm<sup>-1</sup> durch das Erhitzen abgeschwächt, was auf den Verlust von Was-

ser schließen lässt. Allerdings trat diese Wasserabspaltung im Gegensatz zum reinen Siliciumdioxid erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C ein, so dass von einer langsam fortschreitenden Dehydroxylierung nach Gl. 3.3.1 ausgegangen werden kann.

Abb. 3.3.5 zeigt die DTA/TG-Kurven des Zeolith Y, Abb. 3.3.6 den Vergleich der Pulverdiffraktogramme und Infrarotspektren zwischen Originalpräparat und der Probe nach dem DTA/TG-Experiment.

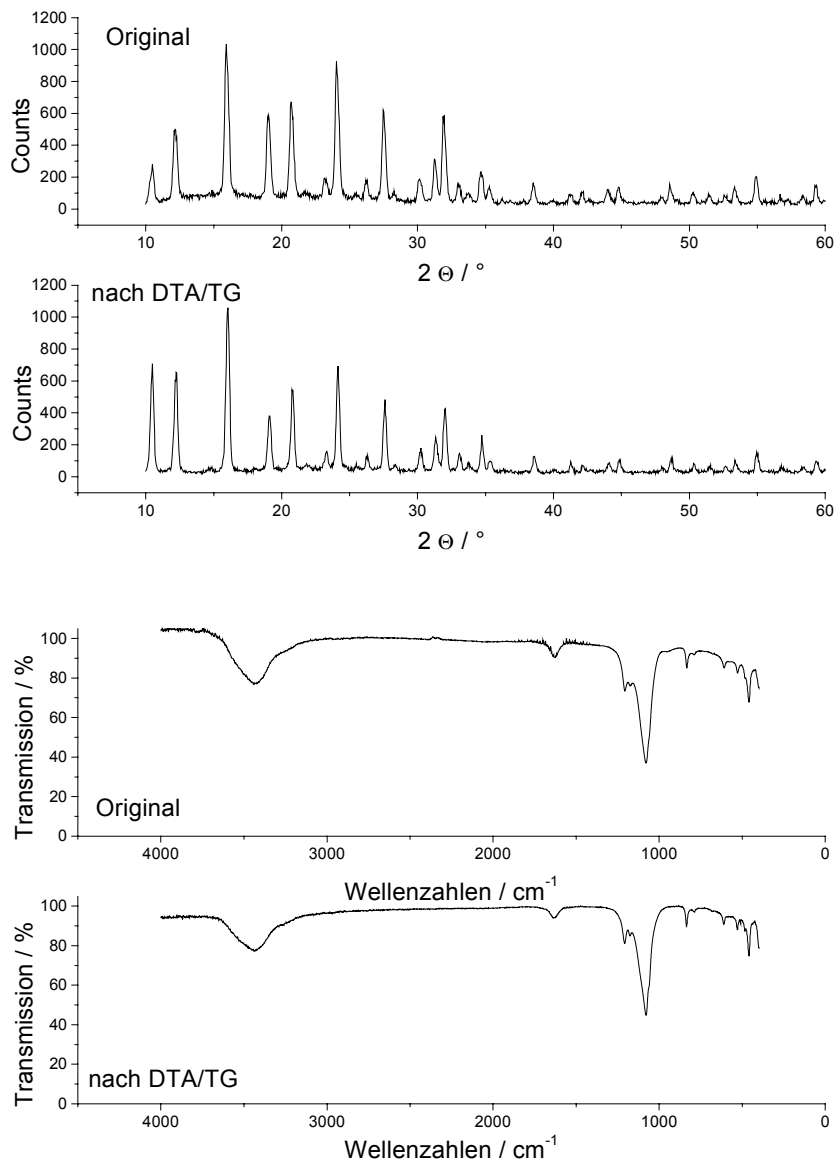


**Abbildung 3.3.5:** DTA- und TG-Kurve des Zeolith Y; Heizrate 4 K·min<sup>-1</sup>, Luftstrom 75 ml·min<sup>-1</sup>.

Im Vergleich zu den Siliciumdioxidproben war der Massenverlust des Zeolith Y beim Erhitzen auf 1000 °C viel größer. Durch die thermische Behandlung verlor die Probe fast 8% ihrer Masse. Bis 175 °C war die Abnahme mit ~ 4.5% sehr stark. Mit steigenden Temperaturen änderte sich die Masse der Probe nur noch langsam. Die DTA-Kurve hatte bei 250 °C ein endothermes Minimum und stieg ab 500 °C in Abhängigkeit von der Temperatur linear an.

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---



**Abbildung 3.3.6: Vergleich der Pulverdiffraktogramme (oben) und Infrarotspektren (unten) des im DTA/TG-Versuch auf 1000 °C erhitzten Zeolith Y mit dem unbehandelten Material**

Das Pulverdiffraktogramm der Faujasitprobe nach dem DTA/TG-Experiment war im Vergleich zum unbehandelten Zeolith Y nahezu unverändert. Die Intensität des Reflexes bei  $10^\circ 2\theta$  stieg jedoch deutlich an. Da jedoch ansonsten keine Veränderungen im PD erkennbar waren, kann diese Intensitätserhöhung einem Textureffekt bei der Probenvorbereitung zugeschrieben werden.

Bis auf die Abnahme der Bandenintensität bei  $3400$  und  $1640 \text{ cm}^{-1}$  war im Schwingungsspektrum des Zeolith Y keine Veränderung nach der DTA/TG erkennbar. Also änderte der Faujasit seine Struktur beim Erhitzen auf  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht. Der Massenverlust

war auf die Abgabe von Wasser von der Oberfläche bzw. aus den Poren des Zeolithen und die Dehydroxylierung bei höheren Temperaturen zurückzuführen.

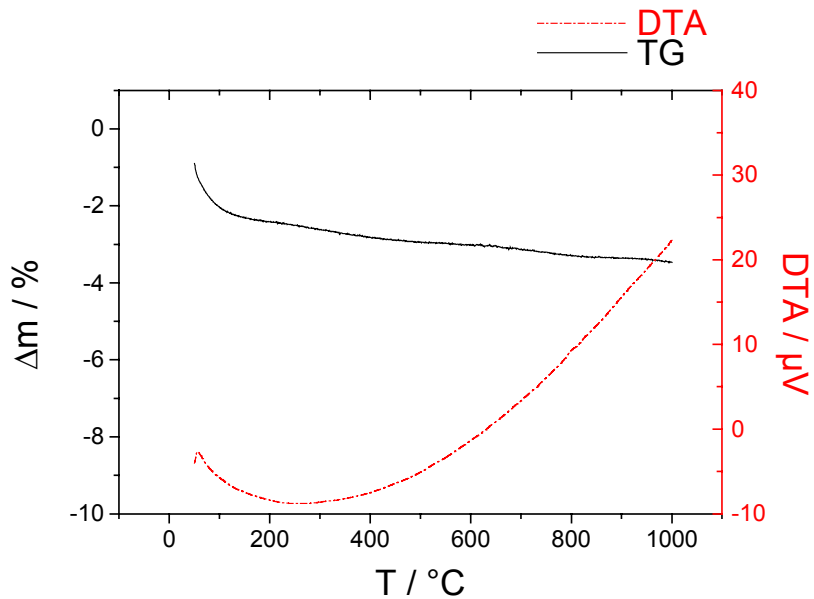
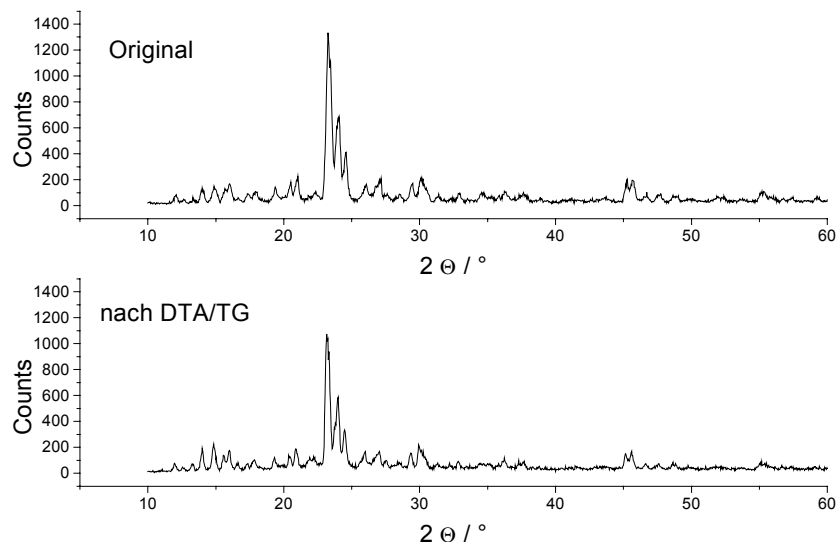


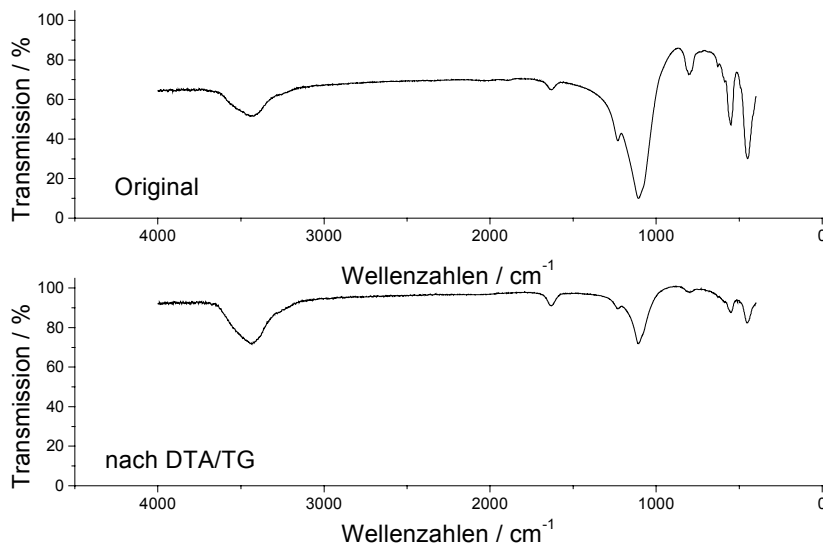
Abbildung 3.3.7: DTA und TG-Kurve des Zeolith Z; Heizrate  $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , Luftstrom  $75 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Bis zu einer Temperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  verlor der Zeolith Z beim Erhitzen etwa 2.5% seiner Masse. Bei höheren Temperaturen war der Massenverlust nur noch gering. Die DTA-Kurve fiel endotherm ab, hatte bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Minimum und stieg ab  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  linear an.



### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---



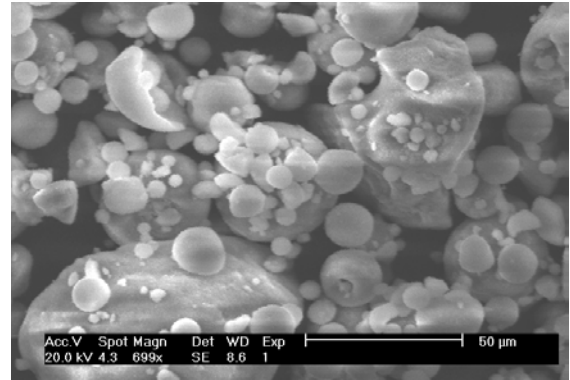
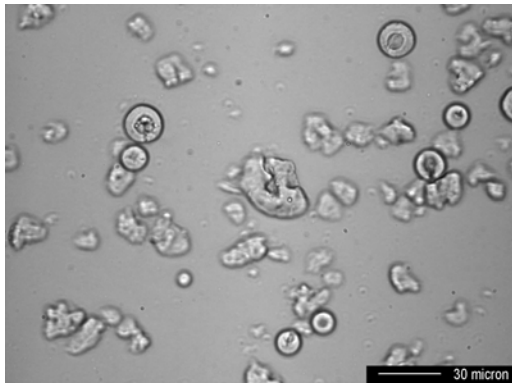
**Abbildung 3.3.8: Vergleich der Pulverdiffraktogramme (oben) und Infrarotspektren (unten) des im DTA/TG-Versuch auf 1000 °C erhitzten Zeolith Z mit dem unbehandelten Material**

Die Struktur des ZSM-5 wurde durch das Erhitzen während des DTA/TG-Experiments nicht verändert. Im PD waren keine Veränderungen der Reflexlage bzw. -intensität ersichtlich, das Schwingungsspektrum des Zeolith Z war nach dem Erhitzen bis auf eine messtechnisch bedingte Verschiebung der Transmission zu höheren Werten nahezu unverändert. Der Massenverlust bis 100 °C war analog zum Zeolith Y der Abgabe von Wasser von der Oberfläche und aus den Poren zuzuordnen. Der Massenverlust bei höheren Temperaturen deutete auf eine langsame Dehydroxylierung des ZSM-5 nach Gl. 3.3.1 hin.

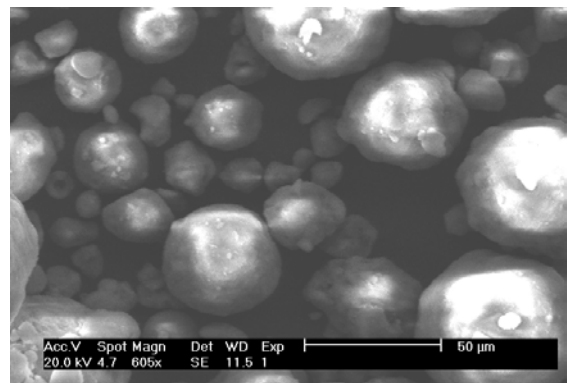
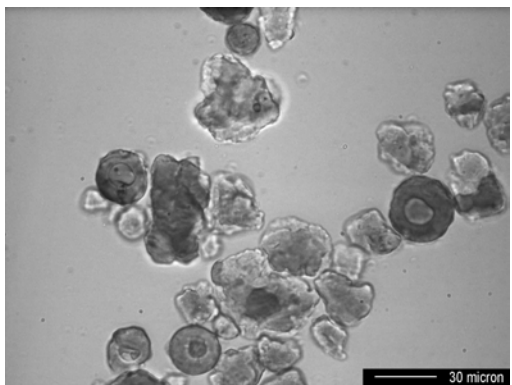
Die DTA-Kurve aller Proben fiel zunächst in ein endothermes Minimum. Die Abspaltung von Wasser, entweder von der Oberfläche oder aus den Poren der Zeolithe, benötigte Energie. Ab etwa 500 °C stiegen die DTA-Kurven linear an. Eine thermochemische Umwandlungsreaktion konnte in keinem Fall beobachtet werden. Weder die bei höheren Temperaturen auftretende Dehydroxylierung, noch das Sintern der Platincluster auf der Oberfläche des Siliciumdioxids waren so stark endotherme Prozesse, dass sie in der Differenzthermoanalyse erkennbar wurden.

#### 3.4. Teilchenmorphologie

Die Form der Partikel wurde zunächst durch konventionelle Lichtmikroskopie, anschließend durch Elektronenmikroskopie bestimmt.

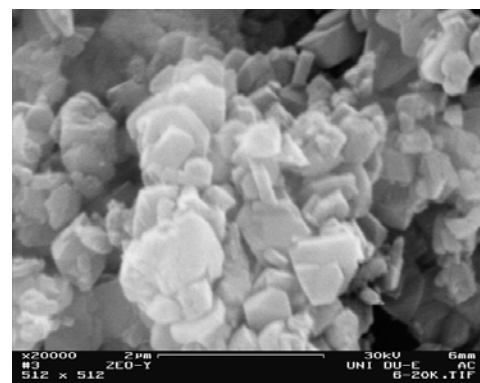
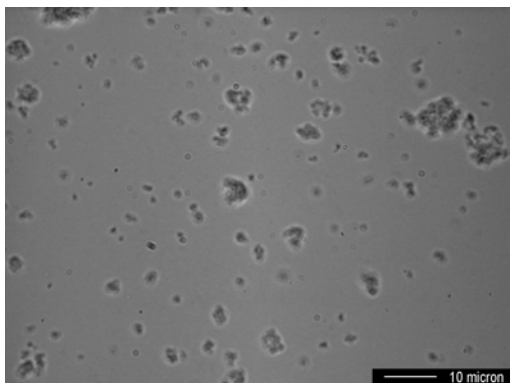


**Abbildung 3.4.1:** Licht (links)- und elektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme der Siliciumdioxidpartikel.



**Abbildung 3.4.2:** Licht (links)- und elektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme der platinbelegten Siliciumdioxidpartikel.

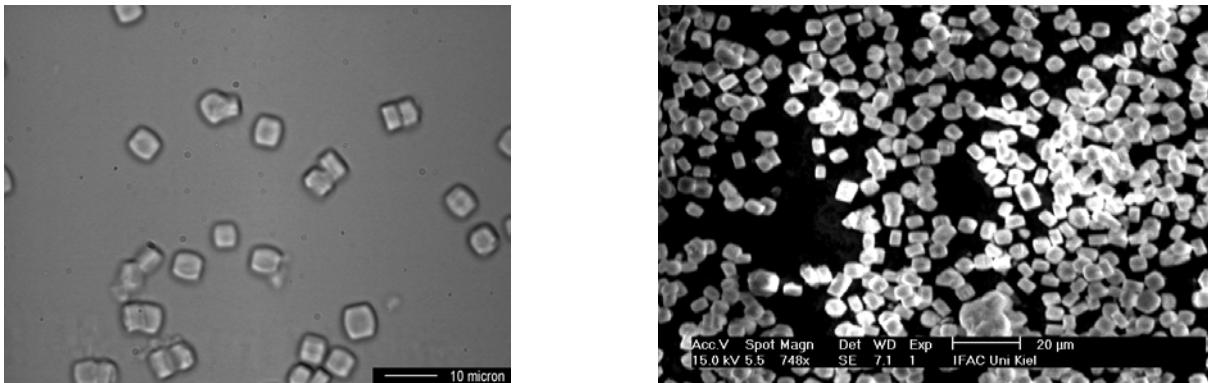
Die mikroskopischen Aufnahmen der Siliciumdioxid-Rohstoffe zeigen deutlich die inhomogene Morphologie der Partikel. Neben kugelförmigen Teilchen enthielten die Pulver auch unregelmäßig geformte Partikel. Die Partikelgröße variierte in beiden Proben sehr stark. Sie wurde durch Laserbeugung am Horiba LA-920 (Kap. 2.3.1.) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Tab. 3.4.1 gezeigt.



**Abbildung 3.4.3:** Licht-(links) und elektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme der Zeolith Y-Partikel.

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

Die Zeolith Y-Teilchen waren unregelmäßig geformt. Im Elektronenmikroskop waren Agglomerate kleiner, flacher Partikel zu erkennen. Man beachte, dass die Auflösung des Bildes im Vergleich zu den anderen elektronenmikroskopischen Aufnahmen viel feiner war. Die Primärpartikel des Zeolith Y waren im Gegensatz zu den anderen Proben sehr klein, die Größenverteilung war sehr breit.



**Abbildung 3.4.4:** Licht- (links) und elektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme der Zeolith Z-Partikel.

Die Zeolith Z-Partikel waren würfelförmig und relativ monodispers. In Tab. 3.4.1 werden die mittleren Teilchengrößen der pulverförmigen Rohstoffe, die durch Laserbeugung am Horiba LA-920 ermittelt wurden, gezeigt.

**Tabelle 3.4.1:** Teilchengrößen (Volumenverteilung) der pulverförmigen Rohstoffe gemessen durch Laserbeugung.

Probe	mittlere Teilchengröße
	d(4,3) / $\mu\text{m}$
Siliciumdioxid $\text{SiO}_2$	$17.6 \pm 13.5$
Platinbelegtes Siliciumdioxid $\text{SiO}_2/\text{Pt}$	$26.7 \pm 13.1$
Zeolith Y	$2.7 \pm 1.3$
Zeolith Z	$6.6 \pm 1.9$

Die mittleren Partikelgrößen und die sehr großen Standardabweichungen bestätigen den aus den Bildern gewonnenen Eindruck der - mit Ausnahme beim Zeolith Z - sehr breiten Teilchengrößenverteilung.



### 3.5. Gasadsorptionsisothermen

Die bei konstanter Temperatur als Funktion des Adsorptivdruckes von der Festkörperoberfläche adsorbierte Gasmenge, also die Adsorptionsisotherme, hängt von einer Fülle an Faktoren ab. Als wichtigste sind die Wechselwirkungsenergie zwischen Adsorbens und Adsorptiv, die Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle untereinander, die Existenz von Poren und der Porenverteilungsfunktion, Oberflächenheterogenitäten und die Beweglichkeit der Sorbatmoleküle zu nennen [DÖRFLER 1994].

Für ein tiefgehendes Verständnis der Morphologie der pulverförmigen Rohstoffe wurden  $N_2$ -Gasadsorptionsisothermen aufgenommen. Es ist zu beachten, dass die Proben für ihre Anwendung in Form von Dispersionen gemahlen wurden und sich die Partikelgröße durch diesen Prozess verringerte. Die Oberfläche wurde dadurch größer. Dennoch lieferten die Isothermen der ungemahlene Partikel einige Informationen zum Aufbau der Materialien.

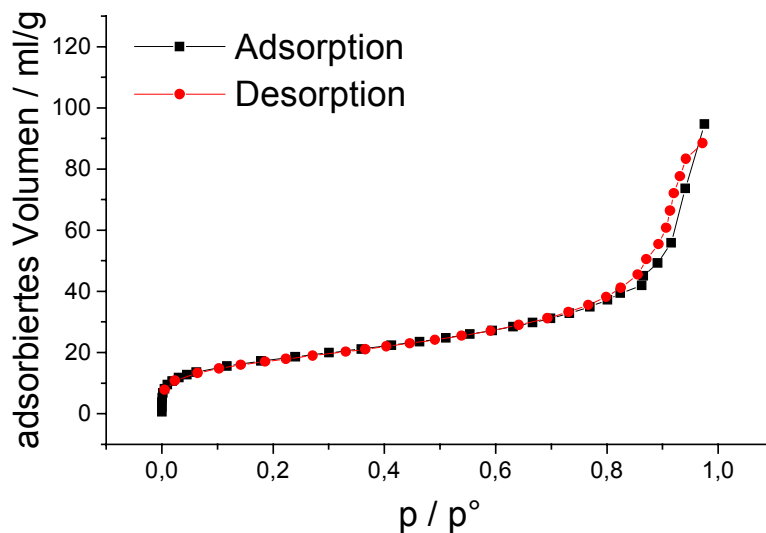
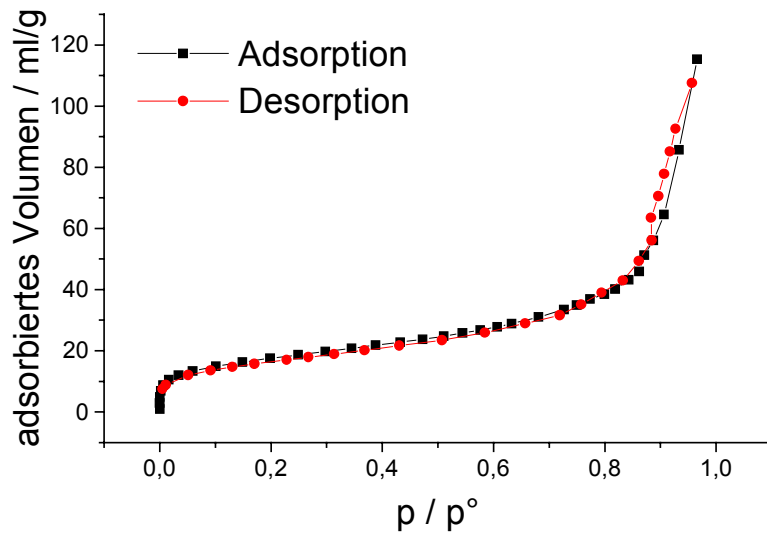
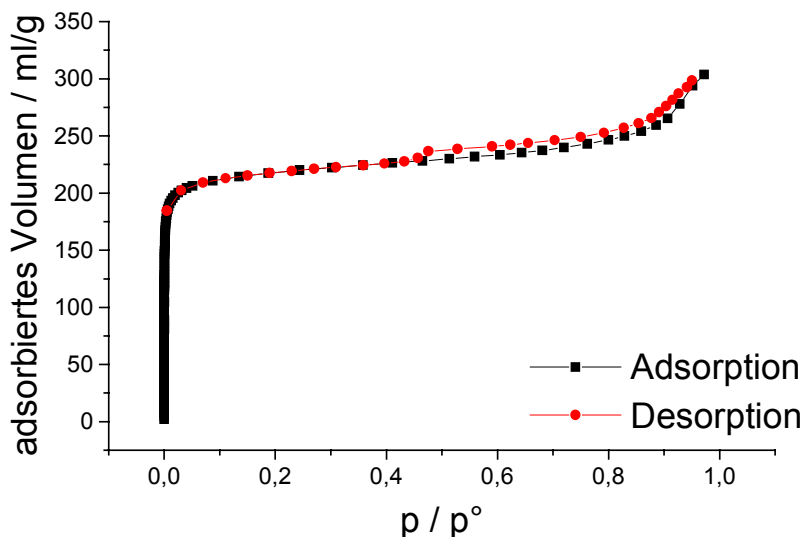


Abbildung 3.5.1:  $N_2$ -Gasadsorptionsisotherme von Siliciumdioxid. BET-Oberfläche: Ads.:  $63.3 \pm 0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; Des.:  $62.8 \pm 0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

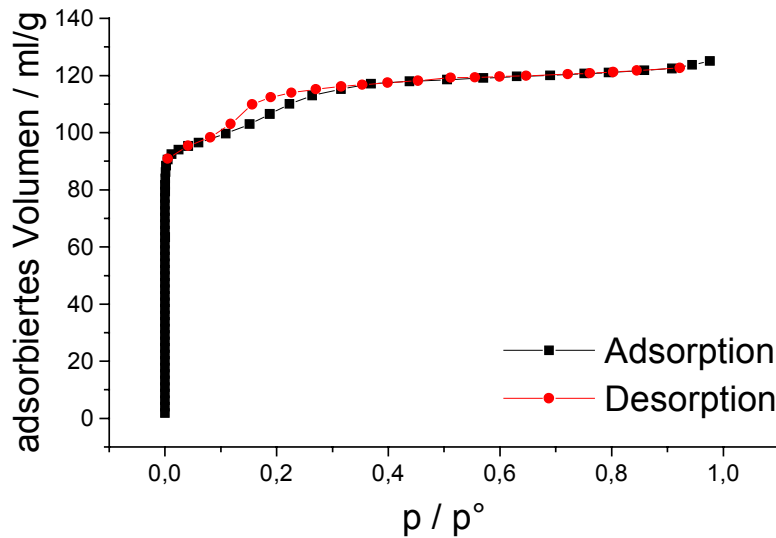


**Abbildung 3.5.2:** N<sub>2</sub>-Gasadsorptionsisotherme von platinbelegtem Siliciumdioxid. BET-Oberfläche: Ads.:  $62.4 \pm 0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; Des.:  $58.8 \pm 0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Die reine Siliciumdioxidprobe wies eine BET-Oberfläche von  $63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf, die platinbeschichtete dagegen hatte nur eine spezifische Oberfläche von  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Isothermen waren nach der Einteilung von Brunauer, Deming, Deming und Teller [BRUNAUER, DEMING, DEMING, TELLER 1949] als Typ II-Isothermen zu klassifizieren. Beide Siliciumdioxidproben hatten keine Mesoporen.



**Abbildung 3.5.3:** N<sub>2</sub>-Gasadsorptionsisotherme von Zeolith Y. BET-Oberfläche: Ads.:  $745.8 \pm 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; Des.:  $744.3 \pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



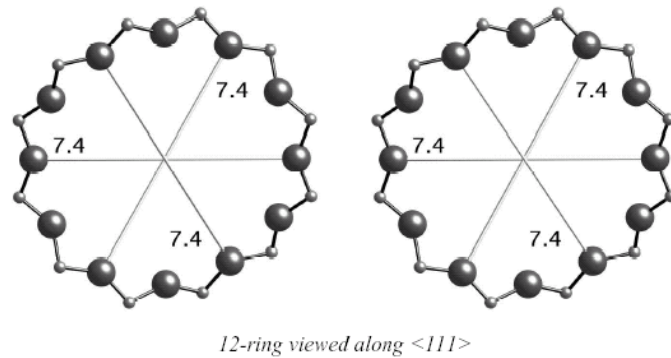
**Abbildung 3.5.4:** N<sub>2</sub>-Gasadsorptionsisotherme von Zeolith Z. BET-Oberfläche: Ads.:  $372.1 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; Des.:  $387.5 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Aus den Stickstoff-Gasadsorptionsisothermen der Zeolithe wurde ihr mikroporöser Charakter am sehr steilen Anstieg im Bereich sehr kleiner Stickstoffpartialdrücke deutlich. In diesem Bereich wurden die Mikroporen aufgefüllt. Die BET-Oberfläche des Zeolith Y war deutlich größer als die des Zeolith Z. Dies war auf die geringere Partikelgröße und den größeren Kanalquerschnitt des Faujasits zurückzuführen. Der Kanaldurchmesser im Zeolith Y betrug konstant 740 pm (Abb. 3.5.5). Der Zeolith Z hatte runde Poren von 540-550 pm bzw. ovale von 510-550 pm Durchmesser (Abb. 3.5.7, PUPPE 1986). Zu beachten war, dass bei den mikroporösen Zeolithen die für die spezifische Oberfläche nach dem BET-Modell berechneten Werte fehlerhaft waren (Kap. 2.2.2.5.). Beide Gasadsorptionsisothermen der zeolithischen Proben waren nach der Klassifizierung von Brunauer, Deming, Deming und Teller als Typ II-Isothermen einzustufen, die für Polyschichtadsorption mit starker Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorpt kennzeichnend sind [BRUNAUER, DEMING, DEMING, TELLER 1949; DÖRFLER 1994].

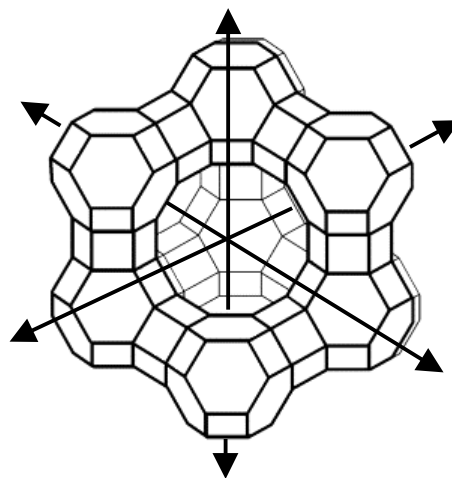
Im folgenden sind die Porengeometrien der beiden Zeolithe sowie das jeweilige Kanalsystem gezeigt.

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---



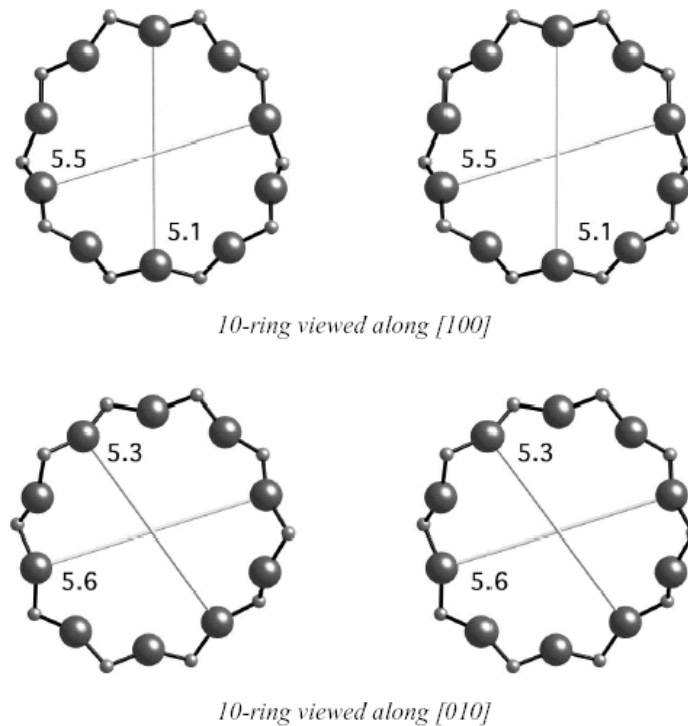
**Abbildung 3.5.5:** 12-Ring Fenster des Faujasits entlang der [111]-Achse betrachtet mit zugehörigen effektiven Kanalbreiten in Å. Große Kugeln: Sauerstoff, kleine Kugeln: Silicium. Abbildung entnommen aus [McCusker, Liebau, Engelhardt 2001].



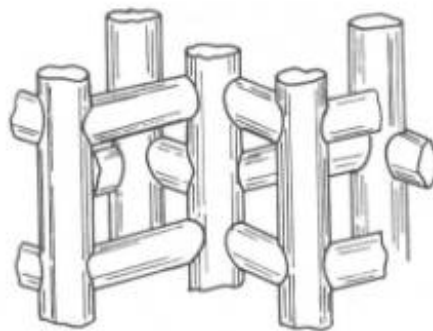
**Abbildung 3.5.6:** Das dreidimensionale Kanalsystem im Faujasit angedeutet durch die Pfeile. Die Knoten sind die tetraedrisch koordinierten Siliciumatome. Die verbrückenden Sauerstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Abbildung entnommen aus [McCusker, Liebau, Engelhardt 2001].

Die Faujasite bilden ein System linearer, sich senkrecht kreuzender Kanäle mit großen Porenöffnungen von 7.4 Å Durchmesser aus. Die Kanalausdehnung wird nur durch die Kristalldimensionen vorgegeben, wäre also im besten Fall unendlich.

Im Zeolith Z befinden sich zwei Porensysteme (Abb. 3.5.8). Das eine besteht aus wellenförmigen Kanälen mit einem nahezu kreisrunden Querschnitt von 5.6-5.3 Å, das andere aus senkrecht dazu verlaufenden geraden Kanälen mit einem elliptischen Querschnitt (5.5-5.1 Å). Die Fenster sind deutlich kleiner als beim Faujasit (Abb. 3.5.7).



**Abbildung 3.5.7:** 10-Ring-Fenster im ZSM-5 entlang der [100]- und der [010]-Achse betrachtet mit den zugehörigen effektiven Kanalbreiten in Å. Große Kugeln: Sauerstoff, kleine Kugeln: Silicium. Abbildung entnommen aus [www.iza-structure.org/databases].



**Abbildung 3.5.8:** Das dreidimensionale Porensystem im ZSM-5. Abbildung entnommen aus [DYER 1988].

Abb. 3.5.5 bis 3.5.8 geben einen Einblick in die Porengeometrie der Zeolithe und veranschaulichen das dreidimensionale Porensystem. Im Bereich niedriger Stickstoffpartialdrucke wurden diese mikroporösen Kanäle aufgefüllt und sorgten für den steilen Anstieg der Gasadsorptionsisotherme.

### 3.6. Wasserdampfadsorption

Die pulverförmigen Proben wurden auf ihre Fähigkeit, Wasserdampf an sich zu binden, untersucht. Dazu wurde in einer Versuchsreihe die aus der Luft adsorbierte Wassermenge bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten bestimmt.

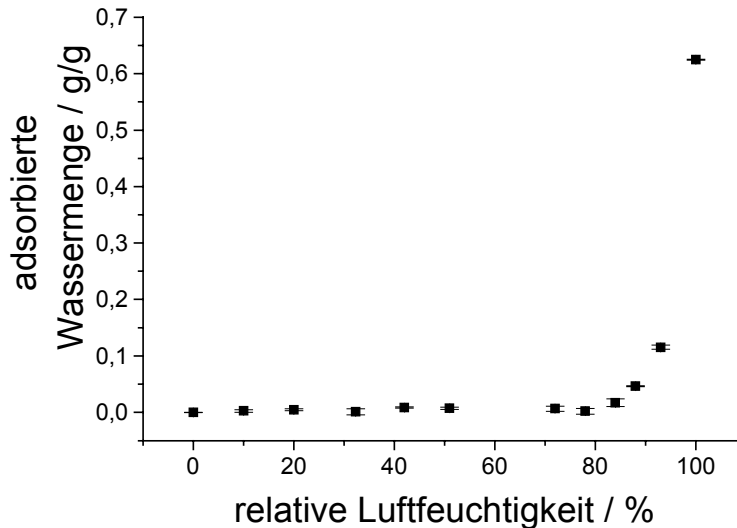


Abbildung 3.6.1: Wasserdampfadsorptionsisotherme des Siliciumdioxids.

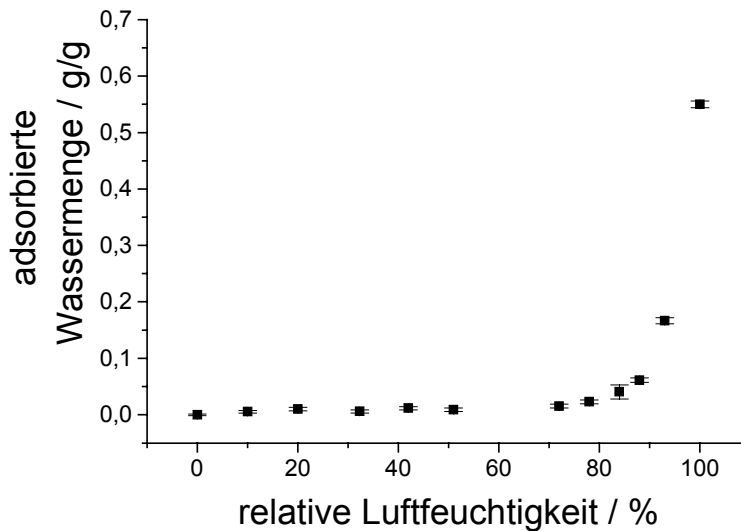


Abbildung 3.6.2: Wasserdampfadsorptionsisotherme des platinbelegten Siliciumdioxids.

Beim Siliciumdioxid bzw. dem platinbelegten  $\text{SiO}_2$  kam es erst ab relativen Luftfeuchtigkeiten von 80 bzw. 75% zu einer messbaren Wasserdampfadsorption. Die Zusammensetzung der Oberfläche von Siliciumdioxidpartikeln hängt sehr stark von der Art ihrer Herstellung ab. Zum Beispiel tragen gefällte  $\text{SiO}_2$ -Teilchen auf ihrer Oberfläche viele Silanolgruppen, durch Flammpyrolyse hergestellte dagegen zur Hauptsache Siloxan-

gruppen. Die Anzahl an Silanolgruppen auf der Oberfläche bestimmt die Wechselwirkungen des Siliciumdioxids mit Wasser. Daher sind gefällte  $\text{SiO}_2$ -Partikel eher hydrophil, flammolytisch hergestellte dagegen hydrophob [YOUNG 1958]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Proben handelte es sich um in der Knallgasflamme synthetisierte Materialien, die dementsprechend wenig Wasser adsorbierten.

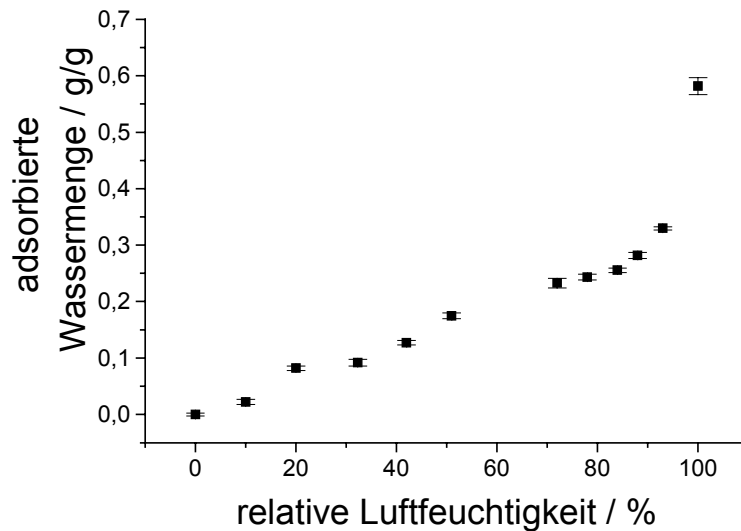


Abbildung 3.6.3: Wasserdampfadsorptionsisotherme des Zeolith Y.

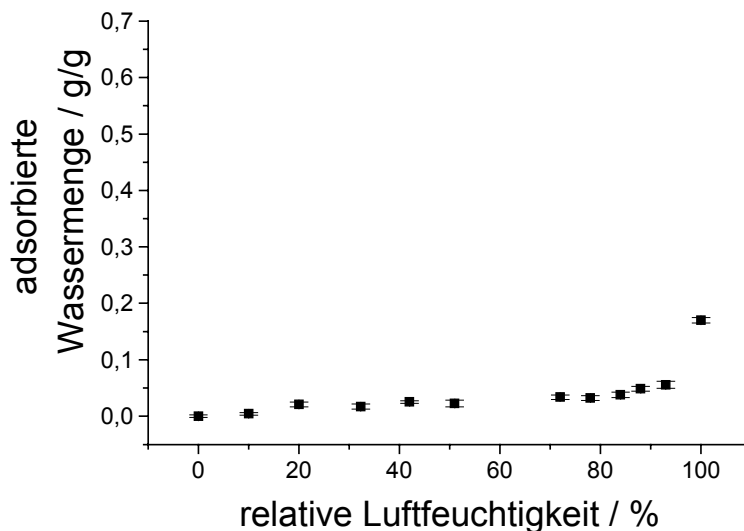


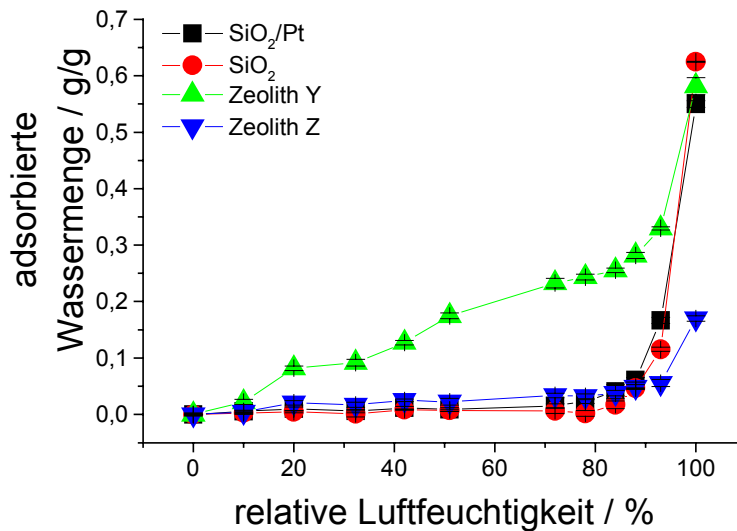
Abbildung 3.6.4: Wasserdampfadsorptionsisotherme des Zeolith Z.

Im Gegensatz zu den  $\text{SiO}_2$ -Proben adsorbierte der Zeolith Y schon bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken. Am Faujasit wurden bei relativen Luftfeuchtigkeiten  $< 100\%$  die größten Wassermengen festgehalten. Die Wasserdampfadsorption beim Zeolith Z be-

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

gann bei relativen Luftfeuchtigkeiten > 10%, doch war der Anstieg der adsorbierten Menge mit steigendem Wasserpartialdruck deutlich schwächer als beim Zeolith Y.

Abb. 3.6.5 fasst die Ergebnisse zur Adsorption von Wasserdampf an die eingesetzten Rohstoffe zusammen.



**Abbildung 3.6.5: Vergleich aller Wasserdampfadsorptionsisothermen der pulverförmigen Materialien.**

Bei allen vier Rohstoffen bildeten sich Typ-III-Isothermen aus [BRUNAUER, DEMING, DEMING, TELLER 1949]. Jentys et al. [JENTYS ET AL. 1989] haben zwischen ZSM-5 und Wasser nur schwache Wechselwirkungen gefunden. Die Selektivität von Zeolithen, mit Wasser in Anwesenheit anderer Moleküle zu wechselwirken, sinke mit sinkender Aluminiumkonzentration in der Elementarzelle [CHEN 1976]. Daher verhielten sich Zeolithe mit geringen Aluminiumanteilen hydrophob. Als Ursache der Hydrophobie wurden die geringe Konzentration an hydrophilen Protonen in diesen Materialien sowie die schwache Wechselwirkung des Sauerstoffs der Siloxanbindung ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) mit Wasser angenommen [JENTYS ET AL. 1989; YOUNG 1958]. Die Adsorption von Wasser an zeolithische Oberflächen kann schematisch durch zwei Modelle veranschaulicht werden, die in Abb. 3.6.6 gezeigt sind.



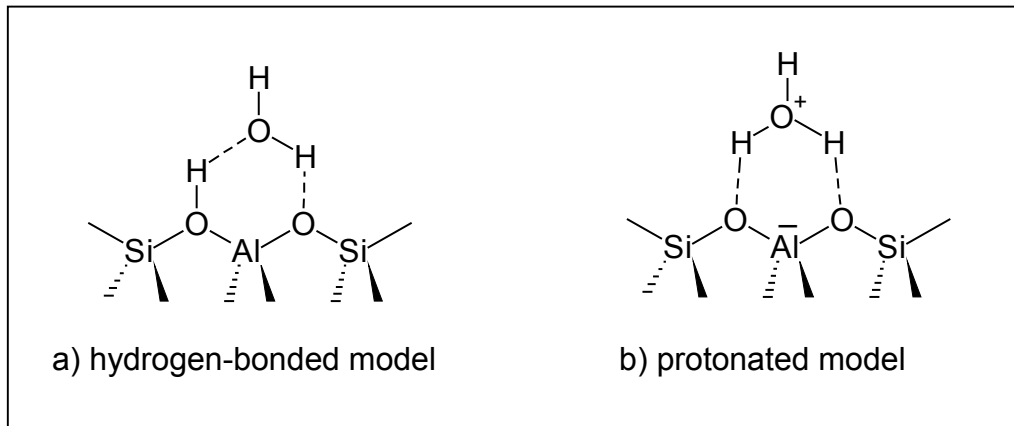
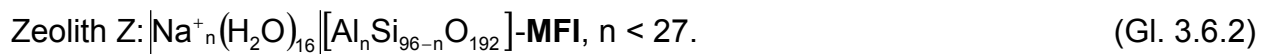
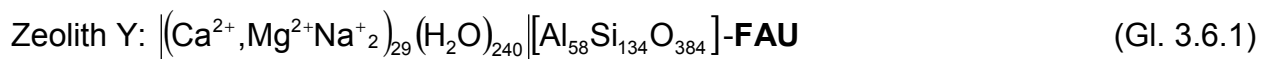


Abbildung 3.6.6: Modelle zur Adsorption von Wasser an Zeolithe [KONDO, IZUKA, DOMEN 1997].

Der aluminiumhaltige Faujasit adsorbierte größere Wassermengen als der ZSM-5, der wenig Aluminiumionen enthielt. Die Zusammensetzung der Zeolithe wird aus den beiden allgemeinen Summenformeln ersichtlich:



Zudem gelangte das Wasser einfacher in die großen Poren des Faujasits, in denen sich die sauren Silanolgruppen der Zeolithe befinden [PUPPE 1986], als in die kleineren Kanäle des ZSM-5 und wurde deshalb vom Zeolith Y besser adsorbiert.

### 3.7. Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkel wurden in Ergänzung der Wasserdampfadsorptionsisothermen für alle Proben nach der Washburn-Steighöhenmethode ermittelt. Tab. 3.7.1 fasst die Ergebnisse dieser Versuche zusammen.

Tabelle 3.7.1: Kontaktwinkel der pulverförmigen Rohstoffe nach der Washburn-Steighöhenmethode.

Probe	Kontaktwinkel Wasser	Kontaktwinkel Ethylenglycol
Siliciumdioxid	42.9 ± 3.9 °	16.0 ± 2.5 °
Platinbelegtes Siliciumdioxid	27.2 ± 3.9 °	36.5 ± 0.5 °
Zeolith Y	86.4 ± 1.6 °	32.4 ± 2.1 °
Zeolith Z	89.1 ± 0.5 °	87.2 ± 0.5 °

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

Die Benetzbarkeit von Siliciumdioxid wurde durch die Beschichtung mit Platin verbessert. Die Zeolithe bildeten bei Kontakt mit Wasser sehr große Kontaktwinkel aus. Sie ließen sich also kaum benetzen und waren hydrophob. Bei Verwendung von Ethylenglycol sank der Kontaktwinkel an Siliciumdioxid und Zeolith Y im Vergleich zu Wasser ab, beim platinbelegten Siliciumdioxid stieg er dagegen leicht an. Beim Zeolith Z gab es keinen signifikanten Unterschied zwischen dem Kontaktwinkel zu Wasser bzw. Ethylenglycol.

Eine Korrelation zwischen den Resultaten aus der Wasserdampfadsorption mit den Kontaktwinkelmessungen gelang nur mit Abstrichen. Der Kontaktwinkel des  $\text{SiO}_2$  zu Wasser im Gegensatz zu dem der Zeolithe war viel kleiner, doch an Siliciumdioxid wurden deutlich geringere Wassermengen als an Zeolith Y adsorbiert. Die getrockneten Zeolithe waren sehr hygroskopisch. Sie adsorbierten aus der Umgebungsluft deutliche Wassermengen und speicherten diese in ihren Poren. Daher war die innere Oberfläche der Zeolithe vor Beginn des Experiments schon mit Wasser belegt, so dass lediglich die Benetzbarkeit der hydrophoben äußeren Oberfläche bestimmt wurde. Die Differenz der Kontaktwinkel des reinen und des platinbelegten  $\text{SiO}_2$  spiegelte sich in den Adsorptionisothermen (Kap. 3.7.) nicht wider.

### 3.8. Adsorption von Polymeren

In den folgenden Abbildungen sind die Adsorptionisothermen der untersuchten Polymere an die Proben als Auftragung der adsorbierten Menge Polymer in  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  und  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$  gegen die Gleichgewichtskonzentration gezeigt.

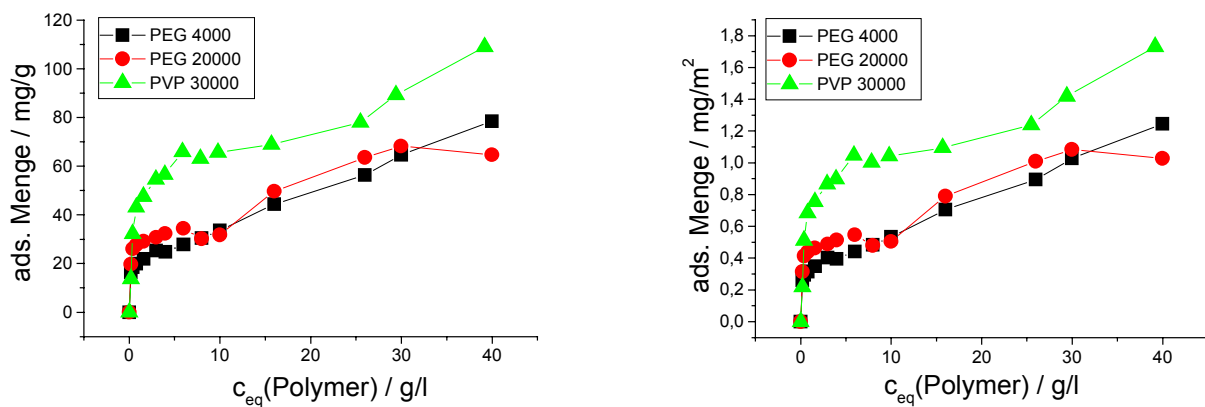


Abbildung 3.8.1: Adsorptionisothermen von Polyethylenglycol 4000 und 20000 sowie Polyvinylpyrrolidon 30000 an Siliciumdioxid.

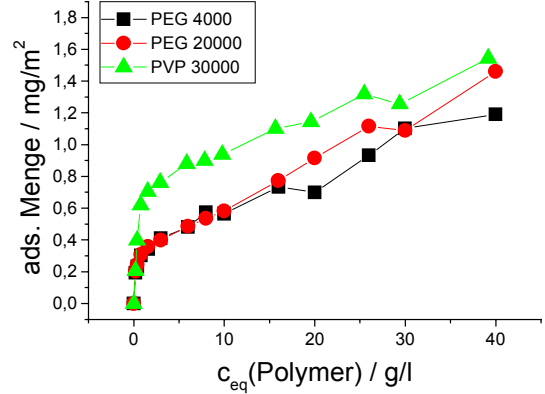
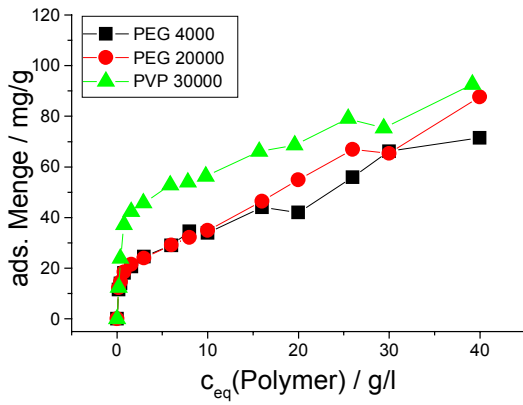


Abbildung 3.8.2: Adsorptionsisothermen von Polyethylenglycol 4000 und 20000 sowie Polyvinylpyrrolidon 30000 an platinbelegtes Siliciumdioxid.

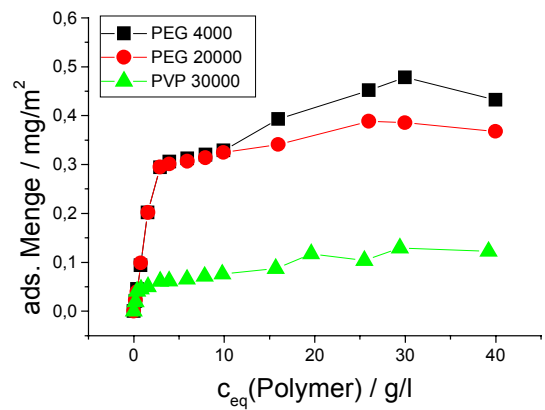
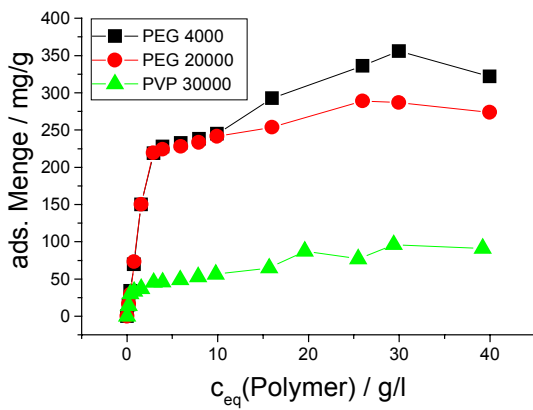


Abbildung 3.8.3: Adsorptionsisothermen von Polyethylenglycol 4000 und 20000 sowie Polyvinylpyrrolidon 30000 an Zeolith Y.

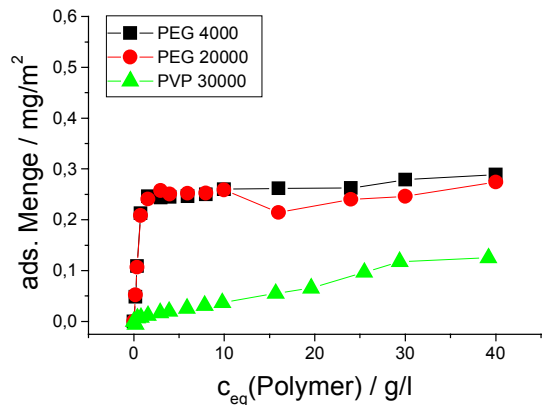
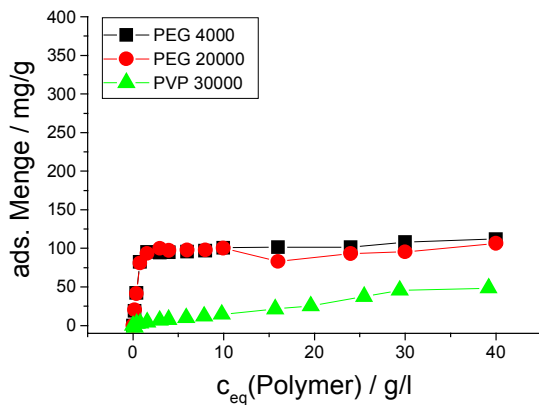


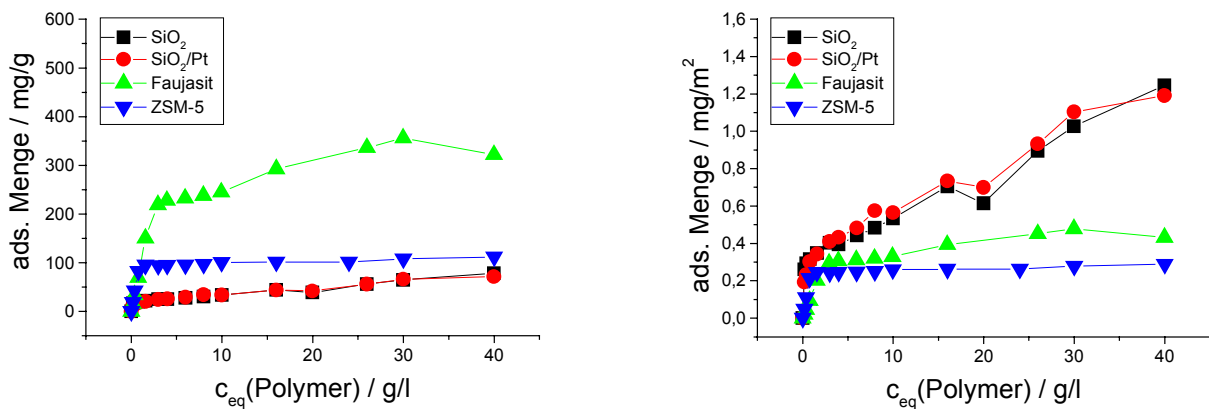
Abbildung 3.8.4: Adsorptionsisothermen von Polyethylenglycol 4000 und 20000 sowie Polyvinylpyrrolidon 30000 an Zeolith Z.

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

Alle Adsorptionsisothermen an Siliciumdioxid, platinbelegtes Siliciumdioxid und Zeolith Y zeigten einen steilen Anstieg bei niedrigen und eine langsame Zunahme der adsorbierten Polymermenge bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen. Die adsorbierten Mengen von Polyethylenglycol 4000 und 20000 an Zeolith Z nahmen ebenfalls mit steigender Polymerkonzentration sprunghaft zu und erreichten bei  $c_{eq} = 1 \text{ g/l}$  einen Plateauwert. Polyvinylpyrrolidon dagegen wurde kaum am ZSM-5 adsorbiert, die Isotherme verlief mit flacher linearer Steigung.

An die  $\text{SiO}_2$ -Proben wurde mehr Polyvinylpyrrolidon adsorbiert als Polyethylenglycol, dagegen wurde an die Zeolithe mehr PEG als PVP gebunden. Das Adsorptionsverhalten der Polyethylenglycole mit Molmasse 4000 und 20000 an Siliciumdioxid und  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  unterschied sich nicht. An beiden Feststoffen wurden gleiche Mengen PEG adsorbiert. PEG 4000 wurde an die zeolithischen Proben besser gebunden als PEG 20000.

Im folgenden soll die Adsorption an die verschiedenen Pulver für die jeweiligen Makromoleküle separat dargestellt werden.



**Abbildung 3.8.5: Adsorptionsisothermen von Polyethylenglycol 4000 an die verschiedenen Feststoffe.**

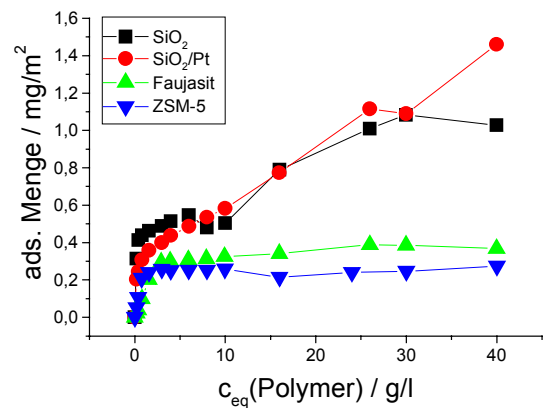
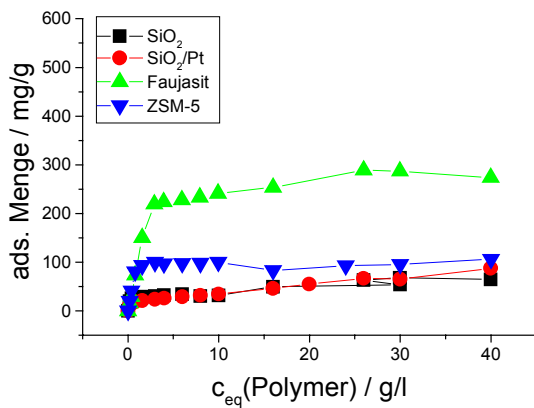


Abbildung 3.8.6: Adsorptionsisothermen von Polyethylenglycol 20000 an die verschiedenen Feststoffe.

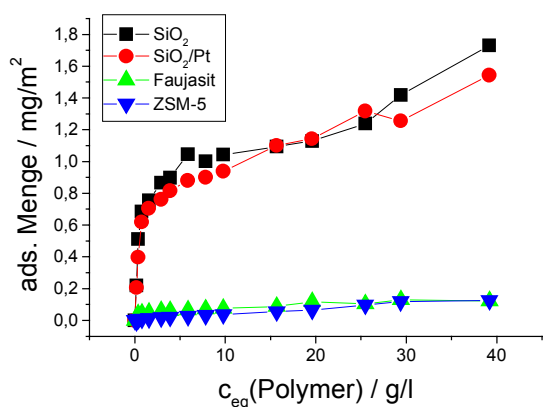
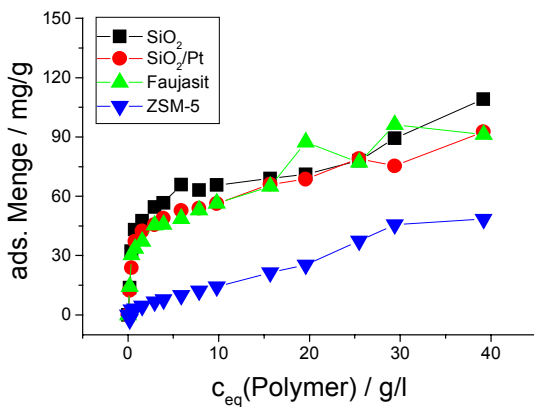


Abbildung 3.8.7: Adsorptionsisothermen von Polyvinylpyrrolidon 30000 an die verschiedenen Feststoffe.

In Bezug auf die Feststoffeinwaage wurden an Faujasit die größten Mengen an PEG 4000 bzw. 20000 gebunden, an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  die kleinsten. Die adsorbierte Menge PEG pro g ZSM-5 lag zwischen den Werten der anderen Materialien. Die Umrechnung auf die adsorbierte Menge Polymer pro Flächeneinheit ergab, dass mehr PEG pro  $\text{m}^2$  Siliciumdioxid festgehalten wurde als an den Zeolithen. Wegen der großen Oberfläche der zeolithischen Materialien war dieser Trend zu erwarten. Fraglich war aber, ob die gesamte Oberfläche, also auch die Poren, für die Makromoleküle zugänglich war.

Siliciumdioxid und das platinbelegte Siliciumdioxid unterschieden sich bezüglich ihres Adsorptionsvermögens von Polyvinylpyrrolidon nicht. An beiden wurden gleich große Mengen adsorbiert. Das PVP wurde wenig an ZSM-5 gebunden, die Isotherme stieg mit steigender Gleichgewichtskonzentration mit niedriger Steigung linear an. Es wurde in

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---

etwa die gleiche Menge PVP pro g Faujasit adsorbiert wie an die SiO<sub>2</sub>-Proben. In Bezug auf die Fläche wurde an Zeolith Y weniger Polyvinylpyrrolidon gebunden als an Siliciumdioxid.

Killmann et al. haben die Adsorption von Polyethylenglycol der Molmasse 6000 an Siliciumdioxid untersucht und einen Plateauwert in der Isotherme bei 0.37 mg·m<sup>-2</sup> beobachtet [KILLMANN ET AL. 1986]. Zaman hat das Adsorptionsverhalten von PEG 7500 an SiO<sub>2</sub> bis zu Gleichgewichtskonzentrationen von 30 g·l<sup>-1</sup> ermittelt [ZAMAN 2000]. Die Adsorptionsisotherme bildete zwei Plateaus. Das erste lag bei 0.34 mg·m<sup>-2</sup>, das zweite, bei hohen c<sub>eq</sub> gefundene, bei 1.2 mg·m<sup>-2</sup> SiO<sub>2</sub>. Der steile Anstieg der Adsorptionsisothermen von PEG 4000 und PEG 20000 an SiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>/Pt endete jeweils zwischen 0.3 und 0.4 mg·m<sup>-2</sup> und stimmte somit gut mit den von Killmann et al. und Zaman gefundenen Werten überein. Das Erreichen eines deutlichen Plateaus in der Isotherme wurde aber weder bei niedrigen noch bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen beobachtet.

Polyethylenglycol adsorbierte an der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen des PEG und den Silanolgruppen. Bei niedrigen Polymerkonzentrationen wurde alles Polymer gebunden und bildete eine flache Schicht auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche aus (Adsorption in Trains, Abb. 3.8.8). Eine Erhöhung der angebotenen Makromolekülmenge rief ein Aufrichten der Polymerketten von der Oberfläche hervor, bei dem die Endgruppen des PEG an der Siliciumdioxidoberfläche gebunden blieben [ZAMAN ET AL. 2000]. Die Dicke der adsorbierten Schicht wurde durch die Ausbildung dieser Loops (Abb. 3.8.8) vergrößert, die adsorbierte Menge Polyethylenglycol pro Fläche stieg an.

Polyvinylpyrrolidon ist ein typisches lineares Polymer, das in verdünnten Lösungen in Kettenform vorliegt. Belyakova et al. schlossen daraus, dass es aus Lösungen mit niedriger Konzentration ebenfalls als flache Kette adsorbiert werde [BELYAKOVA ET AL. 2003]. Es bildete sich eine Vielzahl von Polymer-Teilchen-Kontakten aus. Esumi und Oyama bewiesen aber, dass bei kleinen PVP-Konzentrationen die Makromoleküle in vielen kurzen Loops und Trains adsorbiert wurden [ESUMI, OYAMA 1993].

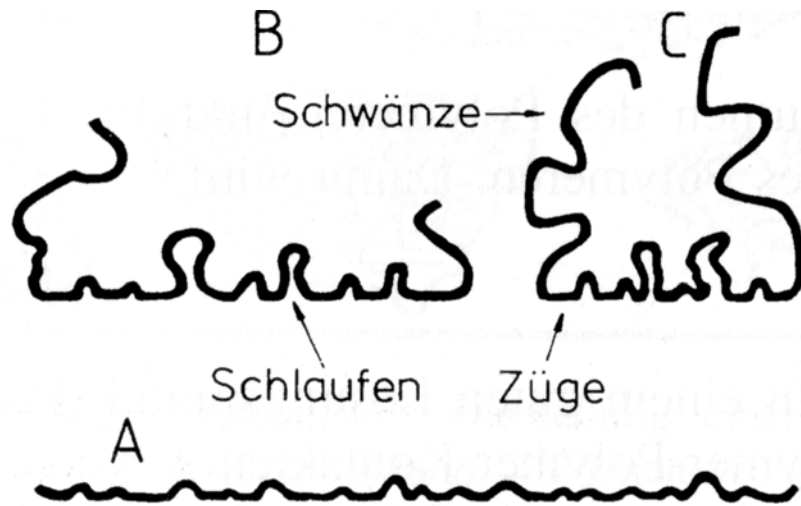


Abbildung 3.8.8: Konformation adsorbierter Makromoleküle an Festkörperoberflächen. A: Züge (Trains); B: Schwänze (Tails); C: Schlaufen (Loops). Grafik entnommen aus [LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997].

Esumi und Oyama nahmen an, dass Polyvinylpyrrolidon an der Oberfläche von Siliciumdioxid durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen adsorbiert wurde [ESUMI, OYAMA 1993]. Wegen der durch das Hydrolysegleichgewicht hervorgerufenen schwachen positiven Ladung des PVP und der negativen Oberflächenladung des  $\text{SiO}_2$  besteht zwischen beiden zusätzlich eine elektrostatische Anziehungskraft. Daher wurde mehr Polyvinylpyrrolidon an  $\text{SiO}_2$  gebunden als Polyethylenglycol. Der steile Anstieg der Adsorptionsisothermen von PVP 30000 an  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  endete bei etwa  $0.6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ . Dieser Wert stimmte gut mit dem von Thibaut et al. für die Adsorption von PVP 10000 an  $\text{SiO}_2$  ermittelten Plateau bei  $0.75 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$  überein [THIBAUT ET AL. 2000]. Belyakova et al. ermittelten als Ende des steilen Anstiegs der Adsorptionsisotherme von PVP 10000 bei niedrigen Konzentrationen einen Wert von  $40 \text{ mg PVP/g SiO}_2$  [BELYAKOVA ET AL. 2003]. Dieses Resultat korrelierte mit den aus den hier gezeigten Ergebnissen für die Adsorption von PVP 30000 an  $\text{SiO}_2$ .

Bei höheren Polymerkonzentrationen nahm die an  $\text{SiO}_2$  adsorbierte PVP-Menge weiter zu. Die Zahl der Polymer- $\text{SiO}_2$ -Kontakte wurde kleiner und es bildete sich eine dichte Schicht aus Loops und Tails aus, die in die Lösung hineinragten [ESUMI, OYAMA 1993].

Das Platin auf der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  beeinflusste das Adsorptionsverhalten der Polyethylenglycole und Polyvinylpyrrolidon nicht. Offensichtlich übten die Edelmetallcluster

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---

weder eine attraktive, noch eine repulsive Kraft auf die Makromoleküle aus, sondern verhielten sich inert.

Die für die Adsorption von Polyethylenglycol 4000 und 20000 sowie Polyvinylpyrrolidon 30000 an SiO<sub>2</sub> bzw. SiO<sub>2</sub>/Pt gefundenen Werte korrelierten im allgemeinen gut mit den literaturbekannten Werten. Die Ausbildung von Plateauwerten in der Adsorptionsisotherme konnte aber nicht beobachtet werden, weil - vor allem im Bereich niedriger Gleichgewichtskonzentrationen - die Messpunkte zu weit auseinander lagen.

An die Zeolithe wurde - bezogen auf die Oberfläche deutlich - weniger Polymer adsorbiert. Die Adsorptionsisothermen der Polyethylenglycole an Zeolith Y stiegen bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen steil auf etwa 0.3 mg·m<sup>-2</sup> an. Bei höheren Polymergehalten wurde mehr PEG 4000 adsorbiert als PEG 20000. Die äußere Oberfläche des Faujasits war hydrophob, was aus den Kontaktwinkelmessungen (Kap. 3.7) deutlich wurde. Die Anzahl der Silanolgruppen auf der Oberfläche des Zeolith Y war im Vergleich zum SiO<sub>2</sub> also deutlich kleiner. Polyethylenglycol ist wegen seiner Ether-Sauerstoffe polar und gut wasserlöslich. Daher war die adsorbierte Menge Polyethylenglycol an Faujasit geringer als an SiO<sub>2</sub>. Dass mehr PEG 4000 adsorbiert wurde als PEG 20000, ist das Ergebnis stärkerer Wechselwirkungen zwischen dem kleinen PEG 4000 und dem Zeolith Y. Offensichtlich konnte das kleine Makromolekül teilweise in das Porensystem gelangen und wurde dort adsorbiert, das PEG 20000 dagegen nicht oder nur zu einem geringeren Anteil. Buttersack et al. haben einen ähnlichen Trend für PEG 9000, 20000 und 40000 anhand der schwächeren Diffusion der größeren Polyethylenglycole durch die Zeolithkanäle festgestellt. Sie vermuteten eine zusätzliche „hydrophobe“ Kraft, welche den entropischen Vorteil der Knäuelbildung in Lösung überkompensierte und die Polymerketten in die Poren kriechen ließ [BUTTERSACK ET AL. 1996].

An ZSM-5 wurde weniger Polyethylenglycol adsorbiert als an die anderen Feststoffe. Bei hohen Polymerkonzentrationen bildete sich ein Plateau aus. Die am Zeolith Z gebundenen PEG 4000-Mengen waren wenig größer als die PEG 20000-Mengen. Die Ursache war erneut die schon beim Zeolith Y beschriebene Adsorption der kleinen PEG 4000-Moleküle in den Poren des Zeolithen. Allgemein wurde am Zeolith Z in jedem Fall die geringste Menge Polymer festgehalten. Durch diese Beobachtung wurde die schon festgestellte Hydrophobie des ZSM-5, die an den Versuchen zur Wasserdampfadsorpti-

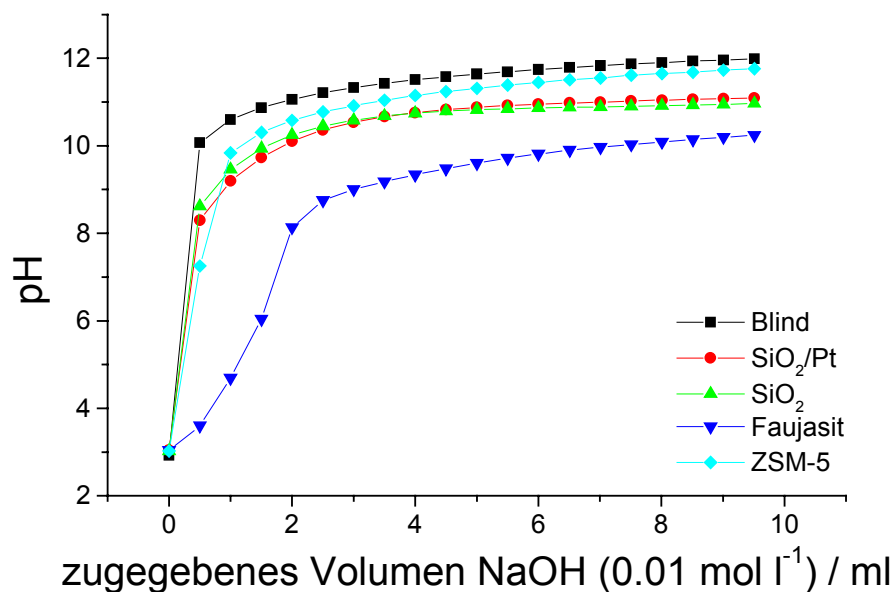


on (Kap. 3.6) und den Kontaktwinkelmessungen (Kap. 3.7) zum Ausdruck kam, untermauert. Die Oberfläche des Zeoliths Z trat mit wässrigen Lösungen kaum in Wechselwirkung. In Wasser gelöste Polymere wurden daher kaum adsorbiert.

Die adsorbierte Menge Polyvinylpyrrolidon an beide Zeolithe war klein. Das durch das Hydrolysegleichgewicht positiv geladene Makromolekül wurde mit steigender Konzentration immer besser adsorbiert. Die Oberflächenladung der Zeolithe war kleiner als die des Siliciumdioxids (Kap. 4.2). Daher waren die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen Polymer und Teilchen auch weniger stark, so dass die adsorbierte Polymermenge gering war.

### 3.9. Protonenaffinitätsverteilungen

In Abb. 3.9.1 werden die Titrationskurven im Vergleich zu einer unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführten Blindtitration (reines Wasser ohne Feststoff) dargestellt.

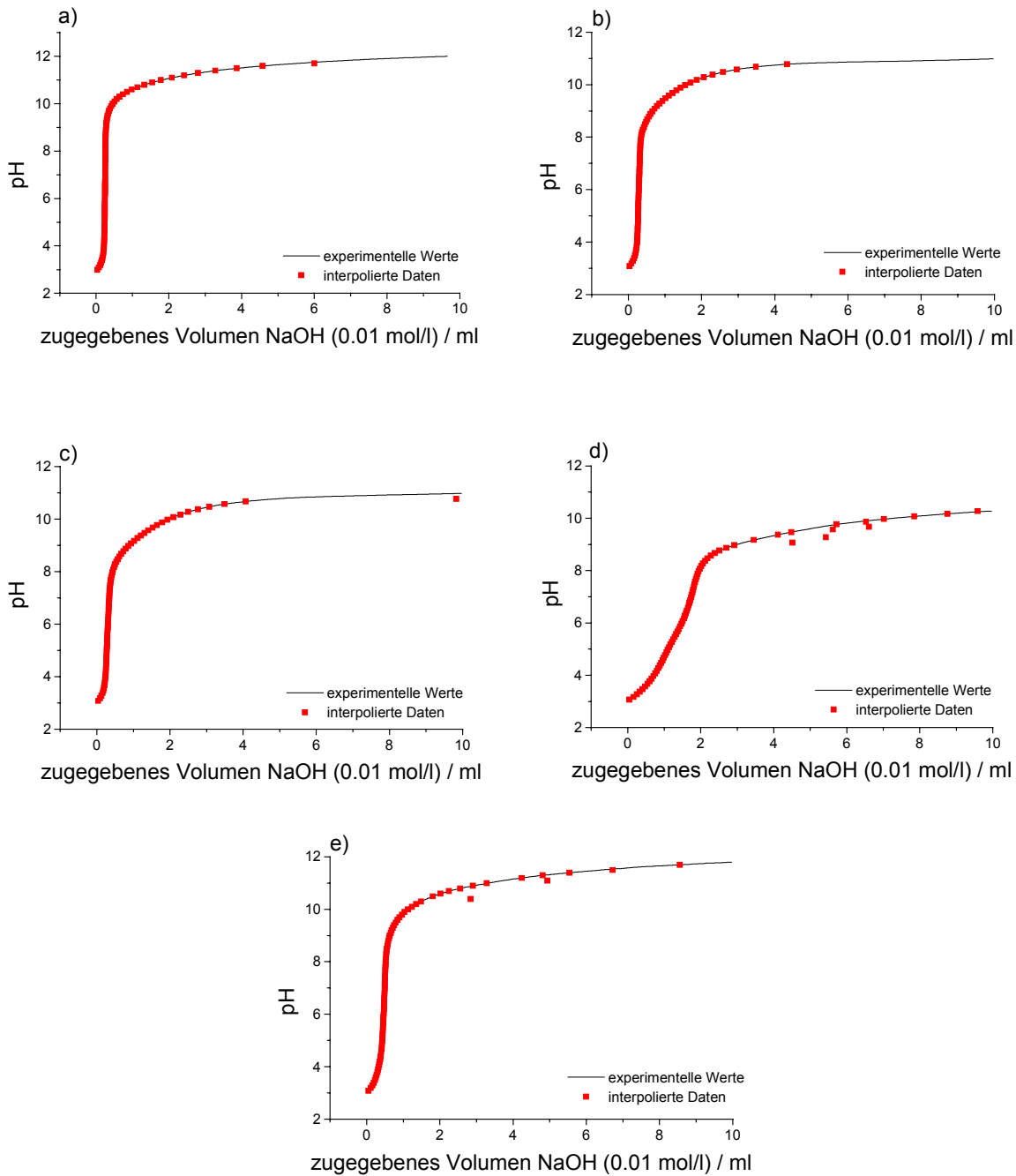


**Abbildung 3.9.1:** Titration der wässrigen Dispersionen aller Rohstoffe mit 0.01 mol·l<sup>-1</sup> Natronlauge (Blindtitration: reines Wasser ohne Feststoff).

Im Vergleich zur Blindtitration traten je nach zugesetztem Feststoff mehr oder weniger deutliche Abweichungen der Titrationskurven auf. Am deutlichsten wurde dies bei der Faujasitdispersion. Die Kurven der Siliciumdioxiddispersion und der mit platinbelegtem Siliciumdioxid versetzten Probe verliefen nahezu identisch.

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

Aus diesen Titrationskurven wurde mit Hilfe einer Tabellenkalkulation die Datenmenge reduziert. Das zum Erreichen bestimmter pH-Werte benötigte Volumen an Base (z. B. von pH = 3 bis pH = 5) in  $\Delta\text{pH} = 0.1$ -Schritten wurde durch Interpolieren der Daten mit einem LaGrange-Polynom aus jeweils vier Datenpunkten errechnet [AMMANN 2003]. Die folgenden Abbildungen zeigen die hohe Güte dieser Datenreduktion. In allen Fällen lagen die experimentelle und die theoretische Kurve übereinander.



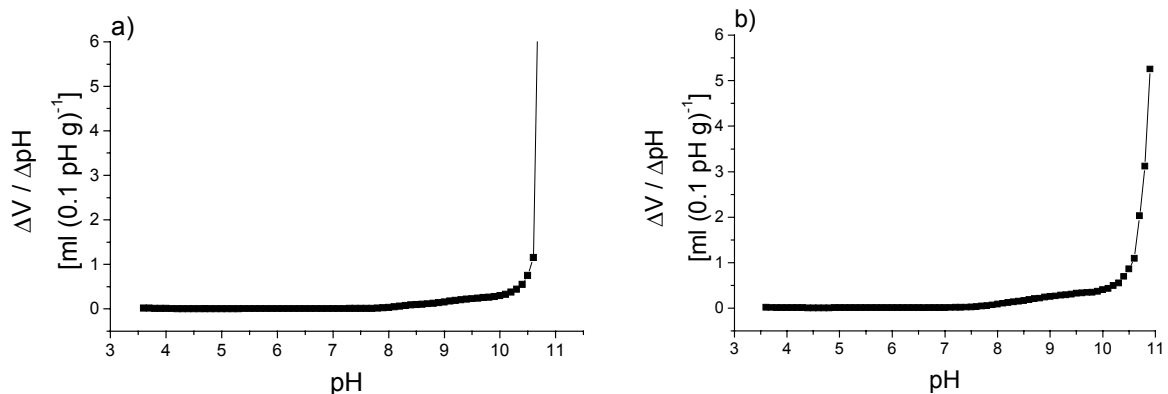
**Abbildung 3.9.2: Experimentelle und interpolierte Daten bei den Titrationsen von a) Wasser bzw. wässriger Dispersionen von b) Siliciumdioxid, c) platinbelegtem Siliciumdioxid, d) Zeolith Y und e) Zeolith Z mit  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Natronlauge.**

Die Menge an Hydroxidionen, die von dem Feststoff adsorbiert wurde, wurde durch Subtraktion des Baseverbrauchs in der Blindtitration vom Verbrauch an Base bei der Titration der Dispersion berechnet. Die Menge an verbrauchten Hydroxidionen wurde durch die jeweilige Einwaage dividiert. Um eine höhere Genauigkeit zu erreichen, wurde der Verbrauch durch den Faktor

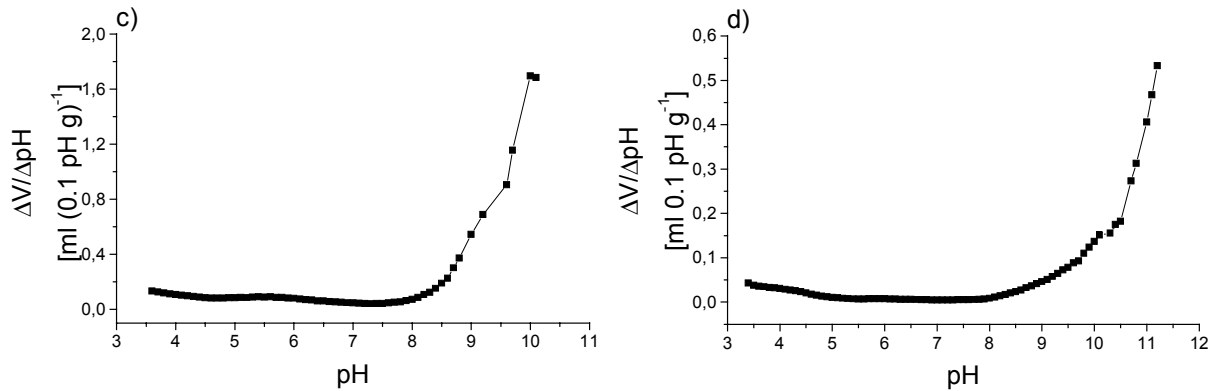
$$\frac{\text{Volumen der Dispersion bei } \text{pH}_i + 2\Delta\text{pH}}{\text{Volumen der Blankoprobe bei } \text{pH}_i + 2\Delta\text{pH}} \quad (\text{Gl. 3.9.1})$$

normiert. Dadurch wurde berücksichtigt, dass die Zugabe von Base das Gesamtvolumen der Dispersion veränderte (insgesamt wurden bis zu 10 ml Base zugesetzt). Der Wert von  $\text{pH}_i + 2\Delta\text{pH}$  wurde als Korrekturfaktor gewählt, weil die Messdaten ursprünglich durch Mittelung von vier Messpunkten interpoliert wurden. Der berechnete Verbrauch an Base, um den pH der Dispersion um  $\Delta\text{pH} = 0.1$  zu erhöhen, schwankt bei hohem pH. Daher wurden die Ergebnisse geglättet. Dies erfolgte durch die Berechnung des Basevolumens, das benötigt wird, den pH der Dispersion von  $\text{pH}_i$  auf  $\text{pH}_i + 4 \Delta\text{pH}$  zu erhöhen. Dieser Betrag wurde dann wieder durch vier geteilt. Die Auftragung von  $\Delta V / \Delta\text{pH}$  gegen pH gibt die Differentiation der Adsorptionsisotherme wieder. Die so erhaltenen Graphen ähnelten Spektren. In ihnen liefert die Peakspitze den  $\text{pK}_a$  der aciden Gruppe, und die Peakfläche entspricht der Menge an Protonen, die von dieser Gruppe desorbiert wurden.

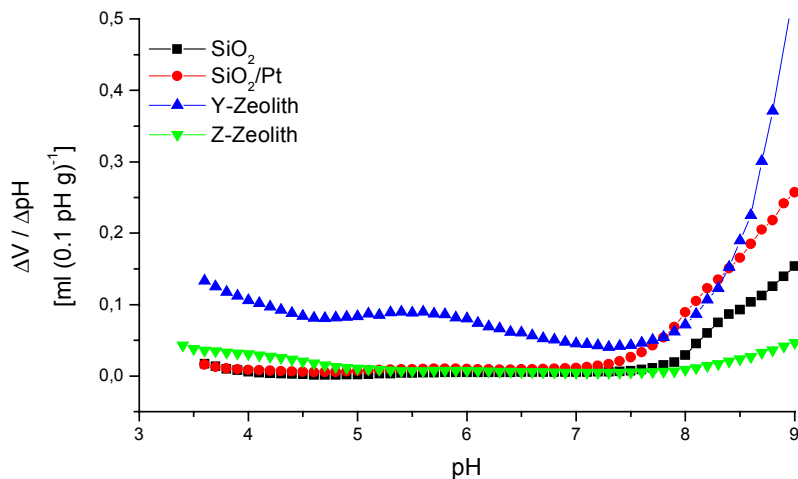
Der Vorteil dieser Auswertungsmethode im Vergleich zum SAIEUS-Programm [CONTESCU, JAGIELLO, SCHWARZ 1993] liegt darin, dass keine vom Anwender des Programms vorgegebenen Näherungen (Fitting-Parameter) oder Angleichungen vorgenommen werden [AMMANN 2003].



### 3. Charakterisierung der Feststoffe



**Abbildung 3.9.3:** Protonenaffinitätsverteilung der Siliciumdioxid- (a), der platinbelegten Siliciumdioxidpartikel (b), der Zeolith Y- (c) und der Zeolith Z-Teilchen (d) bei der Titration mit  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Natronlauge.



**Abbildung 3.9.4:** Protonenaffinitätsverteilungen aller Rohstoffe im Vergleich. Titration mit  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Natronlauge.

Wie zu erwarten, war bei den Siliciumdioxidproben keine Protonenaustauschreaktion im Bereich saurer und neutraler pH-Werte erkennbar. Die Protonenaffinitätsverteilung verlief beim reinen Siliciumdioxid bis  $\text{pH} \sim 8$ , beim  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  bis  $\text{pH} \sim 7.5$  waagrecht. Bei höheren pH-Werten setzte der hydrolytische Bindungsbruch der Siloxangruppen nach Gl. 2.2.11 ein.

Die bei der Titration der Zeolithdispersionen mit Natriumhydroxid auftretenden Peaks in der Protonenaffinitätsverteilung lassen sich den Reaktionen aus Tab. 3.9.1 zuordnen [KNÖZINGER ET AL. 1977].

**Tabelle 3.9.1: An den Zeolithen auftretende Protonenbindungsreaktionen. O: Oktaedrische Koordination; T: Tetraedrische Koordination.**

Protonenbindungsreaktion	~ pK
$[(Al_O)_3 - O]^{0.5-} + H^+ \rightleftharpoons [(Al_O)_3 - OH]^{0.5+}$	< 3
$[(Al_O) - O - (Al_T)]^{0.75-} + H^+ \rightleftharpoons [(Al_O) - OH - (Al_T)]^{0.25+}$	4-5
$[Al(OH^-)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n} + nH^+ \rightleftharpoons [Al(H_2O)_6]$	6-7
$2[(Si_T) - O]^- + H^+ \rightleftharpoons [(Si_T) - O - (Si_T)] + OH^-$	11

Die schwache Intensität der Peaks zwischen pH 3.5 und 5.5 lässt darauf schließen, dass die Zeolithe nur wenig Aluminium enthielten, der Zeolith Y mehr als der Zeolith Z. Dies wird auch an den allgemeinen Summenformeln der Zeolithe (Gl. 3.6.1 und Gl. 3.6.2) deutlich.

### 3.10. Zusammenfassung

Das pulverförmige Siliciumdioxid war ein flamm- und pyrolytisch hergestelltes Produkt. Es war röntgenamorph, bestand aus unregelmäßig geformten Partikeln von etwa 20 µm Durchmesser und sehr breiter Teilchengrößenverteilung. Bis zu 1000 °C war die SiO<sub>2</sub>-Struktur temperaturstabil und gab lediglich chemisorbiertes und aus einer Dehydroxylierung der Oberfläche freigesetztes Wasser ab. Die Oberfläche der Siliciumdioxidpartikel war entsprechend ihrer Synthese hydrophob und adsorbierte bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten keinen Wasserdampf. Der Kontaktwinkel gegenüber Wasser betrug 43°, gegenüber Ethylenglycol 16°. Die BET-Oberfläche des nicht-porösen Materials lag bei 60 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Bis auf den hydrolytischen Bindungsbruch von Siloxangruppen konnten keine Protonenaustauschreaktionen beobachtet werden. Die adsorbierten Polymermengen entsprachen literaturbekannten Werten für Aerosil.

Das platinbelegte Siliciumdioxid wurde aus dem oben beschriebenen Rohprodukt hergestellt und entsprach daher in vielen seiner Eigenschaften dem reinen SiO<sub>2</sub>. Die Beschichtung mit dem Edelmetall führte im Pulverdiffraktogramm zu erkennbaren Reflexen des Platins. Das Platin hatte aber keinen Einfluss auf die Struktur des Siliciumdioxids. Bei der thermischen Behandlung des platinbelegten Siliciumdioxids konnte durch eine Verstärkung der Pt-Reflexe im Pulverdiffraktogramm ein Sintern der Platincluster auf der Oberfläche des Siliciumdioxids festgestellt werden. Die Partikel hatten keine defi-

### 3. Charakterisierung der Feststoffe

---

nierte Form, die Teilchengrößenverteilung war sehr breit. Der mittlere Partikeldurchmesser des Pulvers lag bei 20  $\mu\text{m}$ . Die BET-Oberfläche war in etwa mit der des unbehandelten  $\text{SiO}_2$  identisch bei  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Das platinbelegte  $\text{SiO}_2$  hatte weder Meso- noch Mikroporen. Im Adsorptionsverhalten gegenüber Wasser und Makromolekülen unterschieden sich die Siliciumdioxid-Materialien nicht. Die Isothermen verliefen identisch. Die Protonenaffinitätsverteilungen der beiden Rohstoffe,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ , waren für Siliciumdioxid typisch und wiesen kaum Abweichungen voneinander auf. Lediglich die Benetzbarkeit beider Materialien gegenüber Wasser und Ethylenglycol offenbarte einen signifikanten Unterschied zwischen dem platinbelegten Siliciumdioxid und der unbehandelten Probe. Das edelmetallbeschichtete Material hatte gegenüber Wasser einen kleineren, gegenüber Ethylenglycol einen größeren Kontaktwinkel. Durch das Platin wurde die Oberfläche des Siliciumdioxids also ein wenig hydrophiler.

Beim Zeolith Y handelte es sich um Faujasit, dessen Reflexe im Pulverdiffraktogramm gut mit den literaturbekannten übereinstimmten. Die flachen Primärpartikel, welche keine klar abgegrenzte Form hatten, lagerten sich zu Agglomeraten zusammen. Diese hatten eine breite Teilchengrößenverteilung und einen mittleren Durchmesser von 3  $\mu\text{m}$ . Die TG-Kurve zeigte bis 1000  $^\circ\text{C}$  einen Massenverlust von 8%, der auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen war. Die Struktur des Zeolithen war temperaturstabil. Die BET-Oberfläche betrug etwa  $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Im Vergleich zu den Proben aus Siliciumdioxid zeigte der Zeolith Y ein anderes Adsorptionsverhalten. Der Faujasit adsorbierte auch bei geringen Wasserpartialdrücken und speicherte bei relativen Luftfeuchtigkeiten kleiner als 100% die größten Mengen aller hier eingesetzten Materialien. Die Protonenaffinitätsverteilung des Faujasits zeigte deutliche Peaks bei pH 3-4 und 5-7, die auf die Anwesenheit von Aluminiumionen in der Zeolithstruktur schließen ließen. Der Kontaktwinkel der Grenzfläche Zeolith Y/Wasser lag bei  $90^\circ$ , an Ethylenglycol bildete sich ein Winkel von  $32^\circ$  aus. Im Vergleich zum  $\text{SiO}_2$  war die Faujasitoberfläche also deutlich hydrophober.

Der Zeolith Z konnte anhand seiner Reflexe im Pulverdiffraktogramm als ZSM-5 identifiziert werden. Die Partikel dieses Materials waren würfelförmig und hatten im Vergleich zu den anderen untersuchten Pulvern eine relativ enge Teilchengrößenverteilung um den mittleren Partikeldurchmesser von 7  $\mu\text{m}$ . Die Struktur des Zeolithen war bis 1000  $^\circ\text{C}$  temperaturstabil. Die Probe gab lediglich ihr physisorbiertes Wasser von der

Oberfläche und aus den Poren ab, zeigte aber keine thermochemischen Umwandlungsreaktionen. Die BET-Oberfläche des Zeolith Z war mit  $375 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  etwa halb so groß wie die des Zeolith Y. Die ZSM-5-Probe hatte keine Meso-, sondern nur Mikroporen. Der Kontaktwinkel des Zeolith Z an Wasser und Ethylenglycol lag bei  $90^\circ$ . Das Material war also sehr hydrophob. Diese Eigenschaft bestätigte sich durch den Verlauf der Wasserdampfadsorptionsisotherme. Die adsorbierten Wassermengen waren auch noch bei sehr großen Wasserpartialdrücken gering. Der Zeolith Z adsorbierte die geringsten Polymermengen aller hier eingesetzten Proben. Schon bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen erreichte die Polymeradsorption einen konstanten Plateauwert.

## 4. Charakterisierung der Dispersionen

### 4.1. Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilung

Die Partikelgröße hat bei gegebener Feststoffkonzentration einen entscheidenden Einfluss auf die Fließeigenschaften einer Dispersion. Daher wurden die mit dem Ultra-Turrax hergestellten Proben bezüglich ihrer Partikelgröße und deren Verteilung untersucht.

#### 4.1.1. Einstoffdispersionen

In Tab. 4.1.1 und 4.1.2 werden die mittleren Partikelgrößen der für die rheologischen Experimente verwendeten Dispersionen von Siliciumdioxid, platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z in der Volumen- und Anzahlverteilung gezeigt.

**Tabelle 4.1.1: Teilchengrößen (Volumenverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Einstoffdispersionen.**

Probe	d(4,3) µm	Durchschnitt µm	Standardabw. µm	Maximum µm
Siliciumdioxid	2.54	2.45	0.67	2.77
Platinbelegtes Siliciumdioxid	4.45	4.52	1.56	5.98
Zeolith Y	4.77	10.52	11.49	3.16
Zeolith Z	7.19	10.79	1.19	4.77

**Tabelle 4.1.2: Teilchengrößen (Anzahlverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Einstoffdispersionen.**

Probe	d(1,0) µm	Durchschnitt µm	Standardabw. µm	Maximum µm
Siliciumdioxid	0.23	0.28	0.31	0.21
Platinbelegtes Siliciumdioxid	3.20	3.39	1.12	3.17
Zeolith Y	1.62	1.81	0.76	1.43
Zeolith Z	3.15	3.52	1.49	3.13

Die mittleren Teilchengrößen in der Volumenverteilung waren viel größer als die Werte, welche aus der Anzahlverteilung ermittelt wurden. Bei dem d(4,3)-Durchmesser werden größere Partikel, welche durch den Ultra-Turrax nicht weiter zerkleinert wurden, stärker gewichtet. Die Anzahlverteilung lieferte ein über die Zahl der Teilchen in einem Partikelgrößenintervall gemittelten Wert, so dass wenige große Teilchen keinen so starken Einfluss auf das Ergebnis hatten. In allen Fällen hatten die Partikel eine breite Teilchengrößenverteilung, die durch die sehr großen Werte der Standardabweichung zum Ausdruck kam. Die Siliciumdioxidpartikel wurden durch den Ultra-Turrax am besten zerklei-



ner. Der Hauptteil der Teilchen wies mittlere Durchmesser im Submikrometerbereich auf. Im Vergleich zum unbehandelten Siliciumdioxid wurden die platinbelegten Partikel deutlich schlechter zerkleinert. Sie hatten Durchmesser von  $4.5 \mu\text{m}$  ( $d(4,3)$ ) bzw.  $3.2 \mu\text{m}$  ( $d(1,0)$ ). Die Zeolith Y-Teilchen bestanden aus Agglomeraten der Primärpartikel, die teilweise zerstört werden konnten. Die Zeolith Z-Partikel waren relativ hart und ließen sich durch den Ultra-Turrax nur schlecht zerkleinern (Partikeldurchmesser vor dem Mahlen  $d(4,3) = 6.6 \pm 1.9 \mu\text{m}$ ).

#### 4.1.2. Zweistoffdispersionen

##### 4.1.2.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y

Tab. 4.1.3 und 4.1.4 zeigen die mittleren Teilchendurchmesser der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y.

**Tabelle 4.1.3: Teilchengrößen (Volumenverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y.**

Zusammensetzung		d(4,3)	Durchschnitt	Standardabw.	Maximum
% SiO <sub>2</sub> /Pt	% Zeolith Y	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$
100	0	4.45	4.52	1.56	5.98
90	10	14.82	17.91	12.64	32.90
80	20	12.90	17.01	12.86	34.63
70	30	12.40	16.88	12.95	34.78
60	40	10.64	16.05	13.07	34.81
50	50	7.96	14.20	12.59	32.93
40	60	7.13	13.24	12.13	32.72
30	70	5.32	11.21	11.23	3.16
20	80	4.51	9.67	10.23	3.16
10	90	3.75	8.21	9.57	3.15
0	100	4.77	10.52	11.49	3.16

**Tabelle 4.1.4: Teilchengrößen (Anzahlverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y.**

Zusammensetzung		d(1,0)	Durchschnitt	Standardabw.	Maximum
% SiO <sub>2</sub> /Pt	% Zeolith Y	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$
100	0	3.20	3.39	1.12	3.17
90	10	2.99	3.36	1.52	3.11
80	20	2.60	2.91	1.26	2.43
70	30	2.51	2.81	1.26	2.14
60	40	2.34	2.61	1.09	2.12
50	50	2.17	2.41	0.97	2.10
40	60	2.18	2.42	0.98	2.10
30	70	2.04	2.26	0.87	1.86
20	80	2.00	2.21	0.85	1.85
10	90	1.87	2.06	0.77	1.83
0	100	1.62	1.81	0.76	1.43

#### 4. Charakterisierung der Dispersionen

Die Proben von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y hatten sehr große d(4,3)-Durchmesser. Die Auswertung nach der Anzahlverteilung zeigte, dass diese durch wenige große Partikel in den jeweiligen Dispersionen hervorgerufen wurden. Die d(1,0)-Durchmesser waren sehr viel kleiner. Der Großteil der Partikel wurde also durch den Ultra-Turrax weitgehend auf Teilchengrößen zwischen 2 und 3 µm zerkleinert. Proben mit einem großen Zeolith Y-Anteil hatten nach der Anzahlverteilung kleinere Durchmesser als die Dispersionen mit großen SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalten. Der mittlere Partikeldurchmesser fiel mit zunehmender Faujasitkonzentration in den Dispersionen deutlich ab. Alle Proben hatten eine sehr breite Partikelgrößenverteilung.

##### 4.1.2.2. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z

In Tab. 4.1.5 und 4.1.6 sind die Teilchengrößen der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z nach der Volumen- und der Anzahlverteilung aufgeführt.

**Tabelle 4.1.5: Teilchengrößen (Volumenverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z.**

Zusammensetzung		d(4,3)	Durchschnitt	Standardabw.	Maximum
% SiO <sub>2</sub> /Pt	% Zeolith Z	µm	µm	µm	µm
100	0	4.45	4.52	1.56	5.98
90	10	6.48	6.48	6.15	7.26
80	20	8.90	12.64	9.52	4.75
70	30	9.41	14.46	11.58	32.83
60	40	8.66	13.29	10.81	4.76
50	50	7.30	11.32	10.08	4.77
40	60	7.87	11.70	9.54	4.76
30	70	7.17	10.83	9.22	4.21
20	80	6.59	9.90	8.57	4.21
10	90	6.53	9.65	8.27	4.20
0	100	7.19	10.79	9.19	4.77

**Tabelle 4.1.6: Teilchengrößen (Anzahlverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z.**

Zusammensetzung		d(1,0)	Durchschnitt	Standardabw.	Maximum
% SiO <sub>2</sub> /Pt	% Zeolith Z	µm	µm	µm	µm
100	0	3.20	3.39	1.12	3.17
90	10	3.06	3.57	1.69	2.79
80	20	3.24	3.62	1.56	3.15
70	30	3.23	3.62	1.55	3.15
60	40	3.20	3.58	1.55	3.14
50	50	3.14	3.51	1.50	3.14
40	60	3.17	3.56	1.56	3.14
30	70	3.13	3.49	1.47	3.13
20	80	3.12	3.46	1.44	3.13
10	90	3.07	3.41	1.43	3.12
0	100	3.15	3.52	1.49	3.13

Die mittlere Partikelgröße der Dispersionen von SiO<sub>2</sub>/Pt und Zeolith Z lag zwischen 4 und 9.5 µm (Volumenverteilung) bzw. um 3.1 µm (Anzahlverteilung). Bei allen Dispersionen war eine sehr breite Teilchengrößenverteilung anhand der großen Standardabweichung zu beobachten. Der mittlere Partikeldurchmesser veränderte sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben nicht.

#### 4.1.2.3. Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z

Tab. 4.1.7 zeigt die mittleren Teilchendurchmesser der Proben von Zeolith Y und Z.

**Tabelle 4.1.7: Teilchengrößen (Volumenverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Z.**

Zusammensetzung		d(4,3)	Durchschnitt	Standardabw.	Maximum
% Faujasit	% ZSM-5	µm	µm	µm	µm
100	0	2.53	2.56	0.93	3.09
90	10	0.26	0.59	0.64	0.24
80	20	5.74	8.91	8.60	6.26
70	30	6.09	9.10	8.56	6.26
60	40	6.04	8.17	7.15	6.26
50	50	6.09	7.79	6.32	6.26
40	60	6.23	7.96	6.33	6.26
30	70	6.39	8.53	7.04	6.26
20	80	6.24	7.53	5.43	6.24
10	90	6.23	7.18	4.55	6.23
0	100	6.22	6.26	1.09	6.25

**Tabelle 4.1.8: Teilchengrößen (Anzahlverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Z.**

Zusammensetzung		d(1,0)	Durchschnitt	Standardabw.	Maximum
% Faujasit	% ZSM-5	µm	µm	µm	µm
100	0	0.93	1.19	0.75	0.55
90	10	0.20	0.21	0.05	0.21
80	20	2.24	2.58	1.22	1.87
70	30	2.54	2.91	1.37	2.12
60	40	2.77	3.15	1.49	2.78
50	50	3.11	3.50	1.57	3.15
40	60	3.60	3.99	1.62	3.19
30	70	4.22	4.51	1.62	4.19
20	80	4.47	4.71	1.54	4.22
10	90	4.83	4.99	1.48	4.80
0	100	5.84	5.69	1.05	6.13

Die reinen Zeolithdispersionen waren im Vergleich zu den Gemischen verhältnismäßig monodispers. Bei Zusatz der jeweils anderen Komponente verbreiterte sich die Verteilung stark. Bei einer Zusammensetzung von 10% Faujasit und 90% ZSM-5 wurden die Partikel sehr stark zerkleinert. Mit steigender Zeolith Y-Konzentration sank der mittlere Partikeldurchmesser.

### 4.1.3. Dreistoffdispersionen

In den folgenden Tabellen 4.1.9 und 4.1.10 werden die Messergebnisse der Teilchengrößenbestimmung an den Dreistoffdispersionen zusammengefasst. In allen Fällen handelte es sich bei den mit dem Ultra-Turrax hergestellten Proben um Dispersionen mit einer sehr breiten bzw. polydispersen Partikelgrößenverteilung. Die Volumenverteilung (Tab. 4.1.9) gewichtet große Teilchen stärker als kleine. Die Messergebnisse, welche diese Auswertung liefert, sind also zu größeren Partikeldurchmessern verschoben als im Falle einer Anzahlverteilung (Tab. 4.1.10).

**Tabelle 4.1.9: Teilchengrößen (Volumenverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z.**

Zusammensetzung			d(4,3)	Durchschnitt	Standardabw.	Maximum
% SiO <sub>2</sub> /Pt	% Faujasit	% ZSM-5	µm	µm	µm	µm
50	50	0	2.61	2.50	0.80	3.03
50	40	10	12.67	15.79	11.62	11.73
50	35	15	2.36	1.46	1.30	2.32
50	30	20	8.06	12.94	11.26	12.82
50	25	25	10.55	15.23	12.00	12.85
50	20	30	9.66	14.46	11.68	12.80
50	10	40	7.86	12.31	10.55	3.23
50	0	50	8.28	12.33	9.82	4.21
60	32	8	5.04	7.28	5.53	3.18
60	24	16	5.86	7.77	5.56	3.18
60	16	24	7.68	12.77	11.18	14.78
60	8	32	4.99	4.98	1.33	2.14
70	24	6	9.38	10.80	7.93	18.65
70	15	15	13.18	17.20	12.61	13.09
70	6	24	11.12	15.80	12.10	12.77
80	14	6	3.09	3.11	0.61	3.13
80	10	10	9.83	11.41	7.94	14.28
80	6	14	12.30	16.71	12.58	12.92
90	8	2	3.55	3.75	1.51	3.22
90	5	5	6.44	9.33	13.27	15.01
90	2	8	6.06	5.96	2.31	7.10

Die Teilchengrößenbestimmung der Dispersionen ergab, dass in den meisten Fällen die Proben große Agglomerate enthielten, die wegen der Volumenverteilung natürlich stärker gewichtet wurden und die Partikelgröße bestimmten als bei der Anzahlverteilung (Tab. 4.1.10). Daher variierten die Teilchengrößen in einem sehr weiten Rahmen von 2-15 µm. Der Mahlerfolg der Ultra-Turraxbehandlung hing von der Viskosität der erzeugten Dispersionen ab. Je höher die Viskosität und je größer der gelartige Charakter, desto schlechter konnten die Partikel zerkleinert werden. Jeder Slurry zeichnete sich durch eine sehr breite Teilchengrößenverteilung aus. Durch das Mahlen mit dem Ultra-Turrax wurden also Partikelfragmente unterschiedlicher Größe generiert.

**Tabelle 4.1.10: Teilchengrößen (Anzahlverteilung) der mit dem Ultra-Turrax hergestellten Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z.**

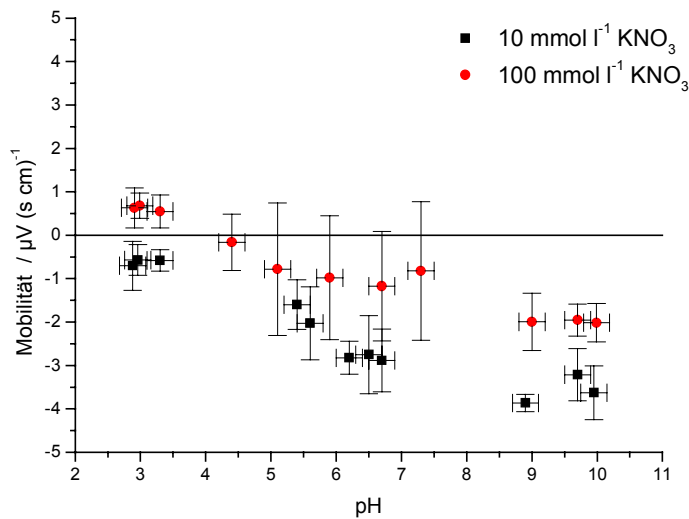
Zusammensetzung			d(1,0)	Durchschnitt	Standardabw.	Maximum
% SiO <sub>2</sub> /Pt	% Faujasit	% ZSM-5	µm	µm	µm	µm
50	50	0	1.27	1.35	1.37	1.27
50	40	10	1.89	2.23	1.18	1.63
50	35	15	1.27	1.28	1.08	1.27
50	30	20	2.51	2.81	1.26	2.14
50	25	25	2.41	2.77	1.34	2.12
50	20	30	2.56	2.91	1.41	2.15
50	10	40	2.80	3.11	1.37	2.78
50	0	50	3.14	3.50	1.52	3.13
60	32	8	1.97	2.22	1.04	1.85
60	24	16	2.04	2.31	1.15	1.86
60	16	24	2.84	3.15	1.33	2.79
60	8	32	2.64	3.00	1.33	2.14
70	24	6	1.97	2.19	1.01	1.85
70	15	15	2.70	3.06	1.44	2.44
70	6	24	3.00	3.36	1.45	3.11
80	14	6	2.62	2.96	1.37	2.42
80	10	10	2.50	2.81	1.39	2.42
80	6	14	2.88	3.19	1.39	2.80
90	8	2	1.29	1.61	1.05	0.58
90	5	5	3.14	3.57	1.64	3.13
90	2	8	2.40	2.92	1.58	2.11

Die Übersicht der Teilchengrößen nach der Anzahlverteilung zeigte, dass der Großteil der Partikel zwischen 1 und 3 µm Durchmesser hatte. Die großen Werte für die Partikelgröße nach der Volumenverteilung wurden durch wenige große Teilchen hervorgerufen, die durch die Ultra-Turraxbehandlung nicht weiter zerkleinert wurden. In jedem Fall war aber die Verteilung der Partikelgrößen polydispers. Bei genauerer Betrachtung der maximalen Teilchengröße fiel auf, dass die Werte mit steigendem Anteil an Zeolith Z immer weiter zunahmen. Bei der Dispersion von 50% platinbelegtem Siliciumdioxid, 50% Zeolith Y und 0% Zeolith Z lag das Maximum der Teilchengrößenverteilung bei 1.27 µm. Es stieg mit zunehmendem Anteil an ZSM-5 (10% - 50%) kontinuierlich bis auf 3.13 µm bei der Dispersion von 50% platinbelegtem Siliciumdioxid, 0% Y- und 50% Zeolith Z an. Darin bestätigte sich die Beobachtung, dass der ZSM-5 relativ hart war und nur schlecht zerkleinert wurde.

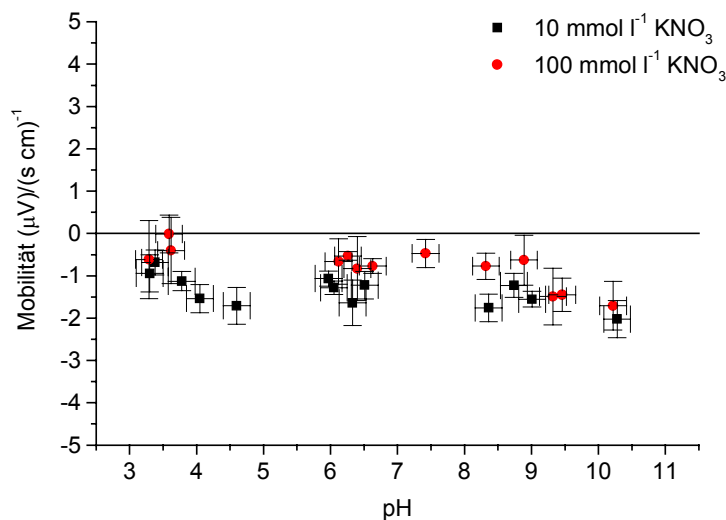
## 4.2. Elektrophoretische Beweglichkeit

Im folgenden ist die Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit der Partikel vom pH-Wert veranschaulicht.

#### 4. Charakterisierung der Dispersionen



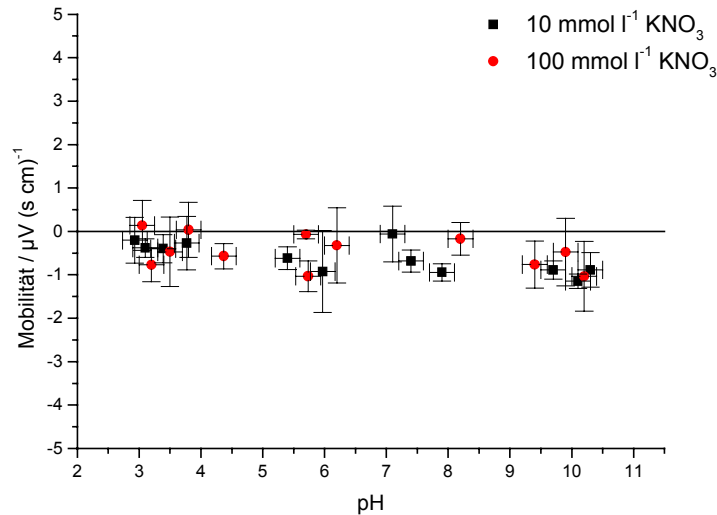
**Abbildung 4.2.1: Elektrophoretische Mobilität der Siliciumdioxidpartikel in Kaliumnitratlösungen unterschiedlicher Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert.**



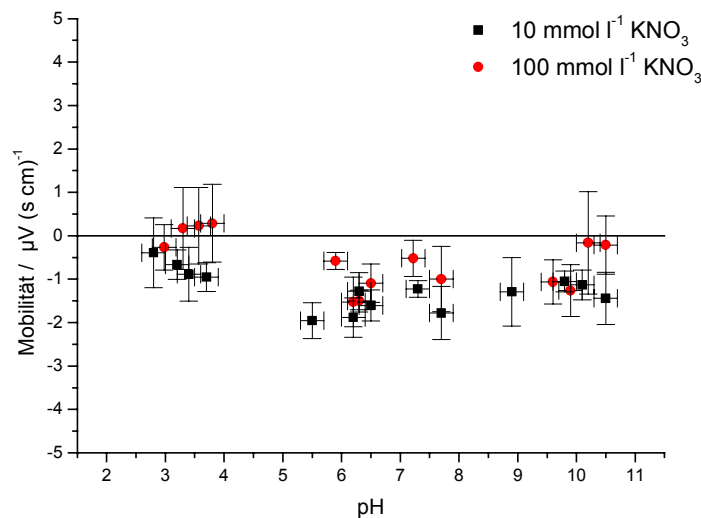
**Abbildung 4.2.2: Elektrophoretische Mobilität der platinbelegten Siliciumdioxidpartikel in Kaliumnitratlösungen unterschiedlicher Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert.**

Die Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit der Siliciumdioxidpartikel (unbehandelt und platinbelegt) vom pH-Wert entsprach bei niedrigen Salzkonzentrationen dem literaturbekannten Verlauf [z. B. KANE, LA MER, LINFORD 1964; KOSMULSKI 2002]. Der isoelektrische Punkt der  $\text{SiO}_2$ -Teilchen lag  $< \text{pH } 3$  und stimmte mit dem von Parks aus vielen Daten gemittelten Wert [PARKS 1965] überein. Durch eine Erhöhung der Salzkonzentration wurde die Kurve zu positiveren Werten der Mobilität verschoben. Der isoelektrische Punkt lag bei einer Konzentration von  $100 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  Kaliumnitrat bei  $\text{pH } 4$ .

Im Vergleich zum platinbelegten Siliciumdioxid war die Mobilität der kleinen Siliciumdioxidpartikel im neutralen und basischen pH-Bereich größer.



**Abbildung 4.2.3: Elektrophoretische Mobilität der Zeolith Y-Partikel in Kaliumnitratlösungen unterschiedlicher Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert.**



**Abbildung 4.2.4: Elektrophoretische Mobilität der Zeolith Z-Partikel in Kaliumnitratlösungen unterschiedlicher Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert.**

Die elektrophoretische Beweglichkeit der Zeolithpartikel in Abhängigkeit vom pH-Wert änderte sich ähnlich wie bei Siliciumdioxid. Beide isoelektrischen Punkte lagen zwischen pH 1 und 2. Eine Erhöhung der Salzkonzentration hatte bei Zeolith Y keinen und bei Zeolith Z einen schwachen Effekt. Durch Kaliumnitratzugabe wurde die Mobilität zu positiveren Werten verschoben. Die Mobilität der Zeolith Y-Partikel war sehr klein, die

der ZSM-5-Teilchen entsprach der bei den platinbelegten Siliciumdioxidpartikeln beobachteten.

### 4.3. Zusammenfassung und Diskussion

Durch die Ultra-Turraxbehandlung wurden die mittleren Partikelgrößen aller eingesetzten Materialien erniedrigt. Erwartungsgemäß gelang die Herstellung von Dispersionen mit monomodaler, enger Teilchengrößenverteilung mit dieser Art des Dispergierens nicht.

Das unbehandelte Siliciumdioxid wurde durch die Kavitationseffekte und die turbulenten Strömungen, welche vom Ultra-Turrax hervorgerufen werden, am besten zerkleinert. Die mittlere Partikelgröße sank von  $d(4,3) = 17.6 \pm 13.5 \mu\text{m}$  auf  $d(4,3) = 2.5 \pm 0.7 \mu\text{m}$ . Die platinbelegten Siliciumdioxidteilchen konnten nicht so stark zerstört werden. Der mittlere Teilchendurchmesser  $d(4,3)$  konnte lediglich von  $26.7 \pm 13.1 \mu\text{m}$  auf  $4.5 \pm 1.6 \mu\text{m}$  erniedrigt werden.

Die Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid waren zähflüssiger als die von reinem  $\text{SiO}_2$  mit gleichem Feststoffanteil. Wegen der erhöhten Viskosität, die auch bei den rheologischen Messungen (Kap. 5.1) festgestellt werden konnte, erniedrigte sich die Strömungsgeschwindigkeit bei Ultra-Turraxbehandlung. Dementsprechend schlechter war der Mahlerfolg in Bezug auf eine Verringerung der mittleren Partikelgröße.

Die mittlere Partikelgröße der Zeolith Y-Teilchen konnte durch den Ultra-Turrax kaum erniedrigt werden. Der aus der Volumenverteilung ermittelte Partikeldurchmesser des unbehandelten Faujasitpulvers betrug  $2.7 \pm 1.3 \mu\text{m}$ . Nach der Ultra-Turraxmahlung lag der  $d(4,3)$ -Mittelwert bei  $4.5 \pm 1.5 \mu\text{m}$ , der  $d(1,0)$ -Durchmesser bei  $1.6 \pm 0.76$ . Durch das Dispergieren wurde die Teilchengrößenverteilung offenbar verbreitert. Aufgrund der starken Strömungs- und Kavitationseffekte kann die orthokinetische Koagulation eine Rolle spielen [z. B. LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997]. Wegen des großen Energieeintrags in das System wurde der Teilchenfluß verstärkt, so dass es zu einer scherinduzierten Aggregation kam. Die aus zahlreichen Einzelkristalliten bestehenden Faujasitteilchen (Abb. 3.4.3) wurden bei hohen Scherraten so zusammengedrückt, dass sie aggregierten. Dieses Verhalten konnte auch bei den rheologischen Steady-Shear-Experimenten (Kap. 5.1.) beobachtet werden. Die Betrachtung des Durchmessers der Anzahlvertei-



lung zeigte aber, dass insgesamt nur wenige solcher Agglomerate neu gebildet wurden. Der  $d(1,0)$ -Wert war deutlich kleiner als der  $d(4,3)$ -Durchmesser. Ein Großteil aller Faujasitteilchen wurde also durch die Ultra-Turraxbehandlung zerkleinert.

Der mittlere  $d(4,3)$ -Durchmesser der Zeolith Z-Partikel wurde durch das Dispergieren nur wenig verändert. Die Teilchengröße nach der Anzahlverteilung  $d(1,0)$  war mit  $3.1 \pm 1.5 \mu\text{m}$  in etwa so wie die der platinbelegten Siliciumdioxidteilchen. Auch die ZSM-5-Teilchen ließen sich durch die Ultra-Turraxbehandlung nur schlecht zerkleinern.

Beim Mahlen der Zweistoffsysteme von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y entstanden je nach Zusammensetzung einige große Agglomerate, die den  $d(4,3)$ -Durchmesser der Dispersionen auf über  $10 \mu\text{m}$  ansteigen ließen. Die  $d(1,0)$ -Partikelgröße lag jedoch zwischen dem Durchmesser der platinbelegten Siliciumdioxid- und der Zeolith Y-Teilchen. Allgemein nahm der mittlere Partikeldurchmesser mit steigendem Gehalt an Faujasit kontinuierlich ab. Die Anzahl der kleinen Teilchen in den Dispersionen nahm erwartungsgemäß mit steigender Zeolith Y-Konzentration zu.

Die mittlere Teilchengröße der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z war im Vergleich zu den  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Faujasit-Dispersionen etwas größer. Auch bei den Proben von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und ZSM-5 bildeten sich durch die Ultra-Turraxbehandlung Agglomerate, die den  $d(4,3)$ -Durchmesser auf Werte nahe bei  $10 \mu\text{m}$  ansteigen ließen. Die  $d(1,0)$ -Teilchengröße zeigte, dass der Hauptteil der Partikel Durchmesser von etwa  $3.1 \pm 1.6 \mu\text{m}$  hatte.

Bei Ermittlung der Teilchengröße der Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z gab es in Abhängigkeit von der Zusammensetzung deutliche Unterschiede. Mit steigendem Anteil an ZSM-5 wurden sowohl die  $d(4,3)$ - als auch die  $d(1,0)$ -Durchmesser größer. Der Zeolith Z war, wie bereits angedeutet, relativ hart und konnte durch den Ultra-Turrax nur wenig zerkleinert werden. Die Zeolith Z-Teilchen sorgten in der Dispersion von 90% Faujasit und 10% ZSM-5 dafür, dass  $d(4,3)$ - und  $d(1,0)$ -Teilchengröße deutlich unter  $1 \mu\text{m}$  lagen. Die harten ZSM-5-Teilchen wirkten bei dieser Probe wie die Kugeln einer Kugelmühle und zerkleinerten die Faujasitagglomerate im Zusammenspiel mit den Effekten des Ultra-Turrax auf die Größe der Primärpartikel.

#### 4. Charakterisierung der Dispersionen

---

Die Teilchengrößen der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z lagen zwischen  $d(1,0) = 3.1$  bis  $1.3 \mu\text{m}$  und hatten eine sehr breite Verteilung. Der Durchmesser hing dabei von der Zusammensetzung ab. Mit steigendem ZSM-5-Gehalt nahm die mittlere Partikelgröße zu und erreichte bei den Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Z jeweils einen Maximalwert. In dieser Abhängigkeit kam die schon bei den anderen Dispersionen beobachtete Härte der ZSM-5-Kristalle zum Ausdruck. Sie ließen sich durch das Dispergieren mit dem Ultra-Turrax nur wenig zerkleinern, sorgten aber dafür, dass die Partikelgröße der anderen in den Proben enthaltenen Feststoffe abnahm. Die in den turbulenten Strömungen des Ultra-Turrax beschleunigten Zeolith Z-Teilchen prallten mit großer Geschwindigkeit auf die anderen Partikel und zerschlugen diese, ohne selbst zerstört zu werden.

Die Abhängigkeit der elektrophoretischen Mobilität der Siliciumdioxidteilchen, ob platinbelegt oder nicht, vom pH-Wert entsprach dem erwarteten, literaturbekannten Verlauf [z. B. KANE, LA MER, LINFORD 1964; KOSMULSKI 2002]. Ein Anstieg der elektrophoretischen Mobilität mit steigender Salzkonzentration war auf die Abnahme der Oberflächenladungsdichte der  $\text{SiO}_2$ -Partikel zurückzuführen. Durch Salze wurde die diffuse Ionenschicht um die Teilchen komprimiert und das Oberflächenpotential fiel steiler zu Lösung hin ab [LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997]. Die Beweglichkeit der platinbelegten Siliciumdioxidteilchen war wegen ihres größeren Durchmessers kleiner als die der  $\text{SiO}_2$ -Partikel.

Die elektrophoretische Mobilität der Faujasitpartikel wurde durch die Erhöhung der Kaliumnitratkonzentration nicht signifikant verändert. Die Beweglichkeit blieb im gesamten untersuchten pH-Wert-Bereich nahezu unverändert negativ. Damit verhielt sich der Faujasit bezüglich seiner elektrophoretischen Beweglichkeit wie Siliciumdioxid. Die Ergebnisse zeigen, dass sich der isoelektrische Punkt des Zeolithen bei  $\text{pH} < 3$  befand. Das Oberflächenpotential des Faujasits wurde also nicht durch die enthaltenen Aluminiumionen verändert, sondern entsprach den für reines Siliciumdioxid beobachteten Werten. Die Beweglichkeit der Zeolith Y-Teilchen war im Vergleich zu den anderen Materialien am kleinsten. Die Oberflächenladung dieses Zeolithen war demnach kleiner als beim Siliciumdioxid.

Auch der isoelektrische Punkt des Zeolith Z lag bei  $\text{pH} < 3$ . Der Aluminiumanteil im ZSM-5 hatte ebenfalls keinen Einfluss auf das Oberflächenpotential der Zeolithteilchen. Eine Erhöhung der Kaliumnitratkonzentration von 10 auf  $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  verschob die elektrophoretische Beweglichkeit leicht zu positiveren Werten und den isoelektrischen Punkt auf  $\text{pH} \sim 4$ .

Insgesamt entsprach der bei den zeolithischen Proben beobachtete Verlauf der Mobilitäts-pH-Kurven der von Mäurer et al. für ZSM-5 festgestellten Abhängigkeit [MÄURER, MÜLLER, KRAUSHAAR-CZARNETZKI 2001]. Ein spezifischer Effekt der Mikroporen der Zeolithe auf die elektrophoretische Beweglichkeit konnte nicht festgestellt werden.

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

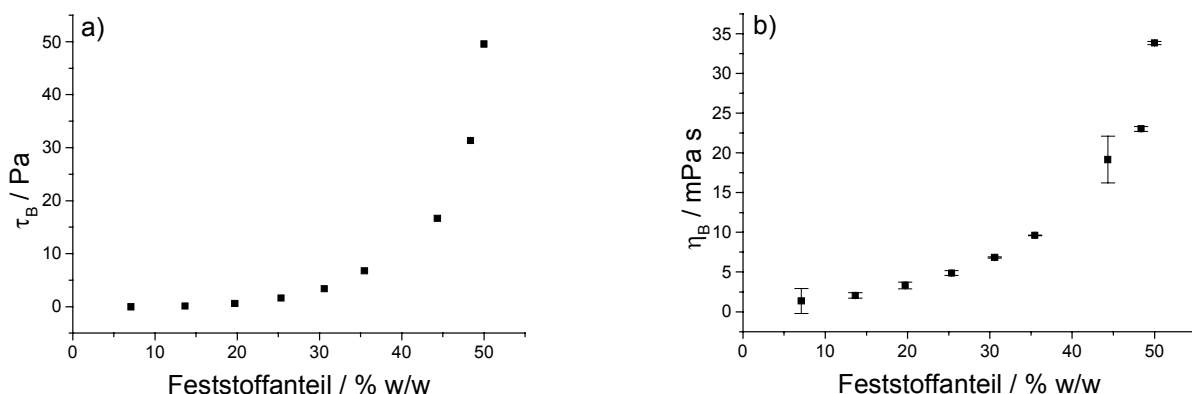
In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der rheologischen Messungen an den Einstoffdispersionen, also der Slurries von unbehandeltem und platinbelegtem Siliciumdioxid, von Zeolith Y und Zeolith Z, präsentiert. In Kapitel 5.1. werden die Fließeigenschaften in Abhängigkeit vom Feststoffanteil der Dispersionen untersucht. Außerdem wurde bei konstanter Feststoffkonzentration der Einfluss von Salzen auf die rheologischen Charakteristika ermittelt (Kap. 5.2.). Das Kapitel 5.3. zeigt abschließend den Effekt von zugesetzten Makromolekülen auf die Fließeigenschaften der Dispersionen.

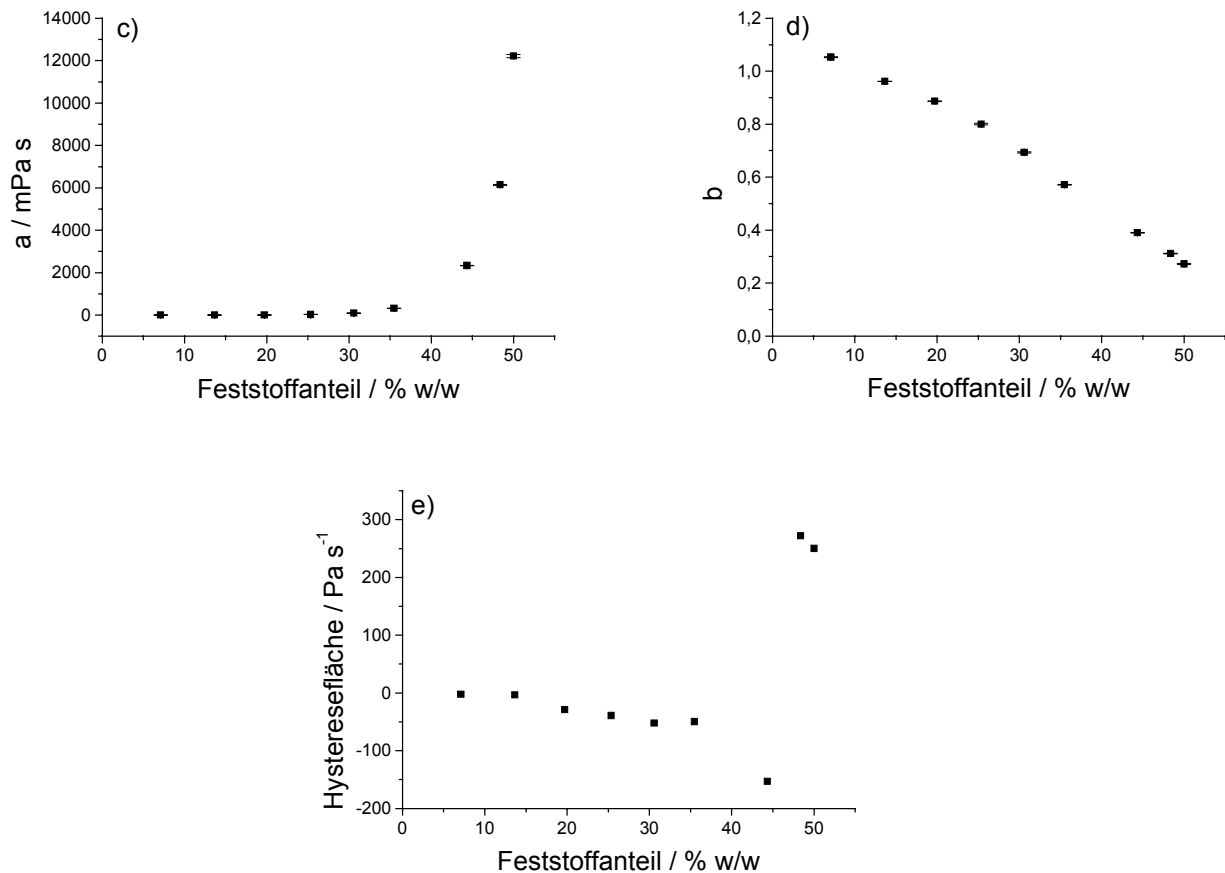
### 5.1. Abhängigkeit der Fließeigenschaften vom Feststoffanteil

#### 5.1.1. Dispersionen von Siliciumdioxid

Für einen Vergleich wurden vom reinen Siliciumdioxid ebenfalls Dispersionen hergestellt und rheologisch charakterisiert. Dieses Material wurde aber nicht zur Herstellung von Zwei- oder Dreistoffdispersionen verwendet, um die Anzahl der zu untersuchenden Proben in Grenzen zu halten. Im folgenden wird die graphische Auswertung der Abhängigkeit verschiedener Parameter vom Feststoffanteil der Proben dargestellt. Im einzelnen sind dies die aus dem Bingham-Modell errechneten Größen, Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  und -Fließkoeffizient  $\eta_B$ , die Auswerteergebnisse des Ostwald-Modells, Fließkoeffizient  $a$  und -index  $b$ , sowie die Hystereseffläche der CR-Fließkurve.

Anschließend werden die Ergebnisse einer kombinierten Messung aus Amplituden-, Frequenz-, Kriechversuch, CS- und CR-Fließkurve an einer Dispersion mit einem Feststoffanteil von 40% w/w präsentiert, um einen Einblick in das Fließverhalten der Probe zu geben.



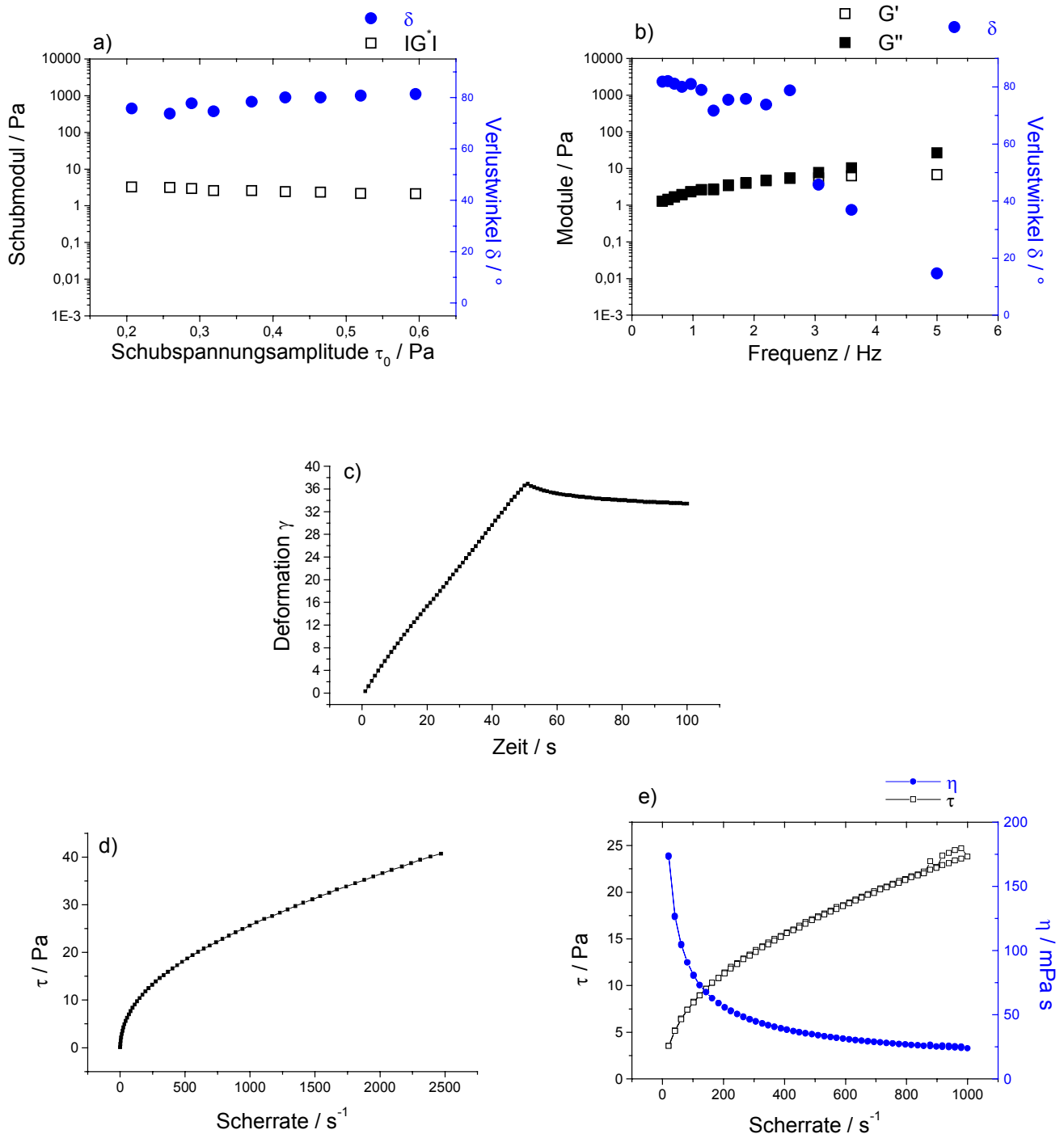


**Abbildung 5.1.1:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d) und der Hystereseefläche der CR-Fließkurve (e) der Dispersionen von Siliciumdioxid vom Feststoffanteil.

Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$ , die dynamische Viskosität  $\eta_B$  und der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  der Dispersionen von Siliciumdioxid stiegen in Abhängigkeit vom Feststoffanteil zunächst langsam, ab etwa 30% w/w aber stark an. Der Ostwald-Fließindex  $b$  dagegen sank mit zunehmender Partikelkonzentration von 1,05 auf 0,2 linear ab. Die Hystereseefläche der CR-Fließkurve war bei niedrigem Feststoffgehalt negativ (Antithixotropie der Proben) und erreichte erst ab 45% w/w Werte größer als Null.

Abb. 5.1.2 zeigt die Ergebnisse der kombinierten rheologischen Versuche an der Dispersion von Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w. Im einzelnen werden die Resultate des Amplituden-, Frequenz-, Kriechversuchs sowie je eine CS- und CR-Fließkurve wiedergegeben.

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen



**Abbildung 5.1.2: Amplituden- (a), Frequenz- (b), Kriechversuch (c), CS- (d) und CR-Fließ- sowie Viskositätskurve (e) einer Dispersion von Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**

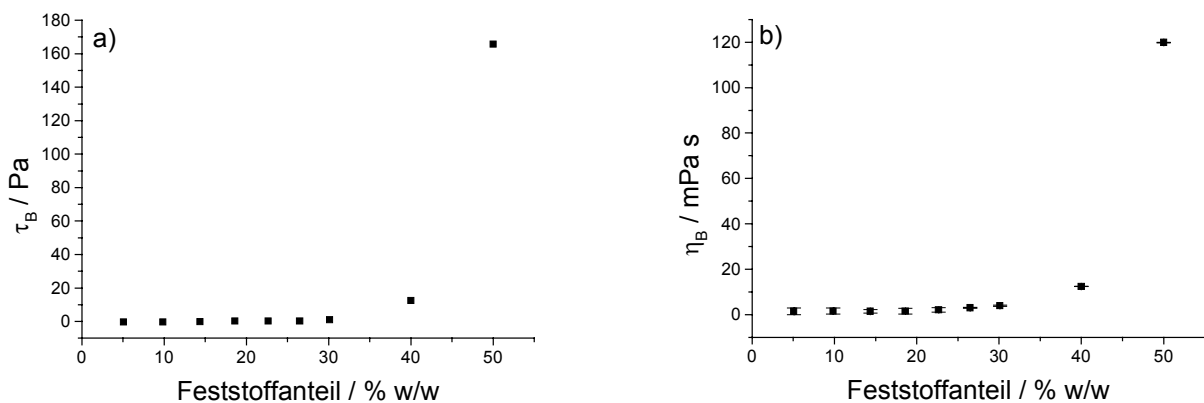
Unter den gewählten Messbedingungen befand sich die Siliciumdioxiddispersion mit 40% w/w Feststoffanteil im viskosen Bereich. Der Amplitudenversuch zeigte, dass der Schubmodul konstant kleine Werte hatte, der Verlustwinkel lag über den gesamten Schubspannungsamplituden-Bereich bei 80°. Im Frequenzversuch lagen Speicher- und Verlustmodul dicht beieinander, der Verlustwinkel nahm mit steigender Frequenz ab. Ab 3 Hz war  $G''$  deutlich größer als  $G'$ . Im Kriechversuch zeigte sich, dass die Dispersion

von Siliciumdioxid auch elastische Eigenschaften besaß. Die relative elastische Komplianz lag bei 9% (Tab. 5.1.1). Die schubspannungsgesteuerte Fließkurve wies keine Fließgrenze und einen für pseudoplastische Fluide typischen Verlauf auf. Die Viskositätskurve verdeutlichte das stark scherverdünnende Fließen der Dispersion. In der Fließkurve trat eine kleine positive Hysterese fläche auf.

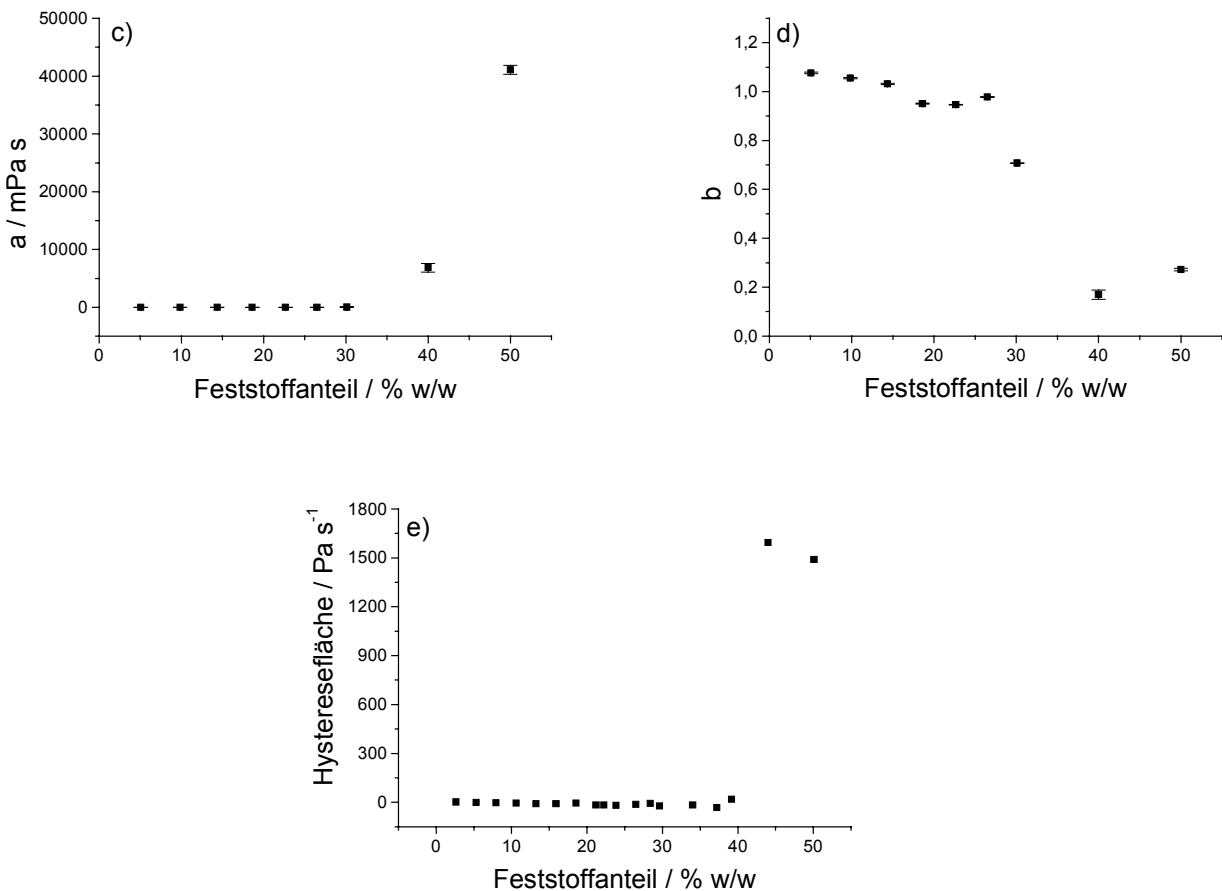
**Tabelle 5.1.1: Auswertung des Kriechversuches an einer Dispersion von Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w nach dem Burger-Modell. Mittlere Schubspannung  $\tau_0$ : 0.4074 Pa; Maximale Kriechkomplianz  $J_{max}$ : 89.834 Pa<sup>-1</sup>.**

<b>Belastungsphase</b>	
Kriechkomplianz $J(t) = J_0 + J_m \cdot (1 - \exp(-t/\lambda)) + t/\eta_0$	
Sofortige Komplianz $J_0$ [Pa <sup>-1</sup> ]	-
Viskoelastische Komplianz $J_m$ [Pa <sup>-1</sup> ]	2574000
Mittlere Retardationszeit $\lambda$ [s]	9.23
Nullviskosität $\eta_0$ [Pa·s]	0.59
Korrelationskoeffizient $R_{xy}$	0.99987
Sofortige Deformation $\gamma_0$ [1]	-
Newtonsche Schergeschwindigkeit $D_n$ [s <sup>-1</sup> ]	0.69
Anzahl Datenpunkte für Stationaritätsprüfung	5
Kriterium für stationären Zustand	0.99999
<b>Erholungsphase</b>	
Kriechkomplianz $J(t) = J_{max} - J_0 - J_m \cdot (1 - \exp(-t/\lambda))$	
Sofortige Komplianz $J_0$ [Pa <sup>-1</sup> ]	-
Viskoelastische Komplianz $J_m$ [Pa <sup>-1</sup> ]	8.65
Mittlere Retardationszeit $\lambda$ [s]	17.70
Korrelationskoeffizient $R_{xy}$	0.99772
Gleichgewichtskomplianz $J_{e0}$ [Pa <sup>-1</sup> ]	8.11
Elastische Komplianz $J_e$ [Pa <sup>-1</sup> ]	8.11
Viskose Komplianz $J_v$ [Pa <sup>-1</sup> ]	81.73
Rel. elastische Komplianz $J_e/J_{max}$ [%]	9.02
Rel. viskose Komplianz $J_v/J_{max}$ [%]	90.98

### 5.1.2. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid



## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen



**Abbildung 5.1.3:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d) und der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid vom Feststoffanteil.

Die Bingham-Parameter, sowohl Fließgrenze  $\tau_B$  als auch Fließkoeffizient  $\eta_B$ , der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  stiegen bis zu einer Grenze von 30% w/w Feststoffanteil zunächst langsam, darüber aber steil an. Auch der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde ab dieser Partikelkonzentration sprunghaft größer. Die Auftragung der Hysteresefläche gegen den Feststoffgehalt verlief bis 40% w/w sehr flach. Bei größerem Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid wurde die Fläche etwa  $1.5 \text{ kPa}\cdot\text{s}^{-1}$  groß. Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch Erhöhung des Feststoffgehaltes an platinbelegtem Siliciumdioxid von Werten  $> 1$  bis zu  $\sim 28\%$  w/w auf 1 und bei noch höherem Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid auf  $\sim 0.3$  gesenkt.

Im folgenden sind die einzelnen Messresultate der kombinierten rheologischen Versuche für eine Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w aufgeführt.



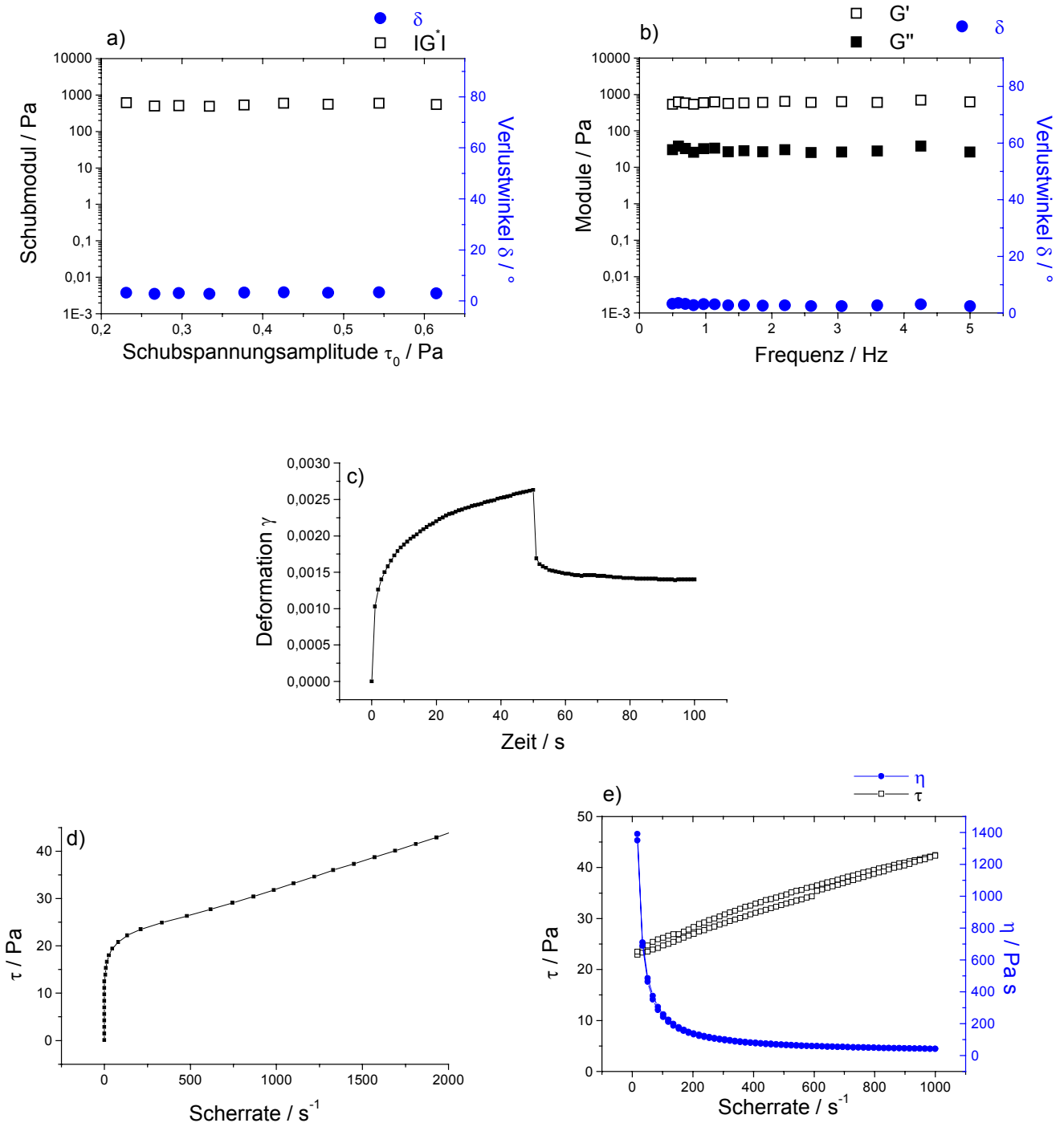


Abbildung 5.1.4: Amplituden- (a), Frequenz- (b), Kriechversuch (c), CS- (d) und CR-Fließ- sowie Viskositätskurve (e) einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

Der Amplitudentest zeigte, dass sich die Dispersion unter den gewählten Messbedingungen im linear-elastischen Bereich befand. Der Schubmodul blieb über die gesamte Messspanne der angelegten Schubspannungsamplitude konstant. Der Verlustwinkel lag stets bei Werten  $< 5^\circ$ . Die Ergebnisse des Frequenztests bestätigten das Resultat aus dem Amplitudenversuch. Die Dispersion hatte die Eigenschaften eines Gels. Der Speichermodul  $G'$  lag im gesamten Frequenzbereich oberhalb des Verlustmoduls  $G''$ . Der

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

Verlustwinkel blieb konstant kleiner  $5^\circ$ . Beide Module veränderten sich in Abhängigkeit von der angelegten Frequenz nicht. Der linear-viskoelastische Bereich wurde nicht verlassen.

Tab. 5.1.2 liefert die Auswertergebnisse des Kriechversuches nach dem Burger-Modell.

**Tabelle 5.1.2: Auswertung des Kriechversuches an einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w nach dem Burger-Modell. Mittlere Schubspannung  $\tau_0$ : 0,4074 Pa; Maximale Kriechkomplianz  $J_{\max}$ : 0,0064594 Pa<sup>-1</sup>.**

<b>Belastungsphase</b>	
Kriechkomplianz $J(t) = J_0 + J_m \cdot (1 - \exp(-t/\lambda)) + t/\eta_0$	
Sofortige Komplianz $J_0$ [Pa <sup>-1</sup> ]	0.0021
Viskoelastische Komplianz $J_m$ [Pa <sup>-1</sup> ]	0.0026
Mittlere Retardationszeit $\lambda$ [s]	5.62
Nullviskosität $\eta_0$ [Pa·s]	28239
Korrelationskoeffizient $R_{xy}$	0.99864
Sofortige Deformation $\gamma_0$ [1]	$8.7246 \cdot 10^{-4}$
Newtonsche Schergeschwindigkeit $D_n$ [s <sup>-1</sup> ]	$1.4427 \cdot 10^{-5}$
Anzahl Datenpunkte für Stationaritätsprüfung	5
Kriterium für stationären Zustand	0.9993
<b>Erholungsphase</b>	
Kriechkomplianz $J(t) = J_{\max} - J_0 - J_m \cdot (1 - \exp(-t/\lambda))$	
Sofortige Komplianz $J_0$ [Pa <sup>-1</sup> ]	0.0024
Viskoelastische Komplianz $J_m$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$6.1663 \cdot 10^{-4}$
Mittlere Retardationszeit $\lambda$ [s]	9.678
Korrelationskoeffizient $R_{xy}$	0.97664
Gleichgewichtskomplianz $J_{e0}$ [Pa <sup>-1</sup> ]	0.0030
Elastische Komplianz $J_e$ [Pa <sup>-1</sup> ]	0.0030
Viskose Komplianz $J_v$ [Pa <sup>-1</sup> ]	0.0034
Rel. elastische Komplianz $J_e/J_{\max}$ [%]	46.67
Rel. viskose Komplianz $J_v/J_{\max}$ [%]	53.33

Die Auswertung des Kriechversuchs nach dem Burger-Modell (Tab. 5.1.2) ergab für die Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid eine große relative elastische Komplianz von  $\sim 47\%$ .

Bei der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w lag der Übergang vom plastischen zum laminaren Fließen bei 20 Pa. Diese Fließgrenze wurde sowohl in der CS- als auch in der CR-Fließkurve deutlich. Die Probe floss stark scherverdünnend. Zwischen der Auf- und Abwärtskurve bildete sich eine positive Hystereseffläche aus.

## 5.1.3. Dispersionen von Zeolith Y

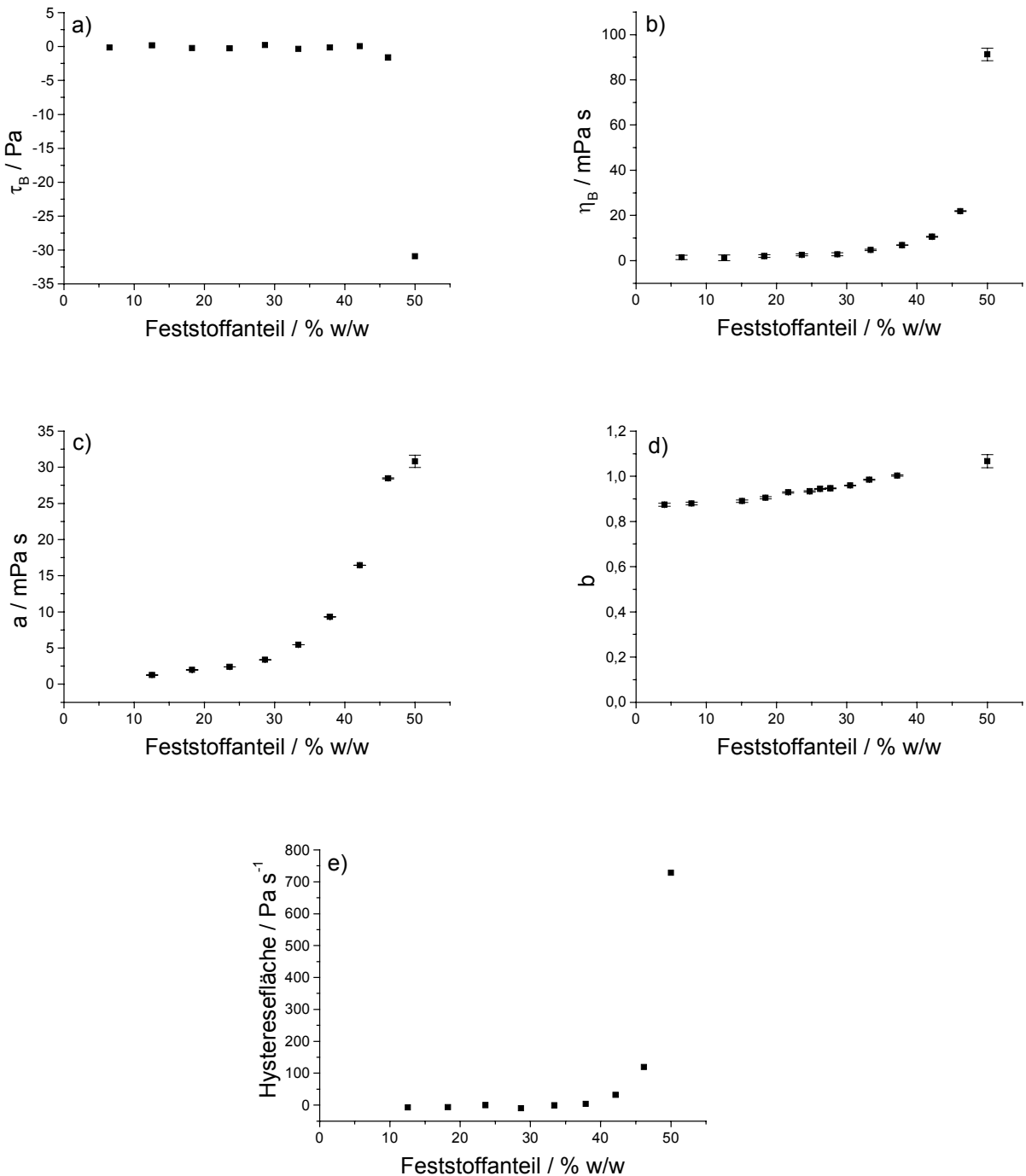


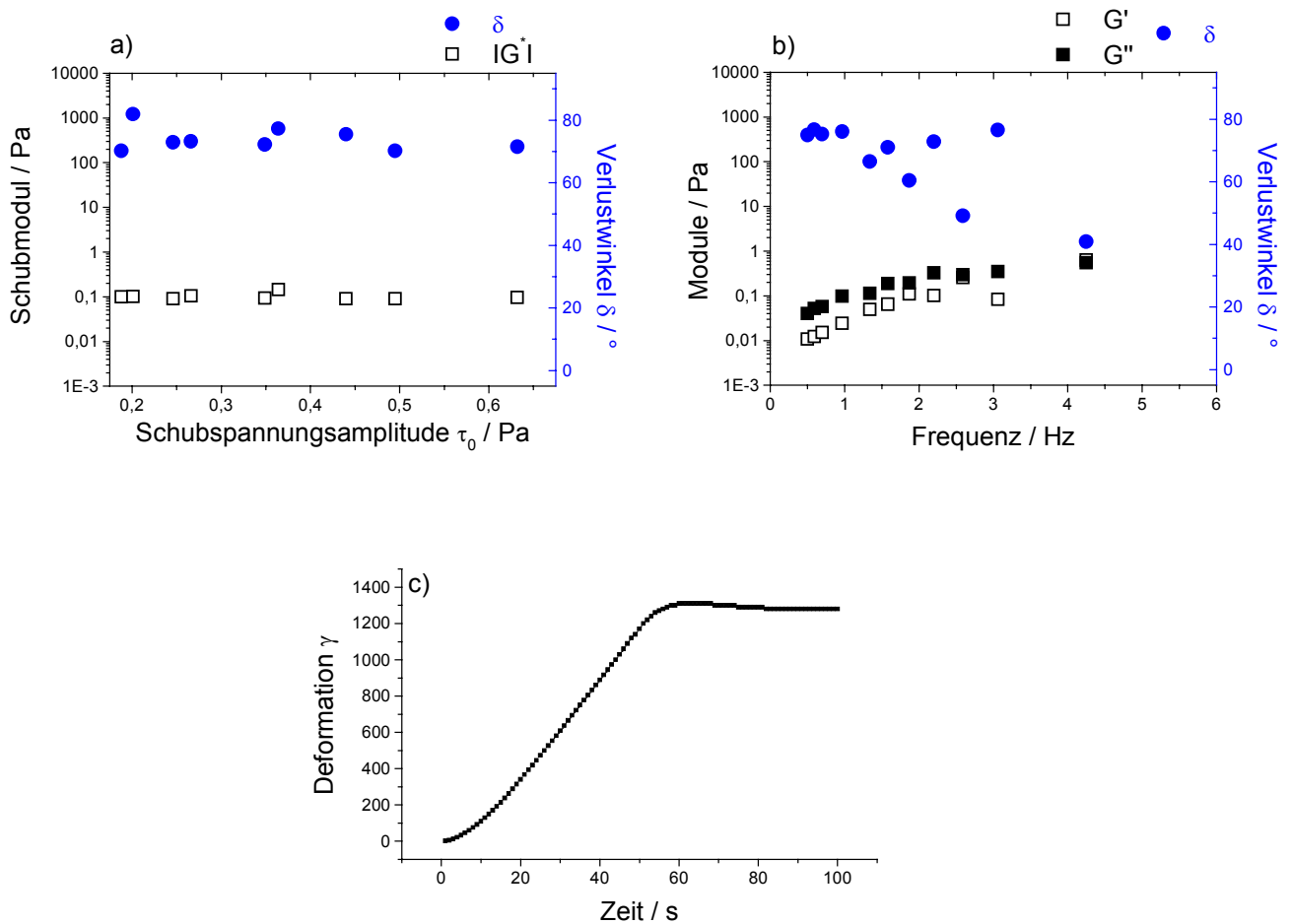
Abbildung 5.1.5: Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d) und der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Dispersionen von Zeolith Y vom Feststoffanteil.

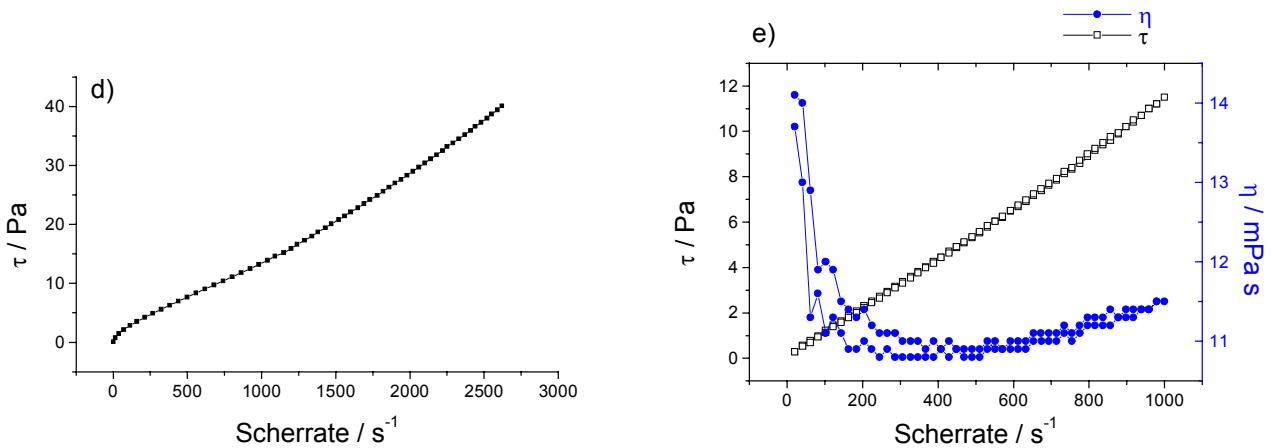
Die Erhöhung des Feststoffanteils auf bis zu 40% w/w hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  einer Dispersion von Zeolith Y. Sie lag konstant knapp unter 0 und sank erst bei deutlich größerer Partikelkonzentration auf formal stark negative Werte ab. Der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  sowie der Ostwald-Fließkoeffizient

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

a der Dispersion von Zeolith Y stiegen durch die Erhöhung des Feststoffanteils kontinuierlich, zunächst langsam, ab etwa 35% w/w steiler an. Die Erhöhung des Feststoffgehaltes an Faujasit führte zu einem fast linearen Anstieg des Ostwald-Fließindex  $b$  zwischen 0.9 und 1.1. Die Hystereseffläche der CR-Fließkurve wurde bis 40% w/w Feststoffanteil kaum verändert. Ab diesem Wert stieg sie steil auf etwa  $700 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$  bei 50% w/w. Die maximale Hystereseffläche war also um den Faktor 2-3 kleiner als beim platinbelegten Siliciumdioxid.

Abb. 5.1.6 zeigt die Ergebnisse des Amplituden-, Frequenz- und Kriechversuchs sowie jeweils eine schubspannungs- und eine scherratenkontrollierte Fließkurve der Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.





**Abbildung 5.1.6:** Amplituden- (a), Frequenz- (b), Kriechversuch (c), CS- (d) und CR-Fließ- sowie Viskositätskurve (e) einer Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

Die Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w befand sich unter den gewählten Bedingungen des Amplitudenversuches im linear-viskosen Bereich. Der Schubmodul änderte sich in Abhängigkeit von der angelegten Schubspannungsamplitude nicht. Er blieb bei sehr niedrigen Werten konstant. Der Verlustwinkel lag zwischen 70 und 80°. In Abhängigkeit von der angelegten Schwingungsfrequenz stiegen sowohl Speicher- als auch Verlustmodul an, der Verlustwinkel sank dagegen. Bei einer Frequenz von 4 Hz waren die Module in etwa gleich groß. Im Bereich niedriger Frequenzen lag der Verlustmodul oberhalb des Speichermoduls. Die Dispersion verhielt sich wie ein Sol. Im Kriechversuch wurde dieser Charakter der Dispersion von Zeolith Y mit 40% w/w Feststoffgehalt noch deutlicher. Nach Abschalten der Kraft schwang die Probe nicht zurück, sondern blieb deformiert. Sie verhielt sich ideal-viskos (Tab. 5.1.3).

**Tabelle 5.1.3:** Auswertung des Kriechversuches an einer Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w nach dem Burger-Modell. Mittlere Schubspannung  $\tau_0$ : 0.4074 Pa; Maximale Kriechkomplianz  $J_{max}$ : 2877.8 Pa<sup>-1</sup>.

<b>Belastungsphase</b>	
Kriechkomplianz $J(t) = J_0 + J_m \cdot (1 - \exp(-t/\lambda)) + t/\eta_0$	
Sofortige Komplianz $J_0$ [Pa <sup>-1</sup> ]	67884000
Viskoelastische Komplianz $J_m$ [Pa <sup>-1</sup> ]	-
Mittlere Retardationszeit $\lambda$ [s]	10.515
Nullviskosität $\eta_0$ [Pa·s]	0.014
Korrelationskoeffizient $R_{xy}$	0.99991
Sofortige Deformation $\gamma_0$ [1]	27656000
Newtonsche Schergeschwindigkeit $D_n$ [s <sup>-1</sup> ]	29.798
Anzahl Datenpunkte für Stationaritätsprüfung	5
Kriterium für stationären Zustand	1

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

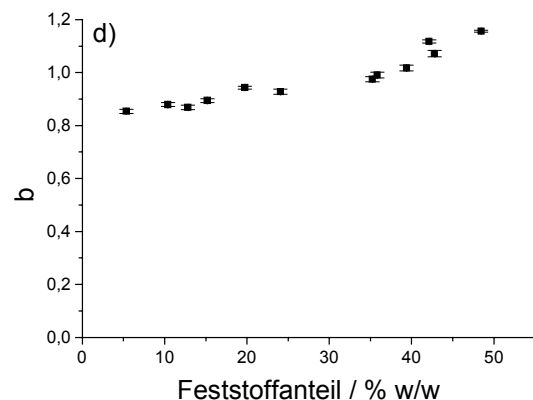
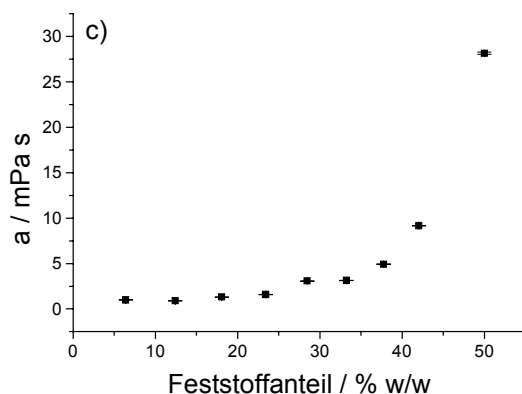
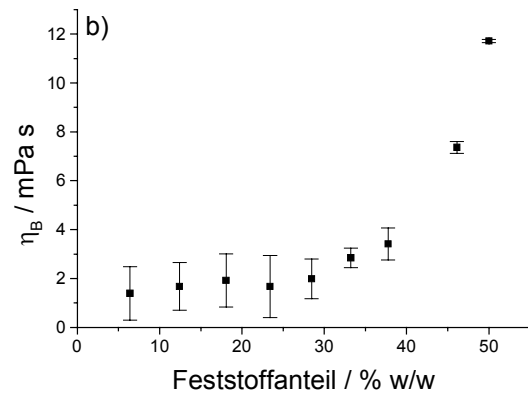
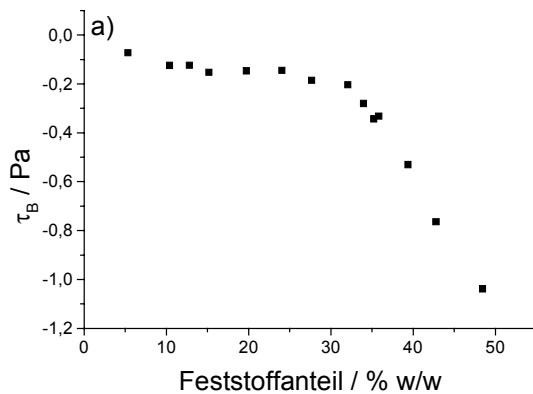
### Erholungsphase

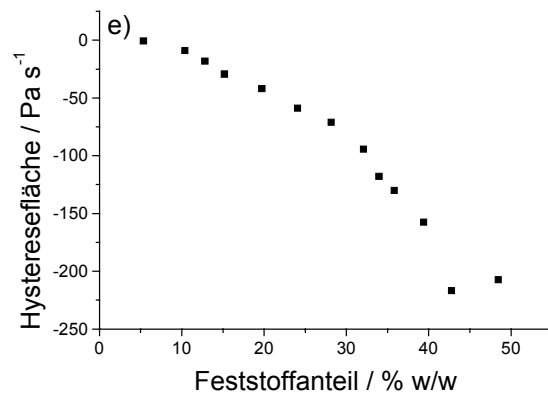
$$\text{Kriechkomplianz } J(t) = J_{\max} - J_0 - J_m \cdot (1 - \exp(-t/\lambda))$$

Sofortige Komplianz $J_0$ [ $\text{Pa}^{-1}$ ]	85.627
Viskoelastische Komplianz $J_m$ [ $\text{Pa}^{-1}$ ]	-
Mittlere Retardationszeit $\lambda$ [s]	2.2709
Korrelationskoeffizient $R_{xy}$	0.858
Gleichgewichtskomplianz $J_{e0}$ [ $\text{Pa}^{-1}$ ]	-
Elastische Komplianz $J_e$ [ $\text{Pa}^{-1}$ ]	-
Viskose Komplianz $J_v$ [ $\text{Pa}^{-1}$ ]	3172.4
Rel. elastische Komplianz $J_e/J_{\max}$ [%]	-10.24
Rel. viskose Komplianz $J_v/J_{\max}$ [%]	110.24

Die Dispersion von Zeolith Y mit 40% w/w Feststoffgehalt hatte keine Fließgrenze. Ab einer Scherrate von etwa  $1000 \text{ s}^{-1}$  wich die CS-Fließkurve deutlich vom linearen Verlauf ab und brach nach oben aus. Aus der scherratengeregelten Fließkurve wurde deutlich, dass die Probe bis  $400 \text{ s}^{-1}$  scherverdünnend floss. Ab dieser Grenze stieg die Viskosität mit steigender Scherrate wieder an. Die Dispersion verhielt sich dilatant. Dennoch bildete sich zwischen Auf- und Abwärtskurve eine positive Hysterese fläche aus, die deutlich kleiner als die bei der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid war.

### 5.1.4. Dispersionen von Zeolith Z

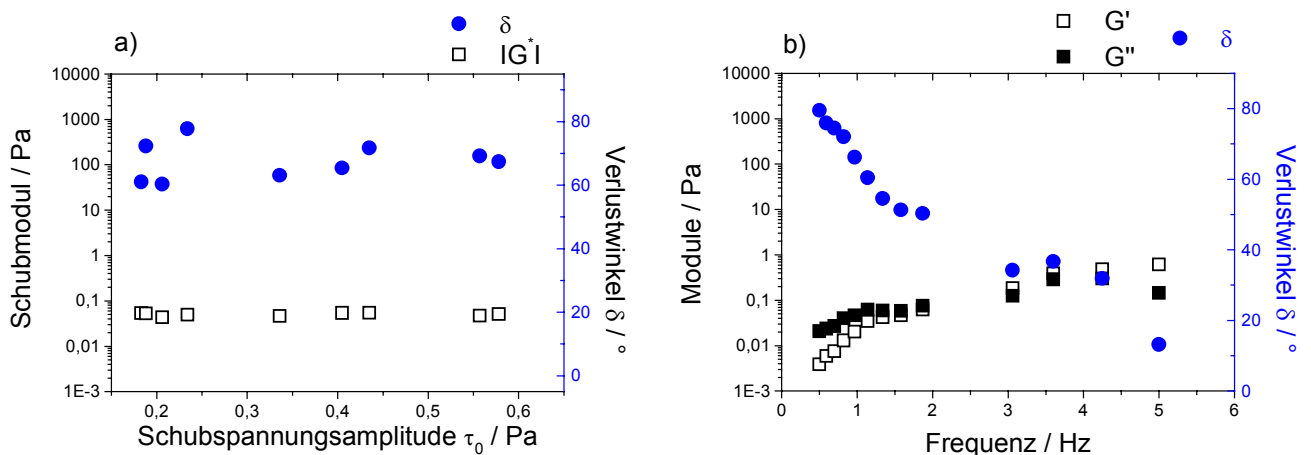


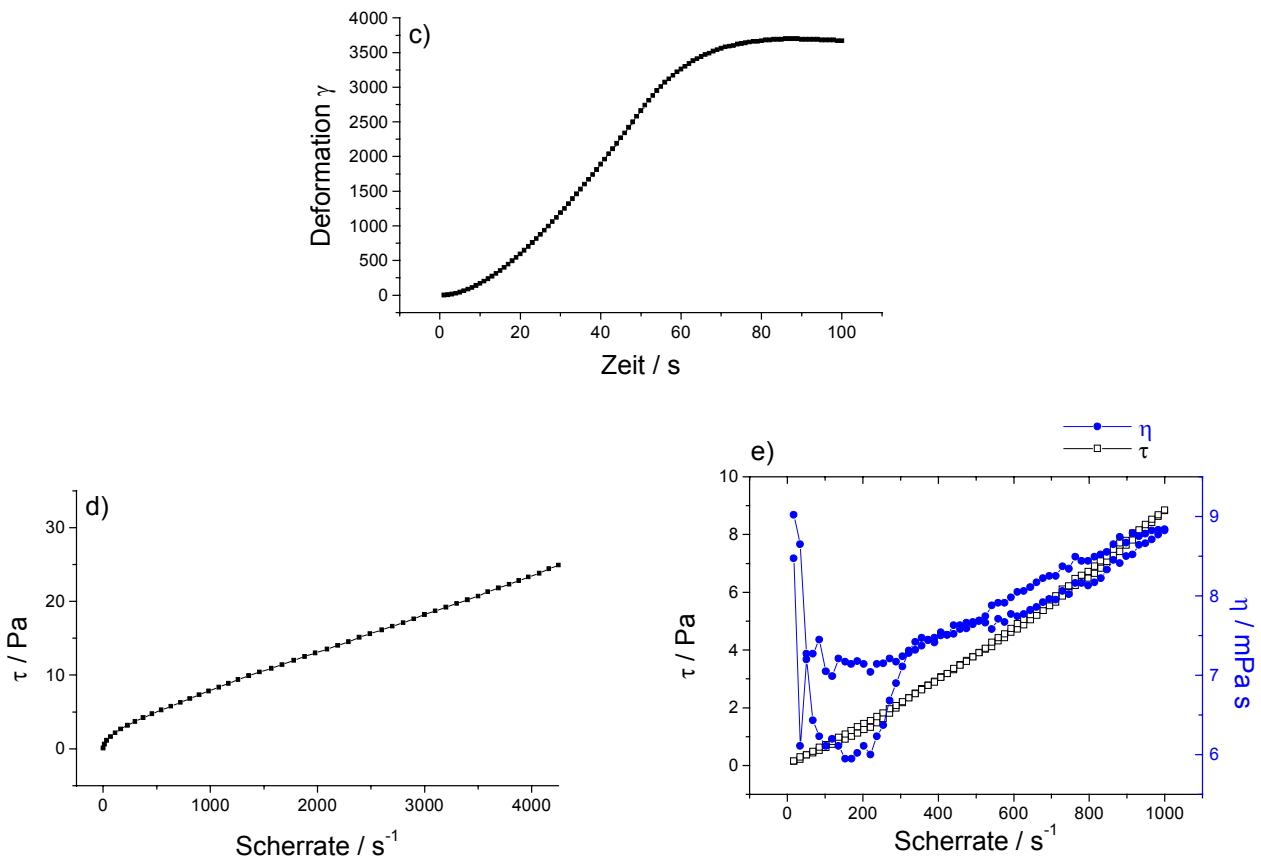


**Abbildung 5.1.7:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d) und der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Dispersionen von Zeolith Z vom Feststoffanteil.

Die Erhöhung der Partikelkonzentration in einer Dispersion von Zeolith Z führte zu einem langsamen Absinken der extrapolierten Fließgrenze  $\tau_B$  bis etwa 30% w/w von -0.1 auf -0.2 Pa. Bei größeren Feststoffanteilen sank sie steil auf formal negativere Werte ab. Der Bingham- und auch der Ostwald-Fließkoeffizient wurden durch die Erhöhung des Feststoffanteils bis 30% w/w nur langsam, ab diesem Wert aber rapide größer. Der Ostwald-Fließindex  $b$  stieg bei größer werdendem Feststoffanteil an Zeolith Z zwischen 0.8 und 1.2 fast linear an, ab 35% w/w erreichte er Werte  $> 1$ . Alle Werte der Hysteresefläche der CR-Fließkurve waren negativ (Rheopexie der Proben). Ihre Beträge wurden mit steigendem Zeolith Z-Gehalt stetig größer.

Abb. 5.1.8 zeigt die Ergebnisse der kombinierten Messungen an einer Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.





**Abbildung 5.1.8:** Amplituden- (a), Frequenz- (b), Kriechversuch (c), CS- (d) und CR-Fließ- sowie Viskositätskurve (e) einer Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

Unter den gewählten Messeinstellungen im Amplitudenversuch verhielt sich die Dispersion von Zeolith Y wie ein Sol. Der Schubmodul war im gesamten Bereich der Schubspannungsamplitude konstant niedrig. Auch der Verlustwinkel blieb oberhalb von  $60^\circ$ . Die Substanz befand sich unter diesen Messbedingungen im linear-viskosen Bereich. Mit Erhöhung der Oszillationsfrequenz sank der Verlustwinkel. Er erreichte bei etwa 3 Hz  $45^\circ$ . Der Verlustmodul lag bis zu dieser Frequenz oberhalb des Speichermoduls. Im Kriechversuch wurde die Deformation auch nach Abschalten der angelegten Kraft noch größer und erreichte erst 30 s danach einen konstanten Wert. Diese Beobachtung verdeutlichte, dass die Probe sehr dünnflüssig war und keine elastischen Eigenschaften aufwies (Tab. 5.1.4).

Die Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w zeigte in der CS-Fließkurve keine Fließgrenze. Sie war sehr dünnflüssig. Schon bei niedrigen angelegten Schubspannungen wurden sehr hohe Scherraten erreicht. In der CR-Fließkurve war



erkennbar, dass die Probe bis  $300 \text{ s}^{-1}$  scherverdünnend, bei höheren Scherraten dilatant floss. Die Hysterese fläche war sehr klein.

**Tabelle 5.1.4: Auswertung des Kriechversuches an einer Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w nach dem Burger-Modell. Mittlere Schubspannung  $\tau_0$ : 0.4074 Pa; Maximale Kriechkomplianz  $J_{\max}$ : 6522.1 Pa $^{-1}$ .**

<b>Belastungsphase</b>	
Kriechkomplianz $J(t) = J_0 + J_m \cdot (1 - \exp(-t/\lambda)) + t/\eta_0$	
Sofortige Komplianz $J_0$ [Pa $^{-1}$ ]	1430200
Viskoelastische Komplianz $J_m$ [Pa $^{-1}$ ]	-
Mittlere Retardationszeit $\lambda$ [s]	20.665
Nullviskosität $\eta_0$ [Pa·s]	0.0048
Korrelationskoeffizient $R_{xy}$	0.99998
Sofortige Deformation $\gamma_0$ [1]	582680
Newtonsche Schergeschwindigkeit $D_n$ [s $^{-1}$ ]	85.363
Anzahl Datenpunkte für Stationaritätsprüfung	5
Kriterium für stationären Zustand	1
<b>Erholungsphase</b>	
Kriechkomplianz $J(t) = J_{\max} - J_0 - J_m \cdot (1 - \exp(-t/\lambda))$	
Sofortige Komplianz $J_0$ [Pa $^{-1}$ ]	107.39
Viskoelastische Komplianz $J_m$ [Pa $^{-1}$ ]	-
Mittlere Retardationszeit $\lambda$ [s]	10.914
Korrelationskoeffizient $R_{xy}$	0.99791
Gleichgewichtskomplianz $J_{e0}$ [Pa $^{-1}$ ]	-
Elastische Komplianz $J_e$ [Pa $^{-1}$ ]	-2616.8
Viskose Komplianz $J_v$ [Pa $^{-1}$ ]	9138.9
Rel. elastische Komplianz $J_e/J_{\max}$ [%]	-40.12
Rel. viskose Komplianz $J_v/J_{\max}$ [%]	140.12

### 5.1.5. Zusammenfassung

Tab. 5.1.5 fasst die Auswertergebnisse der rheologischen Versuche an den Dispersionen mit 40% w/w Feststoffanteil zusammen.

**Tabelle 5.1.5: Vergleich der rheologischen Parameter der Dispersionen von Siliciumdioxid, platinbelegtem Siliciumdioxid (SiO $_2$ /Pt), Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**

	<b>SiO<math>_2</math></b>	<b>SiO<math>_2</math>/Pt</b>	<b>Zeolith Y</b>	<b>Zeolith Z</b>
$\tau_B$ / Pa	6.30	28.19	-3.85	-0.64
$\eta_B$ / mPa·s	11.01 ± 0.02	14.21 ± 0.04	26.00 ± 0.19	4.68 ± 0.41
a / mPa·s	254.1 ± 0.2	11746.0 ± 35.2	15.8 ± 0.6	3.2 ± 0.0
b	0.61 ± 0.00	0.18 ± 0.01	0.99 ± 0.00	1.02 ± 0.00
Hysterese fläche / Pa·s $^{-1}$	176.6	1211.8	-81.4	-74.2
G' (0.5 Hz) / Pa	0.0161	536.0	0.0101	0.0043
G''(0.5 Hz) / Pa	0.2230	30.2	0.0468	0.0179
Verlustwinkel $\delta$ / °	86	3	78	76
rel. elastische Komplianz / %	9	47	-	-

Kap. 5.1.1 bis 5.1.4 zeigen die Abhängigkeit der Fließeigenschaften vom Feststoffanteil der Einstoffdispersionen. Dabei offenbarten sich prinzipielle Unterschiede im rheologischen Verhalten der Siliciumdioxidproben zu den zeolithischen Slurries. Die SiO<sub>2</sub>-Dispersionen hatten ab Feststoffanteilen von 35% w/w höhere Viskositätskoeffizienten, flossen scherverdünnend und wiesen ab 40% w/w eine Fließgrenze auf. Sie zeigten ab dieser Partikelkonzentration thixotrope und deutlich elastische Eigenschaften. Dabei war die Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid zähflüssiger, hatte eine höhere Fließgrenze und einen deutlich thixotroperen Charakter als die reine Siliciumdioxiddispersion. Zudem wiesen die SiO<sub>2</sub>/Pt-Dispersionen im Kriech-, Amplituden- und Frequenzversuch zu einem höheren Grade elastische Eigenschaften auf als die SiO<sub>2</sub>-Slurries.

Die Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z besaßen keine Fließgrenze, verhielten sich bei höheren Feststoffgehalten zunehmend scherverdickend. Die Probe von Zeolith Y zeigte bei 50% w/w eine merkliche Tendenz zur Thixotropie, während die Zeolith Z-Dispersionen rheopex waren. Beide Zeolithdispersionen hatten keine elastischen Eigenschaften, sondern verhielten sich rein viskos. Besonders deutlich wurde der Viskositätsunterschied bei Betrachtung des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$ . Bei der SiO<sub>2</sub>/Pt-Dispersion mit 50% w/w erreichte er Werte von 40 Pa·s, bei den Zeolithproben lag er um mehr als den Faktor 1000 niedriger.

### 5.1.6. Diskussion

Dispergierte Teilchen stören erwartungsgemäß das laminare Fließen einer Flüssigkeit und erhöhen somit den Widerstand gegen die Fortbewegung. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts beschäftigte sich Einstein mit dem Beitrag, den ein in eine Suspension eingebrachtes Teilchen der Viskosität des gesamten Systems liefert. In der Einstein-Gleichung

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_{\text{rel}} = 1 + k \cdot \phi \quad (\text{Gl. 5.1.1})$$

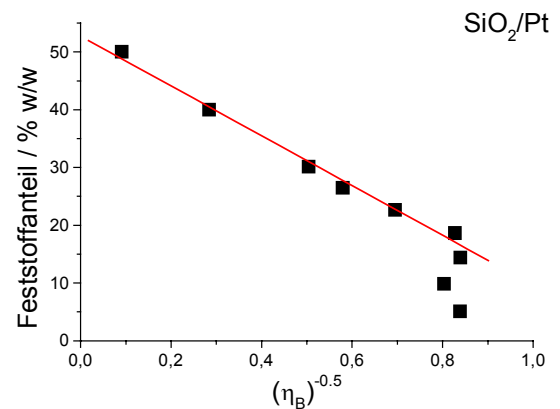
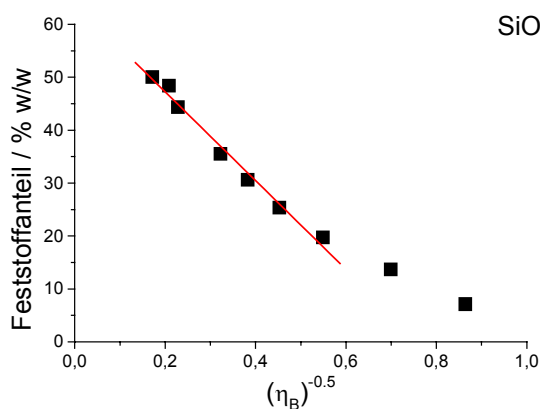
bezeichnen  $\eta_0$  die Viskosität des reinen Dispersionsmittels,  $\phi$  den Volumenanteil der dispergierten Teilchen und  $k$  eine Konstante, in deren Wert sich Charakteristika des Systems widerspiegeln. Unter den idealisierten Bedingungen Einsteins, der von starren

Kugeln in einem äußerst verdünnten Medium ausging, beträgt  $k = 2.5$  [LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997].

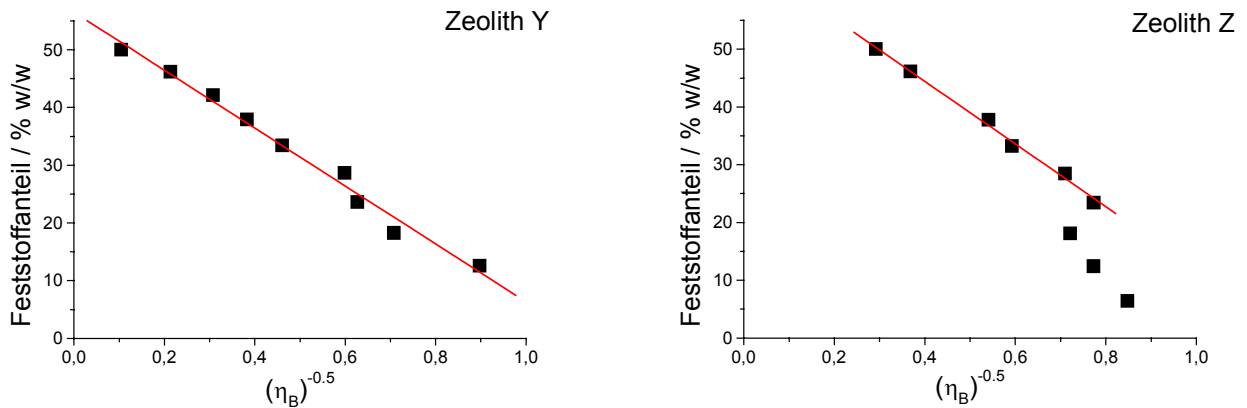
Die meisten Dispersionen enthalten jedoch keineswegs starre, unsolvatisierte, kugelförmige Teilchen, die in sehr großer Verdünnung wechselwirkungsfrei vorliegen. Die Partikel sind häufig nicht-sphärisch und in gewissen Grenzen verformbar. Außerdem umgeben sie sich mit Lösungsmittelmolekülen, so dass in einer Dispersion sehr komplexe Kraftbilanzen herrschen.

Heath und Tadros haben bei der Untersuchung des rheologischen Verhaltens von wässrigen Aerosildispersionen beobachtet, dass die plastische Viskosität und die extrapolierte Fließgrenze ab einem kritischen Volumenanteil an dispergierter Phase steil anstiegen [HEATH, TADROS 1983]. Dieser kritische Volumenanteil wurde durch Extrapolation des linearen Teils der Kurve von  $(\eta)^{-0.5}$  gegen den Volumenbruch  $\phi$  auf  $(\eta)^{-0.5} = 0$  bestimmt.

In Analogie zu der Vorgehensweise von Heath und Tadros wurde der kritische Massenanteil durch Extrapolation von  $(\eta_B)^{-0.5}$  gegen den Feststoffanteil in % w/w auf  $(\eta_B)^{-0.5} = 0$  ermittelt. Abbildung 5.1.9 zeigt die Auftragungen der jeweiligen Kurve für die vier Dispersionen von Siliciumdioxid, platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z.



## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen



**Abbildung 5.1.9: Abhängigkeit des Terms  $(\eta_B)^{-0.5}$  vom Feststoffanteil der Dispersionen von Siliciumdioxid, platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z.**

Die Extrapolation des linearen Anteils der Kurven auf  $(\eta_B)^{-0.5} = 0$  lieferte den kritischen Feststoffanteil  $m$  der jeweiligen Dispersion. Tab. 5.5.1 fasst die Ergebnisse der linearen Regression zusammen.

**Tabelle 5.1.6: Ergebnisse der linearen Regression des linearen Anteils der Kurven aus Abb. 5.1.9. Der Auswertung wurde eine Geradengleichung der Form  $y = m + n \cdot x$  zugrunde gelegt. R ist das Gütekriterium für die Ausgleichsgerade. Ein Wert von 1 bedeutet perfekte Korrelation, 0 keine Übereinstimmung.**

Dispergierte Phase	m	n	R
SiO <sub>2</sub>	64.0 ± 1.6 % w/w	-83.9 ± 4.4	0.993
SiO <sub>2</sub> /Pt	52.7 ± 1.2 % w/w	-43.1 ± 2.1	0.995
Zeolith Y	56.5 ± 1.2 % w/w	-50.2 ± 2.3	0.993
Zeolith Z	66.1 ± 1.2 % w/w	-54.3 ± 2.0	0.997

Der kritischen Feststoffanteil  $m$  gibt die Grenze an, ab der die Viskosität der Dispersion, in diesem Fall der Bingham-Viskositätskoeffizient  $\eta_B$ , steil ansteigt. Die Partikel bilden um sich herum eine ausgedehnte diffuse Ionenhülle aus. Ab einem bestimmten Feststoffanteil durchdringen sich die Hydrathüllen der Einzelpartikel, so dass die Viskosität ansteigt (sekundärer elektroviskoser Effekt, LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997). Je größer der kritische Feststoffgehalt  $m$  ist, desto schwächer sind die interpartikulären Wechselwirkungen. In den Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid waren die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen also am stärksten, gefolgt von den Zeolith Y-Partikeln und den SiO<sub>2</sub>- bzw. Zeolith Z-Teilchen.

Die Ursache für den teilweise immensen Unterschied der Fließeigenschaften der Einstoffdispersionen war also in der Ausbildung unterschiedlich starker interpartikulärer

Netzwerke zu suchen. Siliciumdioxid bildete in Wasser ab einer gewissen Partikelkonzentration ein dreidimensionales Netzwerk aus. Dieses zeichnete sich dann durch eine Fließgrenze, scherverdünnendes Fließen, Thixotropie sowie deutliche elastische Eigenschaften aus. Diese Gerüststrukturen entstanden durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen verschiedenen Siliciumdioxidpartikeln. Wie Heath und Tadros zeigen konnten, hängt die Viskosität von Aerosildispersionen stark vom pH-Wert ab [HEATH, TADROS 1983]. Bei niedrigen pH-Werten im Bereich des isoelektrischen Punktes der  $\text{SiO}_2$ -Partikel lagerten diese sich zu dicht gepackten Aggregaten zusammen, so dass die Dispersion bis hin zu relativ hohen Feststoffanteilen von  $\sim 10\%$  v/v newtonisch floss [EISENLAUER, KILLMANN, KORN 1980]. Eine Erhöhung des pH-Wertes führte stetig fortschreitend zu einer negativen Aufladung der Partikel durch Deprotonierung der Silanolgruppen auf der Teilchenoberfläche, so dass die sich bildenden Aggregate wegen der einsetzenden elektrostatischen Abstoßung weniger dicht gepackt waren. Die negative Ladung der Partikeloberfläche reichte bei mittleren pH-Werten aber noch nicht aus, eine Agglomeration der Aerosilpartikel ganz zu verhindern. Es bildeten sich ausgeprägte Gerüststrukturen. Diese Art der Wechselwirkung wurde bei einem bestimmten Teilchenabstand optimal. Daher stieg die plastische Viskosität der Dispersion bei  $\text{pH} = 7$  bei schon  $8.5\%$  v/v steil an. Die verdickende Wirkung des Aerosils in Wasser war im Neutralbereich maximal. Eine weitere Erhöhung der  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration führte zu einer so starken negativen Aufladung der Teilchen, dass sie sich aufgrund der elektrostatischen Abstoßung nicht mehr zusammenlagern konnten. Bei nicht zu hoher Teilchenkonzentration blieben Viskosität und Fließgrenze niedrig [HEATH, TADROS 1983].

Diese pH-Wertabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften sollte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden, doch spielte sie gerade in Bezug auf die unterschiedlichen rheologischen Charakteristika der reinen Siliciumdioxid- und der platinbelegten  $\text{SiO}_2$ -Dispersion eine wichtige Rolle. Zwar wurde der pH-Wert der Slurries nicht eingestellt, doch verschob die Zugabe von pulverförmigen Rohstoffen den pH-Wert in den sauren Bereich. Beispielhaft seien in Tab. 5.1.6 die pH-Werte von wässrigen Dispersionen von Siliciumdioxid, platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von  $40\%$  w/w veranschaulicht.

**Tabelle 5.1.7: pH-Werte der wässrigen Dispersionen von Siliciumdioxid, platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**

Dispergierte Phase	pH-Wert der Dispersion mit 40% w/w Feststoffanteil
SiO <sub>2</sub>	3.1
SiO <sub>2</sub> /Pt	4.5
Zeolith Y	3.0
Zeolith Z	3.0

Die Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid hatte einen deutlich größeren pH-Wert als die Slurries der anderen Materialien. Dieser Unterschied muss auf die Beschichtung des Siliciumdioxids mit Platin zurückzuführen sein. Entweder waren aus der Produktion noch Spuren von alkalischen Reagenzien auf der Oberfläche des platinbelegten Siliciumdioxids adsorbiert, die nicht im FT-IR-Spektrum detektiert werden konnten, oder aber die Beschichtung mit dem Edelmetall verhinderte in einem großen Ausmaß die Dissoziation von Silanolgruppen auf der Oberfläche des Partikels nach der Gleichung:



In beiden Fällen sollte der pH-Wert der Dispersion größer sein als bei der Probe des unbehandelten Siliciumdioxids.

Diese pH-Wert-Verschiebung war die Ursache für die Unterschiede in den rheologischen Eigenschaften der Slurries von SiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub>/Pt. Wie in der Arbeit von Heath und Tadros für Aerosilpartikel gezeigt wurde, reichte eine pH-Wertänderung von pH = 3 in den neutralen Bereich aus, die Fließeigenschaften stark zu verändern. Das in dieser Arbeit eingesetzte Siliciumdioxid war, wie Aerosil, ebenfalls ein pyrolytisch hergestelltes Produkt. Dies konnte anhand des FT-IR-Spektrums (Kap. 3.2.), der Wasserdampfadsorption sowie der Kontaktwinkelmessungen (Kap. 3.6. bzw. 3.7.) gezeigt werden. Daher sind die von Heath und Tadros [HEATH, TADROS 1983] sowie Eisenlauer und Killmann [EISENLAUER, KILLMANN 1980] gewonnenen Erkenntnisse zur Rheologie von wässrigen Aerosildispersionen auf die Ergebnisse dieser Arbeit übertragbar.

Die SiO<sub>2</sub>-Dispersion mit 40% w/w Feststoffanteil hatte einen pH-Wert von etwa 3. Dieser lag in der Nähe des isoelektrischen Punktes der Siliciumdioxidteilchen (Kap. 4.2.). Die Partikel waren bei diesem pH-Wert schwach negativ geladen und lagerten sich zu relativ dichten Agglomeraten zusammen. Diese Beobachtung stimmte mit den rheologi-

schen Ergebnissen gut überein. Die Dispersion hatte keine ausgeprägte Fließgrenze, floss nur leicht scherverdünnend, verhielt sich im Amplitudenversuch linear-viskos, ihr Verlustmodul war größer als der Speichermodul und die im Kriechversuch ermittelte relative elastische Komplianz war mit 9% gering. Die Proben zeigten auch keine ausgeprägte Hystereseffläche. Alle diese Resultate sprechen eindeutig dafür, dass die Siliciumdioxidpartikel unter diesen Bedingungen keine starke dreidimensionale Gerüststruktur ausbildeten. Das Kräfte Netzwerk zwischen den Teilchen war schwach.

Ganz anders verhielt sich dagegen die Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid. Der pH-Wert dieser Probe lag bei 4.5. Der Slurry zeigte im Amplitudentest linear-elastisches Verhalten, sein Speichermodul war größer als der Verlustmodul, die aus dem Kriechversuch bestimmte relative elastische Komplianz lag bei 47%. Die Dispersion hatte eine Fließgrenze bei 20 Pa, floss stark scherverdünnend und bildete in der CR-Fließkurve eine positive Hystereseffläche aus.

Unter diesen pH-Bedingungen waren die platinbelegten  $\text{SiO}_2$ -Teilchen negativ geladen. Sie lagerten sich - wie oben beschrieben - in Ruhe zu einer ausgeprägten Gerüststruktur zusammen, die sich durch das gesamte Probenvolumen zog. Die Oberflächenladung der Teilchen reichte noch nicht aus, eine Agglomeration zu verhindern. Unter dem Einfluss der Scherung wurde dieses Netzwerk bei Überschreiten einer gewissen Schubspannung (Fließgrenze) zerstört, die Viskosität sank mit steigender Scherrate. Bei sinkender Scherbeanspruchung bildete sich die Netzwerkstruktur in Abhängigkeit von der Zeit wieder aus. Die Folge war die Ausbildung einer positiven Hystereseffläche in der CR-Fließkurve. In Ruhe zeichnete sich diese Gerüststruktur durch ihre festkörperähnlichen Eigenschaften aus. Sie hatte eine gewisse mechanische Stabilität (Fließgrenze) und zeigte deutliche elastische Eigenschaften.

Eine weitere mögliche Ursache für die Unterschiede im rheologischen Verhalten der Dispersionen von  $\text{SiO}_2$  und platinbelegtem Siliciumdioxid könnte eine Verstärkung der attraktiven, interpartikulären Wechselwirkungen sein. Durch die Beschichtung mit Platin wurde die Hamakerkonstante  $A$  der Partikel vergrößert. Der Wert für das elementare Platin liegt bei  $19.9 \cdot 10^{-20}$  J [HOUGH, WHITE 1980]. Siliciumdioxid hat eine deutlich kleinere Hamakerkonstante von  $0.83-1.4 \cdot 10^{-20}$  J [GREGORY 1970; VISSER 1972; ISRAELACHVILI 1985; RABINOVICH, CHURAEV 1990]. Die van-der-Waals-Anziehungskräfte zwischen den

platinbelegten Siliciumdioxidpartikeln sollten dementsprechend stärker sein als die der unbehandelten Teilchen.

Die interpartikulären Wechselwirkungen der Zeolithpartikel untereinander waren im Vergleich zu den  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Teilchen sehr schwach. Dabei waren die Interaktionen zwischen den Zeolith Y-Teilchen deutlich stärker als die zwischen den Zeolith Z-Partikeln. Dies äußerte sich in der geringeren Viskosität der Dispersionen von ZSM-5. Ansonsten zeigten die zeolithischen Dispersionen ähnliche Fließeigenschaften. Sie verhielten sich im Amplitudenversuch rein viskos, zeigten im Frequenztest eine deutliche Gelbildung mit steigenden Oszillationsfrequenzen und im Kriechversuch keine relativen elastischen Komplianzen. In der CS-Fließkurve trat keine Fließgrenze auf, und in der scherraten-gesteuerten Messung war keine signifikante Hysterese fläche messbar. Bis zu Scherraten von 400 bzw. 300  $\text{s}^{-1}$  flossen die Dispersionen von Zeolith Y und Z scherverdünnend, bei höherer Scherbelastung dilatant. Alle Ergebnisse spiegeln die schwachen interpartikulären Wechselwirkungen der Zeolithpartikel wider.

Worin lag die Ursache für die geringen Wechselwirkungskräfte zwischen den Zeolithpartikeln? Die Zeolithe waren - wie die Ergebnisse der Wasserdampfadsorption und der Kontaktwinkelmessungen (Kap. 3.6. bzw. 3.7.) zeigten - hydrophob. Sie bildeten um sich herum kaum eine Hydrathülle aus. Den Zeolithpartikeln, die ähnlich groß waren wie die Siliciumdioxidteilchen, stand mehr freies, ungebundenes Dispersionsmittel zur Verfügung, so dass die Viskosität nicht so groß wurde wie die der  $\text{SiO}_2$ -Proben. Die Zeolithteilchen trugen auf ihren äußeren Oberflächen relativ wenige Silanolgruppen. Dies war auch die Ursache für ihre hydrophoben Eigenschaften. Wegen fehlender Silanolgruppen konnten die zeolithischen Materialien nicht durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen miteinander wechselwirken. Außerdem besitzen die Zeolithe ein ausgeprägtes Kanal- und Porensystem. Daher ist die BET-Oberfläche dieser Materialien so groß (Kap. 3.5.). In den Kanälen können sich Wassermoleküle, wenn auch durch die Dimensionen der Poren begrenzt, bewegen. Der Unterschied in den Viskositätskoeffizienten der Dispersionen von Faujasit und ZSM-5 war in der Teilchenmorphologie zu suchen. Die Zeolith Z-Partikel waren vor der Ultra-Turraxbehandlung würfelförmig (Kap. 3.4.) und ließen sich nur schlecht zerkleinern (Kap. 4.1.1. bis Kap. 4.1.3.). Sie zeichneten sich also durch eine gewisse Härte aus und hatten scharfe Bruchkanten, wenn sie denn überhaupt zerstört werden konnten. Im Gegensatz dazu waren die Fau-



jasitteilchen Agglomerate aus Primärpartikeln, die keine definierte Morphologie hatten. Die Aggregate waren relativ lose gepackt und nahmen dementsprechend ein großes Volumen ein (Kap. 3.4. und Kap. 4.1.1. bis 4.1.3.). Als Resultat dieser weiten räumlichen Ausdehnung der Faujasitpartikel resultierte eine größere Viskosität als bei den Dispersionen der relativ kompakten Zeolith Z-Teilchen. Das bei hohen Scherraten auftretende dilatante Fließverhalten war ebenfalls auf die unregelmäßige Partikelmorphologie zurückzuführen. Bei niedrigen Scherraten wurden die Partikel im Krafffeld der Scherbelastung teilweise ausgerichtet, so dass die Viskosität zunächst abnahm. Bei hohen Scherraten verhakten die voluminösen Agglomerate miteinander und erhöhten somit die Viskosität des Systems. Man spricht in diesem Fall von scherinduzierter Agglomeration.

In der Literatur werden als Ursache für scherverdickendes Fließverhalten zwei Ansätze diskutiert. Hoffman und Chen et al. [HOFFMAN 1998; CHEN ET AL. 1994] schreiben die Dilatanz einem Übergang von einer geordneten zu einer ungeordneten Struktur zu. Bei genügend hohen Scherraten würden dabei Partikel aus den fließenden Schichten gedrückt, so dass die geordnete Struktur der laminar fließenden Schichten in eine ungeordnete übergeht, in der das turbulente Fließen vorherrscht. Wantanabe et al. und van Egmond [WANTANABE ET AL. 1998; VAN EGMOND 1998] sehen als Ursache für scherverdickendes Fließen eine sogenannte hydrodynamische Clusterbildung. Bei sehr hohen Scherbelastungen wären demnach die hydrodynamischen Kräfte so hoch, dass die Partikel zu Clustern zusammengedrückt würden, welche eben durch diese hydrodynamischen Kräfte zusammengehalten würden. Die Viskosität der Dispersion stiege also an, sobald die hydrodynamischen Anziehungskräfte stärker als sie interpartikulären Wechselwirkungen würden.

### **5.2. Abhängigkeit der Fließeigenschaften vom Salzzusatz**

Der Einfluss verschiedener Alkalichloride und Citronensäure sowie ihrer Natriumsalze auf das Fließverhalten der Einstoffdispersionen soll in den folgenden Abschnitten 5.2.1. bis 5.2.4. verdeutlicht werden.

### 5.2.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid

#### Alkalichloride

Generell waren die mit den Alkalichloriden versetzten Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid sehr dickflüssig und somit auf dem Probenträger des Rheometers schwer applizierbar. Es war nicht auszuschließen, dass unter Umständen, vor allem bei Steady-Shear-Experimenten, Wandgleiteffekte [MEZGER 2000] aufgetreten sein könnten, welche die Messung bei hohen Scherraten verfälschen. Wegen des großen Messfehlers bei der Bestimmung des Bingham-Fließkoeffizienten wird hier auch auf eine Darstellung der Funktion von  $\eta_B$  in Abhängigkeit von der zugesetzten Salzmenge verzichtet.

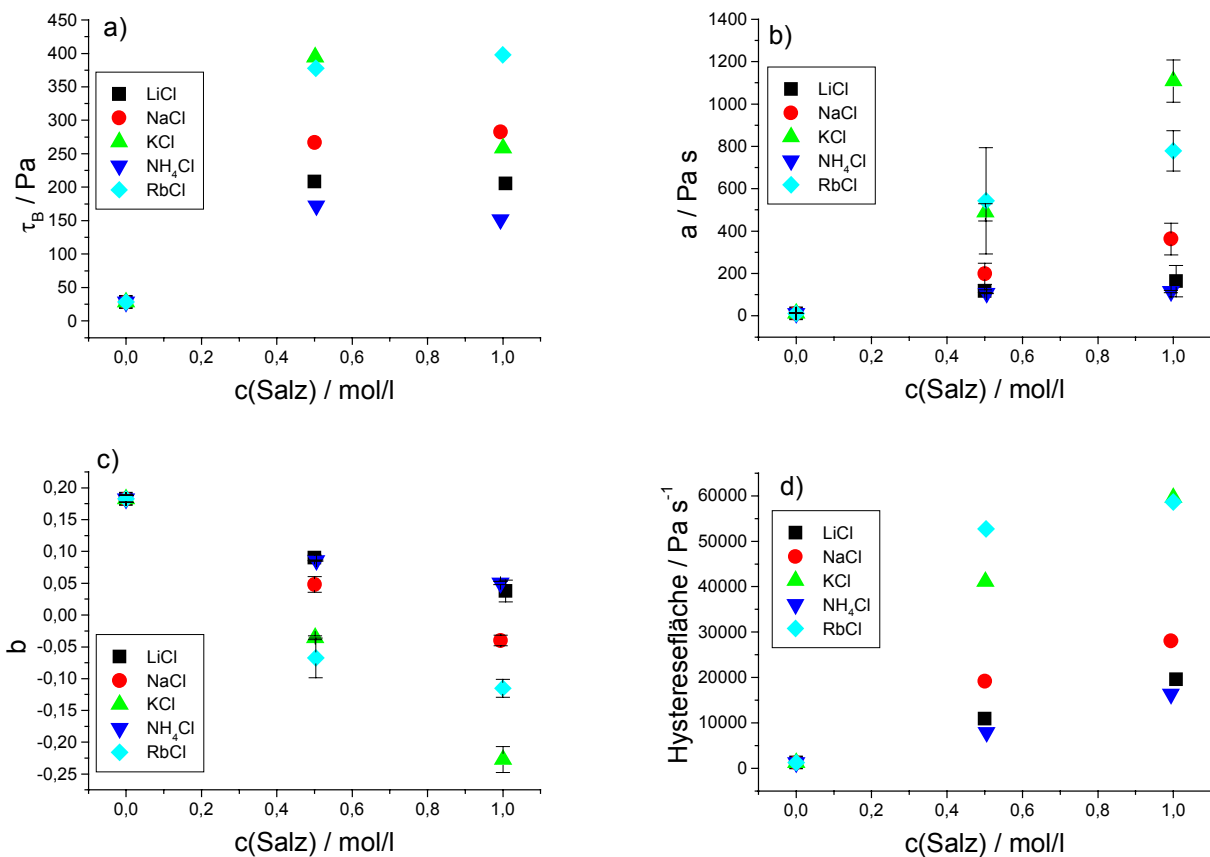
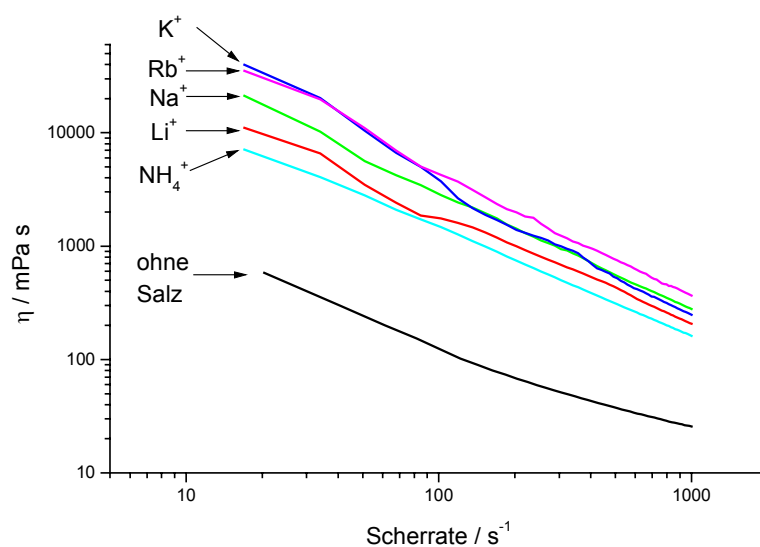


Abbildung 5.2.1: Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$ , (a) des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (b), des Ostwald-Fließindex  $b$  (c) sowie der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (d) einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffgehalt von 40% w/w von der Konzentration verschiedener Salze.

Der Zusatz von Alkalichloriden erhöhte die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w sehr deutlich. Den größten Einfluss hatten Kalium- und Rubidiumionen, den geringsten Ammoniumio-

nen, die aber die extrapolierte Fließgrenze immerhin noch um den Faktor 5 erhöhten. Lithiumchlorid ließ die Fließgrenze auf 200 Pa ansteigen und Natriumchlorid auf 275 Pa. Die Erhöhung der Salzkonzentration von 0.5 auf  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  veränderte die Bingham-Fließgrenze nur im Falle des Kaliumchlorids. Bei allen anderen Salzen blieb der Wert konstant. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  stieg bei Zugabe von Alkalichloriden. Den kleinsten Effekt hatten Ammonium- und Lithiumionen, gefolgt von Natriumionen. Bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  lagen die Werte für  $a$  bei RbCl und KCl gleich, bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  stieg der Ostwald-Fließkoeffizient bei Zusatz von Kaliumionen stärker an als bei Zugabe von Rubidiumionen. Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch den Zusatz von Alkalichloriden gesenkt. Den geringsten Einfluss hatten Ammonium- und Lithiumionen. Natriumchlorid senkte  $b$  etwas stärker ab. Bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  hatten KCl und RbCl den gleichen Effekt, bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  verursachte das Kaliumchlorid den stärksten Abfall von  $b$ . Die Hystereseffläche der CR-Fließkurve wurde durch die Salzzugabe deutlich größer. Die Reihenfolge der Effekte war  $\text{NH}_4^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$ . Die Erhöhung der Salzkonzentration von 0.5 auf  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ließ die Werte weiter ansteigen. Nur beim Rubidiumchlorid war der Anstieg nicht mehr so signifikant.

Abb. 5.2.2 zeigt exemplarisch den Einfluss von zugesetzten Salzen bei einer Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  auf die Viskositätskurve der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid.

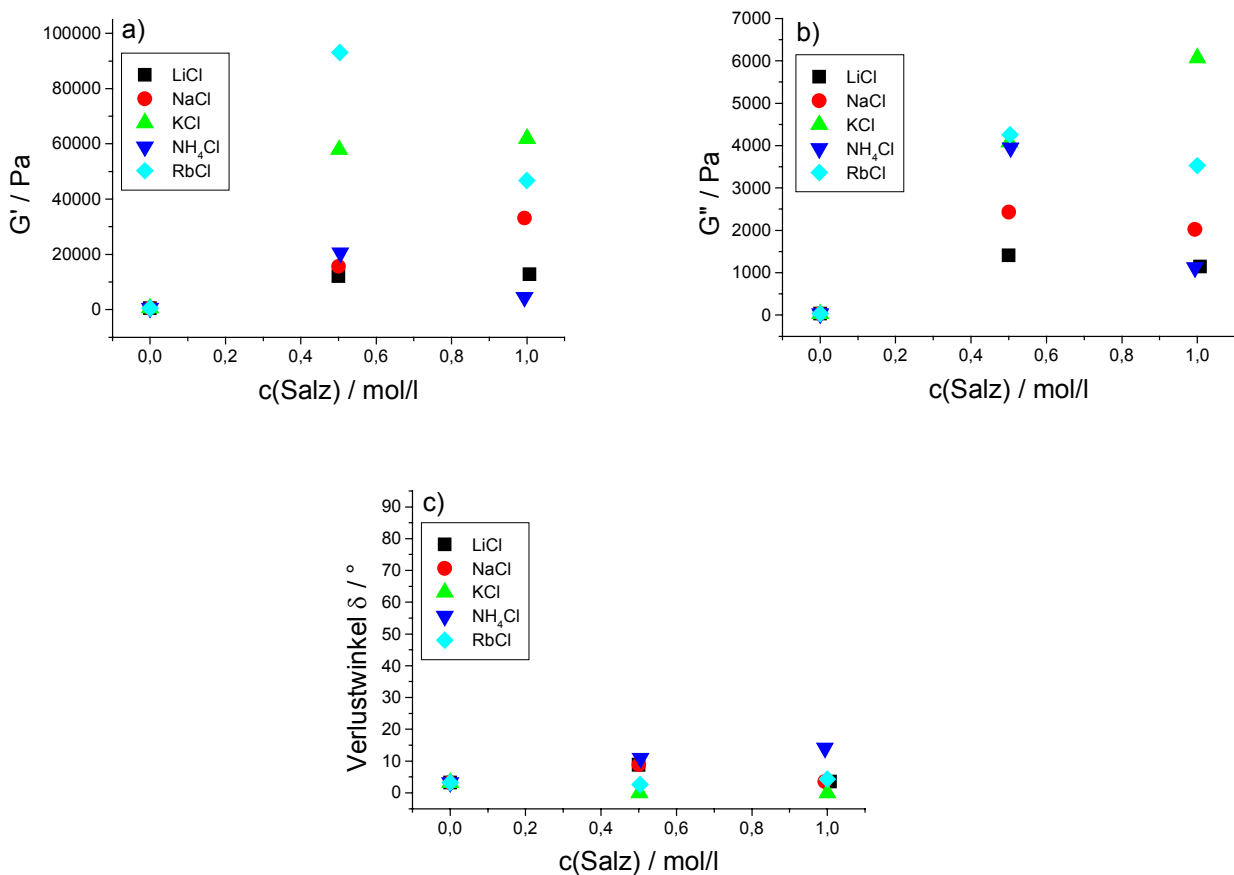


**Abbildung 5.2.2: Einfluss verschiedener Salze ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) auf die Viskositätskurve der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

Durch die Zugabe von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Alkalichlorid wurde die Viskosität  $\eta$  der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid sehr deutlich erhöht. Den stärksten Einfluss hatten Kalium- und Rubidiumionen, gefolgt von Natrium- Lithium- und Ammoniumionen. Alle Proben flossen scherverdünnend. Bei hohen Scherraten war der spezifische Ioneneffekt nicht mehr deutlich erkennbar.

In Abb. 5.2.3. wird der Einfluss der Alkalichloride auf die viskoelastischen Eigenschaften der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid veranschaulicht.



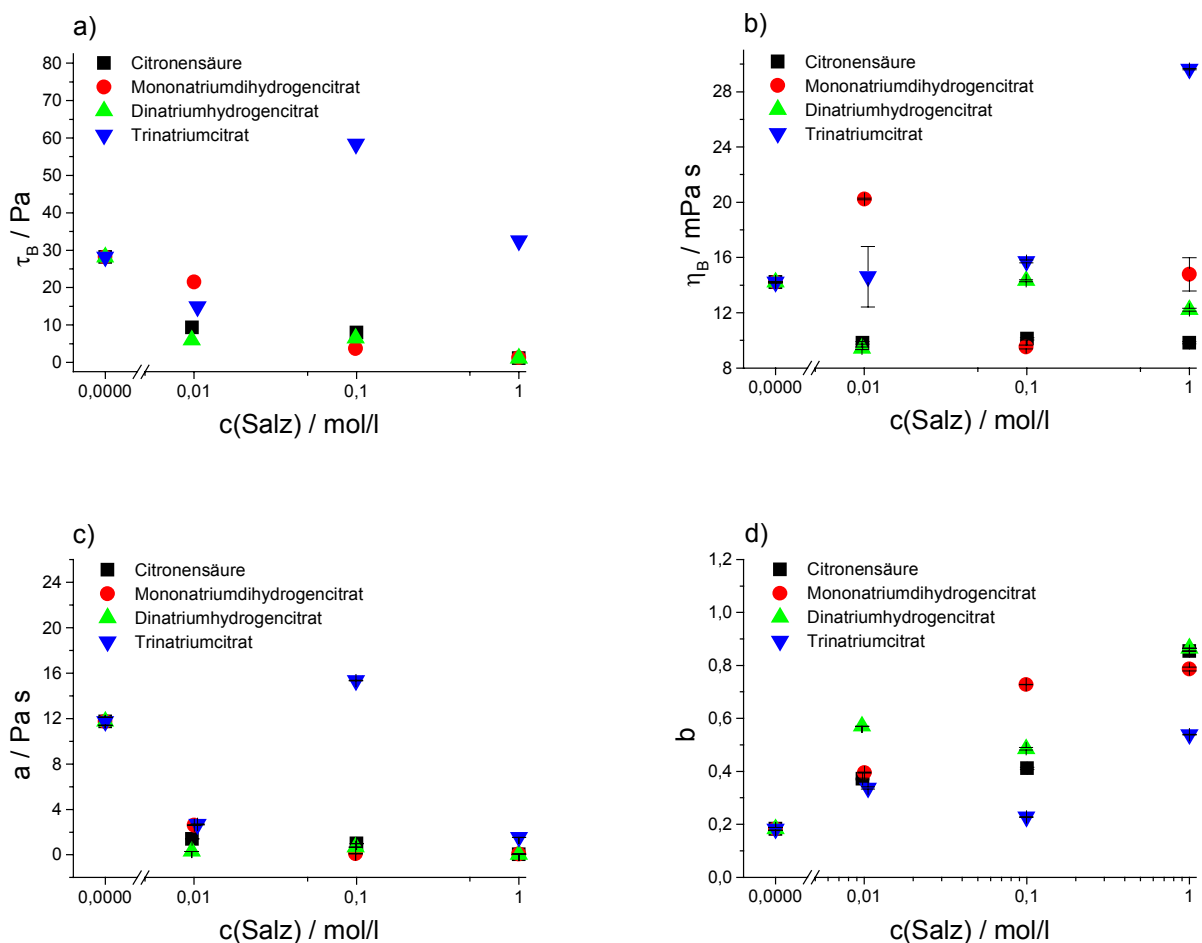
**Abbildung 5.2.3: Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  (a), des Verlustmoduls  $G''$  (b) und des Verlustwinkels  $\delta$  (c) einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffgehalt von 40% w/w von der Konzentration verschiedener Salze.**

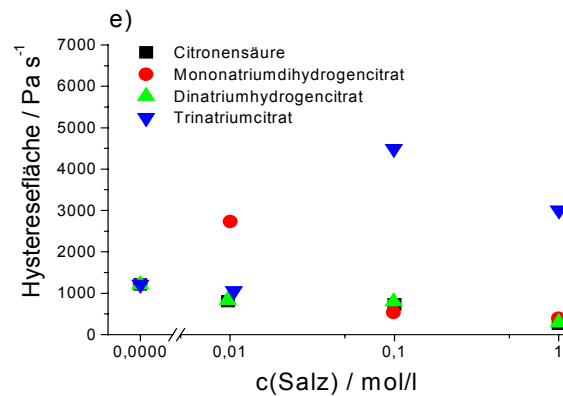
Der Speichermodul  $G'$  der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w stieg durch Salzzugabe deutlich an. Kalium- und Rubidiumchlorid hatten bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  den größten Einfluss auf  $G'$ . Lithium-, Natrium- und Ammoniumionen sorgten für einen geringeren Anstieg des Speichermoduls. Bei Konzentrationserhöhung auf  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  nahm der Wert des Speichermoduls bei Zugabe von Ammoniumchlorid und Rubidiumchlorid wieder ab, bei den anderen Salzen stieg er langsam

weiter an. Der Verlustmodul  $G''$  lag stets unterhalb der Werte des Speichermoduls. Auch er stieg durch den Zusatz von Alkalichloriden an. Bei einer Konzentration von  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  war der Einfluss der  $\text{Li}^+$ -Ionen am kleinsten,  $\text{Na}^+$  vergrößerte  $G''$  etwas mehr.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  hatten in etwa denselben Effekt. Bei Erhöhung der Salzmenge stieg  $G''$  bei der KCl-Probe weiter an, fiel dagegen bei RbCl, NaCl und LiCl moderat und bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sehr deutlich ab. Der Verlustwinkel  $\delta$  war stets kleiner als  $15^\circ$ .

### Citronensäure und ihre Natriumsalze

Citronensäure hat auf einen starken Einfluss auf die Fließeigenschaften von Zirkonoxiddispersionen [LEONG ET AL. 1993]. Auch ihre Salze verändern die Rheologie der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dispersionen in ähnlicher Weise [LUTHER ET AL. 1995]. Daher sollte der Effekt der Citronensäure sowie ihrer Natriumsalze auf die Fließeigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Dispersionen überprüft werden. Dazu wurden die Proben mit 10, 100 und 1000  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Citronensäure bzw. deren Mono-, Di- und Trinatriumsalz versetzt.





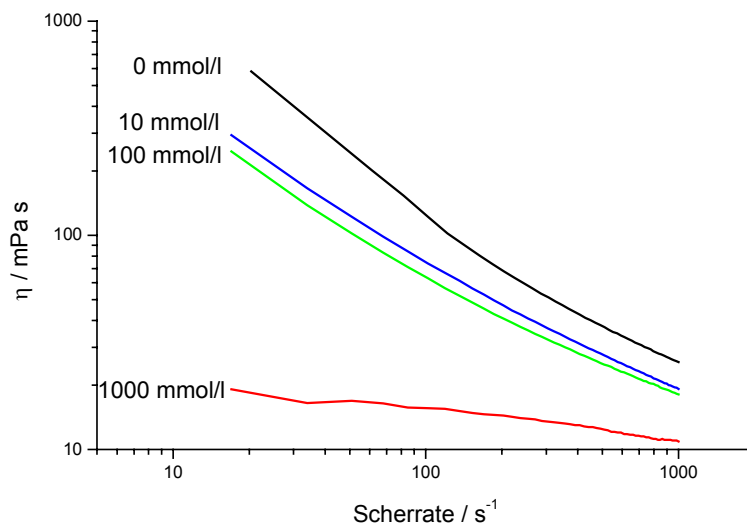
**Abbildung 5.2.4:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten a (c), des Ostwald-Fließindex b (d) sowie der Hystereseffläche der CR-Fließkurve (e) einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von Konzentration an Citronensäure bzw. deren Natriumsalzen.

Die Zugabe von  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Citronensäure ließ die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid auf ein Drittel ihrer ursprünglichen Größe sinken. Bei Konzentrationserhöhung auf  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  strebte die extrapolierte Fließgrenze gegen Null. Auch die Zugabe des Mono- und Dinatriumsalzes verringerte die Werte von  $\tau_B$ . Bei  $10$  und  $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  war der Effekt sogar größer als bei der Citronensäure selbst. Bei einer Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  an Mononatriumdihydrogen- und Dinatriumhydrogencitrat lag die extrapolierte Fließgrenze ebenfalls bei Null. Die Zugabe von  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Trinatriumcitrat ließ die Bingham-Fließgrenze auf die Hälfte absinken. Bei  $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  stieg sie auf das Doppelte des Ausgangswertes an. Die Bingham-Fließgrenze lag bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Trinatriumcitrat bei  $35 \text{ Pa}$ .

Die Zugabe von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Citronensäure, Mono- bzw. Dinatrium Salz senkte den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$ . Dieser Effekt der Verflüssigung war bei Citronensäure größer als beim Mono- und beim Dinatriumcitrat. Der Zusatz von Trinatriumcitrat ließ die dynamische Viskosität sehr deutlich ansteigen. Der Ostwald-Fließkoeffizient a wurde durch  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Trinatriumcitrat auf  $1/6$  des ursprünglichen Wertes gesenkt, stieg bei  $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  über den Ausgangswert und fiel bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  des Salzes auf einen Wert ähnlich wie bei  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Der Zusatz der Säure bzw. ihrer Mono- und Dinatriumsalze senkte den Fließkoeffizienten schon bei geringen Konzentrationen. Eine Konzentrationserhöhung hatte keinen weiteren Einfluss. Der Ostwald-Fließindex b stieg bei Zusatz von  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Trinatriumcitrat auf den doppelten Wert an, eine Erhöhung der Konzen-

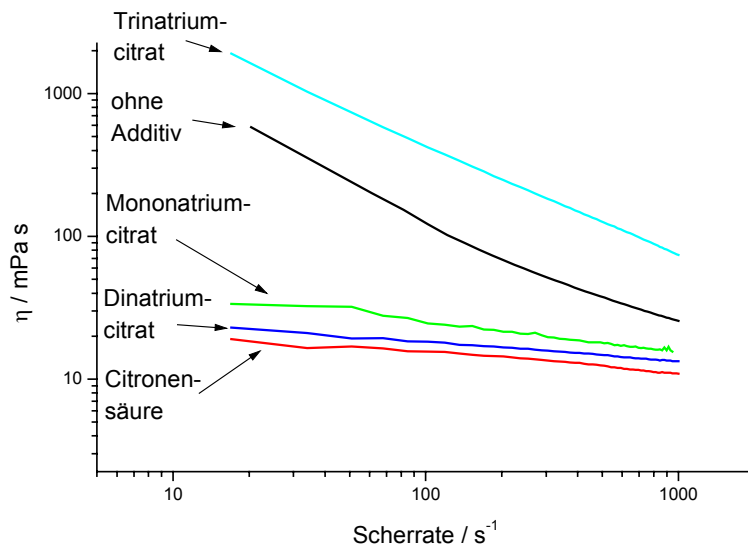
tration auf  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ließ  $b$  wieder fallen. Bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Trinatriumcitrat lag der Fließindex schließlich oberhalb des Wertes der salzfreien Probe. Die Zugabe der Mono- oder Dinatriumsalze sowie der reinen Citronensäure erhöhten den Wert des Fließindex  $b$  mit steigender Salzkonzentration stetig auf etwa 0.9. Durch die Zugabe von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Citronensäure, Dinatrium- und Natriumcitrat wurde die Hysteresefläche der CR-Fließkurve kleiner, dagegen bei Trinatriumcitrat deutlich größer.

Abb. 5.2.5 zeigt beispielhaft den starken Effekt von Citronensäure auf die Viskositätskurve der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid.



**Abbildung 5.2.5: Einfluss von Citronensäure auf die Viskositätskurve der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**

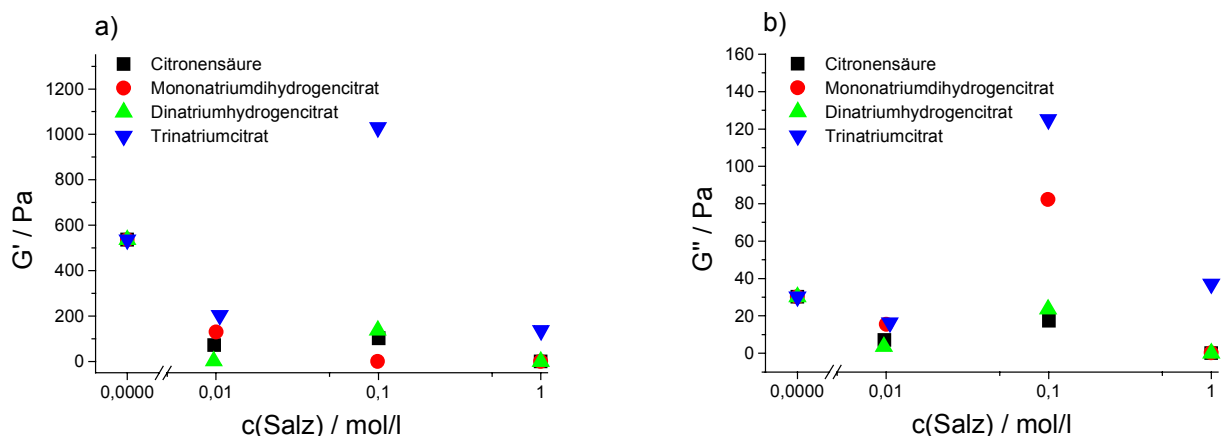
Die Zugabe von geringen Mengen Citronensäure senkte die Viskosität  $\eta$  der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  bereits deutlich. Eine Konzentrationserhöhung führte zu einer weiteren Erniedrigung der Viskosität. Bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Citronensäure war die Scherratenabhängigkeit der Viskosität deutlich schwächer ausgeprägt als bei den niedrigeren Konzentrationen und der ursprünglichen Dispersion. Alle Proben zeigten aber noch scherverdünnendes Fließen.



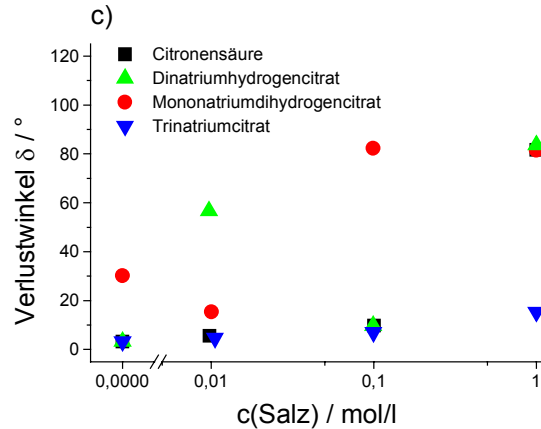
**Abbildung 5.2.6:** Einfluss von Citronensäure und deren Natriumsalzen ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf die Viskositätskurve der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

Aus Abb. 5.2.6 wird deutlich, dass Mono- und Dinatriumcitrat einen vergleichbaren Einfluss auf die Viskositätskurve hatten wie die Citronensäure selbst. Die Salze senkten die Viskosität der Dispersion ebenfalls sehr stark ab. Trinatriumcitrat dagegen hob die Viskosität der Probe deutlich an. Das für die  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Dispersion charakteristische scher- verdünnende Fließen wurde durch kein Additiv verändert. Bei den mit Citronensäure bzw. deren Mono- und Dinatriumsalz versetzten Proben war es aber weniger deutlich ausgeprägt. Die Steigung der Viskositätskurve war kleiner als bei der salzfreien oder der Trinatriumcitrat-Dispersion.

Abb. 5.2.7 zeigt den Einfluss von Citronensäure und deren Natriumsalzen auf das viskoelastische Verhalten der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ .

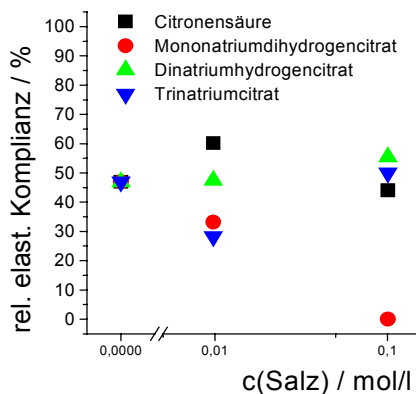






**Abbildung 5.2.7:** Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  (a), des Verlustmoduls  $G''$  (b) und des Verlustwinkels  $\delta$  (c) einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Konzentration an Citronensäure bzw. deren Natriumsalzen.

Zugabe von Citronensäure, deren Mono- bzw. Dinatriumsalz senkte den Speichermodul  $G'$  einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid sehr stark. Bei  $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Trinatriumcitrat war  $G'$  um den Faktor 2 größer als der Ausgangswert, sank aber bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  unter den  $G'$ -Wert bei  $0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Der Verlauf des Verlustmoduls  $G''$  in Abhängigkeit von der zugesetzten Salzkonzentration war mit dem des Speichermoduls vergleichbar. Bei einer Konzentration von  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  waren die Werte kleiner als ohne Salzzusatz. Bei  $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  stieg der Verlustmodul bei den mit Trinatrium- und Mononatriumdihydrogencitrat versetzten Proben über den ursprünglichen Wert hinaus an, fiel allerdings bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  wieder. Der Verlustwinkel  $\delta$  wurde durch die zugesetzte Citronensäure und ihre Natriumsalze stark verändert. Er wurde bei Citronensäure, Mono- und Dinatriumhydrogencitrat größer. Der Wert lag bei einer Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  bei  $80^\circ$ . Ein Anstieg des Verlustwinkels war auch bei zugegebenem Trinatriumcitrat erkennbar, jedoch lag er bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  noch unter  $20^\circ$ .



**Abbildung 5.2.8:** Relative elastische Komplianz einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Konzentration an Citronensäure bzw. deren Natriumsalzen.

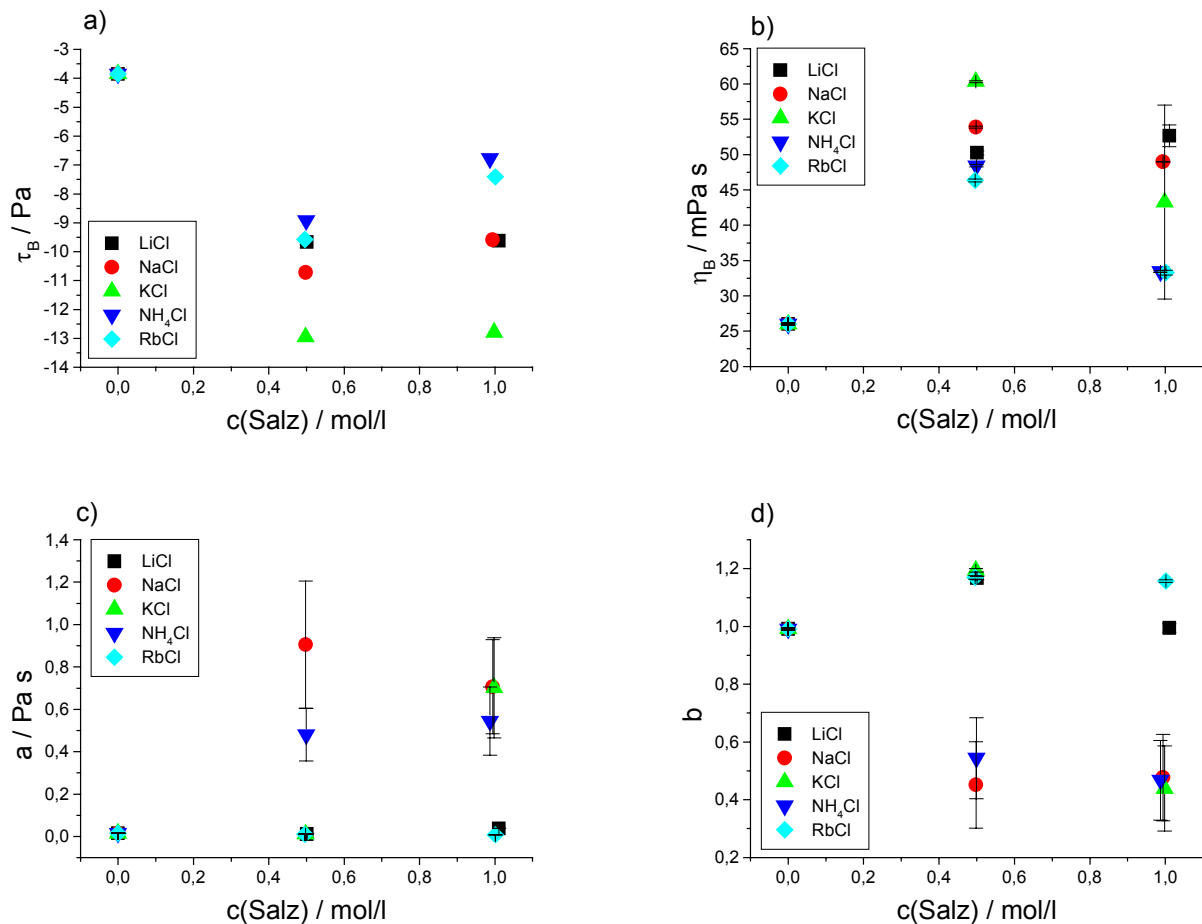
## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

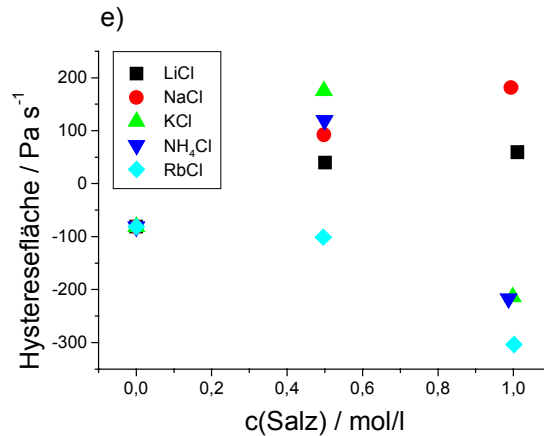
Geringe Mengen an zugesetzter Citronensäure bzw. deren Natriumsalze hatten keinen Einfluss auf die relative elastische Komplianz der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid. Der ursprüngliche Wert von etwa 50% veränderte sich bei einer Salzkonzentration von  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  kaum.  $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Mononatriumcitrat ließen den elastischen Anteil in der Probe verschwinden. Doch bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  lag der elastische Beitrag wieder bei 30%. Bei  $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  veränderten die Säure, ihr di- und tribasisches Salz den elastischen Anteil nicht. Bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  zugesetzter Citronensäure und Dinatriumhydrogen-citrat wies die Probe keinen elastischen Beitrag mehr auf. Dagegen zeigte die mit Trinatriumcitrat versetzte Dispersion noch eine relative elastische Komplianz von 40%.

### 5.2.2. Dispersionen von Zeolith Y

#### Alkalichloride

Abb. 5.2.9 zeigt den Einfluss zugesetzter Alkalichloride auf die Fließeigenschaften der Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.





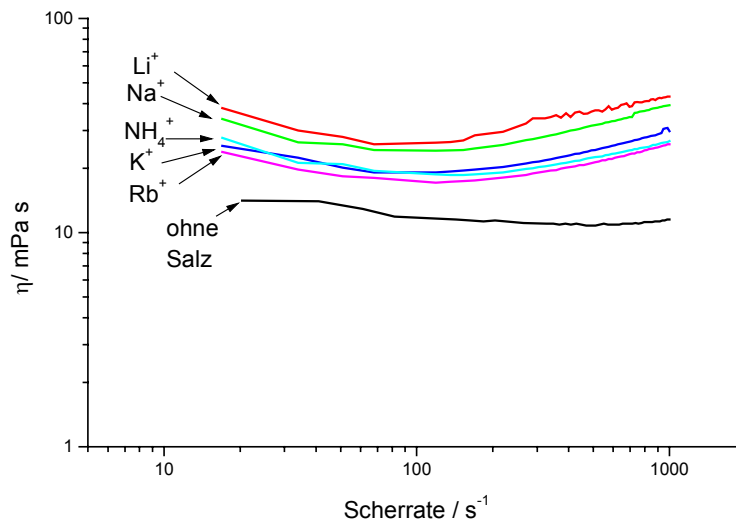
**Abbildung 5.2.9:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) einer Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Konzentration verschiedener Salze.

Die Zugabe von Alkalichloriden ließ die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersion von Zeolith Y formal auf stark negative Werte absinken. Der Einfluss des Kaliumchlorids war am stärksten.  $\tau_B$  erreichte bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $-13 \text{ Pa}$  und blieb bei höherer KCl-Konzentration konstant. Bei den anderen Salzen lagen die Werte für die Bingham-Fließgrenze bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  niedriger als bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Den kleinsten Effekt hatte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , gefolgt von RbCl, LiCl und NaCl. Durch Zusatz von  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Alkalichloriden zu einer Dispersion von Faujasit stieg die dynamische Viskosität  $\eta_B$  von  $25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  auf etwa doppelt so große Werte an. Bei höheren Salzkonzentrationen sank sie im Falle von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und RbCl stark, bei KCl und NaCl schwach wieder ab. Lediglich im Falle von zugesetztem LiCl erhöhte sich bei Konzentrationssteigerung der Bingham-Fließkoeffizient. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  der Faujasitdispersion blieb bei Zugabe von Rubidium- und Lithiumchlorid unverändert, stieg bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , NaCl und KCl auf einen Wert von etwa  $0.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Salzkonzentration. Der Zusatz von Rubidiumchlorid und Lithiumchlorid zu einer Dispersion von Zeolith Y ließ den Ostwald-Fließindex  $b$  bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ansteigen. Bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  erreichte die mit LiCl versetzte Probe wieder ihren ursprünglichen Wert. Dagegen senkte die Zugabe von Natrium- und Ammoniumionen den Wert von  $b$  deutlich. Bei Kaliumchlorid lag der Fließindex  $b$  bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  noch bei  $1.2$  sank bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  aber auf  $0.5$  ab. Die Hysteresefläche der CR-Fließkurve sank durch die Zugabe von Rubidiumchlorid auf etwa  $-300 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$  bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Auch der Zusatz gleicher Mengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw. KCl verkleinerte die Hysteresefläche. Allerdings lagen die Werte bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  im Gegensatz zum RbCl im positiven Bereich. NaCl und LiCl verursachten eine

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

positive Hysterese fläche, dabei war der Effekt der Natriumionen größer als jener der Lithiumionen.

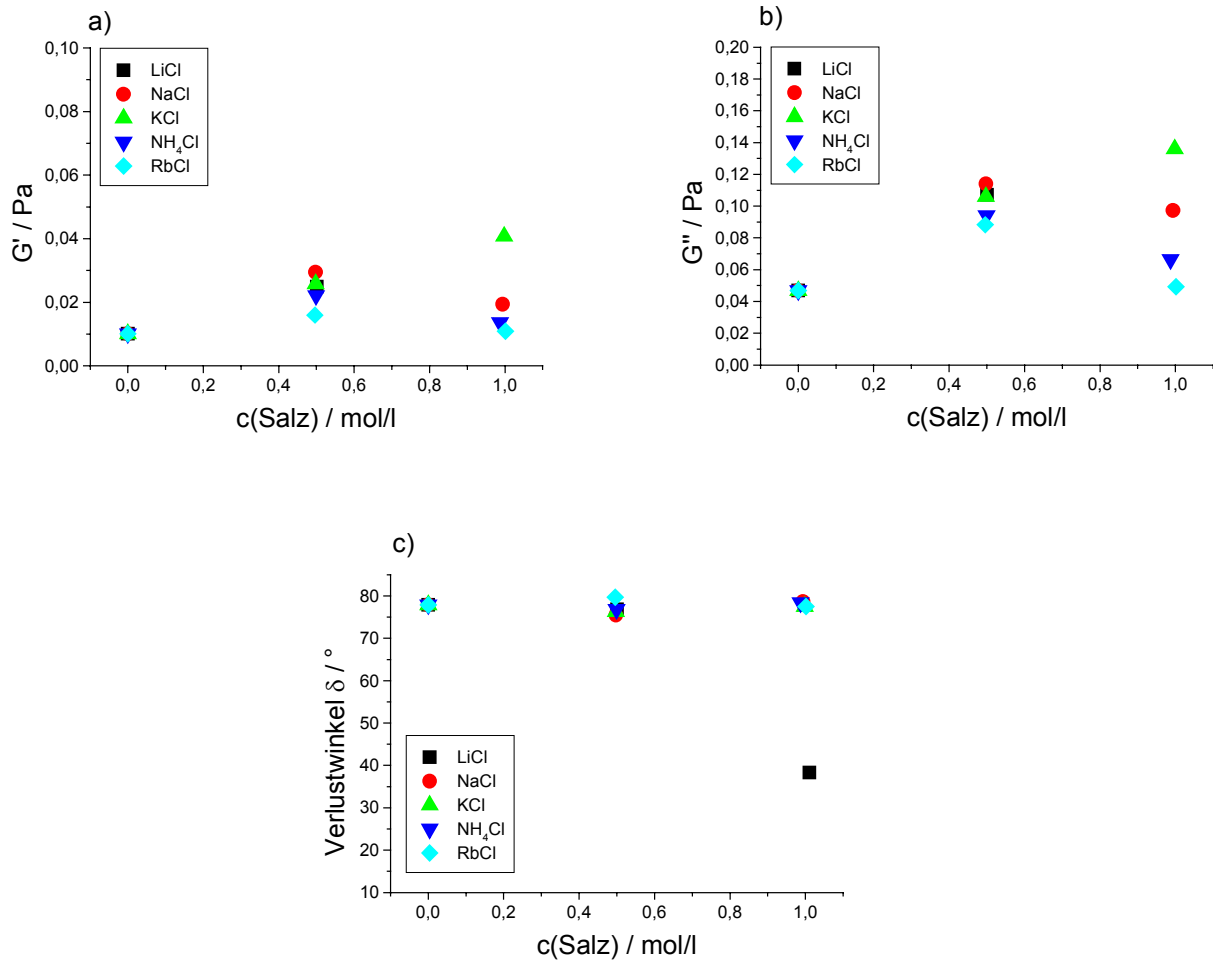
Abb. 5.2.10 soll den Einfluss von Alkalichloriden auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Y bei einer Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  beispielhaft verdeutlichen.



**Abbildung 5.2.10:** Einfluss verschiedener Salze ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

Abb. 5.2.10 zeigt, dass die zugesetzten Salze bei einer Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  die Viskosität der Dispersion von Zeolith Y erhöhten. Der spezifische Effekt der einzelnen Ionen war aber nicht so stark ausgeprägt wie bei der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ . Die Reihenfolge der viskositätssteigernden Ionen von stark nach schwach lautete:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ \cong \text{K}^+ \cong \text{Rb}^+$ . Bis hin zu Scherraten von etwa  $150 \text{ s}^{-1}$  flossen die mit Salzen versetzten Proben scherverdünnend, bei höheren Scherraten dilatant. Die salzfreie Dispersion zeigte dagegen bei keine so deutliche Scherratenabhängigkeit der Viskosität.

Abb. 5.2.11 verdeutlicht den Effekt der zugegebenen Salze auf die viskoelastischen Eigenschaften der Dispersion von Zeolith Y.

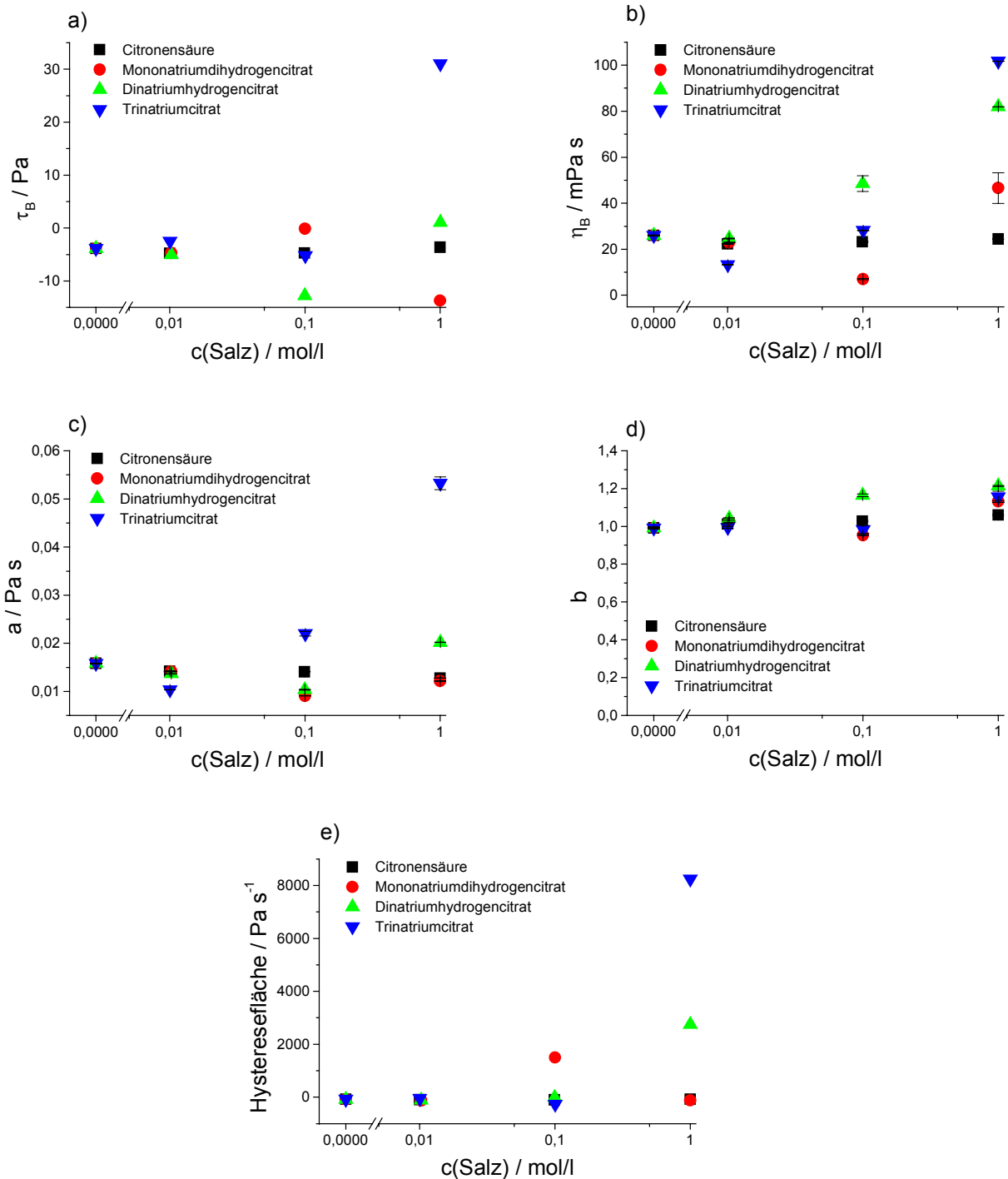


**Abbildung 5.2.11: Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  (a), des Verlustmoduls  $G''$  (b) und des Verlustwinkels  $\delta$  (c) einer Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Konzentration verschiedener Salze.**

Durch die Zugabe von Alkalichloriden stieg der Speichermodul  $G'$  nur mäßig an. Bei einer Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  war der Effekt des Kaliumchlorids am größten, der des Rubidiumchlorids am kleinsten. Der Verlustmodul  $G''$  der Dispersion von Faujasit stieg durch den Zusatz von Kaliumionen auf etwa den dreifachen Wert an. Der Effekt der anderen Ionen verlief in folgender Reihenfolge:  $\text{Rb}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+$ . Der Verlustwinkel  $\delta$  blieb im Falle von zugesetztem RbCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , NaCl in jeder Konzentration zwischen 70 und  $80^\circ$ . Bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  LiCl sank er auf 40 ab.

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

### Citronensäure und ihre Natriumsalze



**Abbildung 5.2.12:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) einer Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Konzentration an Citronensäure bzw. deren Natriumsalzen.

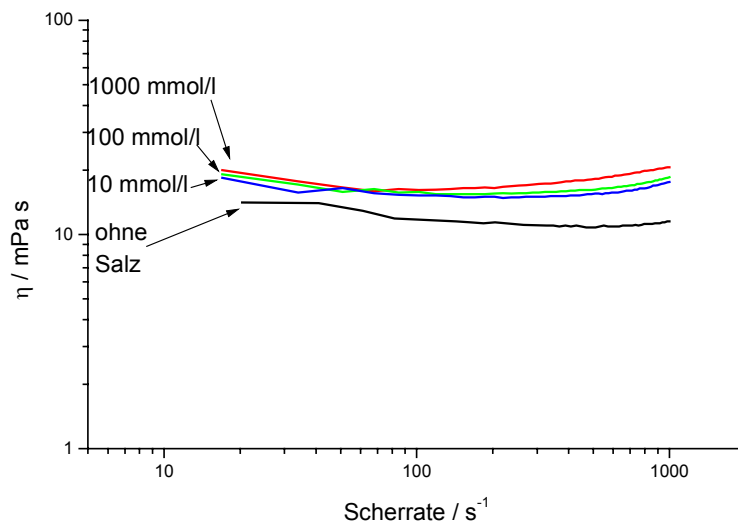
Citronensäure hatte nur einen minimalen Effekt auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersion von Zeolith Y mit 40% w/w. Trinatriumcitrat ließ  $\tau_B$  stark ansteigen. Bei Zugabe von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Dinatriumhydrogencitrat stieg die extrapolierte Fließgrenze leicht an,

bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  lag sie noch unterhalb des Ursprungswertes. Mononatriumcitrat erhöhte  $\tau_B$  bei einer Konzentration von  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , senkte aber bei größerer Salzkonzentration den Wert unter den für die salzfreie Probe ermittelten ab. Durch Zugabe von  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Citronensäure oder ihrer Natriumsalze wurde der Bingham-Viskositätskoeffizient  $\eta_B$  kleiner. Bei Zugabe der Säure war die Absenkung nur minimal und ließ sich durch weitere Erhöhung ihrer Konzentration nicht vergrößern. Bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Mono-, Di- bzw. Trinatriumcitrat war die dynamische Viskosität größer als der Ausgangswert. Dabei hatte das Trinatriumsalz den stärksten Effekt, gefolgt vom Di- und schließlich dem Mononatriumsalz.

Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde bei  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Salzkonzentration gesenkt, stieg bei höheren Salzanteilen im Falle von Trinatriumcitrat stark an. Die Zugabe von Citronensäure bzw. Mononatriumcitrat hatte nur eine minimale Absenkung von  $a$  zur Folge. Dinatriumcitrat senkte  $a$  bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  leicht ab, vergrößerte den Fließkoeffizienten bei der höheren Konzentration aber leicht über den Ausgangswert. Der Zusatz von Citronensäure oder ihrer Natriumsalze vergrößerte den Ostwald-Fließindex  $b$  bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  in jedem Fall. Dabei hatte die Säure den geringsten Einfluss, gefolgt vom Mono- und Trinatriumsalz. Der stärkste Anstieg von  $b$  war bei Zugabe von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Dinatriumhydrogencitrat festzustellen. Durch Zugabe von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Trinatriumcitrat wurde die Hysteresefläche der CR-Fließkurve einer Faujasitdispersion auf etwa  $8 \text{ kPa}\cdot\text{s}^{-1}$  vergrößert, bei Zusatz von Dinatriumhydrogencitrat erreichte sie Größen von  $3 \text{ kPa}\cdot\text{s}^{-1}$ . Mononatriumdihydrogencitrat und Citronensäure hatten dagegen bei dieser Konzentration keinen Effekt auf die Hysteresefläche. Bei  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Mononatriumcitrat stieg das Ausmaß der Fläche auf  $2 \text{ kPa}\cdot\text{s}^{-1}$  an, sank aber bei der größeren Salzkonzentration wieder.

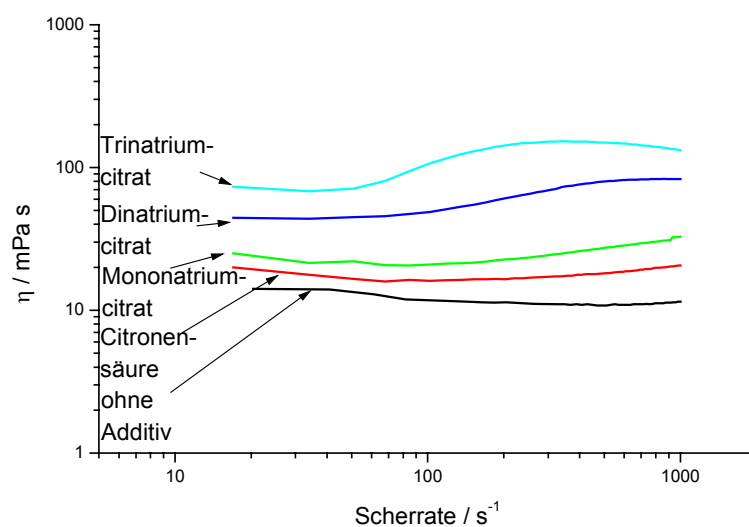
Abb. 5.2.13 zeigt den Einfluss von Citronensäure auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Y.

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen



**Abbildung 5.2.13: Einfluss von Citronensäure auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**

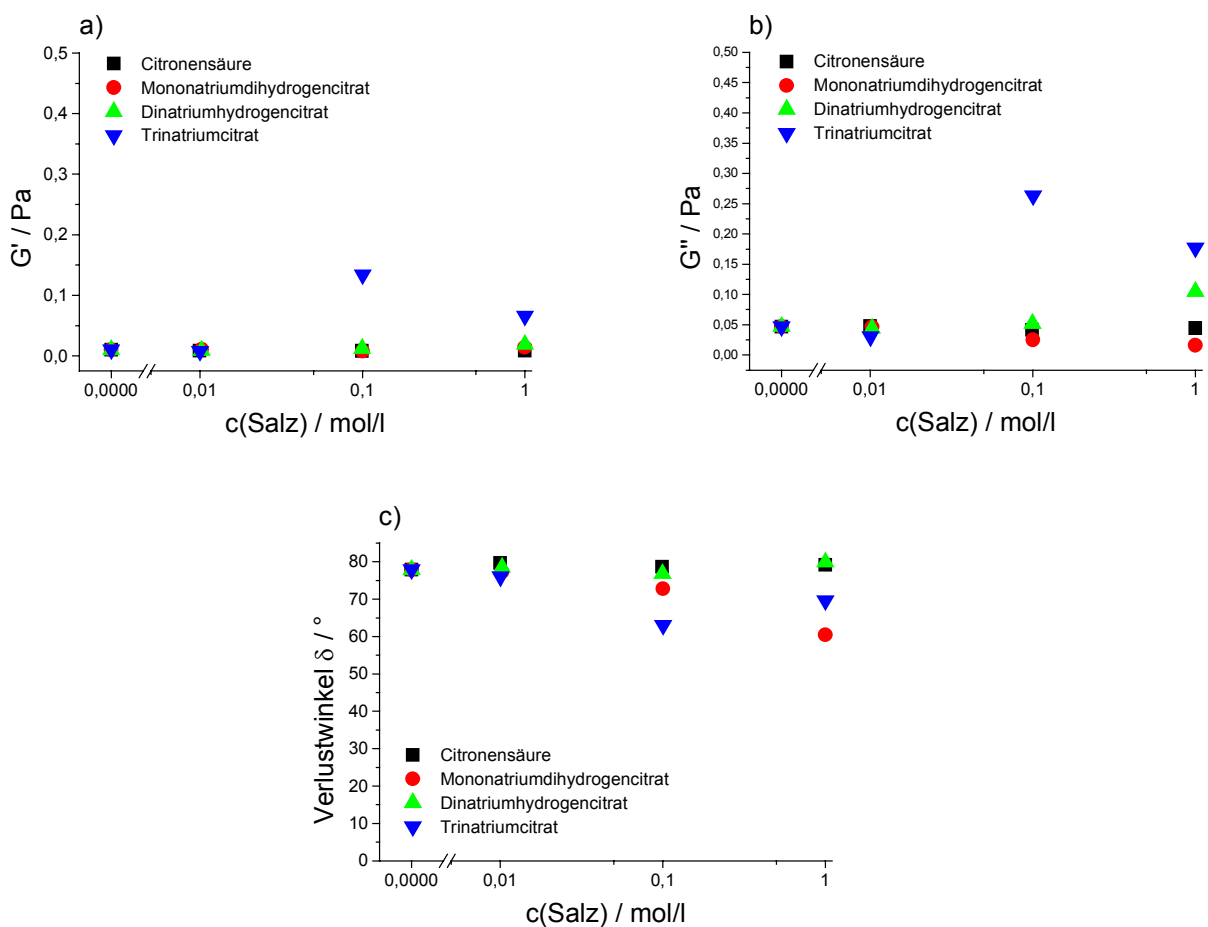
Durch die Zugabe von Citronensäure wurde die Viskosität der Dispersion von Zeolith Y leicht erhöht. Den stärksten Effekt hatten große Konzentrationen. Bis zu Scherraten von etwa  $150 \text{ s}^{-1}$  flossen die Dispersionen, die mit Citronensäure versetzt wurden, scherverdünnend, bei höheren Schergeschwindigkeiten dilatant. Die Dispersion ohne Säurezusatz dagegen zeigte bei hohen Scherraten keine deutlichen Veränderungen der Viskosität.



**Abbildung 5.2.14: Einfluss von Citronensäure und deren Natriumsalzen ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**



Die Zugabe von Trinatriumcitrat hatte den größten Effekt auf die Viskosität der Dispersion von Zeolith Y. Die Viskositätskurve wurde stark zu größeren Werten verschoben. Von 40 bis 200 s<sup>-1</sup> floss die Probe stark dilatant, bei niedrigeren und höheren Scherbelastungen scherverdünnend. Die anderen Salze bzw. Citronensäure selbst erhöhten die Viskosität der Dispersion. Die Reihenfolge des viskositätssteigernden Einflusses war von stark nach schwach: Trinatriumcitrat > Di- > Mononatriumcitrat > Citronensäure. Bei höheren Scherraten flossen die Proben, die mit Citronensäure und Mononatriumcitrat versetzt wurden, scherverdickend. Die Dinatriumcitrat-Dispersion floss ab 600 s<sup>-1</sup> newtonisch, die Trinatriumcitrat-Probe ab 500 s<sup>-1</sup> scherverdünnend.



**Abbildung 5.2.15: Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  (a), des Verlustmoduls  $G''$  (b) und des Verlustwinkels  $\delta$  einer Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Konzentration an Citronensäure bzw. deren Natriumsalzen.**

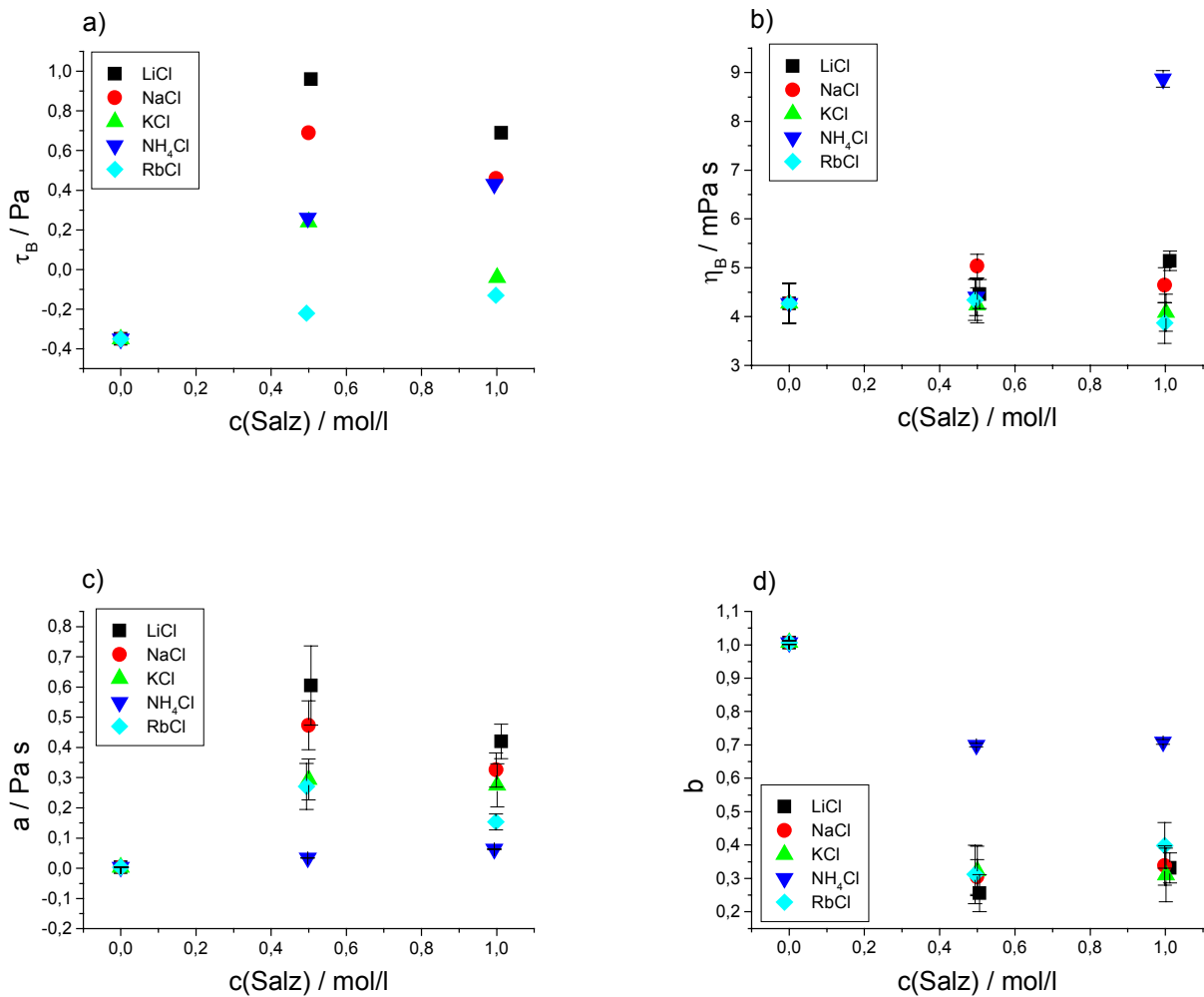
Der Speichermodul  $G'$  der Dispersion von Zeolith Y mit 40% w/w Feststoffanteil war sehr klein. Er wurde lediglich durch Zugabe von 0,1 bzw. 1 mol·l<sup>-1</sup> Trinatriumcitrat signifikant vergrößert. Bei den anderen Salzen war kein deutlicher Effekt erkennbar. Der Verlauf der Abhängigkeit des Verlustmoduls  $G''$  von der zugesetzten Salzart bzw. seiner Konzentration ist dem des Speichermoduls sehr ähnlich. Den stärksten Effekt hatte Tri-

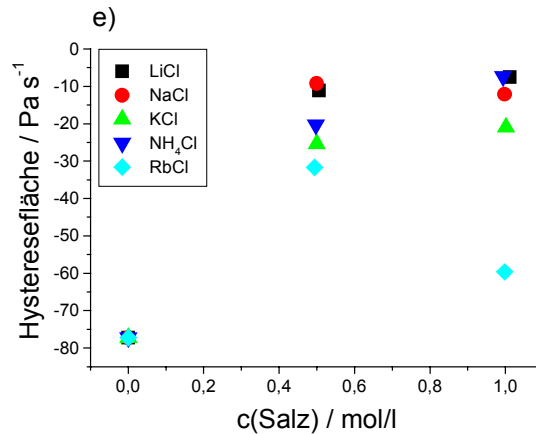
## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

natriumcitrat, die Zugabe von  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Dinatriumsalz erhöhte  $G''$  bei dieser Salzkonzentration ebenfalls leicht. Citronensäure und das Mononatriumcitrat beeinflussten den Verlustmodul dagegen kaum. Der Verlustwinkel  $\delta$  der Dispersion von Zeolith Y wurde durch die Zugabe von Tri- und Mononatriumsalz etwas kleiner. Citronensäure und Dinatriumhydrogencitrat hatten keinen Effekt auf den Wert von  $\delta$ .

### 5.2.3. Dispersionen von Zeolith Z

#### Alkalichloride



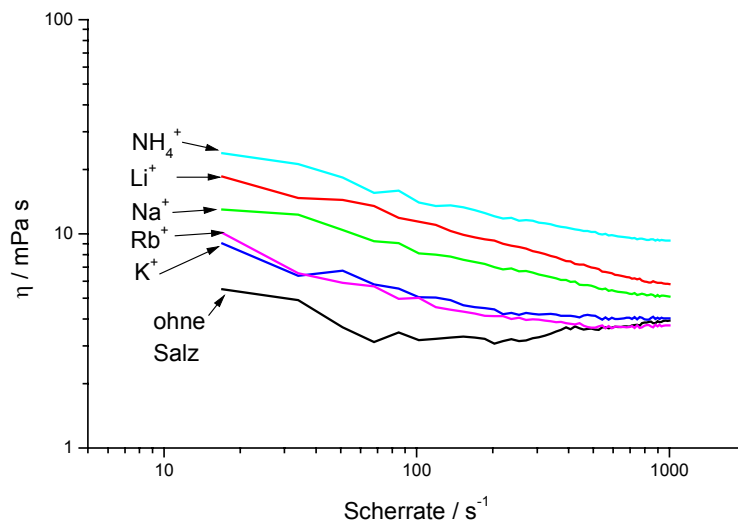


**Abbildung 5.2.16:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) einer Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Konzentration verschiedener Salze.

Durch den Zusatz von Rubidiumionen wurde die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  einer Dispersion von Zeolith Z mit 40% w/w leicht vergrößert. Auch Kaliumchlorid bei einer Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  hatte nur einen kleinen Einfluss auf  $\tau_B$ . Ammonium- und Natriumchlorid hatten bei dieser Konzentration den selben Effekt. Durch die Zugabe von Lithiumionen wurde die extrapolierte Fließgrenze am stärksten beeinflusst. Durch die Zugabe von Alkalichloriden änderte sich der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  kaum. Die einzige Ausnahme war die mit  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Ammoniumchlorid versetzte Probe, deren dynamische Viskosität etwa doppelt so groß war wie der Ausgangswert. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  der Dispersion von ZSM-5 mit 40% w/w wurde durch die Zugabe von Ammoniumchlorid kaum verändert. Der Zusatz von Alkaliionen ließ  $a$  leicht ansteigen. Der Effekt war beim Lithiumchlorid größer als beim Natrium- und Kaliumchlorid. Rubidiumionen hatten einen nur sehr gering steigenden Effekt. Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch die Zugabe von Ammoniumchlorid auf 0.7 gesenkt. Dieser Wert änderte sich bei einer Erhöhung der Salzkonzentration nicht. Die Zugabe von Alkalichloriden senkte  $b$  auf 0.3. Weitere Salzzugabe ließ den Wert unverändert. Die ursprünglich leicht negative Hysteresefläche der CR-Fließkurve der Dispersion von Zeolith Z wurde durch den Zusatz von Alkalichloriden in Richtung von Null vergrößert. Dabei hatten Rubidiumionen bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  den kleinsten, Ammonium- und Lithiumionen den größten Effekt.

Abb. 5.2.17 verdeutlicht den Einfluss der Alkalichloride auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Z.

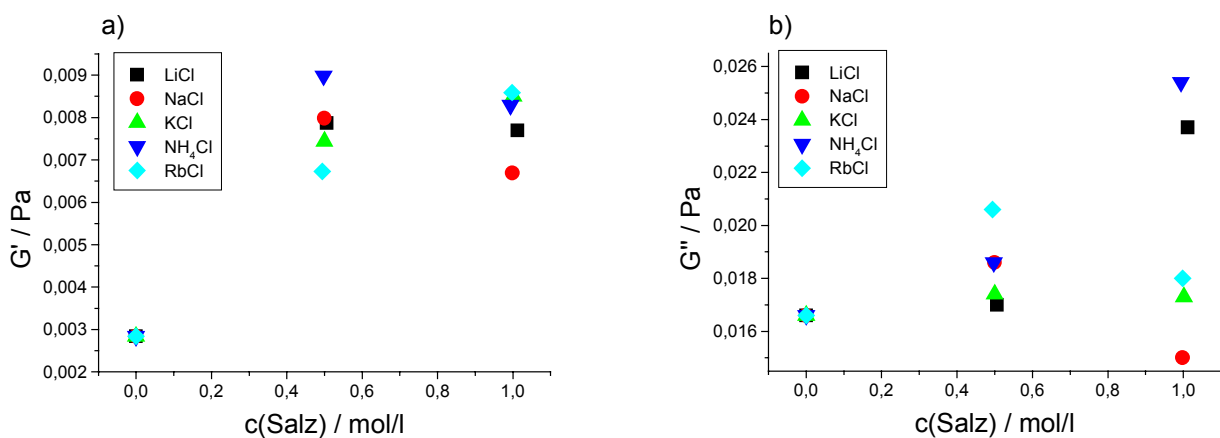
## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

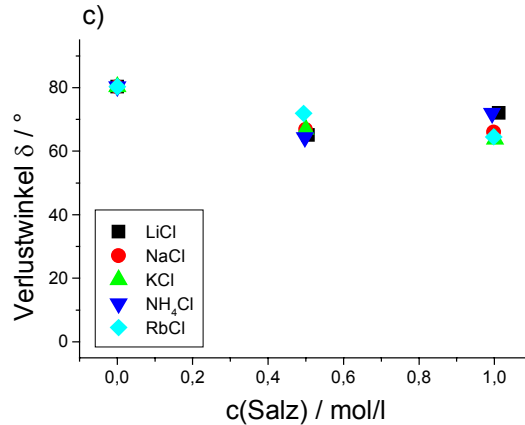


**Abbildung 5.2.17:** Einfluss verschiedener Salze ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

Durch die Zugabe von  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Salz wurde die Viskosität der Dispersion von Zeolith Z deutlich erhöht. Dabei war ein deutlicher spezifischer Ioneneffekt erkennbar. Die Reihenfolge der die Viskosität am stärksten beeinflussenden Ionen von stark nach schwach war:  $\text{NH}_4^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ \cong \text{K}^+$ . Alle Dispersionen flossen scherverdünnend, die Viskosität sank mit steigender Scherrate deutlich ab.

Im folgenden ist der Effekt der Salzzugabe auf die viskoelastischen Eigenschaften der Dispersion von Zeolith Z verdeutlicht.



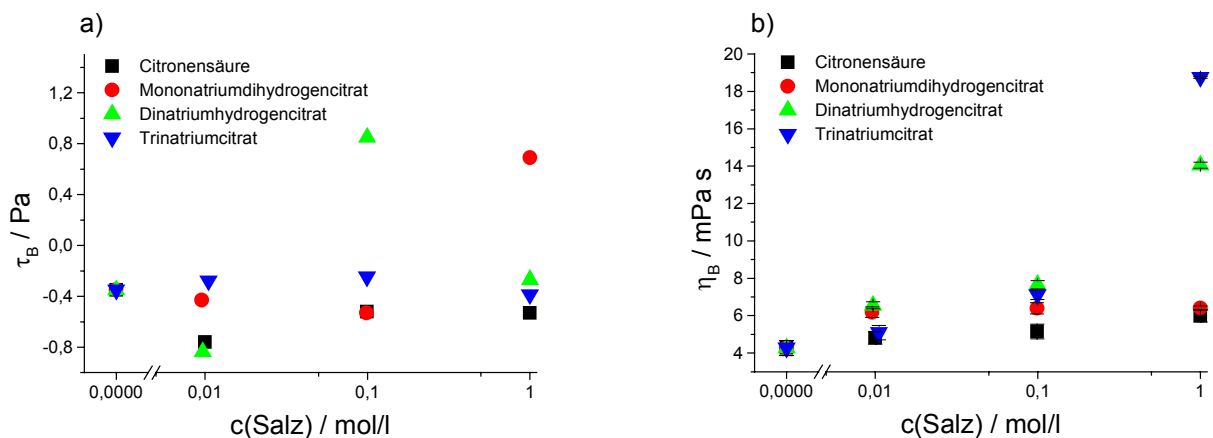


**Abbildung 5.2.18: Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  (a), des Verlustmoduls  $G''$  (b) und des Verlustwinkels  $\delta$  einer Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Konzentration verschiedener Salze.**

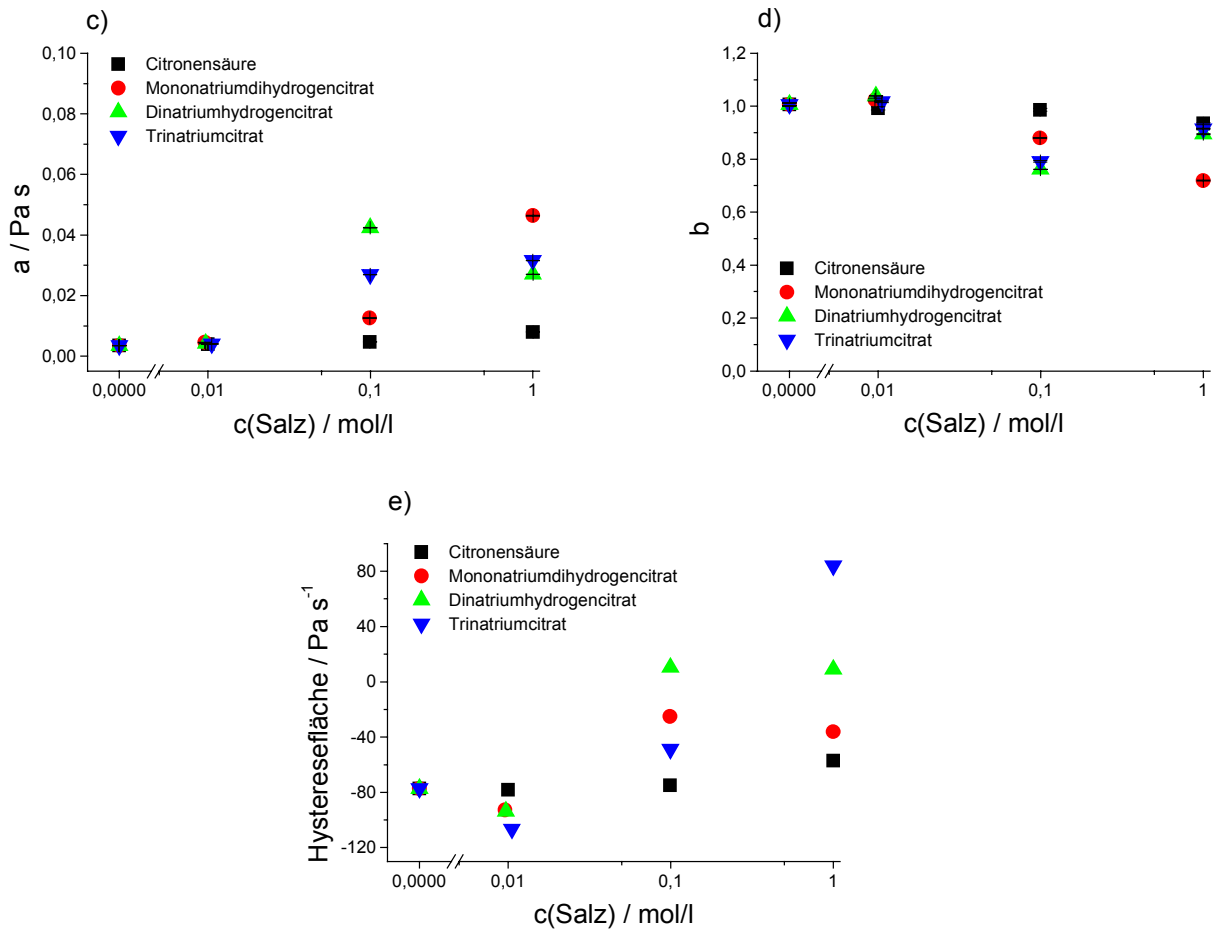
Durch die zugesetzten Alkalichloride wurde der Speichermodul  $G'$  der Dispersion von Zeolith Z auf das zwei- bis dreifache vergrößert, doch generell war  $G'$  sehr klein. Die Werte des Verlustmoduls  $G''$  waren stets größer als die des Speichermoduls. Die zugesetzten Alkalichloride hatten nur einen mäßigen Effekt auf  $G''$ . Ammonium- und Lithiumchlorid hatten bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  den stärksten vergrößern Einfluss. Der Verlustwinkel  $\delta$  der Dispersion von Zeolith Z wurde genau wie die Module  $G'$  und  $G''$  durch den Zusatz der Alkalichloride nur wenig verändert. Die Werte lagen stets zwischen 60 und 80°.

### Citronensäure und ihre Natriumsalze

Abb. 5.2.19 zeigt den Einfluss verschiedener Citronensäure-, Mono-, Di- bzw. Trinatriumcitrat-Konzentrationen auf die rheologischen Parameter der Dispersion von ZSM-5 mit 40% w/w Feststoffanteil.



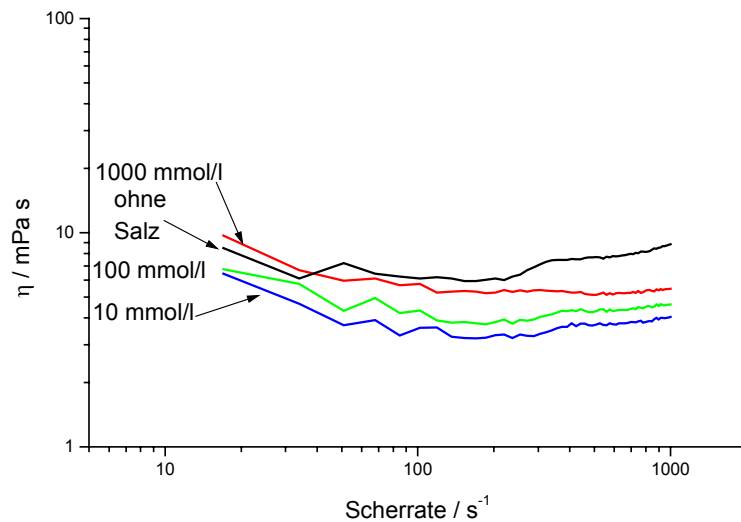
## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen



**Abbildung 5.2.19:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) einer Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Konzentration an Citronensäure bzw. deren Natriumsalzen.

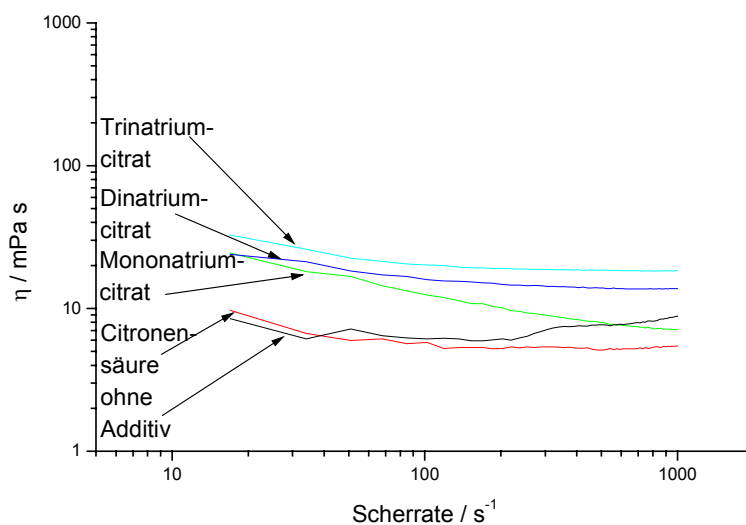
Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersion von Zeolith Z wurde durch zugesetzte Citronensäure bzw. deren Salze nur wenig beeinflusst. Lediglich bei  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Dinatriumhydrogencitrat und  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Mononatriumdihydrogencitrat war ein deutlicher Anstieg der extrapolierten Fließgrenze erkennbar. Durch die Zugabe von Citronensäure bzw. ihrem Mononatriumsalz wurde die dynamische Viskosität  $\eta_B$  der Zeolith Z-Dispersion nicht beeinflusst. Bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  erhöhte Trinatriumcitrat den Bingham-Fließkoeffizienten stärker als das Dinatriumsalz. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  der Dispersion von Zeolith Z mit 40% w/w wurde durch die Zugabe von Citronensäure nicht beeinflusst. Die Salze der Säure vergrößerten  $a$ . Bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  hatte das Mononatriumcitrat den größten Effekt. Die mit Trinatrium- und Dinatriumcitrat versetzten Proben hatten etwa die gleichen Werte für  $a$ . Durch den Zusatz von Citronensäure bzw. ihrer Natriumsalze wurde der Ostwald-Fließindex  $b$  kleiner. Er sank bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Mononatriumdihydrogencitrat bis auf 0,72 ab. Der Zusatz derselben Menge der anderen Salze senkte  $b$  auf etwa 0,9 bis

0.95. Die Hysteresefläche der CR-Fließkurve einer Dispersion von Zeolith Z wurde durch den Zusatz von Trinatrium- und Dinatriumcitrat deutlich größer. Das Mononatriumsalz und Citronensäure hatten den kleinsten Effekt, vergrößerten die Fläche aber auch.



**Abbildung 5.2.20:** Einfluss von Citronensäure auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

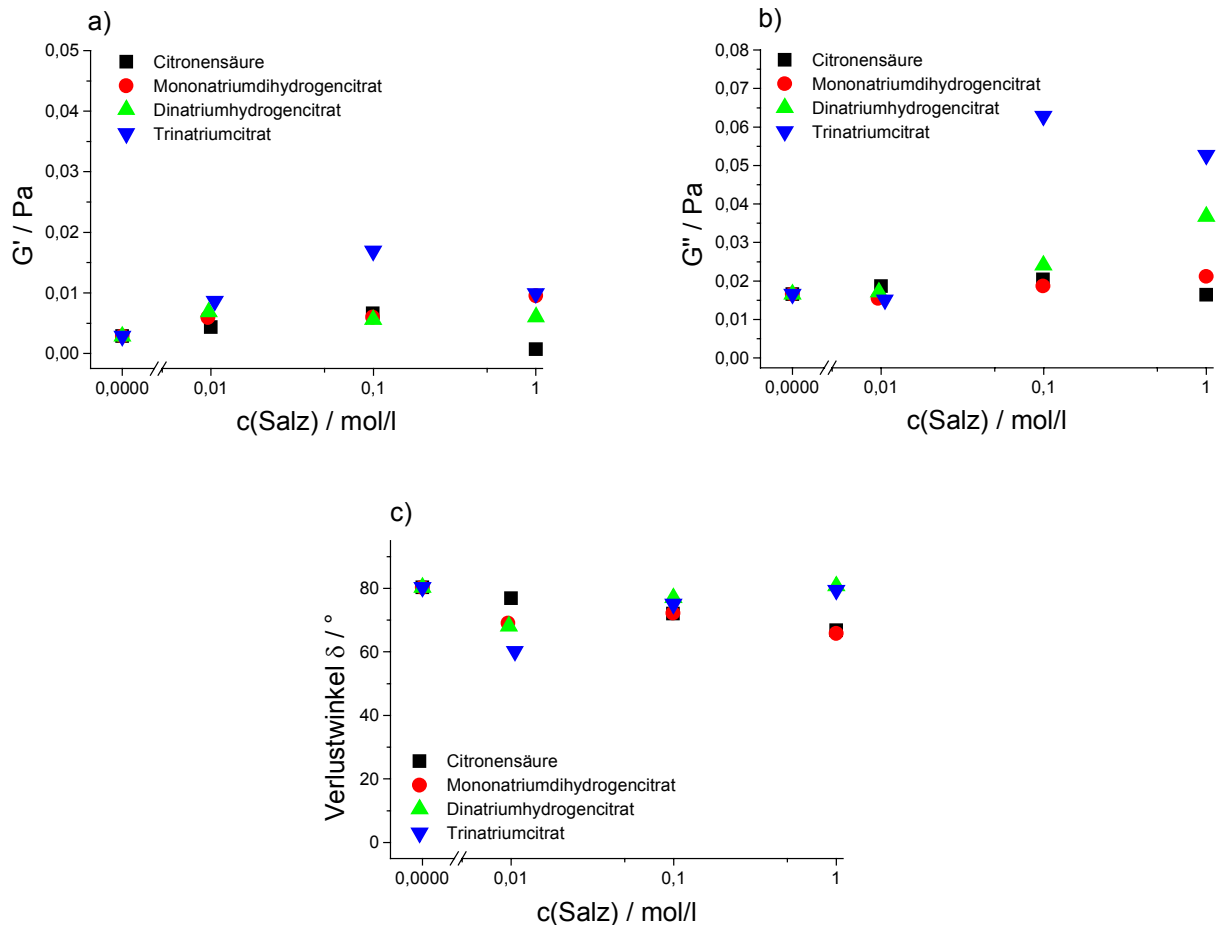
Die Zugabe von Citronensäure erniedrigte die Viskosität der Dispersion von Zeolith Z minimal, änderte aber ihr Fließverhalten nur bei hohen Scherraten. Die mit der Säure versetzten Proben flossen wie die ursprüngliche Dispersion bis etwa  $300 \text{ s}^{-1}$  scherverdünnend und bei höheren Scherraten leicht dilatant.



**Abbildung 5.2.21:** Einfluss von Citronensäure und deren Natriumsalzen ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

Citronensäure veränderte die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Z nur bei hohen Scherraten. Der ursprüngliche scherverdickende Charakter der Probe verschwand durch die Zugabe der Säure. Bei Zusatz der Natriumsalze wurde die Viskosität der Dispersion vergrößert. Dabei hatte Trinatriumcitrat einen stärkeren Effekt als Di- und Mononatriumcitrat. Die mit den Natriumsalzen der Citronensäure versetzten Zeolith Z-Dispersionen flossen alle scherverdünnend.



**Abbildung 5.222: Speichermodul  $G'$  (a), Verlustmodul  $G''$  (b) und Verlustwinkel  $\delta$  (c) einer Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Konzentration an Citronensäure bzw. deren Natriumsalzen.**

Der kleine Wert des Speichermoduls  $G'$  wurde durch den Zusatz von Citronensäure und ihrer Natriumsalze nur wenig verändert. Auch der Verlustmodul  $G''$  der ZSM-5-Dispersion mit 40% w/w wurde durch den Zusatz der Additive nur schwach beeinflusst. Den stärksten Effekt hatte Trinatriumcitrat, das den Verlustmodul auf 60 mPa vergrößerte. Der Verlustwinkel  $\delta$  der Dispersion von Zeolith Z mit 40% w/w wurde durch die Zugabe von Citronensäure und ihren Natriumsalzen nicht unter 60° gesenkt.



### 5.2.4. Zusammenfassung

#### Alkalichloride

Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  wurde durch die Zugabe der Salze erhöht. Bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  war die Reihenfolge des die Fließgrenze steigernden Effektes  $\text{NH}_4^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+$ . Auch der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde durch den Zusatz der Alkalichloride generell vergrößert ( $\text{NH}_4^+ = \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$ ), der Ostwald-Fließindex  $b$  gesenkt ( $\text{NH}_4^+ \leq \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$ ), die Hystereseffläche der CR-Fließkurve wurde durch die Salzzugabe größer ( $\text{NH}_4^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ \ll \text{K}^+ = \text{Rb}^+$ ), entsprechend eines zunehmend thixotropen Verhaltens der Proben. Die Viskositätskurven wurden in der Reihenfolge  $\text{NH}_4^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ \cong \text{Rb}^+$  zu größeren Werten verschoben. Der pseudoplastische Fließcharakter der Dispersion blieb erhalten. Speicher- und Verlustmodul wurden beide größer,  $G'$  lag weiterhin oberhalb von  $G''$  ( $\text{NH}_4^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$ ), der Verlustwinkel wurde nur wenig beeinflusst.

Durch Zusatz von Alkalichloriden zu der Dispersion von Zeolith Y wurde die Bingham-Fließgrenze formal auf stark negative Werte gesenkt. Die Reihenfolge der Effekte der eingesetzten Kationen auf die Fließgrenze war bei  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Na}^+ = \text{Li}^+ < \text{K}^+$ . Auch der Bingham-Fließkoeffizient wurde durch die Zugabe der Salze erhöht ( $\text{Rb}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ ). Lithium- und Rubidiumchlorid hatten auf die Ostwald-Parameter  $a$  und  $b$  keinen Einfluss, alle anderen zugegebenen Salze erhöhten  $a$  bzw. senkten  $b$ . Auf die Hystereseffläche der CR-Fließkurve hatten die zugegebenen Salze nur einen geringen Einfluss, bei dem keine spezifische Abhängigkeit der einzelnen Kationen deutlich wurde. Salze beeinflussten den Verlauf der Viskositätskurve nur wenig. Bis zu Scherraten von  $150 \text{ s}^{-1}$  flossen alle Proben scherverdünnend, bei höheren Scherraten dilatant. Der viskositätserhöhende Einfluss der Salze ließ sich in der Reihenfolge  $\text{Rb}^+ \cong \text{K}^+ \cong \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$  anordnen. Speicher- und Verlustmodul wurden durch die zugegebenen Salze erhöht. Dabei lag der Verlustmodul aber weiterhin über dem Speichermodul, so dass der Verlustwinkel  $\delta$  oberhalb von  $60^\circ$  blieb. Einzige Ausnahme stellten die mit  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl und LiCl versetzten Dispersionen dar.

Die Zugabe von Alkalichloriden zu Dispersionen von Zeolith Z vergrößerte ihre extrapolierte Fließgrenze  $\tau_B$ . Der Effekte der einzelnen Kationen auf die Fließgrenze folgten der Reihe  $\text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ = \text{Na}^+ < \text{Li}$ . Der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  wurde durch die

zugegebenen Salze nur wenig beeinflusst, dagegen wurde der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  durch die Zugabe der Alkalichloride erhöht, wobei allerdings kein spezifischer Ionen-einfluss erkennbar war. Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch die zugesetzten Salze erniedrigt, die Hysteresefläche der CR-Fließkurve vergrößert ( $\text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ = \text{NH}_4^+$ ). Die Viskositätskurve wurde durch die Salzzugabe in der Reihenfolge  $\text{Rb}^+ \cong \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{NH}_4^+$  zu größeren Werten verschoben, ohne das bis  $300 \text{ s}^{-1}$  scherverdünnende und bei höheren Scherbelastungen dilatante Fließverhalten zu verändern. Auch Speicher- und Verlustmodul der Dispersionen von Zeolith Z wurden durch die zugesetzten Alkalichloride vergrößert, der Verlustwinkel dagegen nur wenig beeinflusst. Ein spezifischer Effekt der Ionen war nicht feststellbar.

### Citronensäure und ihre Natriumsalze

Die Fließgrenze der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid wurde durch die Zugabe von Citronensäure, deren Mono- und Dinatriumsalz stark gesenkt. Der Zusatz von Trinatriumcitrat ließ die extrapolierte Fließgrenze  $\tau_B$  bei  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  sinken, steigerte sie aber bei höheren Konzentrationen über den Wert der salzfreien Dispersion hinaus. Durch Zugabe des Trinatriumsalzes wurde auch der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  erhöht, Citronensäure senkte ihn dagegen stärker ab als ihr Mono- und Dinatriumsalz. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde durch die Zugabe von Trinatriumcitrat bei geringen Salzkonzentrationen zunächst gesenkt, stieg aber bei einer Konzentrationserhöhung über den Ausgangswert an. Schon die geringe Konzentration von  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  an Citronensäure bzw. ihres Mono- und Dinatriumsalzes ließen  $a$  auf sehr kleine Werte absinken. Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch die Säure und ihr Mono- und Dinatriumsalz mit steigender Konzentration stetig vergrößert und erreichte Werte zwischen 0.8 und 0.9. Dagegen war der Effekt des Trinatriumcitrats auf  $b$  gering. Besonders deutlich wurde der Einfluss von Citronensäure anhand der Verschiebung der Viskositätskurve zu niedrigeren Werten. Auch Mononatrium- und Dinatriumcitrat senkten die Viskosität der Dispersion signifikant, das Trinatriumsalz dagegen ließ die Viskosität ansteigen. Der Speichermodul der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid wurde durch die Zugabe von Trinatriumcitrat leicht gesenkt, dagegen führte der Zusatz der anderen Salze und der Säure zu einem starken Absenken von  $G'$  auf konstant niedrige Werte. Auch der Verlustmodul wurde durch diese Salze leicht erniedrigt, aber von Trinatriumcitrat kaum beeinflusst, wodurch sich letztlich auch der Verlustwinkel  $\delta$  kaum änderte. Der Zusatz von Citronensäure und ihres Mono- bzw. Dinatriumsalzes vergrößerte den Ver-

lustwinkel auf Werte  $> 80^\circ$ , das elastische Verhalten der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid verschwand also durch Zugabe dieser Salze. Dies spiegelte sich auch in der relativen elastischen Komplianz wider, welche durch diese Salze auf sehr kleine Werte gesenkt wurde. Dagegen rief die Zugabe von Trinatriumcitrat keine Veränderungen der relativen elastischen Komplianz im Vergleich zu der salzfreien Probe hervor.

Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersion von Zeolith Y wurde nur durch die Zugabe von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Trinatriumcitrat auf deutlich positive Werte verschoben. Bei allen anderen zugesetzten Salzen bzw. Konzentrationen war nur ein minimaler bzw. gar kein Effekt auf die extrapolierte Fließgrenze feststellbar. Der Zusatz von Tri- und Dinatriumcitrat ließ den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  mit steigender Salzkonzentration ansteigen, auch bei Zusatz von Mononatriumcitrat war ein leichter Anstieg von  $\eta_B$  mit steigender Salzkonzentration zu beobachten. Citronensäure dagegen beeinflusste die dynamische Viskosität der Dispersion von Zeolith Y nicht. Trinatriumcitrat rief einen mit steigender Konzentration fortschreitenden Anstieg des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  hervor. Andere Salze bzw. die Säure hatten keinen Effekt auf  $a$ . Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde allgemein wenig durch die Zugabe von Citronensäure bzw. deren Salze verändert. Es war nur ein leichter Anstieg von  $b$  mit steigender Konzentration erkennbar. Die Hysterese-fläche der CR-Fließkurve wurde bei einer Konzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Tri- und Dinatriumcitrat deutlich über die Werte der salzfreien Dispersion angehoben. Alle anderen Salze und Konzentrationen beeinflussten die Fläche nicht. Durch Citronensäurezusatz wurde die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Y kaum verändert. Auch Mononatriumcitrat hatte nur einen geringen Einfluss auf die Viskosität. Di- und Trinatriumsalz verschoben die Viskositätskurve deutlich zu größeren Werten. Trinatriumcitrat verursachte einen mit steigender Salzkonzentration fortschreitenden Anstieg des Speicher- und Verlustmoduls der Dispersion von Zeolith Y, bei den anderen Salzen war keine Veränderung von  $G'$  und  $G''$  erkennbar. Der Zusatz von Trinatriumcitrat senkte den Verlustwinkel  $\delta$  auf etwa  $60^\circ$ , bei den restlichen Salzen war keine Veränderung festzustellen.

Der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersion von Zeolith Z wurde durch die Zugabe von Citronensäure bzw. deren Salze wenig verändert, Tri- und Dinatriumcitrat sorgten für einen Anstieg der dynamischen Viskosität  $\eta_B$  mit steigender Salzkonzentration. Die anderen Salze bzw. Citronensäure hatten keinen Effekt auf  $\eta_B$ . Salzkonzentrationen grö-

ßer als  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  erhöhten den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  und senkten den Fließindex  $b$ . Die Säure hatte keinen signifikanten Effekt auf die Ostwald-Parameter. Die Hysteresefläche der CR-Fließkurve wurde nur durch Trinatriumcitrat deutlich auf positive Werte vergrößert, andere Salze sowie die Säure hatten keinen erkennbaren Effekt. Durch die Zugabe von Citronensäure wurde die Viskositätskurve leicht zu größeren Werten verschoben. Die Natriumsalze der Citronensäure erhöhten die Viskosität der Zeolith Z-Dispersion und änderten das Fließverhalten zu pseudoplastischem Fließen. Dabei hatte das Trinatriumsalz einen größeren Effekt als das Di- und das Mononatriumcitrat. Speicher- und Verlustmodul der Dispersion von Zeolith Z wurden nur bei Zusatz von Trinatriumcitrat angehoben, die anderen Additive hatten keinen signifikanten Einfluss. Der Verlustwinkel sank durch die Zugabe von Citronensäure und deren Salze mit steigender Konzentration leicht ab.

### 5.2.5. Diskussion

#### Allgemeines

Den Einfluss von Ionen auf die interpartikulären Kräfte in wässrigen Dispersion beschreibt die DLVO-Theorie, die nach ihren Begründern **Derjaguin**, **Landau**, **Verwey** und **Overbeek** benannt wurde [DERJAGUIN, LANDAU 1941; VERWEY, OVERBEEK 1948]. Nach ihr wird die gesamte Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen durch die Summe aus van-der-Waals-Anziehung und elektrostatischer Doppelschichtabstoßung berechnet. Die Oberflächen kolloidaler Partikel tragen zumeist durch Reaktionen mit  $\text{H}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$  oder spezifische Ionenadsorption Ladungen. Diese sind pH-abhängig. Der pH-Wert, an dem die Teilchenoberfläche neutral ist, wird **isoelektrischer Punkt** ( $\text{iep}$ ) genannt. Zur Neutralisierung der Oberfläche bei  $\text{pH} \neq \text{iep}$  bilden Gegenionen, die der Oberfläche entgegengesetzt geladen sind, eine diffuse Ionenschicht um die Teilchen herum aus. Wenn sich zwei Partikel annähern, überlappen ab einem gewissen Partikelabstand ihre diffusen Ionenschichten, so dass die Konzentration an Gegenionen in diesem Bereich steigt. Dies verursacht einen osmotischen Druck von Wasser in die Überlappungszone, die Partikel stoßen sich wieder ab. Der Teilchenabstand, ab dem sich die Partikel abstoßen, hängt von der Dicke der diffusen Ionenschicht ab. Die Debyelänge ist das Maß für die Dicke der Ionenschicht. Sie sinkt mit steigender Salzkonzentration, da die Gegenionenkonzentration um die Teilchen herum ansteigt. Bei niedrigen Salzkonzentrationen ist die Debyelänge ausreichend groß, so dass die Doppelschichtabstoßung die van-der-Waals-Anziehung übersteigt (z. B. bei  $c = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,

Wertigkeit des Salzes  $v = 1$ , Dicke der diffusen Ionenschicht  $\sim 443$  nm, LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997). Die Teilchen stoßen sich ab und bilden eine stabile Dispersion. Die DLVO-Theorie sagt vorher, dass ab einer kritischen Salzkonzentration die Debyelänge so sehr abnimmt, dass die Doppelschichtabstoßung stark gesenkt wird und die van-der-Waals-Anziehung überwiegt. Die Teilchen ziehen sich daher an, die Dispersion wird instabil und koaguliert. In bestimmten Fällen kann sich auch ein Teilchennetzwerk ausbilden.

Die Ausbildung einer solchen Gerüststruktur wird aus rheologischen Messungen an einer steigenden Viskosität, dem Auftreten einer Fließgrenze, scherverdünnendem Fließen und von elastischen Eigenschaften erkannt. Die in Kap. 5.2.1 bis 5.2.3 vorgestellten Ergebnisse stimmen im Falle der Alkalichloride mit diesen Erwartungen überein. Doch enthält die DLVO-Theorie keine spezifischen Ioneneffekte, noch kann damit die viskositätssenkende Wirkung von Citronensäure und deren Mono- und Dinatriumsalz erklärt werden. Zusätzlich zu den Kräften, welche von der DLVO-Theorie vorhergesagt werden, müssen also noch weitere Effekte eine Rolle spielen.

Nach Stern [STERN 1924] bliebe ein gewisser Anteil der Gegenionen in einer Schicht der Dicke  $\delta$  an der Partikeloberfläche adsorbiert. Die restlichen Gegenionen bildeten die diffuse Schicht. Die Gegenionen der Stern-Schicht würden nicht unbedingt direkt am Teilchen anliegen. Vor allem die stark hydratisierten Ionen würden durch Wassermoleküle von der Oberfläche getrennt sein. Infolge der Hydratation der Ionen werde die Konzentration der Gegenionen an der Grenzfläche niedriger sein, je höher das Oberflächenpotential und je größer die Gesamtkonzentration sei [LAGALY, SCHULZ, ZIMEHL 1997].

Allen und Matijević beobachteten am Beispiel von Siliciumdioxidsolen, dass sich in Bereichen nahe des isoelektrischen Punktes des  $\text{SiO}_2$  stabile Dispersionen bildeten, die durch Salzzugabe nicht koaguliert werden konnten. Sie schrieben diese Beobachtung einer zusätzlichen nicht-DLVO-Kraft zu. Diese abstoßende, sogenannte Hydratationskraft, hielte die Partikel auseinander, so dass eine Zusammenlagerung verhindert wurde. Daher blieb die Viskosität dieser Proben auch vergleichsweise niedrig [ALLEN, MATIJEVIĆ 1969].

Velamakanni et al. und Chang, Lange und Pearson haben durch rheologische Messungen sowie Bestimmungen der Partikelpackungsdichte an Aluminiumoxiddispersionen festgestellt, dass eine Koagulation durch Salze ein schwächeres Netzwerk erzeugte als das durch Koagulation am isoelektrischen Punkt gebildete. Sie führten als Erklärung dieser Resultate eine Abstoßungskraft an, welche nur bei sehr kleinen Partikelabständen  $< 5$  nm wirksam würde [VELAMAKANNI ET AL. 1990; CHANG, LANGE, PEARSON 1994].

### Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid

Der Zusatz von Alkali- oder Ammoniumchlorid erhöhte die Viskosität der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid. Diese Beobachtung wurde anhand der Viskositätskurven (Abb. 5.2.2) deutlicher als bei den rheologischen Parametern wie Fließgrenze oder Viskositätskoeffizienten. Besonders bei niedrigen Scherraten war ein deutlicher spezifischer Ioneneinfluss erkennbar. Den größten viskositätssteigernden Effekt hatten Rubidium- und Kaliumionen, gefolgt von Natrium- und Lithiumionen. Ammoniumchlorid erhöhte die Viskosität der Dispersion ebenfalls deutlich, aber nicht so stark wie die Alkalisalze. Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch die Salzzugabe gesenkt, was auf eine Zunahme des pseudoplastischen Fließcharakters schließen ließ. Die Hystereseefläche der CR-Fließkurve wurde durch die Salze stark vergrößert.

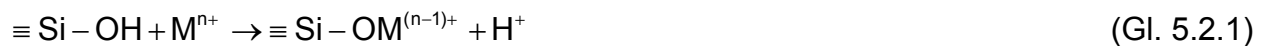
Die Zugabe von Salzen zur Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid verstärkte die schon vorhandenen attraktiven interpartikulären Wechselwirkungen. Die Kationen kompensierten die negative Oberflächenladung des  $\text{SiO}_2$ , indem sie sich an der Wasser/Siliciumdioxid-Grenzfläche anlagerten. Diese Ionenadsorption destabilisierte die Dispersion. Die Partikel konnten sich einander bis auf Abstände annähern, bei denen die van-der-Waals-Anziehung überwog. Die Gerüststruktur, die sich in der salzfreien Probe auch ausbildete (Kap. 5.1.2. bzw. 5.1.6.), wurde verstärkt. Dies wurde auch am Anstieg des Speichermoduls durch die Zugabe der Alkalichloride deutlich.

Die an der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  beobachteten spezifischen Ioneneffekte stehen im Gegensatz zu den Beobachtungen von Colic et al., die bei Zugabe von Lithiumionen die stärksten  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkstrukturen und bei Caesiumionen die schwächsten gefunden haben [COLIC ET AL. 1998].

Die größten Effekte auf Fließgrenze, Fließkoeffizienten, Hystereseefläche und Speichermodul - besonders aber auf die Viskositätskurve bei niedrigen Scherraten - waren bei

den großen Ionen wie  $K^+$  und  $Rb^+$  festzustellen. Die kleinen Ionen wie  $Li^+$  und  $Na^+$  hatten nur geringen Einfluss auf die rheologischen Parameter. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Beobachtungen von Allen und Matijević bei Moving-Boundary-Experimenten. Sie stellten fest, dass die zur Koagulation von Siliciumdioxidsolen benötigte Salzkonzentration an Alkalichloriden in der Reihe  $LiCl > NaCl > KCl > CsCl$  abnahm.  $SiO_2$  besaß im Vergleich zu typischen lyophoben Kolloiden eine Ausnahmestellung. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche und dem Dispersionsmittel Wasser wurde eine starke Hydratation der Teilchenoberfläche hervorgerufen. Kolloidales Siliciumdioxid verhielt sich deshalb wie ein lyophiles Kolloid, wenn die Silanoloberfläche relativ undissoziiert war [ALLEN, MATIJEVIĆ 1969].

Bei der Koagulation durch Salze spielte die Ionenaustauschreaktion mit den sauren Protonen der Silanolgruppen nach Gl. 5.2.1 eine entscheidende Rolle:



Die Bedingungen von pH und Salzkonzentration, bei denen der Ionenaustausch einsetze, hingen von der Natur des Gegenions ab. In der Regel galt: je höher die Ladung, je kleiner das solvatisierte Volumen, je größer die Polarisierbarkeit des Kations war, desto ausgeprägter war die Tendenz zum Ionenaustausch.

In die Stern-Schicht wurden nur schwach hydratisierte Ionen durch Austauschreaktionen nach Gl. 5.2.1 eingebaut. Stark hydratisierte Ionen wurden nur wenig in der Schicht, sondern weiter von der Teilchenoberfläche entfernt adsorbiert. Daher wurden zur Koagulation größere Konzentrationen an stark hydratisierten Ionen benötigt als von schwach hydratisierten. Mit dem Kationenaustausch änderte sich die Natur der Siliciumdioxidoberfläche. Die Zahl der stark hydratisierten Silanolgruppen nahm durch den Austausch ab, der somit durch eine steigende Instabilität der Dispersion begleitet wurde. Gegenionen, welche leichter ausgetauscht wurden, waren als Koagulationsmittel also besser geeignet [ALLEN, MATIJEVIĆ 1969].

Bei dem eingesetzten  $SiO_2/Pt$  handelte es sich um ein flammpyrolytisch hergestelltes Material. Allgemein sind auf diesem Wege hergestellte Produkte hydrophober als zum

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

---

Beispiel durch Fällungsreaktionen dargestellte Siliciumdioxide [YOUNG 1958]. Die Ergebnisse der Wasserdampfadsorption (Kap. 3.6.) bzw. der Kontaktwinkelmessungen (Kap. 3.7.) bestätigen die geringe Hydrophilie des platinbelegten Siliciumdioxids. Wegen der hydrophoben Eigenschaften des  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  war die Hydrathülle um die Partikel nicht sehr ausgebildet und erleichterte damit gerade die Adsorption der nicht hydratisierten großen Alkaliionen. Je geringer die Solvataion der Gegenionen war, desto besser konnten sie sich der Grenzfläche nähern und in der Stern-Schicht anreichern. Dadurch wurde das Stern-Potential gesenkt und die elektrostatische Abstoßung reduziert.

Lithiumionen, die von einer großen Hydrathülle umgeben sind, wurden nicht so stark in der Stern-Schicht adsorbiert. Sie riefen weitreichendere Abstoßungskräfte hervor als die schwach hydratisierten Kalium- und Rubidiumionen (Tab. 5.2.1). Daher bildeten sich bei Zugabe von  $\text{KCl}$  bzw.  $\text{RbCl}$  relativ starke Netzwerkstrukturen aus, die eine höhere Fließgrenze, Viskosität und mechanische Stabilität hatten als die durch Zugabe von  $\text{LiCl}$  und  $\text{NaCl}$  hergestellten Gele. Die Stärke der gebildeten Gerüststruktur korrelierte mit der Größe der nackten, unhydratisierten Ionen: Je größer das nicht solvatisierte Ion war, desto fester war das Partikelnetzwerk (Tab. 5.2.1).

**Tabelle 5.2.1: Ionenradien (in pm) der Alkaliionen sowohl nicht solvatisiert, als auch hydratisiert. Zusätzlich wurde der Ionenradius des Ammoniumions mit angeführt. Werte aus [NIGHTINGALE 1959; COLIC ET AL. 1997].**

Ion	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{NH}_4^+$
r / pm	60	95	133	148	169	148
$r_{\text{hydratisiert}}$ / pm	382	358	331	329	329	331

Der schwache Einfluss des Ammoniumions auf die Viskositätskurve der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid war verwunderlich. Zwar reagiert das Ammoniumion in Wasser leicht sauer ( $\text{pK}_\text{S}$  9.75), doch sollte der pH-Wert der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid, der bei 4.5 lag (Tab. 5.1.6) durch die Zugabe von Ammoniumchlorid kaum verändert werden. Eine pH-Wert-Verschiebung als Ursache für den geringen Effekt des  $\text{NH}_4^+$  auf die Viskosität schied daher aus. So muss eine spezifische Wechselwirkung der negativ geladenen  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche mit den Ammoniumionen als Ursache angenommen werden.

Citronensäure, ihr Mono- und Dinatriumsalz senkten die Viskosität der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid in Abhängigkeit der Konzentration stark ab (Abb. 5.2.5



und 5.2.6). Auch Fließgrenze, -koeffizienten  $\eta_B$  und  $a$  sowie elastische Eigenschaften wurden durch die Säure und ihre Salze erniedrigt. Die Hysterese fläche der CR-Fließkurve wurde deutlich verkleinert. Diese Additive hinderten die  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikel also daran, durch attraktive Kräfte ein Partikelnetzwerk auszubilden.

Nach Leong et al. und Luther et al. adsorbierten Citronensäure bzw. Citrat durch Wasserstoffbrückenbindungen auf der Partikeloberfläche [LEONG ET AL. 1993; LUTHER ET AL. 1995]. Durch die Adsorption der mehrwertigen Citratmoleküle wurde die negative Ladungsdichte an der Oberfläche der Siliciumdioxidteilchen stark erhöht. Die elektrostatischen Abstoßungskräfte verhinderten ein Zusammenlagern der Partikel zu einer Gerüststruktur. Daher existierten keine Fließgrenze und elastischen Eigenschaften, die Viskosität war niedrig und es bildete sich keine ausgeprägte Hysterese fläche in der CR-Fließkurve. Der Effekt der Citrationen war konzentrationsabhängig. Je mehr Citrat adsorbiert wurde, desto höher wurde die Oberflächenladung, desto stärker war die Partikelabstoßung und dementsprechend schwächer die Gerüststruktur der platinbelegten Siliciumdioxidteilchen.

Mit steigender Natriumionen-Konzentration in der Dispersion wurde die elektrostatische Stabilisierung durch die Citrationen immer schwächer. Trinatriumcitrat war nicht in der Lage, die Viskosität der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid zu reduzieren, sondern hob sie vielmehr an. Durch den großen Eintrag an Natriumionen wurde die Ausbildung bzw. Verstärkung des attraktiven Partikelnetzwerkes der  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Teilchen begünstigt. Der Effekt des Citrats wurde durch den des  $\text{Na}^+$  überlagert. Viskosität, Fließgrenze und Schubmodul stiegen durch die Zugabe von Trinatriumcitrat an, und die elastischen Eigenschaften der Dispersion blieben erhalten.

Sowohl die Destabilisierung durch Alkalichloride, als auch die Stabilisierung durch adsorbierte Citratmoleküle sollten bei einer bestimmten Salzkonzentration einen maximalen Effekt erreichen. Eine weitere Konzentrationserhöhung hätte keinen weiteren Einfluss auf die Dispersionsstabilität und damit die rheologischen Parameter, weil einerseits alle Protonen der Silanolgruppen nach Gl. 5.2.1 gegen Kationen ausgetauscht sein sollten. Weitere positive Ionen würden dann nicht mehr in der Stern-Schicht adsorbiert werden, sondern sich im freien Dispersionsmittel befinden. Sie könnten dann bestenfalls die Viskosität des Dispersionsmittels erhöhen. Andererseits sollte die Oberflä-

che der Siliciumdioxidpartikel ab einer definierten Konzentration mit Citrat belegt sein. Eine weitere Citratzugabe hätte keine weitere Steigerung der negativen Oberflächenladungsdichte zur Folge.

Bei den Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid wurde bei Zusatz von Alkalichloriden beobachtet, dass sich die rheologischen Parameter bei Konzentrationserhöhung von 0.5 auf 1 mol·l<sup>-1</sup> nur noch wenig änderten. Die maximale Austauschkapazität der Silanolprotonen gegen Kationen nach Gl. 5.2.1 war also zwischen 0.5 und 1 mol·l<sup>-1</sup> bereits erreicht. Im Gegensatz zu den mit Alkalichloriden versetzten Proben war bei den mit Citronensäure versetzten noch eine deutliche Senkung der Viskosität mit steigender Konzentration festzustellen. Eine Sättigung der Partikeloberfläche mit dem adsorbierten Citrat war bis zu 1 mol·l<sup>-1</sup> noch nicht erreicht.

### Dispersionen von Zeolith Y

Der Effekt von Alkalichloriden auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen von Zeolith Y war weniger deutlich als bei den Proben von SiO<sub>2</sub>/Pt. Die Viskosität der Faujasitdispersion wurde durch die Salze leicht angehoben. Auch bei diesen Proben war ein spezifischer Ioneneffekt erkennbar. Den stärksten Einfluss hatte Li<sup>+</sup> gefolgt von Na<sup>+</sup>. Die anderen Ionen (K<sup>+</sup> und Rb<sup>+</sup>) sowie das Ammoniumion erhöhten die Viskosität gleich stark. Die Reihenfolge der Effekte war also der beim SiO<sub>2</sub>/Pt genau entgegengesetzt. Da der Effekt der Salzzugabe auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersion von Zeolith Y nur klein war, kann eine Erhöhung der Dispersionsmittelviskosität als Ursache für den spezifischen Ioneneffekt angenommen werden. Es ist bekannt, dass Lithiumsalze die Viskosität von Wasser stärker erhöhen als die der anderen Alkaliionen [COLIC ET AL. 1998]. Dass das Fließverhalten und die viskoelastischen Eigenschaften der Dispersion von Zeolith Y nicht durch die Salzzugabe erhöht wurde, spricht ebenfalls für diese These. Wegen der hydrophoben Eigenschaften des Zeolith Y, die besonders an den Kontaktwinkelmessungen (Kap. 3.6.) deutlich wurden, und der geringen Oberflächenladung (Kap. 4.2) war eine starke Wechselwirkung der Partikeloberfläche mit in Wasser gelösten Ionen nicht zu erwarten. Zwischen den Faujasitpartikeln bildete sich auch bei Salzzugabe keine Gerüststruktur aus.

Mit steigender Konzentration an Citronensäure wurde die Viskosität der Dispersion von Faujasit leicht erhöht. Ihre Natriumsalze hatten denselben Effekt, wobei die Viskosität

mit steigender Natriumionen-Konzentration anstieg. Trinatriumcitrat hatte den stärksten Effekt, gefolgt vom Di- und Mononatriumsalz. In keinem Fall wurde durch Citronensäure oder ihre Salze das scherverdickende Fließen bei hohen Scherraten verändert, elastische Eigenschaften oder eine Fließgrenze hervorgerufen. Die Additive erhöhten zwar die Viskosität des Dispersionsmittels, hatten aber keinen Einfluss auf die interpartikulären Wechselwirkungen. Das mehrwertige Citrat wurde also auf der Oberfläche der Faujasitpartikel kaum adsorbiert.

### Dispersionen von Zeolith Z

Die Viskosität der Dispersionen von Zeolith Z wurde durch die Zugabe an Alkalichloriden erhöht. Wie bei den beiden anderen Dispersionen war ein spezifischer Ioneneffekt zu beobachten. Die Reihenfolge der die Viskosität erhöhenden Ionen war von stark nach schwach:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ = \text{Rb}^+$ . Ammoniumionen erhöhten die Viskosität der ZSM-5-Dispersion am deutlichsten. Generell waren die Effekte aber ebenso klein wie bei den Dispersionen von Zeolith Y. Also war die Ursache für die spezifischen Ioneneffekte dieselbe wie beim Faujasit, da der Zeolith Z ebenfalls hydrophob (Kap. 3.6.) und seine Oberfläche schwach geladen war (Kap. 4.2.). Die Ausnahmestellung des Ammoniumchlorids muss auf eine spezifische Wechselwirkung mit dem ZSM-5 zurückzuführen sein. Die Zugabe von Ammoniumchlorid, wie auch die von Alkalichloriden, veränderte die viskoelastischen Eigenschaften der Dispersion von Zeolith Z nicht und erzeugte keine Fließgrenze. Die interpartikulären Wechselwirkungen wurden also durch die Salzzugabe nicht messbar verändert.

Die Zugabe von Citronensäure und deren Salze veränderte die Viskosität der Dispersionen von ZSM-5 nur wenig. Auch der Effekt des Trinatriumcitrats war weniger stark als bei den beiden anderen Dispersionen. Wegen der hydrophoben Eigenschaften wechselwirkte Zeolith Z nicht mit in Wasser gelösten Ionen. Daher wurden auch die interpartikulären Wechselwirkungen nicht wesentlich verändert. Die Salzzugabe erhöhte lediglich die Viskosität des Dispersionsmittels.

### **5.3. Abhängigkeit der Fließeigenschaften vom Polymerzusatz**

Killman und Eisenlauer haben bereits vor einigen Dekaden den Einfluss von Polyethylenglycolen auf die Eigenschaften von Siliciumdioxiddispersionen untersucht [EISENLAUER, KILLMANN, KORN 1980; EISENLAUER, KILLMANN 1982]. Im letzten Jahrzehnt haben Zaman et al. die Arbeiten auf das Gebiet der Rheologie ausgedehnt [ZAMAN 2000;

ZAMAN ET AL. 2000; ZAMAN, DELORME 2002]. Die Effekte dieser Makromoleküle auf die Fließeigenschaften der Einstoffdispersionen sollen im folgenden dargestellt werden.

### 5.3.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid

Tab. 5.3.1 verdeutlicht den Einfluss von Polyethylenglycolen unterschiedlicher Molmassen auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w. Diese Ergebnisse wurden ausschließlich durch Steady-Shear-Experimente gewonnen. Die Resultate der Dynamischen Rheologie werden in Tab. 5.3.2 gezeigt.

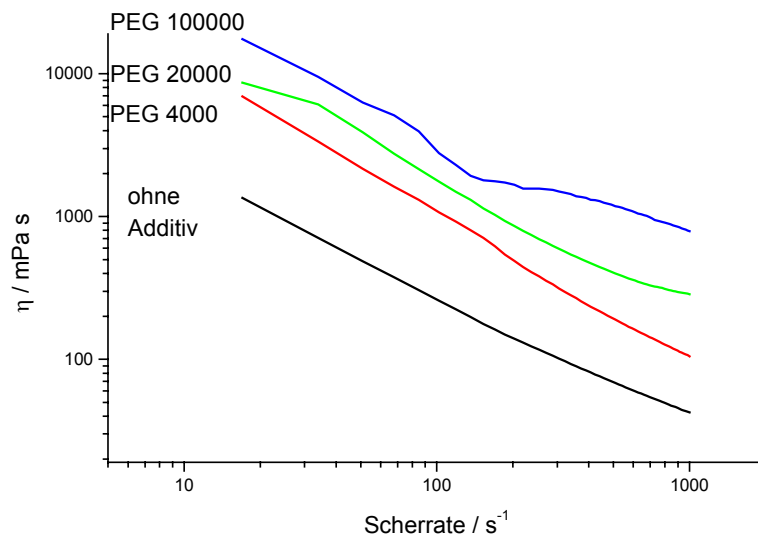
**Tabelle 5.3.1: Einfluss von Polyethylenglycolen unterschiedlicher Molmassen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$ , den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$ , den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$ , den Ostwald-Fließindex  $b$  sowie die Hysterese fläche der CR-Fließkurve einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**

	$c = 0$	$c$ (PEG 4000) = 2.5 g·l <sup>-1</sup>	$c$ (PEG 4000) = 12.5 g·l <sup>-1</sup>	$c$ (PEG 20000) = 2.6 g·l <sup>-1</sup>	$c$ (PEG 20000) = 12.6 g·l <sup>-1</sup>	$c$ (PEG 100000) = 2.6 g·l <sup>-1</sup>	$c$ (PEG 100000) = 12.6 g·l <sup>-1</sup>
$\tau_B$ / Pa	28.2	87.5	577.4	96.4	535.4	488.8	372.5
$\eta_B$ / mPa·s	14.2 ± 0.0	17.7 ± 0.0	8.8 ± 22.2	189.6 ± 0.3	203.3 ± 152.8	302.9 ± 4.7	-
$a$ / mPa·s	11746 ± 353	120410 ± 53932	628760 ± 547971	91963 ± 20056	7360 ± 87	67001 ± 3178	6987900 ± 1507430
$b$	0.18	-0.03	-0.01	0.14	0.65	0.35	-0.52
Hysterese fläche/Pa·s <sup>-1</sup>	1211.8	10944.5	99657.2	-96346.0	-192444.4	-121532.8	250238.6

Durch den Zusatz von Polyethylenglycolen wurde die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  deutlich vergrößert. Den stärksten Effekt hatte bei einer Polymerkonzentration von 2.5 g·l<sup>-1</sup> das Makromolekül mit der Molmasse 100000. Bei höheren Polymermengen sank bei der mit PEG 100000 versetzten Probe die extrapolierte Fließgrenze wieder ab. Die kurzkettigen Moleküle mit 4000 bzw. 20000 g·mol<sup>-1</sup> ließen die Bingham-Fließgrenze mit steigender Konzentration ansteigen. Durch die Zugabe 12.5 g·l<sup>-1</sup> PEG 100000 zu der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid stieg der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  sehr stark an. Auch bei Zugabe von PEG 4000 war ein deutlicher Anstieg von  $a$  erkennbar, er war aber aufgrund des großen Messfehlers nicht größer als beim PEG 20000. Der Ostwald-Fließindex  $b$  sank bei Zugabe von 12.5 g·l<sup>-1</sup> PEG mit der Molmasse 100000 auf deutlich negative Werte ab. Bei Zusatz von PEG 4000 war die Absenkung von  $b$  deutlich kleiner, bei PEG 20000 stieg  $b$  über den ursprünglichen Wert an. Sowohl PEG 100000 als auch PEG 4000 vergrößerten bei 12.5 g·l<sup>-1</sup> die Hysterese fläche der CR-Fließkurve sehr deutlich. Bei Zugabe von PEG 20000 sank sie auf stark negative Werte ab. Bei einer Poly-

merkonzentration von  $2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  lag die Hystereseffläche der mit PEG 100000 versetzten Probe ebenfalls bei negativen Werten.

Abb. 5.3.1 zeigt den Effekt von Polyethylenglycolen unterschiedlicher Molmassen bei einer Konzentration von  $2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  auf die Viskositätskurve der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid.



**Abbildung 5.3.1:** Einfluss von Polyethylenglycolen verschiedener Molmassen ( $c = 2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf die Viskositätskurve der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

Durch die Zugabe von  $2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  Polymer wurde die Viskositätskurve der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  stark zu größeren Werten verschoben. Das langkettige Polyethylenglycol mit der Molmasse 100000 erhöhte  $\eta$  am stärksten, PEG 20000 hatte einen geringeren Effekt und PEG 4000 den kleinsten. Das ursprünglich scherverdünnende Fließverhalten der Dispersion wurde durch die Zugabe von Polyethylenglycol nicht verändert.

**Tabelle 5.3.2:** Einfluss von Polyethylenglycolen unterschiedlicher Molmassen auf den Speichermodul  $G'$ , den Verlustmodul  $G''$  und den Verlustwinkel  $\delta$  einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

	$c = 0$	$c$ (PEG 4000) $= 2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 4000) $= 12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 2.6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 12.6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 2.6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 12.6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
$G' / \text{Pa}$	536	2970	33500	7840	52500	19200	116000
$G'' / \text{Pa}$	30.2	529	6870	1200	6740	3370	12800
Verlustwinkel $\delta / ^\circ$	3.2	10.1	11.6	8.7	7.3	10.0	6.3

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

Die Zugabe gleicher Mengen an Polyethylenglycolen unterschiedlicher Molmasse führte zu einem deutlichen Anstieg des Speichermoduls einer Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in der Reihenfolge PEG 4000 < PEG 20000 << PEG 100000. Auch der Verlustmodul  $G''$  stieg durch den Zusatz von Polyethylenglycol an. Bei einer Konzentration von  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  war  $G''$  der mit PEG 4000 bzw. PEG 20000 versetzten Probe gleich. Der Wert für die PEG 100000-Probe lag deutlich darüber. Der Verlustwinkel der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid stieg durch den Zusatz der Polyethylenglycole zwar leicht an, doch lag er in jedem Fall unterhalb von  $10^\circ$ .

### 5.3.2. Dispersionen von Zeolith Y

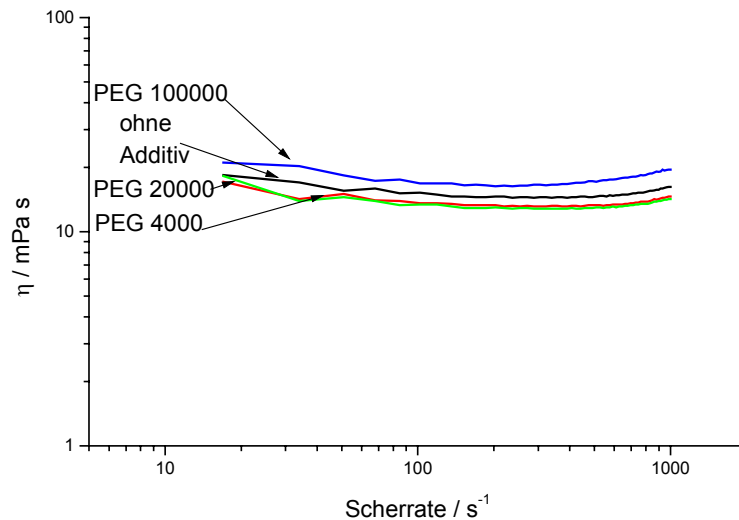
Tab. 5.3.3 fasst den Einfluss von Polyethylenglycol der Molmassen 4000, 20000 und 10000 auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w zusammen.

**Tabelle 5.3.3: Einfluss von Polyethylenglycolen unterschiedlicher Molmassen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$ , den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$ , den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$ , den Ostwald-Fließindex  $b$  sowie die Hystereseffläche der CR-Fließkurve einer Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**

	$c = 0$	$c$ (PEG 4000) $= 2.35 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 4000) $= 12.7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 2.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 2.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 12.6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
$\tau_B / \text{Pa}$	-3.9	-3.3	-3.5	-3.0	-3.2	-4.7	42.5
$\eta_B / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$26.0 \pm 0.2$	$17.9 \pm 0.1$	$17.4 \pm 0.3$	$17.2 \pm 0.1$	$17.0 \pm 0.3$	$24.3 \pm 0.5$	$134.2 \pm 1.9$
$a / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$15.8 \pm 0.1$	$14.5 \pm 0.1$	$12.3 \pm 0.1$	$14.7 \pm 0.1$	$13.4 \pm 0.1$	$17.7 \pm 0.1$	$32.8 \pm 0.4$
$b$	0.99	0.99	1.01	0.98	0.99	1.00	0.92
Hystereseffläche/ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	-81.4	-98.4	-77.0	-52.4	-79.4	-20.2	24272.9

Durch die Zugabe von  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  Polyethylenglycol 100000 stieg die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Zeolith Y-Dispersion sehr stark an. Bei den mit den kürzerkettigen Molekülen versetzten Proben blieb  $\tau_B$  unverändert. Durch den Zusatz von  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 100000 stieg der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  auf  $140 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , bei den mit PEG 4000 bzw. PEG 20000 versetzten Proben sank er leicht unter den ursprünglichen Wert ab. Die Zugabe von PEG 4000 und PEG 20000 erniedrigte den Wert des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  schon bei  $2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Eine Erhöhung der Polymerkonzentration führte im Falle des PEG 100000 zu einer sehr deutlichen Vergrößerung von  $a$ . Bei PEG 4000 und PEG 20000 blieb der Koeffizient aber unter dem ursprünglichen Wert. Der Ostwald-Fließindex wurde durch Zugabe von PEG 4000 und PEG 20000 kaum beeinflusst. Bei

einer Polymerkonzentration von  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 10000 in der Zeolith Y-Dispersion sank b auf 0.92 ab. Die Hystereseffläche der CR-Fließkurve blieb bei niedrigen Polymerkonzentrationen unverändert. Auch  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 4000 bzw. 20000 hatten keinen Effekt. Bei PEG 100000-Zugabe nahm die Hystereseffläche sehr große Werte an.



**Abbildung 5.3.2:** Einfluss von Polyethylenglycolen verschiedener Molmassen ( $c = 2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

Die Viskosität der Dispersion von Faujasit wurde durch Zugabe von Polyethylenglycol der Molmassen 4000 und 20000 leicht gesenkt, durch PEG 100000 dagegen etwas angehoben. Die Effekte waren nur sehr schwach. Das Fließverhalten der Probe, die bis etwa  $300 \text{ s}^{-1}$  scherverdünnend floss und bei höheren Scherraten dilatant war, blieb unverändert.

**Tabelle 5.3.4:** Einfluss von Polyethylenglycolen unterschiedlicher Molmassen auf den Speichermodul  $G'$ , den Verlustmodul  $G''$  und den Verlustwinkel  $\delta$  einer Dispersion von Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

	$c = 0$	$c$ (PEG 4000) $= 2.35 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 4000) $= 12.7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 2.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 2.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 12.6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
$G' / \text{Pa}$	0.0101	0.00961	0.00775	0.0111	0.0118	0.0185	2200
$G'' / \text{Pa}$	0.0468	0.0497	0.0446	0.0454	0.0452	0.054	69.3
Verlustwinkel $\delta / ^\circ$	77.9	79.0	80.1	76.2	75.4	71.7	1.8

Bei niedrigen Polymerkonzentrationen blieb der Speichermodul  $G'$  der Dispersion von Zeolith Y unverändert. Auch  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 4000 bzw. 20000 konnten keine Veränderung hervorrufen. Lediglich die Zugabe von  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 100000 führte zu einem sehr

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

deutlichen Anstieg von  $G'$ . Beim Verlustmodul  $G''$  ergab sich das gleiche Bild wie beim Speichermodul. Nur die hohe Konzentration an PEG 100000 bewirkte eine deutliche Vergrößerung des Moduls. Der Verlustwinkel  $\delta$  der Dispersion von Zeolith Y wurde durch die Zugabe von Polyethylenglycolen bei einer Einwaage von  $2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  und bei  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 4000 bzw. 20000 nicht kleiner als  $70^\circ$ . Lediglich die  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 100000 führten zu einem Absinken von  $\delta$  unter  $5^\circ$ .

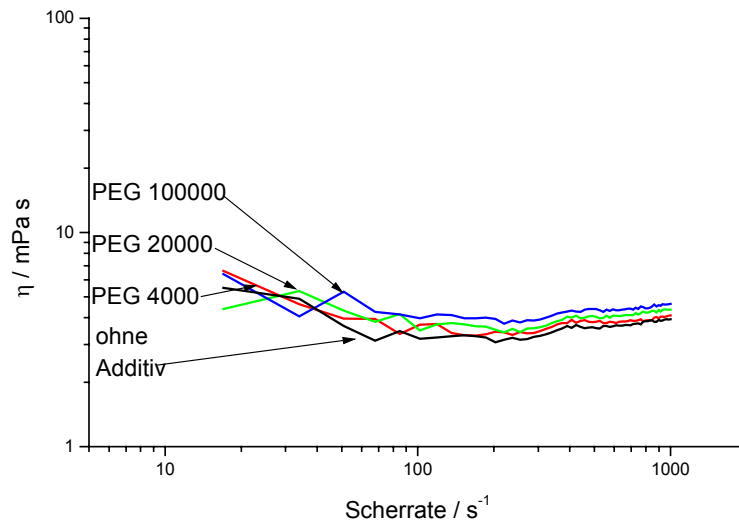
### 5.3.3. Dispersionen von Zeolith Z

**Tabelle 5.3.5: Einfluss von Polyethylenglycolen unterschiedlicher Molmassen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$ , den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$ , den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$ , den Ostwald-Fließindex  $b$  sowie die Hystereseffläche der CR-Fließkurve einer Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.**

	$c = 0$	$c$ (PEG 4000) $= 2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 4000) $= 12.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 2.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 12.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
$\tau_B / \text{Pa}$	-0.4	-0.9	-0.4	-0.6	-0.9	1.4	-0.7
$\eta_B / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$4.3 \pm 0.4$	$4.9 \pm 0.3$	$4.6 \pm 0.4$	$4.9 \pm 0.5$	$13.1 \pm 0.2$	$5.1 \pm 0.4$	$5.4 \pm 0.3$
$a / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$3.5 \pm 0.0$	$4.1 \pm 0.0$	$4.3 \pm 0.0$	$3.6 \pm 0.0$	$41.8 \pm 0.1$	$96.3 \pm 14.1$	$4.3 \pm 0.0$
$b$	1.01	0.99	0.98	1.02	0.84	0.60	1.00
Hystereseffläche/ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	-77.2	-78.4	-87.8	-80.5	113.7	101.8	-98.1

Polyethylenglycol 4000 und 20000 senkten die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersion von Zeolith Z leicht. Alle Werte waren aber sehr klein und schwankten um Null. Das langkettige PEG 100000 erhöhte die Bingham-Fließgrenze bei  $2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  auf 1.4 Pa. Dieser extrapolierte Wert sank bei Zusatz von  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  aber unter den ursprünglichen Wert ab. Durch  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 20000 wurde der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  etwa verdreifacht. Polyethylenglycol 4000 hatte nur einen leicht vergrößernden Effekt auf  $\eta_B$ . Der Zusatz von PEG 100000 führte bei  $2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  zu einem Anstieg der dynamischen Viskosität, bei Zusatz von  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  stieg  $\eta_B$  nur leicht. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  erreichte bei  $2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 100000 sein Maximum. Die anderen Polymere bzw. Konzentrationen veränderten den Wert des Ostwald-Fließkoeffizienten kaum. Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch die Zugabe der Polyethylenglycole wenig beeinflusst. Lediglich bei  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 20000 war eine deutliche Absenkung von  $b$  von 1 auf 0.6 erkennbar. Durch die Zugabe von  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 20000 bzw.  $2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 100000 wurde die Hystereseffläche der CR-Fließkurve der Zeolith Z-Dispersion positiv. Bei allen anderen Proben blieb sie negativ.





**Abbildung 5.3.3:** Einfluss von Polyethylenglycolen verschiedener Molmassen ( $c = 2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

$2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  Polyethylenglycol, egal welcher Molmasse, hatten keinen Effekt auf die Viskositätskurve der Dispersion von Zeolith Z.

**Tabelle 5.3.6:** Einfluss von Polyethylenglycolen unterschiedlicher Molmassen auf den Speichermodul  $G'$ , den Verlustmodul  $G''$  und den Verlustwinkel  $\delta$  einer Dispersion von Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

	$c = 0$	$c$ (PEG 4000) $= 2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 4000) $= 12.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 2.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 20000) $= 12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	$c$ (PEG 100000) $= 12.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$
$G' / \text{Pa}$	0.00284	0.00525	0.00544	0.00588	0.0163	0.0125	0.00829
$G'' / \text{Pa}$	0.0166	0.0159	0.0178	0.015	0.106	0.0922	0.0206
Verlustwinkel $\delta / ^\circ$	80.3	71.8	73.1	68.5	81.3	82.3	68.1

Der Speichermodul  $G'$  der Dispersion von Zeolith Z war sehr klein, der Verlustmodul  $G''$  bei allen Proben größer als der Speichermodul. Der Verlustwinkel  $\delta$  lag für alle Proben deutlich über  $60^\circ$ . Bei  $12.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 100000 wurde ein schwach steigender Effekt auf die Module  $G'$  und  $G''$  beobachtet.

### 5.3.4. Zusammenfassung

Die Zugabe von Polyethylenglycol vergrößerte die Viskosität der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  deutlich. Je größer die Molmasse war, desto stärker war der Effekt des Polymers auch auf die Fließgrenze, die Hysterese fläche der CR-Fließkurve und den Schubmodul.

Auf die Fließeigenschaften der Dispersion von Zeolith Y hatte der Zusatz von Polyethylenglycol nur wenig Einfluss. Die Viskosität änderte sich wie die Hysterese fläche der CR-Fließkurve kaum, genau so wie die viskoelastischen Eigenschaften.

Polyethylenglycole mit Molmassen bis zu 100000 veränderten die Viskosität der Dispersionen von ZSM-5 bis zu Konzentrationen von 12.5 g/l nicht. Die Viskosität blieb konstant niedrig, die Hysterese fläche der CR-Fließkurve und die viskoelastischen Eigenschaften unverändert.

### 5.4. Diskussion

Die Zugabe von Polyethylenglycol beeinflusste lediglich das Fließverhalten der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid. Diese Beobachtung korrelierte gut mit den Ergebnissen aus den Polymeradsorptions-Experimenten (Kap. 3.8.), die zeigten, dass deutlich mehr PEG an  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  adsorbiert wurde als an die Zeolithe.

Fleer und Lyklema deuteten die Koagulation einer Dispersion durch Makromoleküle als Brückenflockung. Dabei adsorbiert die Polymerkette gleichzeitig an verschiedenen Partikeln und verbrückt diese. [FLEER, LYKLEMA 1974]. Wenn die Polymerkonzentration sehr hoch ist, und die Partikel komplett vom Makromolekül bedeckt sind, tritt sterische Stabilisierung ein. Bei einer nur teilweisen Bedeckung der Teilchenoberfläche kam es zur Brückenflockung [OTSUBO, WANTANABE 1987].

Die Ergebnisse aus Kap. 3.8 zeigen, dass Polymerkonzentrationen von  $12.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  nicht ausreichen, eine komplette Bedeckung der Teilchenoberfläche und damit eine sterische Stabilisierung der Partikel zu erreichen. Je länger das Makromolekül war, desto größer war auch die verbrückende Wirkung und desto stärker wurde das interpartikuläre Netzwerk. Die Verstärkung der Gerüststruktur äußerte sich in einer steigenden Viskosität, Zunahme der Fließgrenze, des Speichermoduls und der Hysterese fläche der CR-Fließkurve. Unter dem Einfluss hoher Scherkräfte wurde das  $\text{SiO}_2$ -PEG-Gel zerstört. Es bildeten sich kleinere Fließeinheiten, so dass die Viskosität mit steigender Scherrate sank.

Damit es zur Brückenflockung kommt, müssen die adsorbierten Polymere so weit von der Teilchenoberfläche in das umgebende Dispersionsmittel hineinragen, dass sie mit

weiteren Teilchen in Kontakt treten können, die für die Adsorption genügend Platz auf ihrer Oberfläche haben müssen. Weil die Möglichkeit der Adsorption einer Kette, welche von einem Teilchen zu einem anderen reicht, mit der Länge der Loops und Tails (siehe Abb. 3.8.8) variiert, ist der Anteil eines so adsorbierten Polymers ein entscheidender Faktor, der die Rheologie der Dispersionen kontrolliert. Für die Bildung der größten Flocken in einem Medium gibt es also eine optimale Polymerkonzentration.

Die Größe der Makromoleküle soll anhand einiger literaturbekannter Zusammenhänge abgeschätzt werden. Für Polyethylenglycol kann der mittlere Endenabstand  $L$  durch die Beziehung

$$L \approx \sqrt{6} \cdot R_g \quad (\text{Gl. 5.4.1})$$

mit  $R_g$  dem Knäuelradius abgeschätzt werden. Für Polyethylenglycol in Wasser kann dieser aus folgender empirischen Gleichung [SWENSON ET AL. 1998] berechnet werden:

$$R_g = \frac{M^{0.57}}{45}, \quad (\text{Gl. 5.4.2})$$

worin  $M$  die Molmasse des PEG ist.  $L$  und  $R_g$  wurden für die drei verschiedenen Molmassen der hier eingesetzten Polymere ermittelt. Die Ergebnisse gibt die folgende Tabelle wieder.

**Tabelle 5.4.1: Berechnung des mittleren Endenabstands  $L$  und des Knäuelradius  $R_g$  für die Polyethylenglycole der Molmassen 4000, 20000, 100000 nach Gl. 5.4.1 bzw. 5.4.2.**

Polymer	Mittlerer Endenabstand $L$ / nm	Knäuelradius $R_g$ / nm
PEG 4000	6.1	2.5
PEG 20000	15.4	6.3
PEG 100000	38.5	15.7

Die Länge eines komplett gestreckten Polyethylenglycols kann unter Annahme einer Länge der Wiederholungseinheit ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) von 0.33 nm [ZAMAN, DELORME 2002] berechnet werden:

$$l = \frac{M}{44.05} \cdot 0.33 \text{ nm}. \quad (\text{Gl. 5.4.3})$$

## 5. Rheologie der Einstoffdispersionen

---

44.05 ist die Molmasse der Wiederholungseinheit des Polyethylenglycols. Somit ergeben sich für die drei PEG folgende Längen:  $l(\text{PEG } 4000) = 29.97 \text{ nm}$ ,  $l(\text{PEG } 20000) = 149.83 \text{ nm}$ ,  $l(\text{PEG } 100000) = 749.15 \text{ nm}$ . Diese Werte verdeutlichen den Größenunterschied der Polyethylenglycole unterschiedlicher Molmassen. Je länger ein Makromolekül war, desto mehr Partikel konnte es verbrücken. Die Stärke des Teilchennetzwerks korreliert mit der Länge der PEG und damit auch mit der Molmasse.

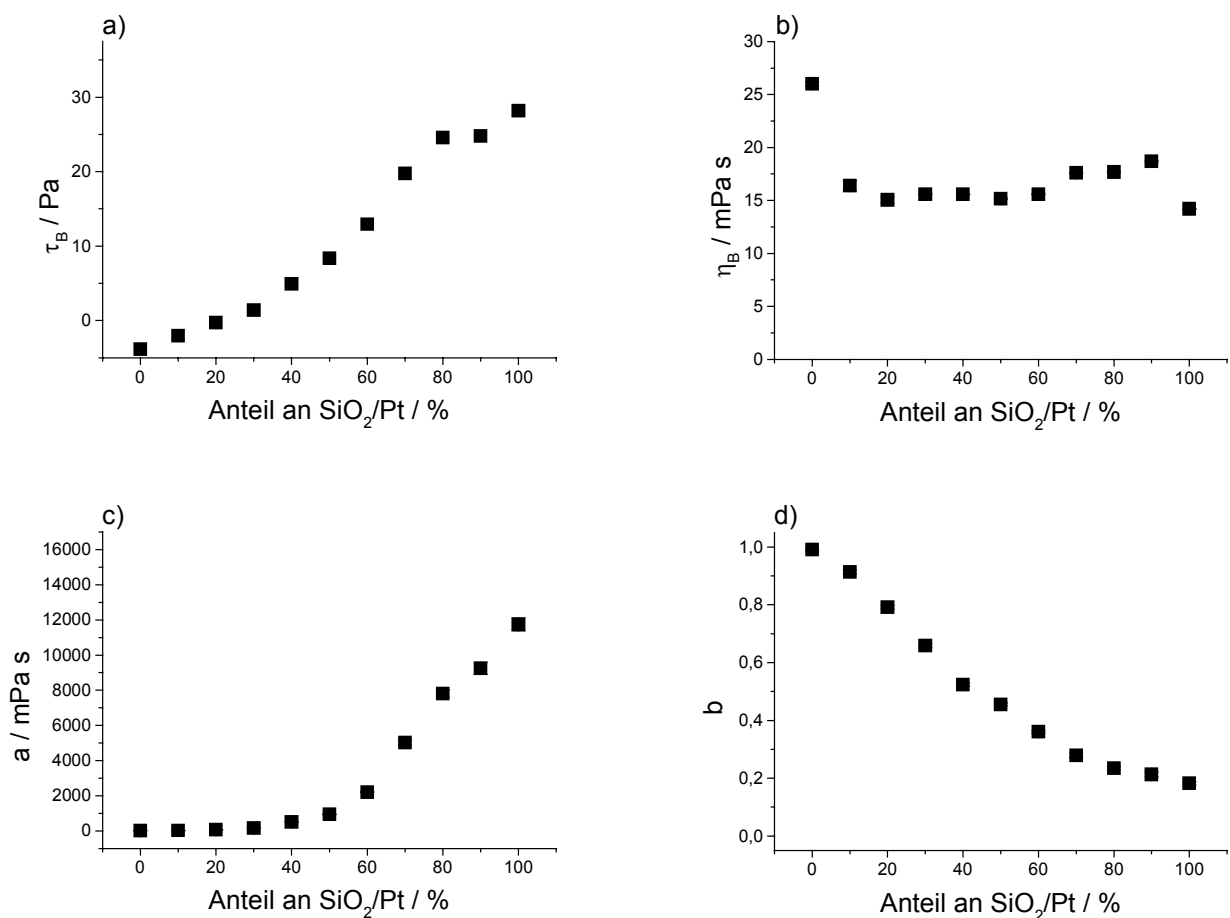
## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen

In diesem Kapitel werden die Fließeigenschaften der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z sowie von Zeolith Y und Zeolith Z untersucht. Zunächst wird die Abhängigkeit der rheologischen Parameter von der Zusammensetzung der Proben gezeigt (Kap. 6.1.), anschließend wird der Einfluss von Salzen (Kap. 6.2.) und Polymeren (Kap. 6.3.) auf die Fließeigenschaften ermittelt.

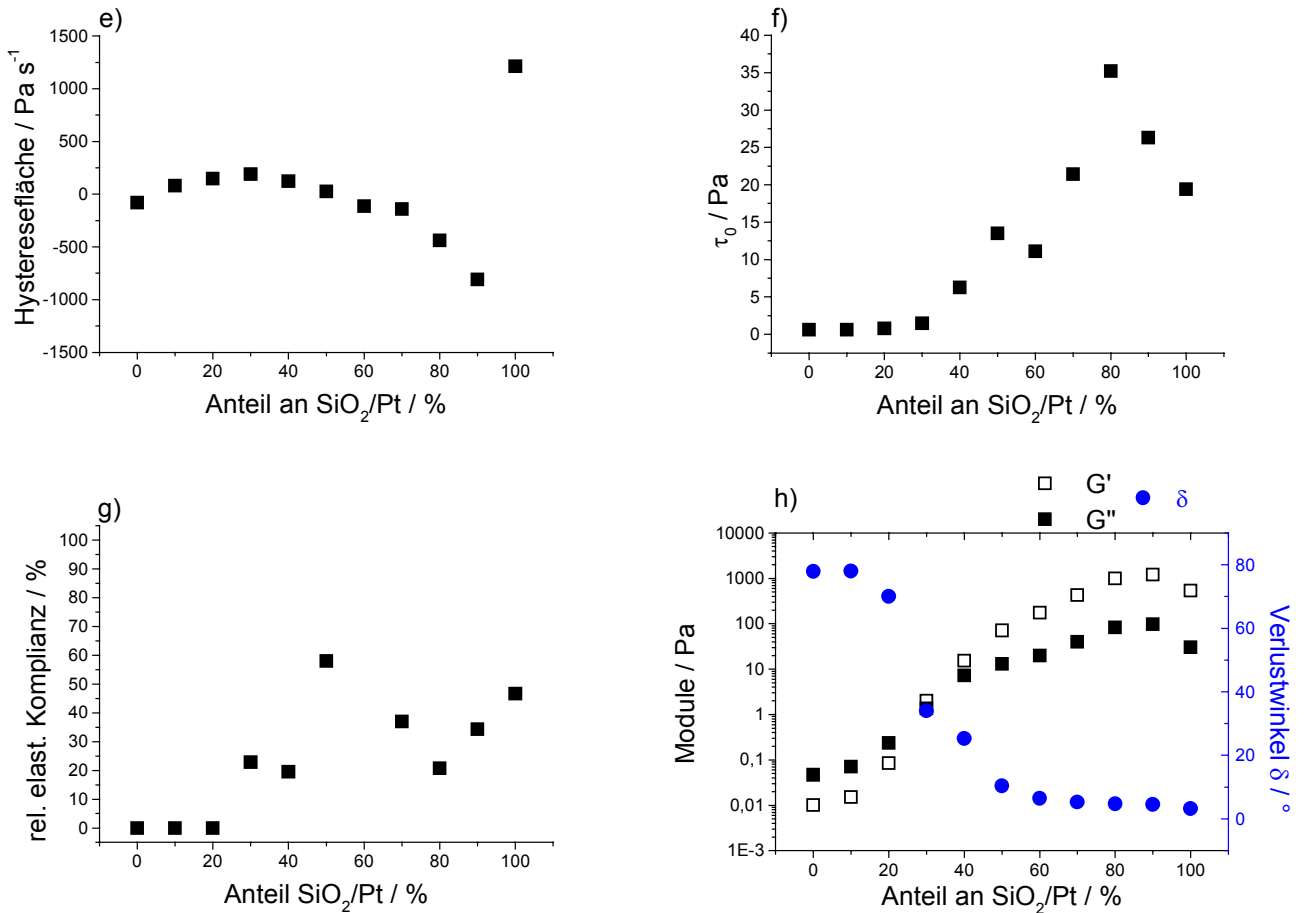
### 6.1. Abhängigkeit der Fließeigenschaften von der Zusammensetzung

#### 6.1.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y

Im folgenden werden die Auswertergebnisse der CR-Fließkurven nach dem Bingham- und dem Ostwald-de Waele-Modell sowie der Frequenz- und Kriechversuche in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y gezeigt. Alle Proben hatten einen Feststoffanteil von 40% w/w.



## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen



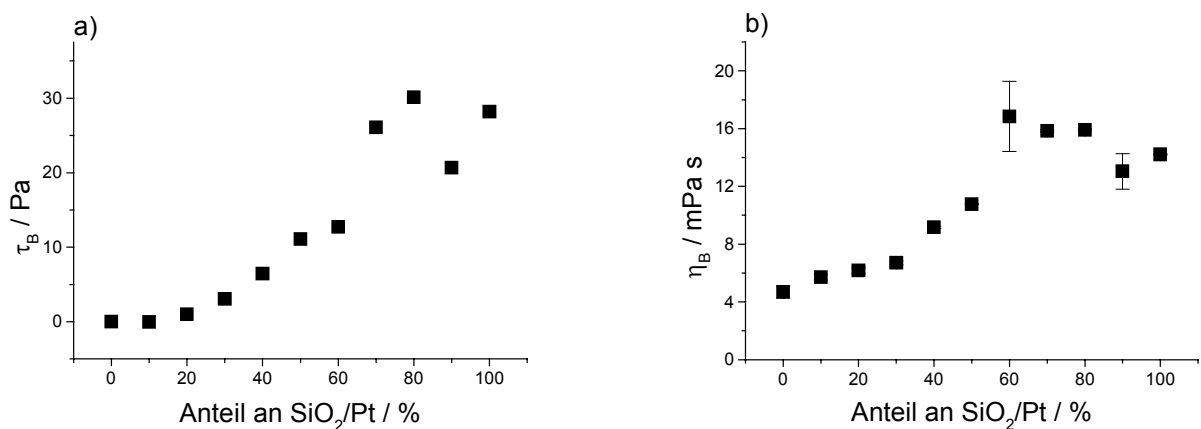
**Abbildung 6.1.1:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d), der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e), der Fließgrenze aus der CS-Fließkurve  $\tau_0$  (f), der relativen elastischen Komplianz (g), des Speicher ( $G'$ )- und Verlustmoduls ( $G''$ ) sowie des Verlustwinkels  $\delta$  (h) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Zusammensetzung.

Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y stieg von formal negativen Werten bei den Dispersionen mit hohem Faujasitgehalt mit zunehmendem Anteil an  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  an. Ab einem  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt von 20% nahm die extrapolierte Fließgrenze fast linear zu und erreichte bei der reinen Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid einen Maximalwert von etwa 30 Pa. Der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  war bei der Dispersion von Zeolith Y maximal bei 26 mPa·s und lag bei den Zweikomponentenslurries zwischen 15 und 20 mPa·s. Die Probe von reinem Siliciumdioxid hatte die kleinste dynamische Viskosität. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde mit zunehmendem Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid stetig größer. Bis zu 40%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil waren die Werte klein, stiegen aber dann linear an. Der Ostwald-Fließindex  $b$  sank mit steigender  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Konzentration in den Zweistoffdispersionen kontinuierlich auf etwa 0,2 ab. Die Hysteresefläche der Dispersion von platinbelegtem

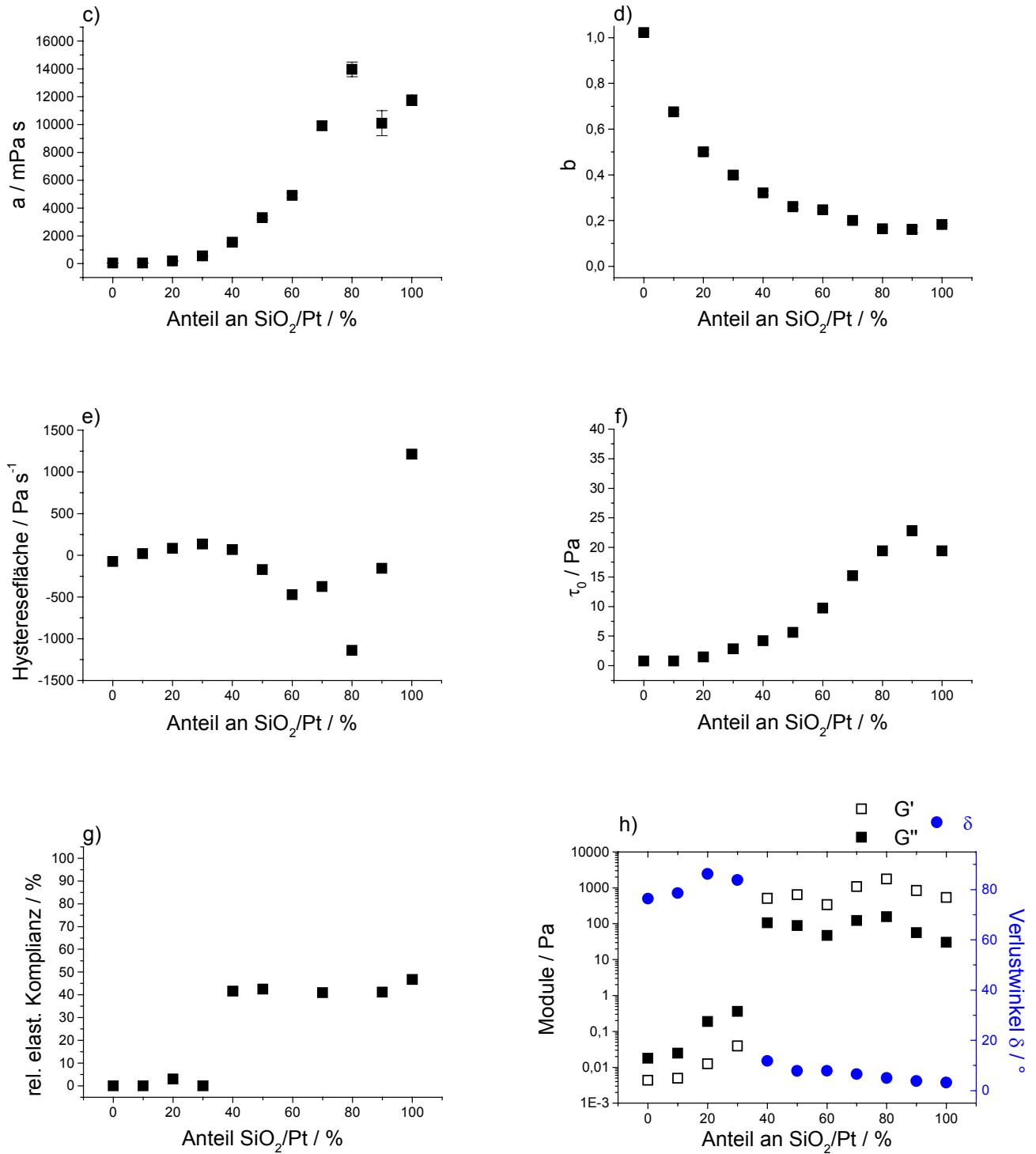
Siliciumdioxid war deutlich größer als die der Zweistoffdispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Faujasit. Diese hatten von 50 bis 90%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil negative Hystereseflächen. Zwischen der reinen Dispersion von Zeolith Y und der Probe aus gleichen Anteilen Faujasit und  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  verhielten sich die Proben thixotrop. Die Hysteresefläche war positiv, doch in keinem Fall so groß wie bei der  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Dispersion. Die aus der CS-Fließkurve ermittelte Fließgrenze  $\tau_0$  wurde mit ansteigendem Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  zu Zeolith Y größer, erreichte bei einer Zusammensetzung von 80%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und 20% Zeolith Y ihr Maximum und fiel bei höheren Siliciumdioxidanteilen leicht wieder ab. Die Auftragung der relativen elastischen Komplianz gegen die Zusammensetzung der Zweistoffdispersionen zeigte tendenziell eine Zunahme der Werte von einem Anteil an  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  von 20% bis 50%. Bei dieser Zusammensetzung erreichte die Komplianz ihr Maximum. Bei noch höheren Anteilen an platinbelegtem Siliciumdioxid schwankte der Anteil der elastischen Komplianz zwischen 20 und 50%. Bei niedrigeren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten hatten die Proben keine elastische Komplianz. Die Abhängigkeit der Module von der Zusammensetzung zeigte, dass die Proben bis zu 80% Zeolith Y-Anteil größere Verlust- als Speichermodule hatten. Bei 70% Faujasitgehalt waren die Module etwa gleich groß, ab 60% lag der Speicher- deutlich über dem Verlustmodul und der Verlustwinkel war kleiner als  $30^\circ$ .

### 6.1.2. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z

Generell waren die Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w etwas dünnflüssiger als die Proben von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y.



## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen



**Abbildung 6.1.2:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d), der Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e), der Fließgrenze aus der CS-Fließkurve  $\tau_0$  (f), der relativen elastischen Komplianz (g), des Speicher ( $G'$ )- und Verlustmoduls ( $G''$ ) sowie des Verlustwinkels  $\delta$  (h) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Zusammensetzung.

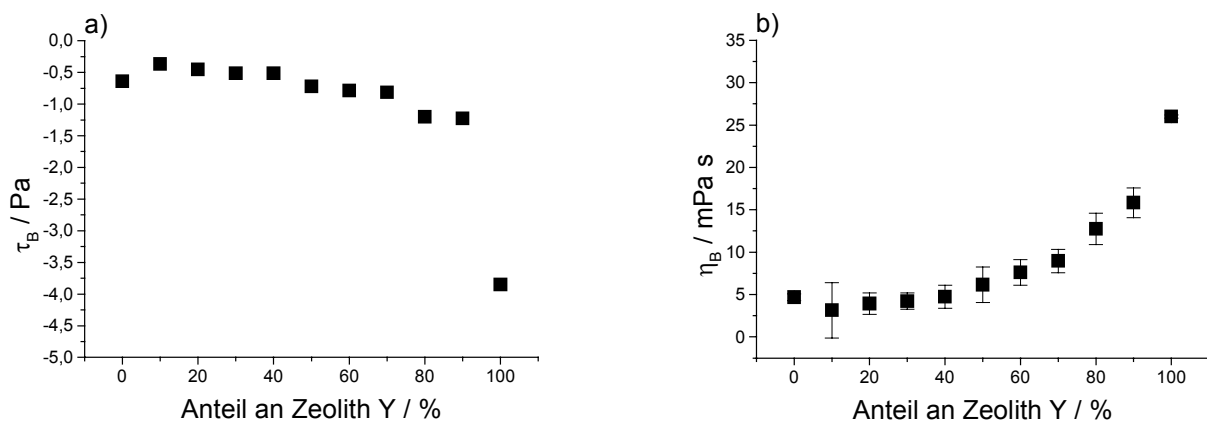
Mit steigendem Anteil an  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  nahm die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z stark zu. Sie erreichte bei



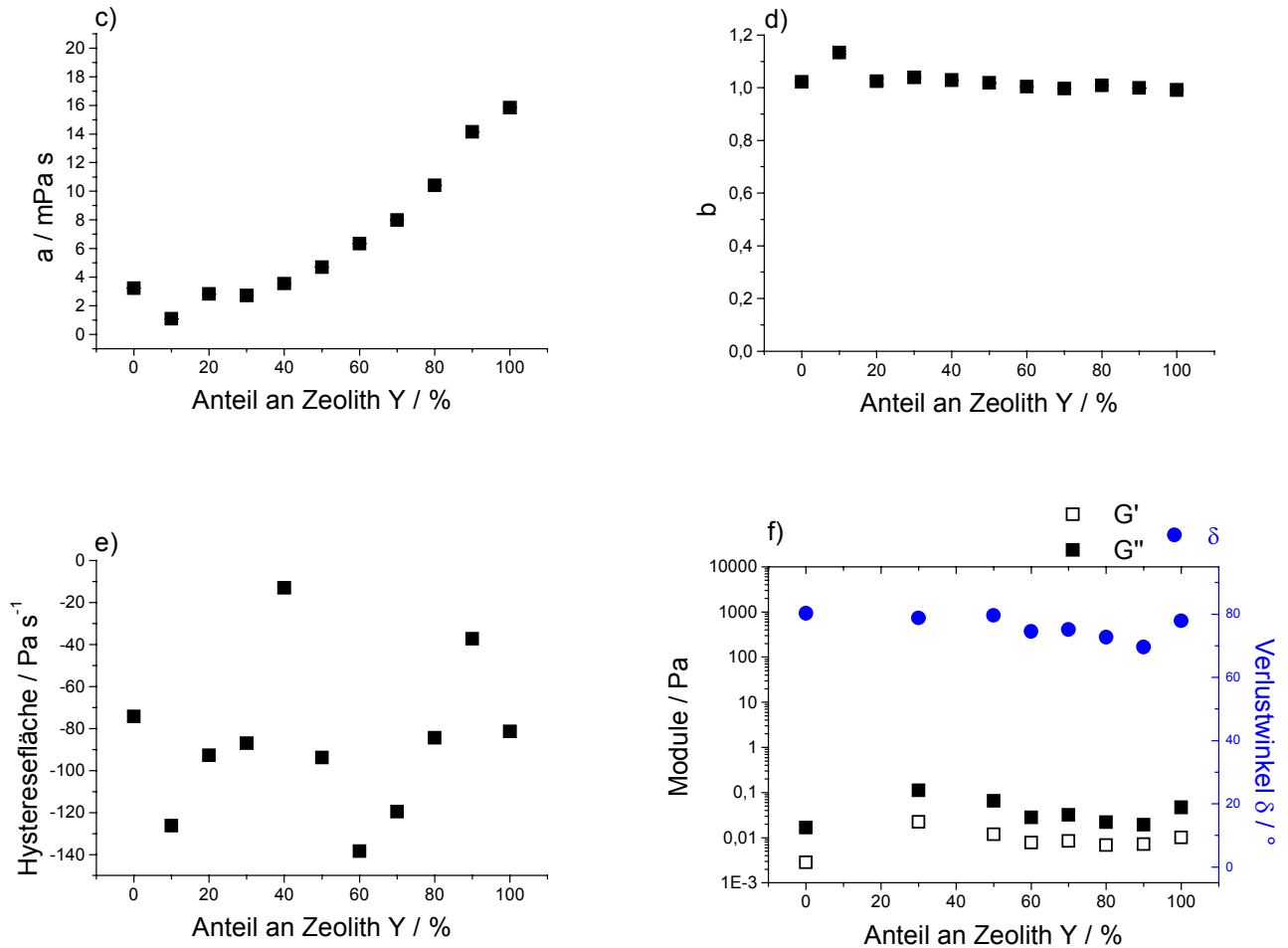
80% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil ihr Maximum, bei höheren SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalten fiel  $\tau_B$  wieder leicht. Der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  der Dispersionen stieg bis 60% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil ausgehend von etwa 4.2 mPa·s bei der reinen Zeolith Z-Probe stetig an, änderte sich dann bis 80% nicht mehr und sank bei noch höherem Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid wieder etwas ab. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  stieg bis 80% SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt auf einen Maximalwert und fiel bei höheren Siliciumdioxidkonzentrationen wieder leicht. Bei zunehmendem Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid bis 80% wurde der Ostwald-Fließindex  $b$  kontinuierlich kleiner und sank von 1 auf 0.2. Ab dieser Zusammensetzung blieb er in etwa konstant. Die Hystereseffläche der CR-Fließkurve nahm bei abnehmendem SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil ab. Bei 80% Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid durchlief sie ein Minimum. Die Fließgrenze aus den CS-Fließkurven  $\tau_0$  stieg bis zu 90% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil auf etwa 25 Pa an. Zwischen 30 und 40% Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid stieg die relative elastische Komplianz von 0 auf 40% an. Sie blieb bei größeren Anteilen an SiO<sub>2</sub> konstant. Der Verlustmodul  $G''$  lag bis zu einer Zusammensetzung von 30% SiO<sub>2</sub>/Pt und 70% ZSM-5 bezogen auf die Einwaage an Feststoffen oberhalb des Speichermoduls  $G'$ . Dementsprechend lag der Verlustwinkel bei 80°. Ab 40% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil lag der Speicher- oberhalb des Verlustmoduls,  $\delta$  lag unter 20° und wurde mit steigendem Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid immer kleiner.

### 6.1.3. Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z

Im folgenden ist die Abhängigkeit der rheologischen Parameter von der Zusammensetzung der Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z gezeigt.



## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen



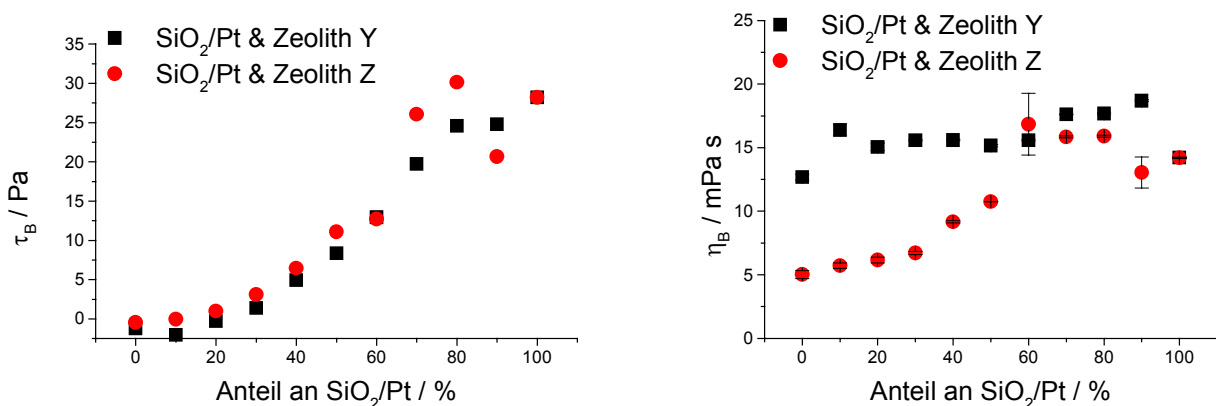
**Abbildung 6.1.3:** Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), des Ostwald-Fließindex  $b$  (d), der Hysterese fläche der CR-Fließkurve (e) und des Speicher- ( $G'$ ) bzw. Verlustmoduls ( $G''$ ) sowie des Verlustwinkels  $\delta$  (f) der Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w von der Zusammensetzung.

Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z mit 40% w/w sank mit zunehmendem Gehalt an Faujasit. Bis zu 90% Zeolith Y-Gehalt war der Abfall von -0,5 auf -1,5 Pa nahezu linear. Bei der reinen Zeolith Y-Dispersion lag die extrapolier te Fließgrenze formal bei -3,5 Pa. Mit steigendem Anteil an Zeolith Y stieg der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  von 4,2 mPa·s bis 26 mPa·s bei der Dispersion von Faujasit kontinuierlich an. Ein zunehmender Anteil an Faujasit bei den Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z führte zu einem Anstieg des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  von 4 auf 16 mPa·s. Der Ostwald-Fließindex  $b$  sank bei steigendem Anteil an Zeolith Y langsam ab, blieb aber in jedem Fall größer als 1. Die Hysterese fläche der CR-Fließkurve war bei allen Zusammensetzungen negativ und hatte nur kleine Werte. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Dispersionen war nicht feststellbar. Aus den CS-Fließkurven der Dispersionen von Zeolith Y und Z war keine Fließgrenze be-

stimmmbar. Auch die Auftragung der relativen elastischen Komplianz gegen die Zusammensetzung der Dispersionen von Zeolith Y und Z entfiel in diesem Fall, weil die Proben keine elastischen Eigenschaften zeigten. Dies wurde aus der Abhängigkeit der Module von der Zusammensetzung deutlich. Der Verlustmodul  $G''$  der Dispersionen lag in jedem Fall oberhalb des Speichermoduls. Der Verlustwinkel lag zwischen  $70$  und  $80^\circ$ .

#### 6.1.4. Zusammenfassung

Wie schon bei der Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Einstoffdispersionen offenbarten sich auch bei der Charakterisierung der Slurries von zwei Rohstoffen signifikante Unterschiede im Verhalten des platinbelegten Siliciumdioxids und der Zeolithe. Alle Dispersionen mit  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Komponente, zeigten ab einem  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil von 30 bis 40% bezogen auf die Einwaage der Feststoffe eine Fließgrenze, scherverdünnendes Fließen, ansteigende Ostwald-Viskositätskoeffizienten  $a$ , eine Neigung zu thixotropem Verhalten und elastische Eigenschaften. Diese Charakteristika wurden schon bei den Proben von reinem platinbelegtem Siliciumdioxid festgestellt. Bei den Dispersionen mit niedrigeren  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalten als 30% waren diese typischen Eigenschaften nicht mehr erkennbar. Sie hatten keine Fließgrenze, zeigten newtonisches oder auch dilatantes Fließen und besaßen keine elastischen Eigenschaften. Im folgenden soll der Unterschied der Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y bzw. Z veranschaulicht werden.



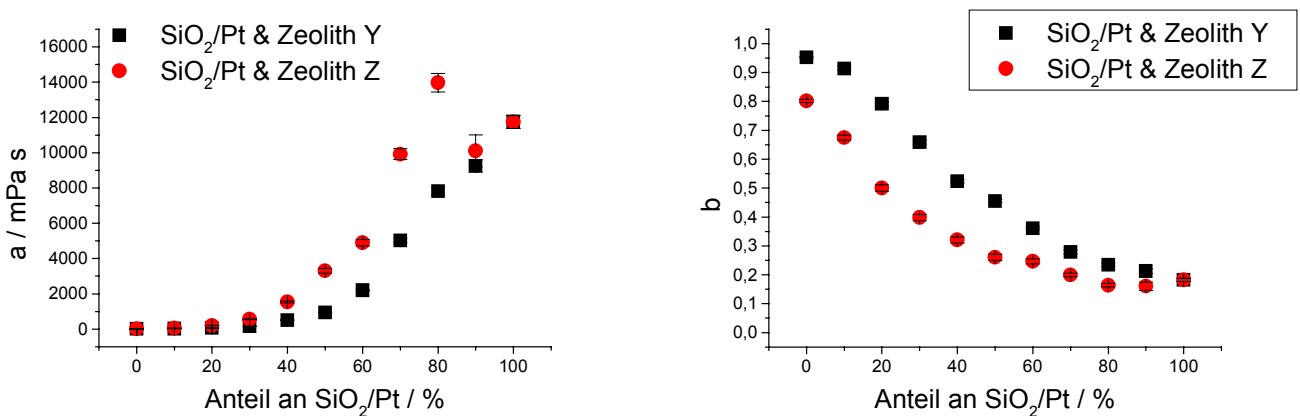
**Abbildung 6.1.4:** Vergleich der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z anhand der Bingham-Parameter, Fließgrenze  $\tau_B$  und Fließkoeffizient  $\eta_B$ . Die Proben hatten einen Feststoffanteil von 40% w/w.

Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y bzw. Z verhielt sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben in etwa gleich. Bei hohen Zeolithanteilen unterschieden sich die Diagramme der beiden Slurries leicht voneinan-

## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen

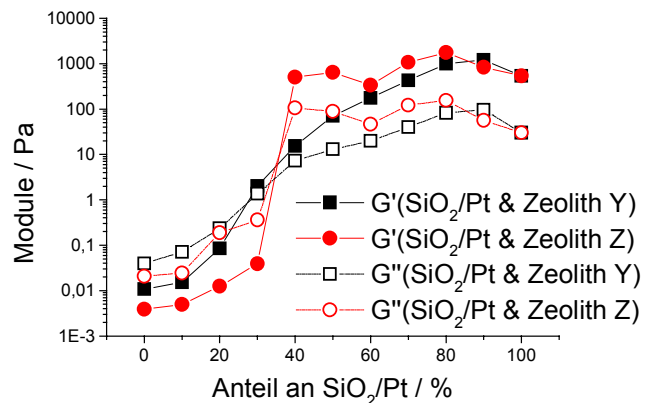
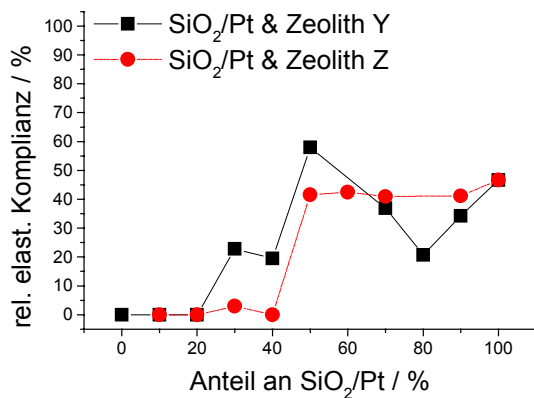
der. Die Proben von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y hatten bei hohen Faujasitgehalten eine niedrigere extrapolierte Fließgrenze. Bei hohen  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalten schwankte die Bingham-Fließgrenze der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z etwas. Im Mittel war aber keine signifikante Abweichung vom Verhalten der mit Faujasit versetzten Proben erkennbar.

Ganz anders verhielten sich die Funktionen der Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  von der Zusammensetzung. Die dynamische Viskosität der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y lag stets oberhalb der mit Zeolith Z versetzten Slurries. Bei den zeolithischen Einstoffdispersionen traten die größten Unterschiede der Proben beim Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  auf. Die Proben von Zeolith Z hatten in jedem Fall niedrigere dynamische Viskositäten als die Zeolith Y-Dispersionen.



**Abbildung 6.1.5: Vergleich der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z anhand der Ostwald-Parameter, Fließkoeffizient  $a$  und Fließindex  $b$ . Die Proben hatten einen Feststoffanteil von 40% w/w.**

Bei den Ostwald-Parametern  $a$  und  $b$  traten deutliche Unterschiede zwischen den Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Z auf. Ab einem  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt von 30% lag der Fließkoeffizient  $a$  der Slurries von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und ZSM-5 bis zu einem Anteil von 90%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  deutlich oberhalb der Werte für die mit Zeolith Y versetzten Proben. Der Fließindex  $b$  der faujasithaltigen Dispersionen war über den gesamten Bereich der Zusammensetzungen größer als die Werte für die ZSM-5-Slurries. Anhand der Ostwald-Parameter wurden also Unterschiede im rheologischen Verhalten der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z besonders deutlich.



**Abbildung 6.1.6: Vergleich der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z anhand der Ergebnisse der Kriechversuche und Frequenztests. Die Proben hatten einen Feststoffanteil von 40% w/w.**

Sowohl die Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y als auch die von SiO<sub>2</sub>/Pt und Zeolith Z waren bei hohen Zeolithanteilen rein viskos. Ab einem SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil von 30% begannen die Proben elastische Eigenschaften zu zeigen. Im wesentlichen waren keine signifikanten Unterschiede der Module und der relativen elastischen Komplianzen dieser Proben mit elastischem Anteil erkennbar.

Ein direkter Vergleich der Resultate für die SiO<sub>2</sub>/Pt-haltigen Dispersionen mit denen der zeolithischen Zweistoffproben war nicht möglich und auch nicht sinnvoll. Die Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z verhielten sich in Bezug auf ihre Fließeigenschaften völlig anders als die Proben, welche platinbelegtes Siliciumdioxid enthielten. Sie hatten keine Fließgrenze, flossen scherverdickend, zeigten keine thixotropen, sondern eher leicht rheopexe Eigenschaften, hatten niedrigere Viskositätskoeffizienten und zeigten linear-viskoses Verhalten.

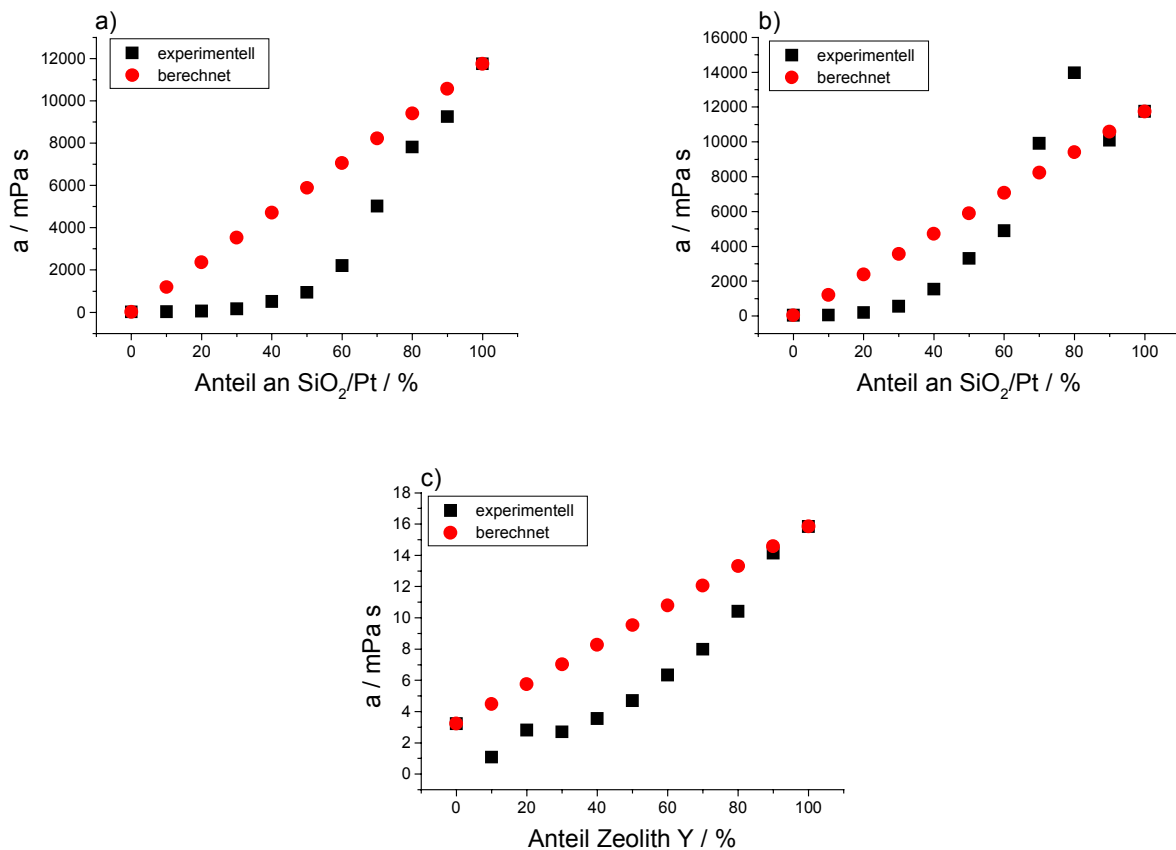
### 6.1.5. Diskussion

Die rheologischen Eigenschaften der Zweistoffdispersionen änderten sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung stark. Es bestand aber kein linearer Zusammenhang zwischen den rheologischen Größen der Zweikomponenten- mit denen der Einstoffslurries. Die Abb. 6.1.7 bis 6.1.9 verdeutlichen dies anhand des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$ . Die Berechnung der jeweiligen Fließkoeffizienten ergab sich aus der Formel:

$$a(x, y) = \frac{x \cdot a(100 \% \text{ SiO}_2 / \text{Pt}) + a \cdot (100 \% \text{ Zeolith Y})}{100} \quad (\text{Gl. 6.1.1})$$

## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen

mit  $x$ : Anteil an  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  in Prozent,  $y$ : Anteil an Zeolith Y in Prozent,  $a(100\% \text{ SiO}_2/\text{Pt})$ : Ostwald-Fließkoeffizient der reinen Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid,  $a(100\% \text{ Zeolith Y})$ : Ostwald-Fließkoeffizient der reinen Dispersion von Zeolith Y. Analog Gl. 6.1.1 berechneten sich auch die Ostwald-Fließkoeffizienten der Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Z bzw. von Zeolith Y und Zeolith Z.



**Abbildung 6.1.7:** Vergleich der experimentell bestimmten Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  mit den nach Gl. 6.1.1 berechneten Werten für Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y (a), Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z (b) und Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z (c) mit einem Feststoffanteil von 40% w/w.

In jedem Fall wurden deutliche antagonistische Effekte bei den Mischdispersionen beobachtet. Die experimentellen Werte des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  lagen unterhalb der berechneten Kurve. Aufgrund der ausgesprochen starken Hydrophobie und der gleichsinnigen Ladung von Zeolith- und platinbelegten Siliciumdioxidpartikel kam es nicht zu interpartikulären Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Feststoffen. Vielmehr waren weiterhin die attraktiven Wechselwirkungen der  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikel untereinander wirksam. Die Zeolithe störten die Ausbildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur. Daher sanken mit steigendem Zeolithanteil die für die Gerüststärke cha-

rakteristischen Parameter wie Bingham-Fließgrenze, Ostwald-Fließkoeffizient, Fließgrenze der CS-Fließkurve, relative elastische Komplianz, Schubmodul und Verlustwinkel. Der Ostwald-Fließindex  $b$  stieg dagegen an. Er verdeutlichte den Wandel von deutlich scherverdünnendem zu dilatantem Fließen bei Erhöhung des Zeolithanteils.

Der Zusatz von Zeolith Y störte zwar die Ausbildung einer Gerüststruktur von  $\text{SiO}_2$ , aber verhinderte sie nur bei Gehalten  $> 70\%$ . Bei einer Zusammensetzung von  $30\% \text{SiO}_2/\text{Pt}$  und  $70\% \text{Zeolith Y}$  waren Speicher- und Verlustmodul etwa gleich groß, der Verlustwinkel lag bei  $45^\circ$ . Bei dieser Mischung aus  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Faujasit setzte die Gelbildung ein. Bei größeren Siliciumdioxidkonzentrationen hatte die Gerüststruktur schon eine mechanische Festigkeit, der Speicher- lag deutlich über dem Verlustmodul, im Kriechversuch konnte ein deutlicher elastischer Anteil bestimmt werden.

Bei den Slurries von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z wurde derselbe Trend beobachtet wie bei den Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y. Die Bingham-Fließgrenze und der Ostwald-Fließkoeffizient fielen mit sinkendem Zeolithanteil. Der Ostwald-Fließindex  $b$  stieg mit steigendem Zeolithgehalt, entsprechend einer Abnahme des pseudoplastischen Fließcharakters. Wie bei den Zweistoffdispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Faujasit wurde das interpartikuläre Netzwerk der  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Teilchen durch die Zugabe von Zeolith Z gestört und die Stabilität der Gerüststruktur geschwächt. Die Bingham-Fließgrenze und der Ostwald-Fließkoeffizient sanken, der Speichermodul ebenfalls. Bis zu einer Zusammensetzung von  $30\% \text{platinbelegtem Siliciumdioxid}$  und  $70\% \text{Zeolith Z}$  wiesen die Dispersionen noch elastische Eigenschaften auf. Der Speicher- war größer als der Verlustmodul und die relative elastische Komplianz lag bei  $25\%$ . In etwa verhielten sich die beiden Zeolithe, Faujasit und ZSM-5, in Bezug auf die Störung der interpartikulären Netzwerkstruktur von  $\text{SiO}_2$  also gleich. Sie beeinflussten die Gerüststärke, weil die Zahl der Kontakte zwischen den Siliciumdioxidteilchen aufgrund der Beimischung von Zeolithen kleiner wurde. Ab einer gewissen Zeolithkonzentration wurde die Ausbildung einer Gelstruktur ganz verhindert, weil die Anzahl der Kontaktstellen zwischen den  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Teilchen nicht ausreichte. Die Zeolithpartikel waren wegen ihrer hydrophoben Oberflächeneigenschaften nicht in der Lage, mit den Siliciumdioxidpartikeln attraktive Wechselwirkungen auszubilden. Und auch untereinander bildeten sie kein Netzwerk aus, weil die Zahl der Silanolgruppen auf ihrer äußeren Oberfläche zu gering war.

Die Dispersionen von Zeolith Y hatten stärkere scherverdickende Fließeigenschaften als die von Zeolith Z (Kap. 5.1.). Daher hatten die Slurries von platinbelegtem Siliciumdioxid und Faujasit niedrigere Bingham-Fließgrenzen sowie höhere dynamische Viskositäten und Ostwald-Fließindices als die Proben von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Z.

Aufgrund der charakteristischen Hydrophobie der Zeolithe verhielten sich die Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z im Vergleich zu den Proben, welche platinbelegtes Siliciumdioxid enthielten, völlig anders. Ihre rheologischen Parameter wurden durch die jeweilige Hauptkomponente der Dispersion bestimmt. In keinem Fall wurden Proben aus Faujasit und ZSM-5 mit elastischen Eigenschaften gefunden. Die Hysteresefläche der CR-Fließkurve war immer sehr klein. Diese Beobachtung unterstrich, dass die Wechselwirkungen der Partikel untereinander minimal waren und keine Netzwerkstrukturen gebildet wurden. Der Fließcharakter blieb newtonisch bis leicht scherverdickend. Dies wurde aus der Abhängigkeit des Ostwald-Fließindex  $b$  von der Zusammensetzung deutlich. Besonders die Dispersionen mit hohen Zeolith Y-Anteilen neigten zu scherverdickendem Fließen bei hohen Scherraten, was durch die formal stark negative Bingham-Fließgrenze zum Ausdruck kam. Bei hoher Scherbelastung verhakteten die stark verzweigten Zeolith Y-Agglomerate, so dass die Viskosität anstieg (scherinduzierte Aggregation). Daher war der Bingham-Fließkoeffizient der Dispersion von Faujasit, der bei hohen Scherraten bestimmt wurde, sogar größer als jener der reinen Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ .

Die Ursache für die großen Viskositätskoeffizienten der Dispersionen mit hohem Zeolith Y-Anteil war in dem scherverdickenden Fließverhalten aufgrund von scherinduzierter Aggregation zu suchen. Das durch die Scherung hervorgerufene Zusammendrücken von Faujasitagglomeraten zu größeren Fließeinheiten wurde durch die Zugabe von Zeolith Z unterdrückt. Daher sank mit steigender Zeolith Z-Konzentration der Ostwald-Fließkoeffizient stärker als eine Berechnung der Werte nach Gl. 6.1.1 erwarten ließ.

### **6.2. Abhängigkeit der Fließeigenschaften vom Salzzusatz**

Wie auch bei den Einstoffdispersionen sollte bei den Zweikomponentenproben der Einfluss von Salzen auf das Fließverhalten untersucht werden. Wegen der Vielzahl an Proben wurden Kaliumchlorid und Citronensäure ausgewählt. Die Abhängigkeit der rheolo-



gischen Parameter von der Konzentration der jeweiligen Additive wurde anhand von Steady-Shear-Experimenten (Kap. 2.2.3.3.2) ermittelt.

### 6.2.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y

#### Kaliumchlorid

Abb. 6.2.1 zeigt den Effekt von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Kaliumchlorid auf die rheologischen Parameter der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y.

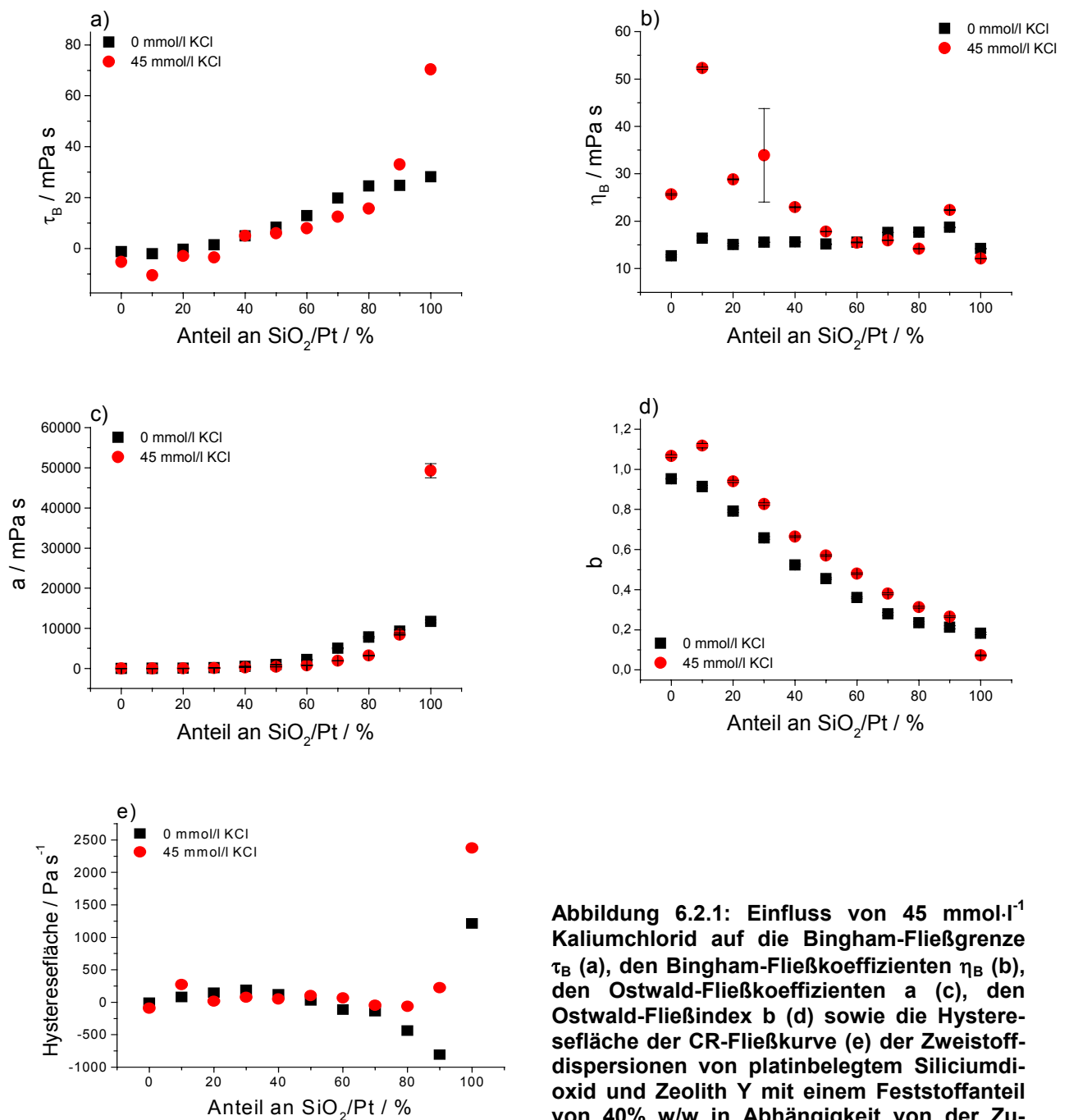
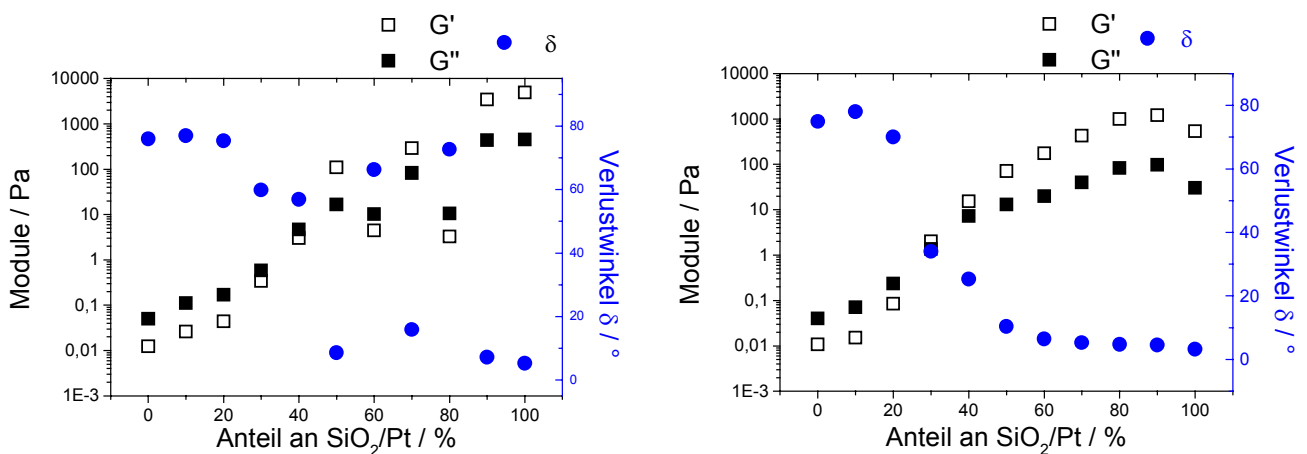


Abbildung 6.2.1: Einfluss von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Kaliumchlorid auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen

Durch den Zusatz von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl zu den Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y wurde die Bingham-Fließgrenze bis zu einem Anteil von 80%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  gesenkt. Bei höheren Gehalten an Siliciumdioxid wurde sie durch die Zugabe des Salzes erhöht. Im Bereich niedriger  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteile bis 50% wurde der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  der Zweistoffdispersionen durch die Zugabe von Kaliumchlorid größer. Bei größeren Konzentrationen an platinbelegtem Siliciumdioxid wurde die dynamische Viskosität durch das Salz verringert. Bis zu 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalten war kein Unterschied zwischen dem Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  der mit Kaliumchlorid versetzten und den ursprünglichen Dispersionen erkennbar. Bei Anteilen von platinbelegtem Siliciumdioxid von 60 bis 80% lag  $a$  bei den KCl-Proben unterhalb der Werte für die Dispersionen ohne Salzzusatz. Bei der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  lag der Ostwald-Fließkoeffizient  $b$  der mit  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl versetzten Probe deutlich oberhalb des Wertes für die salzfreie Dispersion. Der Ostwald-Fließindex der Proben ohne Kaliumchloridzusatz war bis auf die Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid kleiner als die Werte für die mit  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  versetzten Proben. Der Einfluss des Kaliumchlorids auf die Hystereseffläche der CR-Fließkurve der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y war gering.

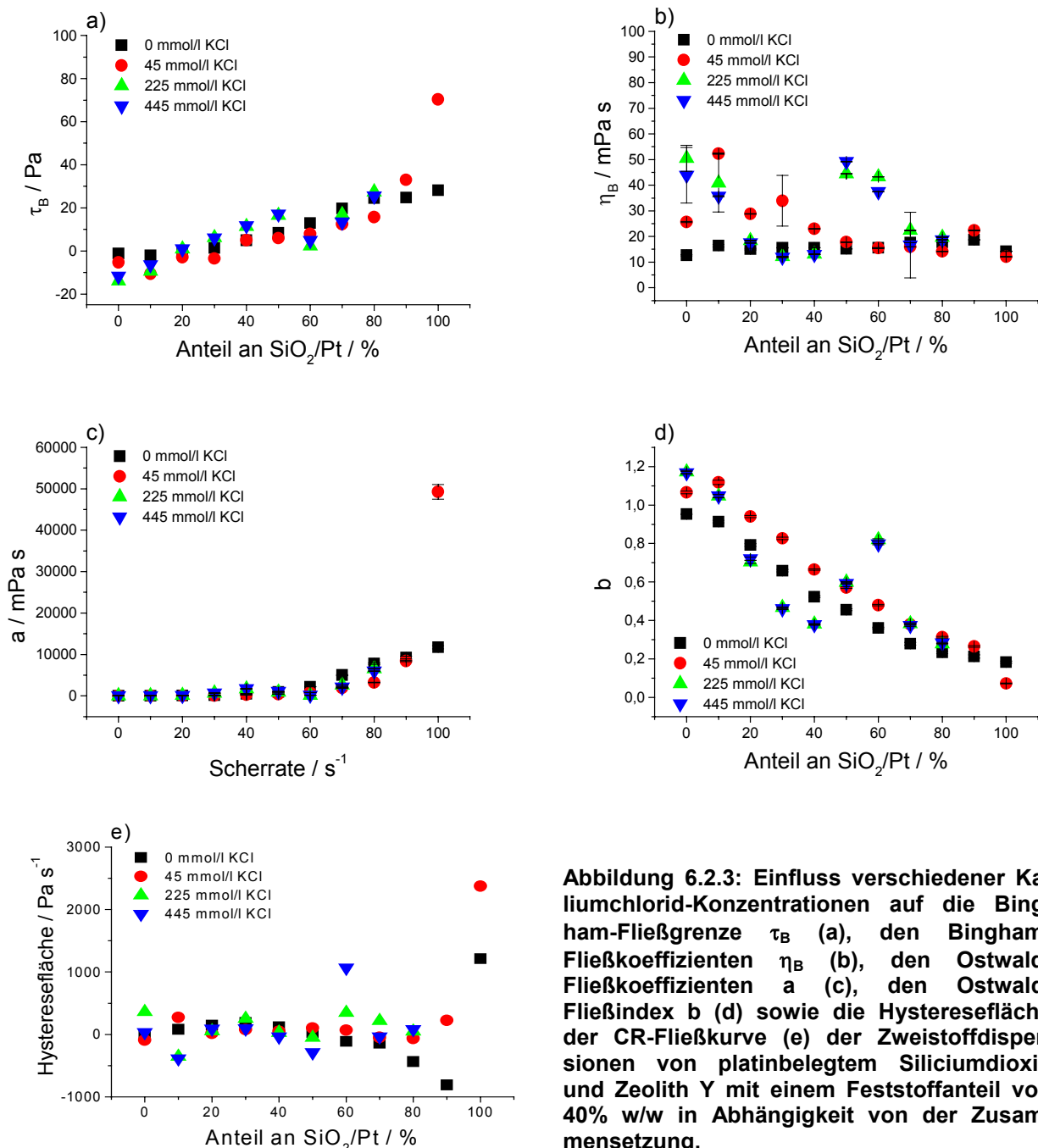


**Abbildung 6.2.2:** Einfluss von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Kaliumchlorid auf den Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) sowie den Verlustwinkel  $\delta$  der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Oszillationsfrequenz betrug jeweils 0.5 Hz. Links: Probe mit Kaliumchlorid; Rechts: ohne Kaliumchlorid.

Die Zugabe von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Kaliumchlorid zu den Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y vergrößerte die Module. Der Verlustmodul war bei den mit KCl versetzten Proben

bis zu 40%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil größer als der Speichermodul. Bei den Proben ohne Salzzusatz lag diese Grenze noch bei 30%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt.

Abb. 6.2.3 zeigt den Einfluss verschiedener Kaliumchlorid-Konzentrationen auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y. Bei den Proben mit hohen  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ - und KCl-Gehalten war ein Applizieren auf dem Rheometer wegen der hohen Viskosität nicht möglich. Daher fehlen diese Messpunkte in den Auftragungen.



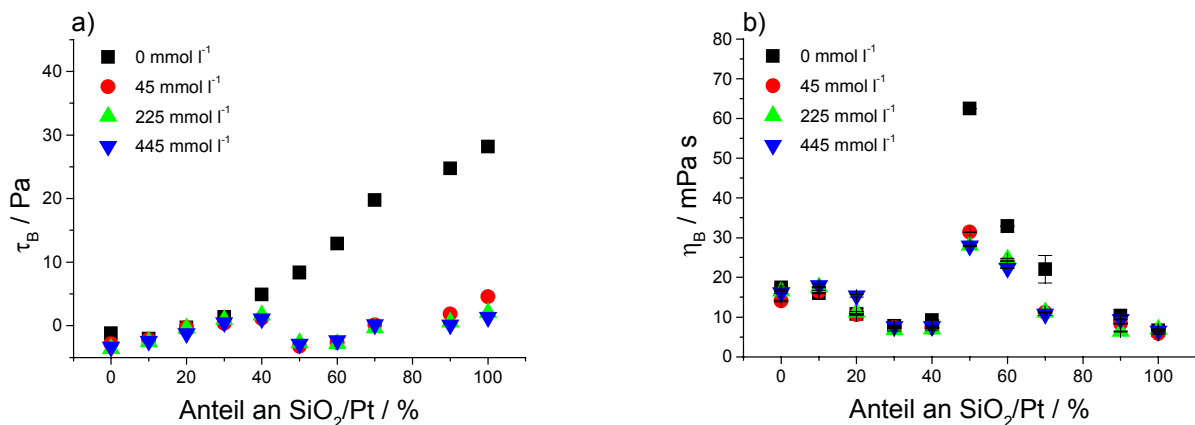
**Abbildung 6.2.3:** Einfluss verschiedener Kaliumchlorid-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

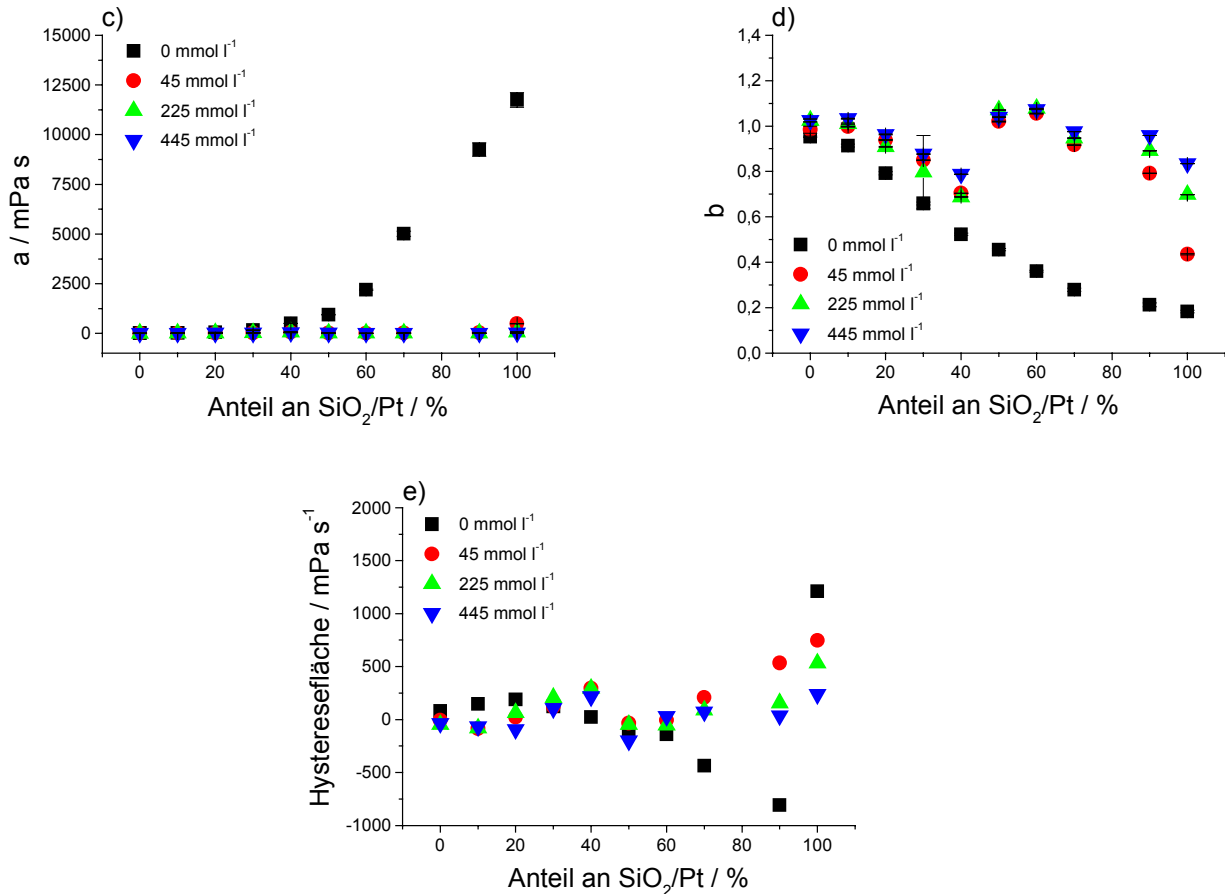
## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen

Generell war der Einfluss von Kaliumchlorid, in welcher Konzentration es auch zugegeben wurde, auf die Bingham-Fließgrenze gering. Beim Bingham-Fließkoeffizienten war keine regelmäßige Abhängigkeit von der Salzzugabe erkennbar. Bis zu  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalten von 70% wurde der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  nur wenig beeinflusst. Bei höheren Konzentrationen von platinbelegtem Siliciumdioxid überstieg  $a$  deutlich die Werte der salzfreien Dispersion. Der Fließindex  $b$  stieg durch Zugabe von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Kaliumchlorid über die ursprünglichen Werte an, bei einer weiteren Konzentrationserhöhung war dieser Effekt aber nicht mehr deutlich. Bei hohen Faujasitgehalten lag  $b$  oberhalb des Werts für die reinen Proben, bei steigendem  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil lag der Fließindex aber unterhalb der Ausgangswerte. Auch die Hystereseffläche der CR-Fließkurve zeigte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Kaliumchloridzugabe sehr starke Schwankungen.

### Citronensäure

Die Zugabe von Citronensäure zu den Zweistoffdispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y führte zu einer deutlichen Erniedrigung der Probenviskosität. Die Slurries wurden dünnflüssig und verloren ihre elastischen Eigenschaften. Diese Beobachtungen wurden durch die Veränderung rheologischer Parameter bei Citronensäurezugabe (Abb. 6.2.4) bestätigt.





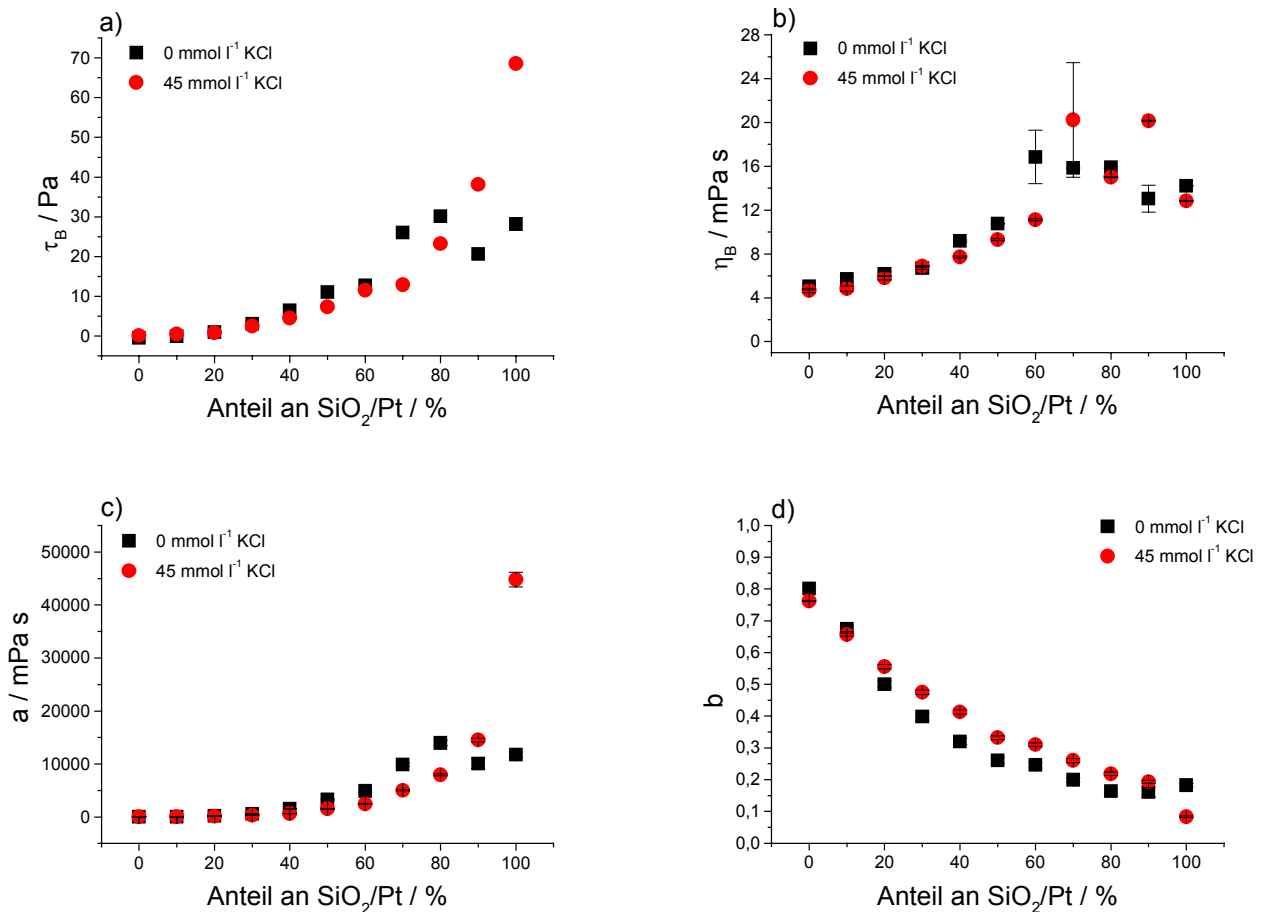
**Abbildung 6.2.4:** Einfluss verschiedener Citronensäure-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex (d) sowie die Hysterese fläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

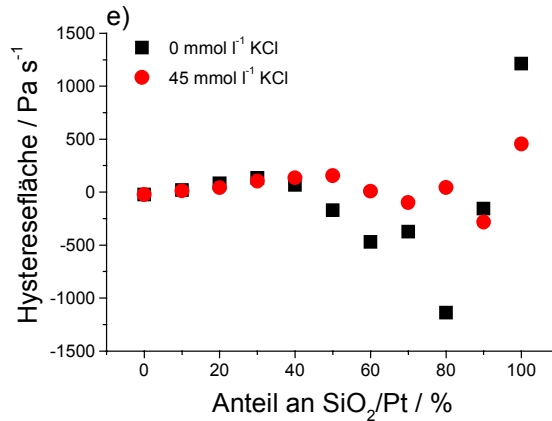
Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y wurde schon durch geringe Mengen an Citronensäure herabgesetzt. Eine weitere Erhöhung der Säurekonzentration führte nicht zu einem deutlichen Absenken der extrapolierten Fließgrenze. Durch die Zugabe verschiedener Mengen an Citronensäure wurde der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  der Proben mit höheren SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteilen als 30% sehr deutlich gesenkt und durch eine Erhöhung der Säurekonzentration nicht weiter verändert. Durch Citronensäure wurde der Ostwald-Fließindex  $b$  zu größeren Werten verschoben. Bis zu einem Anteil von 60% SiO<sub>2</sub>/Pt spielte dabei die Konzentration der Säure keine Rolle. Erst bei größeren SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalten stieg der Fließindex mit steigender Säurekonzentration zunehmend an. Die Hysterese fläche der CR-Fließkurve wurde durch die Zugabe der Säure kaum verändert, lediglich bei hohen SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteilen war eine deutliche Senkung der Werte erkennbar.

## 6.2.2. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z

### Kaliumchlorid

Im folgenden wird der Einfluss von Kaliumchlorid auf die Fließeigenschaften der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z verdeutlicht. Dazu werden zunächst die Ergebnisse der kombinierten Messung mit 40% w/w-Dispersionen gezeigt, welche mit  $45 \text{ mmol l}^{-1}$  Kaliumchlorid versetzt wurden. Anschließend wurden Proben von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und ZSM-5 untersucht, die einen Feststoffanteil von 50% w/w hatten. Die mit Kaliumchlorid versetzten Proben mit größeren  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteilen als 50% waren nicht mehr fließfähig und konnten nicht auf dem Rheometer appliziert werden.

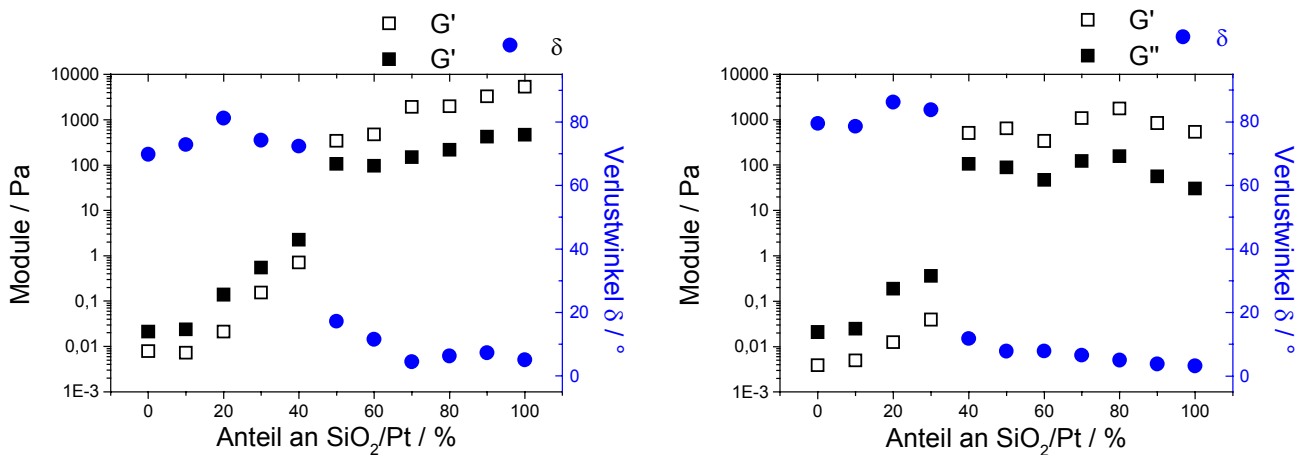




**Abbildung 6.2.5:** Einfluss von  $45 \text{ mmol l}^{-1}$  Kaliumchlorid auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z wurde bis zu einem  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil von 30% durch Kaliumchlorid kaum verändert. Ab dieser Zusammensetzung bis zu 80% Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid lag die extrapolierte Fließgrenze der mit KCl versetzten Proben unterhalb der ursprünglichen Werte. Bei noch höheren Anteilen an Siliciumdioxid stieg die Bingham-Fließgrenze durch die Salzzugabe an. Der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  wurde durch die Zugabe von  $45 \text{ mmol l}^{-1}$  Kaliumchlorid nur wenig verändert. Bis 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt waren die Unterschiede minimal, wobei die dynamische Viskosität der mit Salz versetzten Proben kleiner war. Bei 70 und 90%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil lag die Bingham-Viskosität der mit KCl versetzten Proben oberhalb der Werte für die salzfreien. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  der salzfreien Proben wich bis 30% Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid nicht von dem der mit KCl versetzten Dispersionen ab. Ab dieser Zusammensetzung bis zu 80%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt wurde  $a$  durch das Kaliumchlorid gesenkt. Bei größeren Gehalten an Siliciumdioxid waren die Ostwald-Fließkoeffizienten der KCl-Proben größer als die der salzfreien. Bis 90%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt war der Ostwald-Fließindex  $b$  der mit  $45 \text{ mmol l}^{-1}$  Kaliumchlorid versetzten Zweistoffdispersionen größer als die Ursprungswerte. Bei den reinen Dispersionen von Zeolith Z bzw. platinbelegtem Siliciumdioxid wurde  $b$  durch den Salzzusatz gesenkt. Die Abhängigkeit der Hysteresefläche der CR-Fließkurve der Zweistoffdispersionen von der Zugabe von Kaliumchlorid war nicht eindeutig.

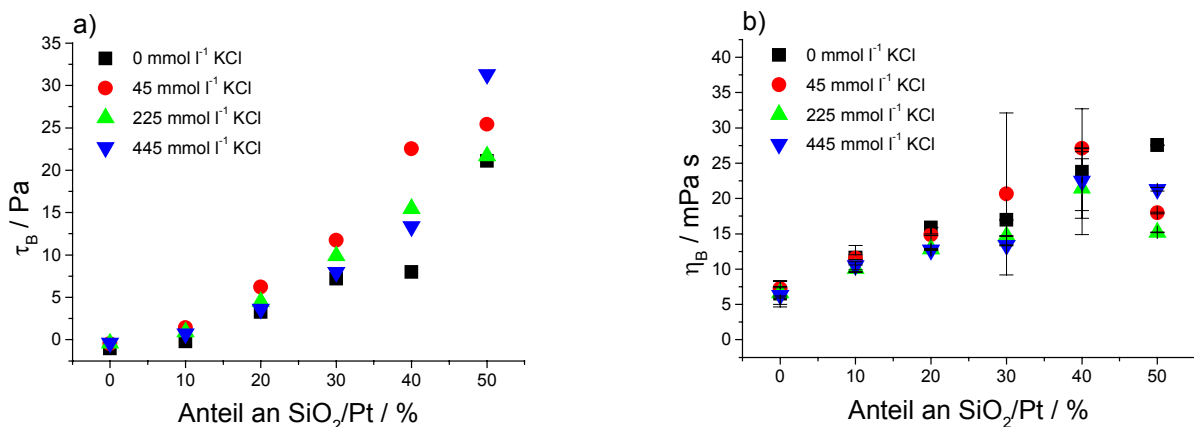
## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen



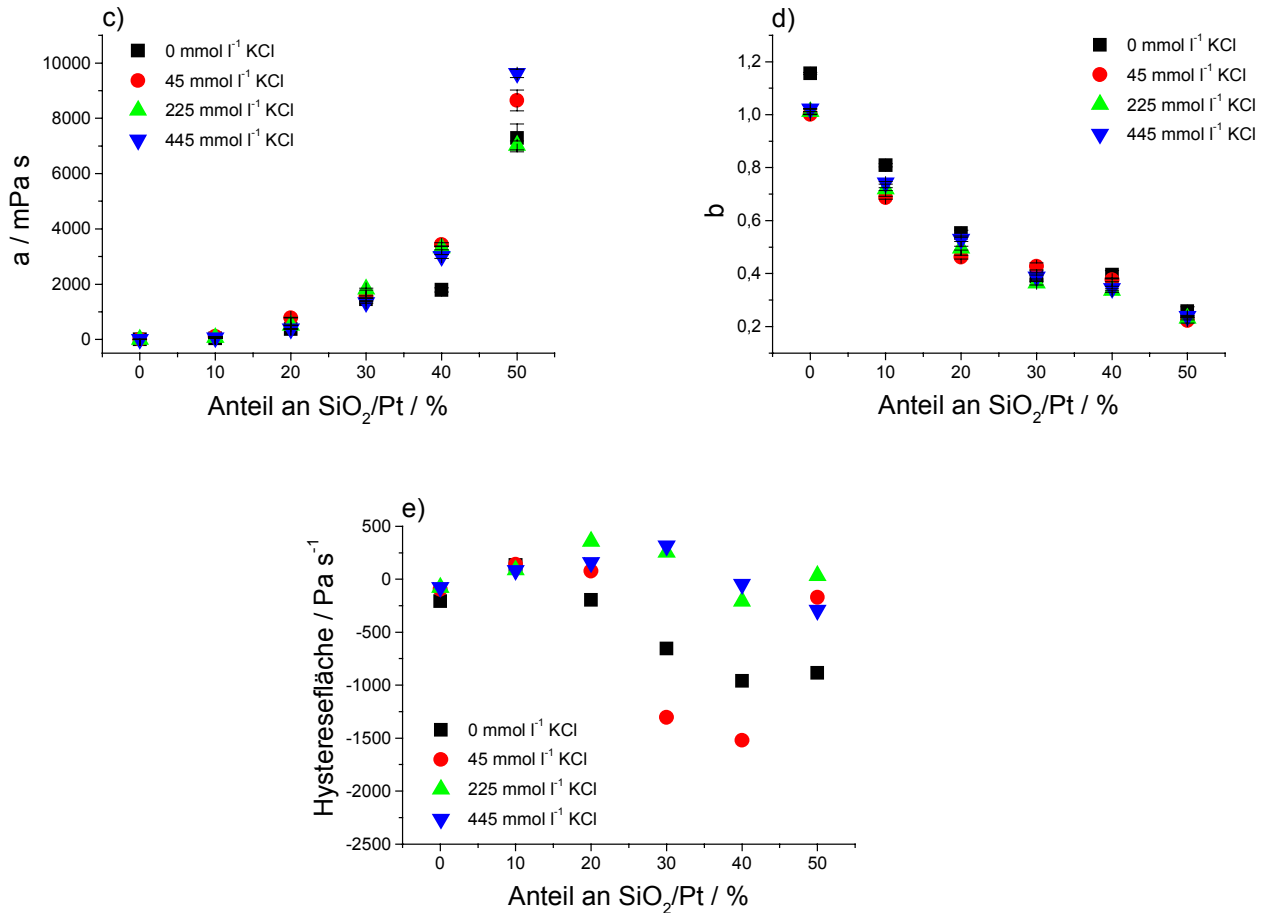
**Abbildung 6.2.6:** Einfluss von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Kaliumchlorid auf den Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) sowie den Verlustwinkel  $\delta$  der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Oszillationsfrequenz betrug jeweils 0.5 Hz. Links: Proben mit Kaliumchlorid; Rechts: Proben ohne Kaliumchlorid.

Durch Zugabe des Kaliumchlorids wurden Speicher- und Verlustmodul der Dispersionen vergrößert. Die Grenze, ab welcher der Speichermodul größer als der Verlustmodul wird, wurde durch die Salze von 40 auf 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt verschoben.

Im folgenden wird die Abhängigkeit der Fließeigenschaften der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 50% w/w gezeigt. Die Proben mit  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteilen größer als 50% waren nach der Zugabe des Kaliumchlorids so zähflüssig, dass sie nicht auf dem Rheometer appliziert werden konnten. Daher enden die Abbildungen jeweils bei einem Anteil von platinbelegtem Siliciumdioxid von 50%.







**Abbildung 6.2.7:** Einfluss verschiedener Kaliumchlorid-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysterese fläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 50% w/w in Abhängigkeit von Feststoffanteil. Die mit KCl versetzten Dispersionen, welche einen größeren Anteil von platinbelegtem Siliciumdioxid als 50% hatten, waren nicht fließfähig.

Die Bingham-Parameter, sowohl Bingham-Fließgrenze als auch -Fließkoeffizient, wurden bei den Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z bis 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil mit einem Feststoffanteil von 50% w/w kaum beeinflusst.

Der Zusatz von Kaliumchlorid hatte bis zu einer Zusammensetzung von 30%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und 70% Zeolith Z keinen Effekt auf den Ostwald-Fließkoeffizient  $a$ . Bei höheren Gehalten an der Edelmetallkomponente wurde  $a$  durch die Salzzugabe größer, wobei erst bei 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil eine Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten war. Hohe Salzmengen hatten vergrößerten  $a$  stärker als niedrige. Der Fließindex  $b$  wurde bei den Dispersionen mit hohem Zeolith Z-Anteil durch das Kaliumchlorid leicht gesenkt. Die Konzentration des Salzes spielte dabei keine Rolle. Ein regelmäßiger Effekt des KCl auf die Hysterese fläche der CR-Fließkurve wurde nicht festgestellt.

Citronensäure

Citronensäure senkte die Viskosität und die Fließgrenze der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil so weit ab, dass alle Proben, auch die mit großen Säurekonzentrationen versetzten, rheologisch untersucht werden konnten.

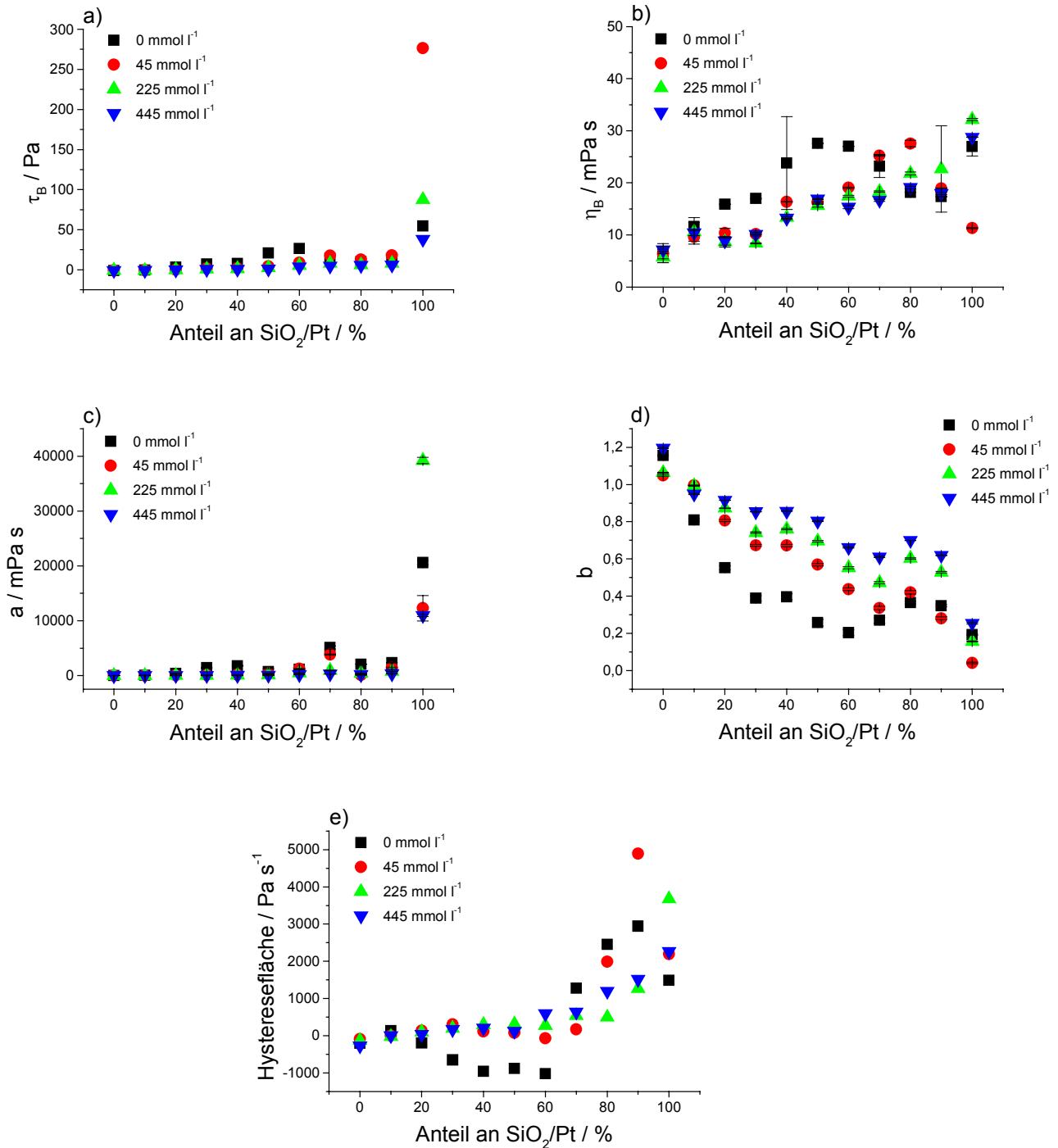


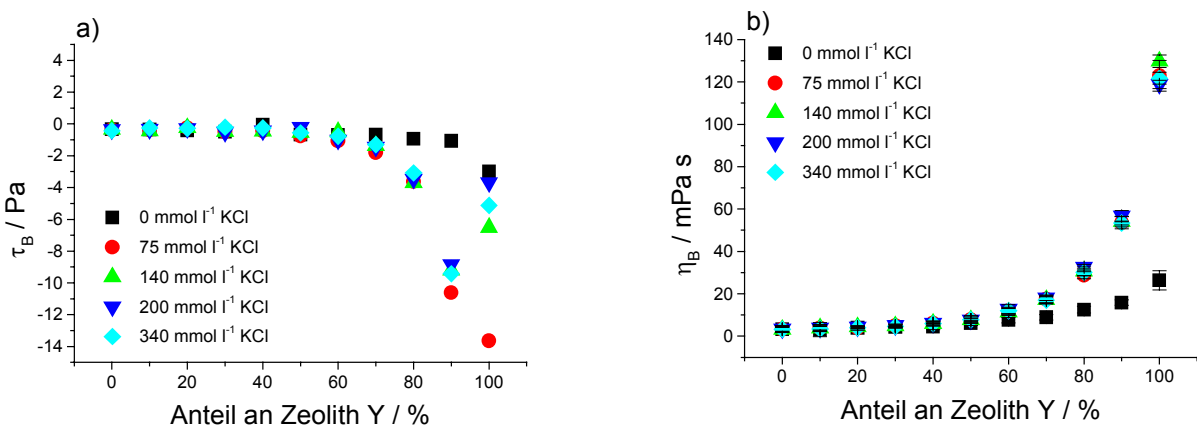
Abbildung 6.2.8: Einfluss verschiedener Citronensäure-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 50% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Die Zugabe von Citronensäure senkte die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Z bis zu 60%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt stark ab. Bei höheren Anteilen an platinbelegtem Siliciumdioxid war der Effekt der Citronensäure nicht mehr so deutlich. Bei der reinen Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  wurde bei Säurekonzentrationen von 45 und  $225 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  sogar ein Anstieg von  $\tau_B$  festgestellt. Der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  zeigte keine regelmäßige Abhängigkeit von der Zugabe an Citronensäure. Dagegen wurde der viskositätssenkende Einfluss der organischen Säure besonders am Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  deutlich. Er wurde sehr stark gesenkt, besonders bei den Dispersionen mit hohen  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteilen. Der Fließindex  $b$  wurde durch Citronensäure deutlich zu größeren Werten verschoben, wobei eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit dieses Effektes erkennbar war. Bei großen Säureanteilen erreichte  $b$  die höchsten Werte. Ein regelmäßiger Effekt auf die Hysterese fläche der CR-Fließkurve konnte nicht beobachtet werden.

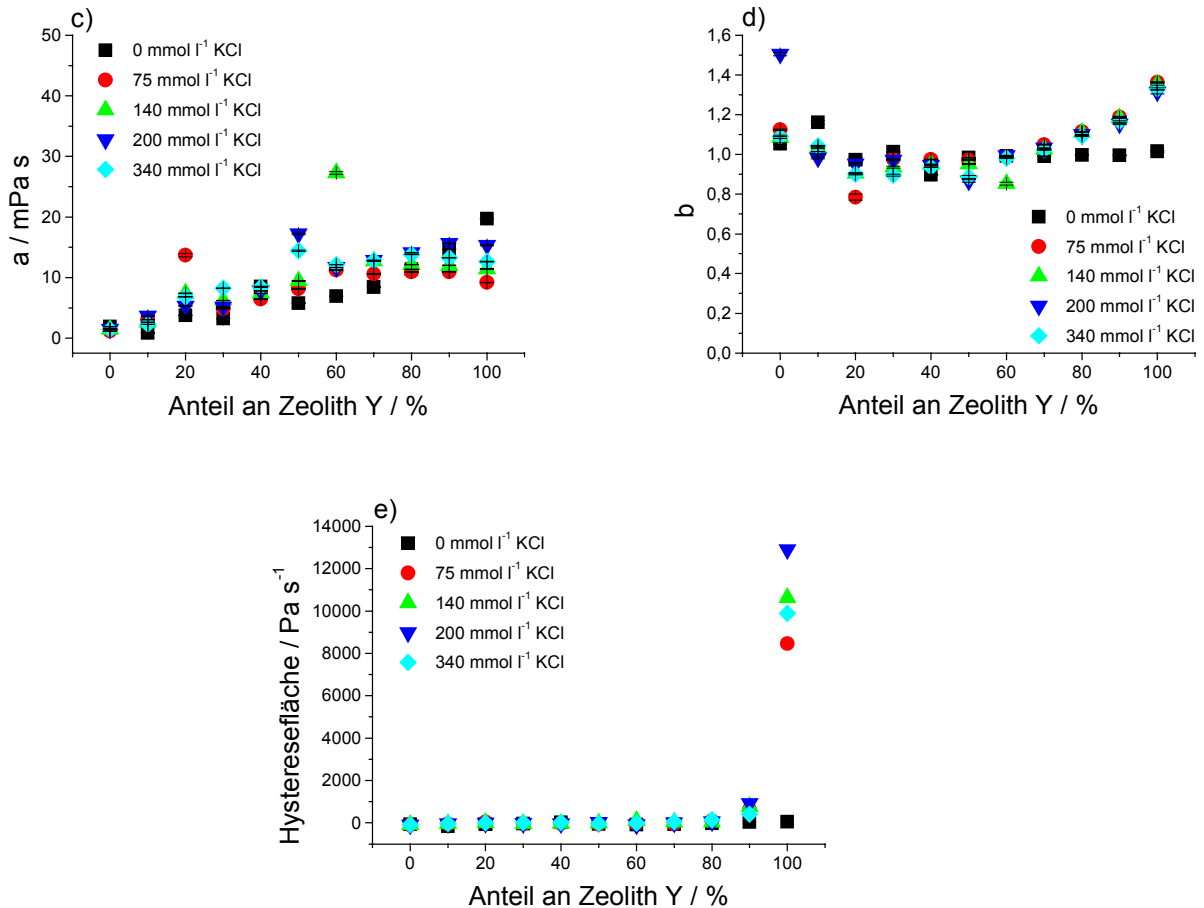
### 6.2.3. Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z

#### Kaliumchlorid

Abb. 6.2.9 zeigt den Einfluss von Kaliumchlorid auf die Fließeigenschaften der Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z.



## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen



**Abbildung 6.2.9: Einfluss verschiedener Kaliumchlorid-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Viskositätskoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.**

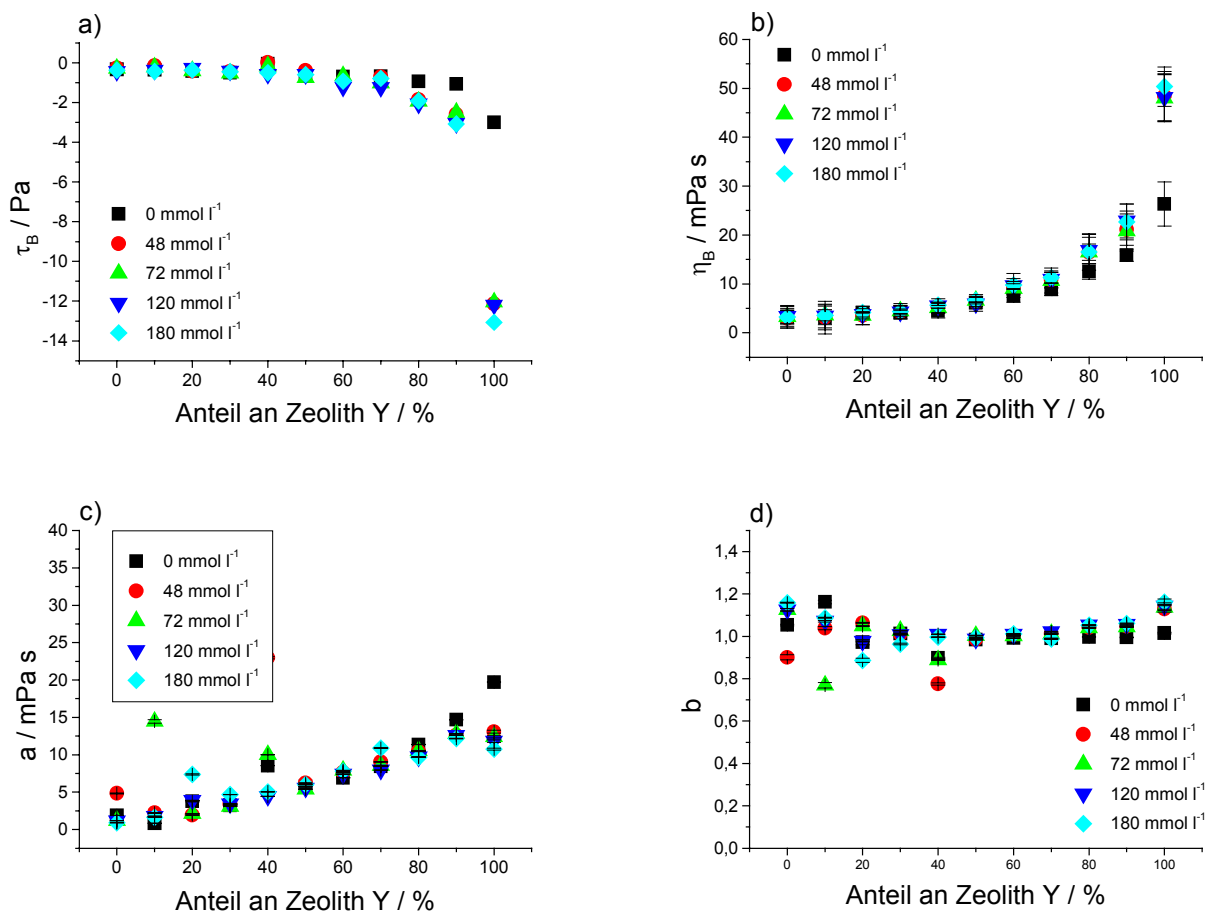
Durch die Zugabe von Kaliumchlorid zu den Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z wurden die Fließeigenschaften nur wenig verändert. Deutliche Effekte traten nur bei den Proben auf, die zu einem großen Anteil Zeolith Y enthielten. So wurde durch das Salz die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  ab einem Faujasitgehalt von 70% auf formal stärker negative Werte gesenkt, der Bingham-Fließkoeffizient stieg durch das zugegebene Salz ab dieser Zusammensetzung über die Werte der salzfreien Dispersionen an. In beiden Fällen war keine Konzentrationsabhängigkeit dieser Effekte erkennbar. Lediglich bei der reinen Zeolith Y-Dispersion sank  $\tau_B$  durch 75 mmol·l<sup>-1</sup> KCl auf ein Minimum, stieg bei einer Erhöhung der Konzentration wieder an und lag schließlich bei 200 mmol·l<sup>-1</sup> wenig unterhalb des Ursprungswertes.

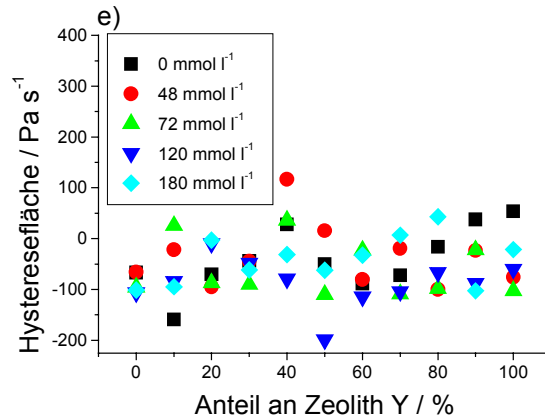
Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde mit Ausnahme weniger Proben bei hohen Zeolith Z-Anteilen leicht vergrößert. Ab 90% Faujasitgehalt senkte der KCl-Zusatz  $a$  unter

die Werte der salzfreien Probe ab. Besonders bei niedrigen Zeolith Z-Gehalten gab es einen deutlichen Effekt des Salzes auf den Ostwald-Fließindex  $b$ . Das Kaliumchlorid ließ  $b$  mit steigendem Zeolith Y-Gehalt ab 70% linear ansteigen, ohne dass ein Einfluss der Salzkonzentration erkennbar war. Die Hystereseffläche der CR-Fließkurve der Zeolith Y-Dispersion wurde durch Zugabe von KCl sehr deutlich vergrößert, wohingegen sie bei den anderen Proben unverändert klein blieb.

### Citronensäure

Abb. 6.2.10 zeigt den Effekt der Zugabe von Citronensäure auf die Fließigenschaften der Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z.





**Abbildung 6.2.10:** Einfluss verschiedener Citronensäure-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten a (c), den Ostwald-Fließindex b (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffgehalt von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Auf die Fließeigenschaften der Dispersionen von Zeolith Y und Z hatte Citronensäure keinen so deutlichen Effekt wie bei den Proben, die platinbelegtes Siliciumdioxid enthielten. Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  blieb bis 70% Zeolith Y-Anteil unverändert, wurde bei höheren Faujasitkonzentrationen zu formal stärker negativen Werten verschoben. Bis 90% Zeolith Y-Anteil gab es keinen signifikanten Effekt der Säure auf den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$ . Bei der reinen Zeolith Y-Dispersion ließ die Citronensäure die dynamische Viskosität auf etwa den doppelten Wert ansteigen. Der Ostwald-Fließkoeffizient a dieser Probe wurde dagegen gesenkt, bei den Dispersionen mit Zeolith Z-Anteil war kein Einfluss der Säure zu beobachten. Ab 70% Zeolith Y-Anteil wurde der Ostwald-Fließindex b durch die Säure leicht vergrößert. Eine Konzentrationsabhängigkeit des Effekts war nicht zu beobachten.

#### 6.2.4. Zusammenfassung

Die Zugabe von Kaliumchlorid zu den Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z beeinflusste das rheologische Verhalten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Salzkonzentration stark. Geringe Salzmengen hatten nur einen kleinen Effekt auf die Fließeigenschaften der Zweistoffdispersionen. Die Fließgrenze und Viskosität der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  wurden aber auch bei kleinen KCl-Konzentrationen vergrößert.  $225 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Kaliumchlorid und höhere Salzanteile ließen die Viskosität und Fließgrenze in jedem Fall stark ansteigen. Besonders groß war dieser Effekt bei den Proben mit großen Anteilen an platinbelegtem Siliciumdioxid. Das

rheologische Verhalten der Dispersionen mit hohen Zeolithanteilen wurde dagegen weniger stark beeinflusst.

Citronensäure senkte die Fließgrenze und Viskosität der Zweikomponentendispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y bzw. Zeolith Z in mit steigender Konzentration deutlich. Der Effekt der Säure war bei hohen Anteilen an platinbelegtem Siliciumdioxid stärker als bei hohen Zeolithkonzentrationen. Auch der Einfluss von Citronensäure auf die Fließeigenschaften war konzentrationsabhängig. Höhere Mengen an zugesetzter Säure hatten einen größeren senkenden Effekt auf Fließgrenze und Viskosität.

Das Fließverhalten der Dispersion von Zeolith Y und Zeolith Z wurde bei den Proben mit höheren ZSM-5-Anteilen als 50% durch Kaliumchlorid nicht verändert. Bei niedrigeren Zeolith Z-Gehalten senkte die Salzzugabe die Bingham-Fließgrenze auf formal stark negative Werte ab und ließ die dynamische Viskosität und den Ostwald-Fließindex ansteigen. Die Konzentration des Salzes spielte dabei keine Rolle.

Durch Zugabe von Citronensäure wurden nur die rheologischen Parameter der Dispersion von Faujasit verändert. Die Bingham-Fließgrenze wurde bei Säurezugabe signifikant auf formal negativere Werte gesenkt, der Fließkoeffizient  $\eta_B$ , und der Ostwald-Fließindex  $b$  vergrößert.

### 6.2.5. Diskussion

Die Zugabe von Salzen bewirkte nach der DLVO-Theorie eine Kompression der diffusen Ionenschicht um die Partikel (Kap. 5.2.5.). Die Abnahme der Doppelschichtdicke sollte ab einer bestimmten Partikel- und Salzkonzentration zu einer Destabilisierung der Dispersion führen. Dabei koagulierte die Partikel und können auch eine Gerüststruktur bilden, welche sich durch eine Fließgrenze, höhere Viskosität, scherverdünnendes Fließverhalten und elastische Eigenschaften auszeichnete.

Die geringe Menge von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Kaliumchlorid hatte nur einen schwachen Effekt auf die Fließeigenschaften der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z. Lediglich der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch das Salz deutlich zu größeren Werten verschoben. Der Salzzusatz schwächte also den Trend zu scherverdünnendem Fließen. Dementsprechend wurde die Stärke der dreidimensionalen Ge-

rüststruktur der platinbelegten Siliciumdioxidpartikel erniedrigt. Durch die Kompression der diffusen Ionenschicht stand zwischen den Partikeln mehr freies, ungebundenes Dispersionsmittel zur Verfügung. Das Netzwerk war schwächer, und daher nahm auch der scherverdünnende Fließcharakter bei kleinen Salzkonzentrationen ab.

Bei der Dispersion von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  war durch die Zugabe von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl eine Zunahme der Bingham-Fließgrenze, des Ostwald-Fließkoeffizienten und der Hysterese fläche der CR-Fließkurve festzustellen, während der Ostwald-Fließindex  $b$  durch das Salz deutlich gesenkt wurde. Bei steigendem Faujasitanteil wurden die Effekte immer kleiner und traten nur noch bei hohen Salzkonzentrationen auf. Die Stärke der dreidimensionalen Gerüststruktur zwischen den  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikeln wurde durch die Salzzugabe erhöht. Jedoch wurden diese Effekte bei steigenden Zeolith Y-Konzentrationen immer schwächer. Bei großen Faujasitanteilen war der Einfluss des Kaliumchlorids entsprechend des Verhaltens der reinen Dispersion minimal.

Citronensäure ließ bei allen Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y die Eigenschaften eines Partikelnetzwerkes, wie Fließgrenze, hohe Viskosität, scherverdünnendes Fließen, positive Hysterese fläche verschwinden. Bei der Probe von platinbelegtem Siliciumdioxid reichte die Konzentration von  $445 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Citronensäure nicht aus, die Ausbildung einer Gerüststruktur komplett zu verhindern. Doch wurde diese stark geschwächt, was an dem geringen Ostwald-Fließkoeffizienten deutlich wurde.

Der Effekt von Kaliumchlorid auf die Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z entsprach dem bei den Zweistoffslurries von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y beobachteten Verhalten. Die geringe Kaliumchlorid-Konzentration von  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  hob den Ostwald-Fließindex  $b$  der Zweikomponentendispersionen deutlich an, hatte aber ansonsten keinen Effekt auf das Fließverhalten. Die Ursache für diese Beobachtung war dieselbe wie bei den Proben von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Faujasit. Die diffuse Ionenschicht um die Siliciumdioxidpartikel wurde durch die Zugabe des Salzes komprimiert, weshalb mehr freies Dispersionsmittel zur Verfügung stand, so dass die Probe weniger stark scherverdünnend floss und der Fließindex  $b$  deshalb größer wurde. Die Abnahme der Doppelschichtdicke durch Zugabe von geringen Salzmengen verursachte eine Verschiebung der Grenze, ab der überwiegend elastisches Verhalten der Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y beobachtet wurde, von 40% auf 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil. Durch die in puncto



Reichweite schwächeren attraktiven interpartikulären Wechselwirkungen wurde mehr platinbelegtes Siliciumdioxid benötigt, um elastische Eigenschaften in den Slurries hervorzurufen.

Bei KCl-Konzentrationen von  $225 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  und höher koagulierte die platinbelegten Siliciumdioxidpartikel, so dass die Netzwerkstärke im Vergleich zu der salzfreien Dispersion vergrößert wurde. Fließgrenze und Viskosität der Zweistoffslurries mit 50% w/w Feststoffgehalt stiegen so deutlich an, dass die Proben mit größerem  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil als 50% nicht mehr auf dem Rheometer appliziert werden konnten. Bei den Dispersionen mit kleineren  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteilen vergrößerte die Salzzugabe die Viskosität ebenfalls, doch waren die Effekte wegen des großen ZSM-5-Anteils nicht sehr stark.

Citronensäure schwächte das Netzwerk der  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikel in den Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z so weit, dass alle Proben mit 50% w/w Feststoffgehalt auf dem Rheometer appliziert und vermessen werden konnten. Die Ursache für die Senkung der attraktiven interpartikulären Kräfte lag, wie in Kap. 5.2.5 beschrieben, in der Adsorption mehrwertiger Citrationen auf der Oberfläche der Siliciumdioxidteilchen und der daraus resultierenden Steigerung der Oberflächenladungsdichte. Wegen der starken elektrostatischen Aufladung der Partikel kam es nicht mehr zur Ausbildung einer Gerüststruktur.

Die Gerüststruktur der Siliciumdioxidpartikel in den Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y bzw. Zeolith Z wurde durch die Salzkonzentration und den Anteil an  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  in den Slurries bestimmt. Geringe Kaliumchlorid-Konzentrationen konnten das Netzwerk schwächen, wenn Zeolith beigemischt war. Dagegen wurde das Gerüst bei den reinen  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Dispersionen auch durch geringe Salzkonzentrationen verstärkt.  $225 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  und höhere KCl-Konzentrationen erhöhten in jedem Fall die attraktiven Wechselwirkungen der  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikel untereinander. Die Fließeigenschaften der reinen Zeolithdispersionen wurden durch KCl entsprechend den Resultaten aus Kap. 5.2.2 nicht verändert.

Durch die elektrostatische Abstoßungskraft wurde die Ausbildung einer Netzwerkstruktur von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln in citronensäurehaltigen Dispersionen unterdrückt (Kap. 5.2.5.).

Daher wurden die Viskosität, Fließgrenze und elastische Eigenschaften bei Citronensäurezugabe kleiner.

Die Zugabe von Kaliumchlorid zu Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z führte bei höheren ZSM-5-Anteilen als 50% zu keiner Veränderung der rheologischen Parameter. Bei niedrigeren Zeolith Z-Gehalten wurde das scherverdickende Fließverhalten durch das Salz verstärkt. Dies wurde anhand der formal negativen Bingham-Fließgrenze, dem steigenden Bingham-Fließkoeffizienten und dem Ostwald-Fließindex  $b$  deutlich. Dabei spielte die Konzentration des Salzes keine Rolle. Durch den Zusatz von KCl wurde also die scherinduzierte Aggregation der Zeolith Y-Partikel verstärkt. Durch hohe Scherraten wurden die Partikel zu immer größeren Aggregaten zusammengedrückt. Weil durch die Adsorption von Kaliumionen alle Ladungen an der Partikeloberfläche kompensiert waren, existierten keine elektrostatischen repulsiven Wechselwirkungen mehr, so dass die scherinduzierte Aggregation verstärkt wurde.

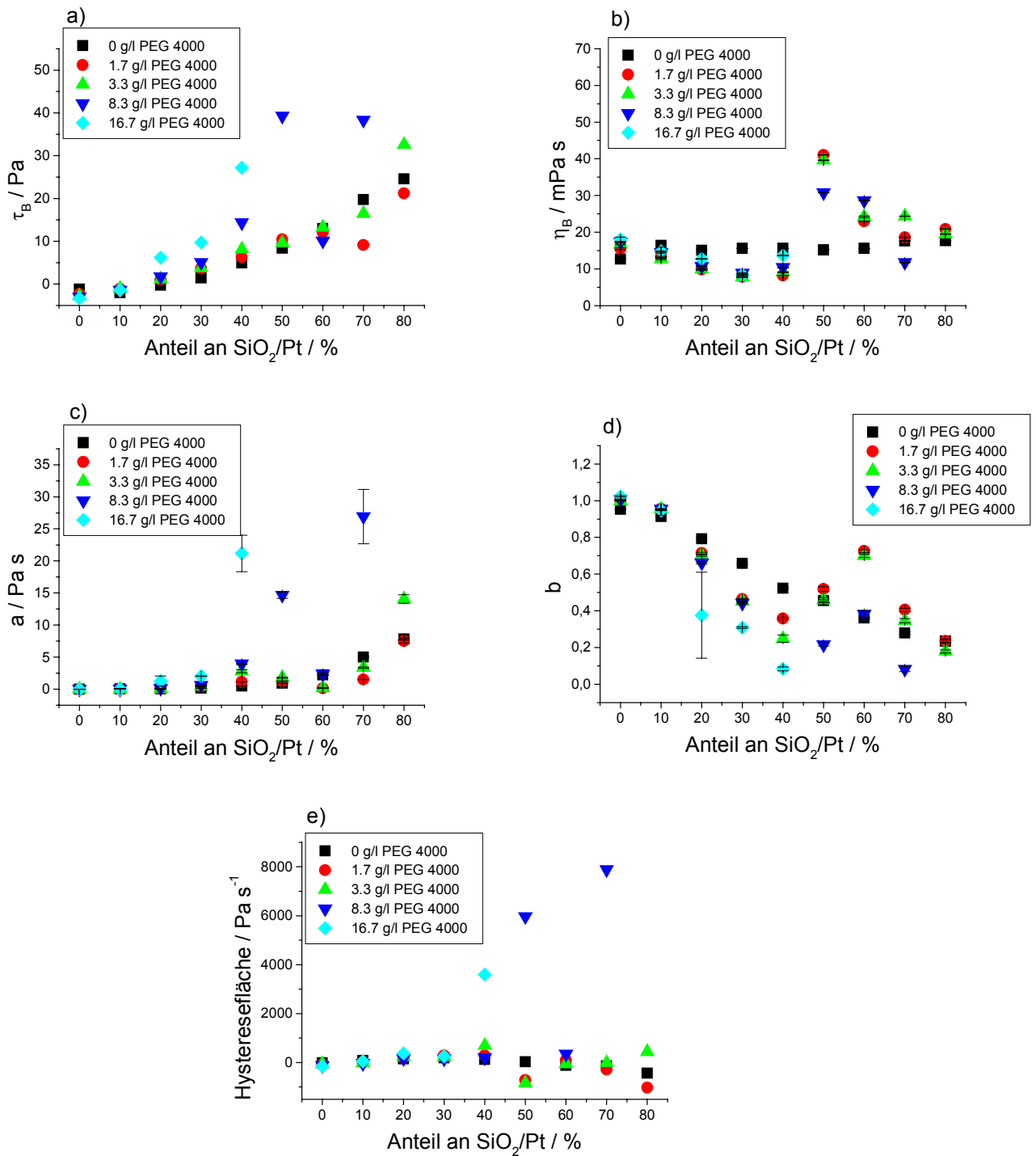
Im Gegensatz zu den mit Kaliumchlorid versetzten Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z wurden bei Zugabe von Citronensäure die rheologischen Parameter nicht verändert. Lediglich beim Slurry von Zeolith Y wurde das scherverdickende Fließverhalten verstärkt, was anhand der sinkenden Bingham-Fließgrenze, dem steigenden Fließkoeffizienten  $\eta_B$  und dem steigenden Fließindex  $b$  deutlich wurde. Als Ursache hierfür war eine Verminderung des für das Fließen zur Verfügung stehenden Flüssigkeitsvolumens, das durch die Solvataion der Citronensäure gebunden wurde, denkbar.

### **6.3. Abhängigkeit der Fließeigenschaften vom Polymerzusatz**

#### **6.3.1. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y**

##### PEG 4000

Durch die Zugabe von Polyethylenglycol mit der Molmasse 4000 wurde die Viskosität der Zweikomponentendispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y stark vergrößert. Besonders bei den Proben mit hohem Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid war dieser Effekt so stark, dass sie nicht mehr fließfähig waren. Daher konnte nur der Polymereinfluss auf die Fließeigenschaften der Dispersionen mit maximal 80%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt bezogen auf die Gesamteinwaage an Feststoffen untersucht werden.



**Abbildung 6.3.1:** Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 4000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

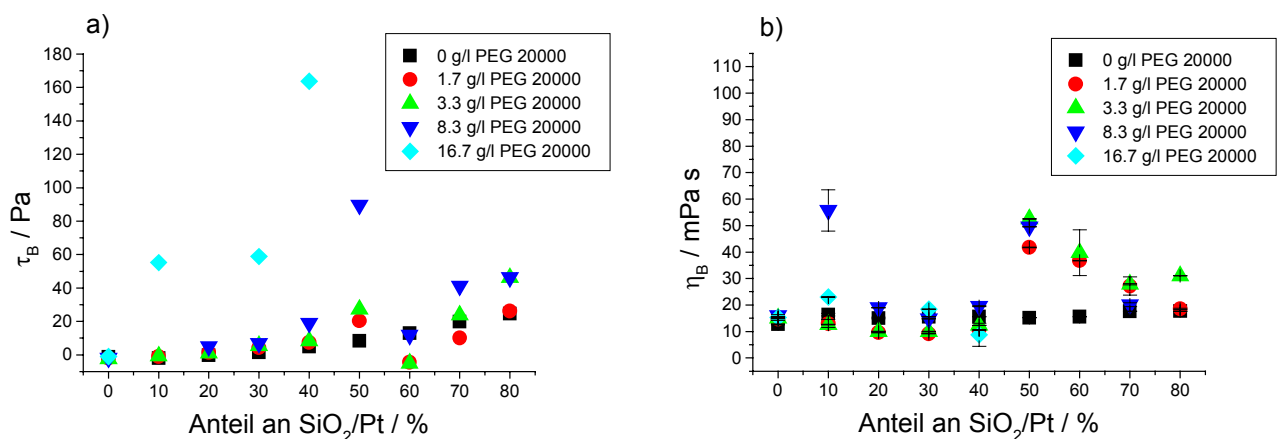
Abb. 6.3.1 zeigt den Effekt der PEG 4000-Zugabe auf das Fließverhalten der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y. Besonders stark war der Einfluss des PEG auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$ . Sie wurde deutlich größer. Je mehr Polymer zugegeben wurde, desto größer wurde die extrapolierte Fließgrenze. Dieser Effekt war

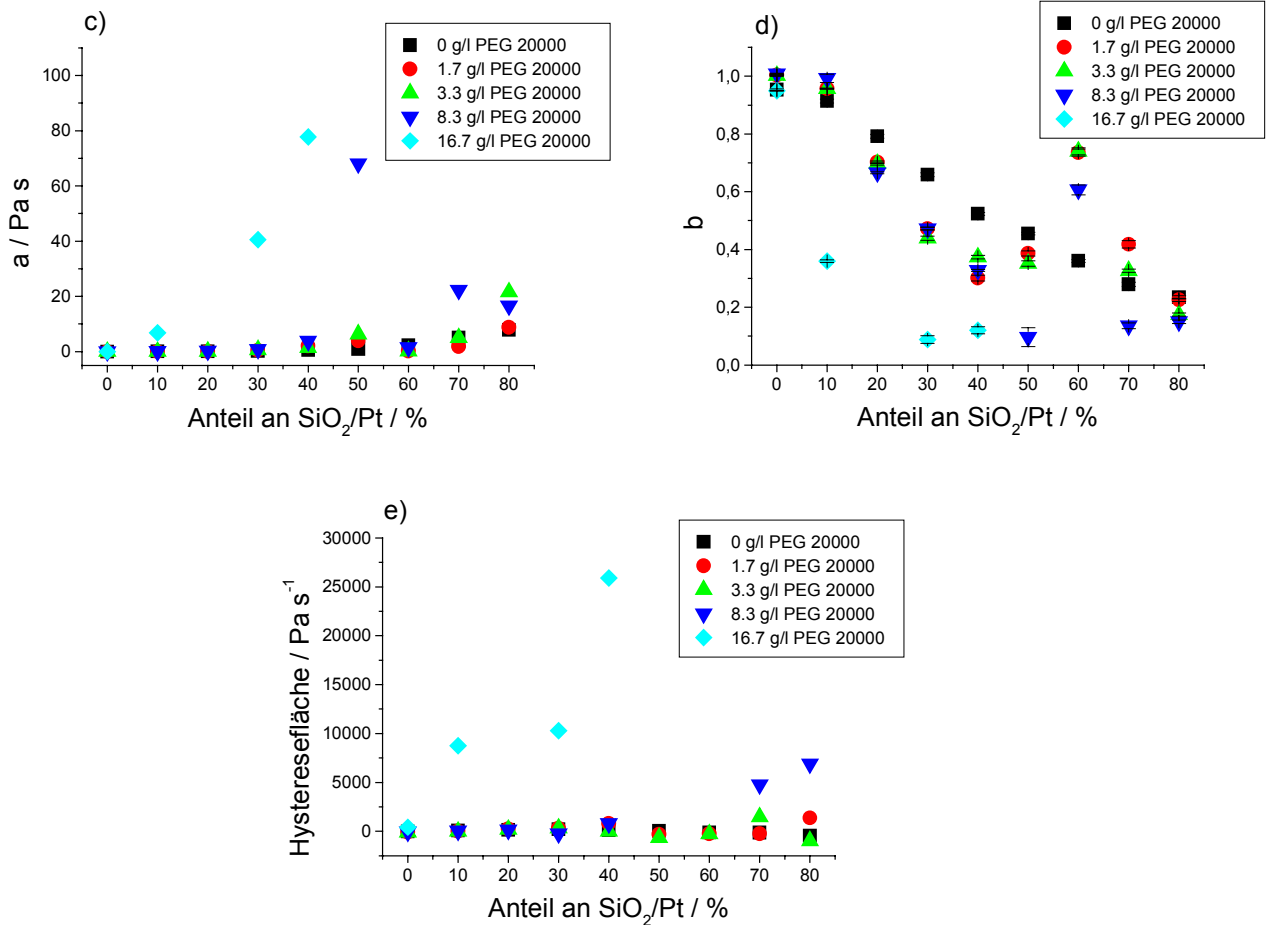
## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen

so groß, dass die Proben mit hohem  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil, welche mit mehr als  $3.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 4000 versetzt wurden, nicht mehr fließfähig waren. Daher fehlen diese Messungen in den jeweiligen Auftragungen. Bei niedrigen Polymermengen war der Effekt nicht stark ausgeprägt. Der Einfluss des Makromoleküls auf den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  war nicht aussagekräftig. Dagegen war eine deutliche Abhängigkeit der Ostwald-Viskosität  $a$  von der zugegebenen PEG 4000-Menge zu beobachten. Gerade bei großen Anteilen an  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  wurde  $a$  durch das Polyethylenglycol größer. Je mehr Polymer zugesetzt wurde, desto weniger  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  musste in der Probe enthalten sein, um einen sprunghaften Anstieg des Fließkoeffizienten hervorzurufen. Der Ostwald-Fließindex wurde durch die Polymerzugabe gesenkt. Dieser Effekt war abhängig von der Zusammensetzung der Dispersion und der zugegebenen Polymermenge. Je höher der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid und je größer die Makromolekülkonzentration, desto steiler war der Abfall des Fließindex bezogen auf die reine Dispersion. Das Makromolekül vergrößerte die Hystereseffläche der CR-Fließkurve, besonders bei großen PEG 4000-Konzentrationen.

### PEG 20000

Im folgenden wird der Einfluss der Zugabe von Polyethylenglycol 20000 auf die rheologischen Eigenschaften der Zweistoffdispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Faujasit gezeigt. Auch in diesem Fall war es so, dass die Proben mit hohem  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil, die mit dem Makromolekül versetzt wurden, nicht mehr fließfähig waren. Daher enden die Abbildungen jeweils bei einem Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid von 80%.





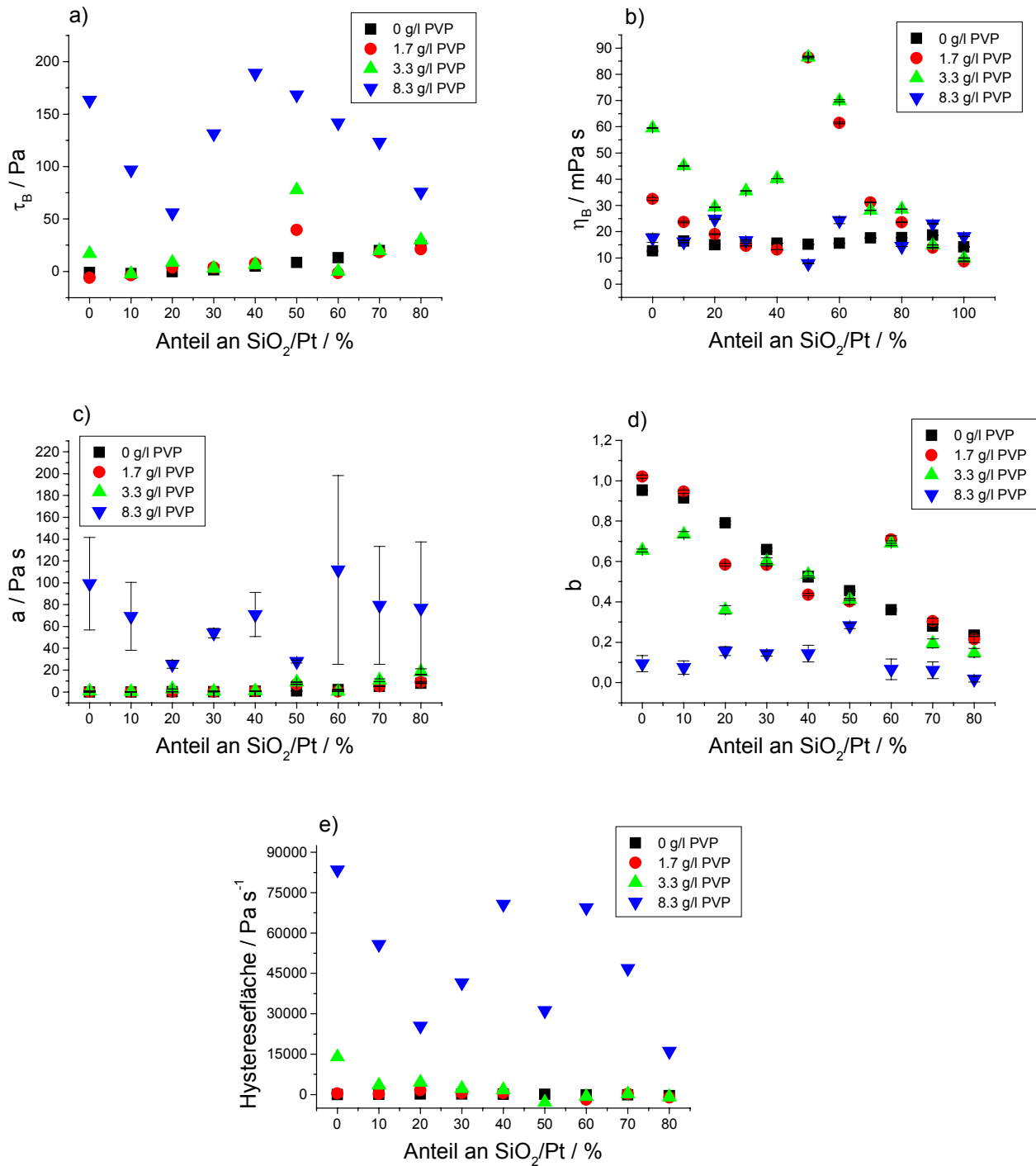
**Abbildung 6.3.2:** Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 20000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Auch die Zugabe von Polyethylenglycol 20000 führte zu einem Viskositätsanstieg der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y mit einem Feststoffanteil von 40% w/w. Die Bingham-Fließgrenze und der Ostwald-Fließkoeffizient wurden vor allem bei hohen Gehalten an Edelmetallkomponente deutlich größer als bei den Proben ohne Polymer. Der Ostwald-Fließindex wurde durch die PEG 20000-Zugabe gesenkt. Auch die Hysteresefläche der CR-Fließkurve wurde durch das Additiv deutlich vergrößert. In jedem Fall war der Effekt abhängig von der Menge an Polymer. Je größer die zugegebene Polymermenge, desto stärker war der Makromoleküleinfluss.

### PVP 30000

Zusätzlich zu den Polyethylenglycolen wurde noch Polyvinylpyrrolidon 30000 auf seinen Einfluss auf die Fließeigenschaften der Dispersionen getestet. In Abb. 6.3.3 werden die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefasst.

## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen



**Abbildung 6.3.3: Einfluss verschiedener Polyvinylpyrrolidon 30000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysterese fläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.**

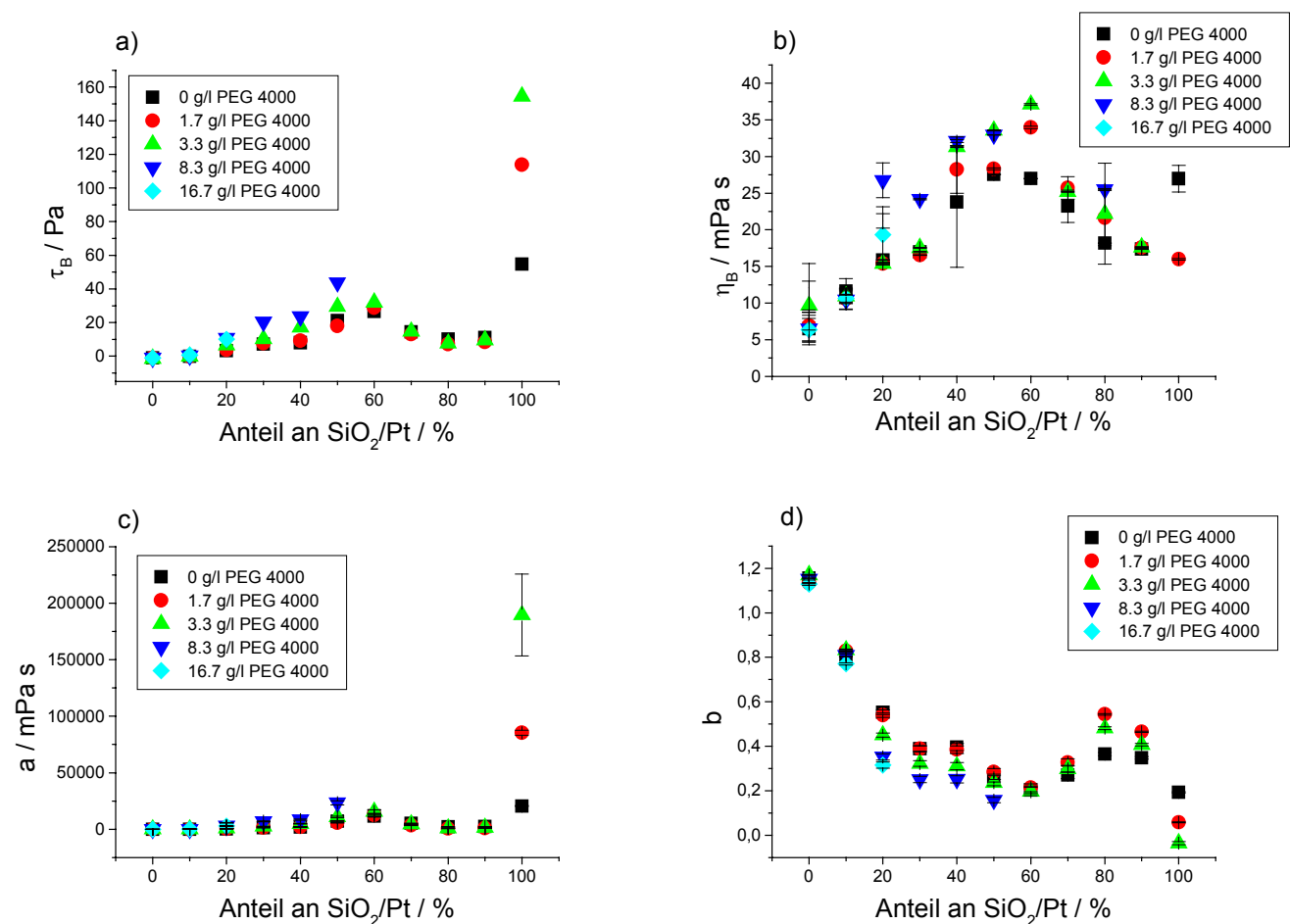
Die Zugabe von 8.3 g·l<sup>-1</sup> Polyvinylpyrrolidon 30000 zu den Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y erhöhte die Bingham-Fließgrenze, die Fließkoeffizienten  $\eta_B$  und  $a$  sowie die Hysterese fläche der CR-Fließkurve erheblich. Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde stark gesenkt. Bei niedrigeren Polymerkonzentrationen

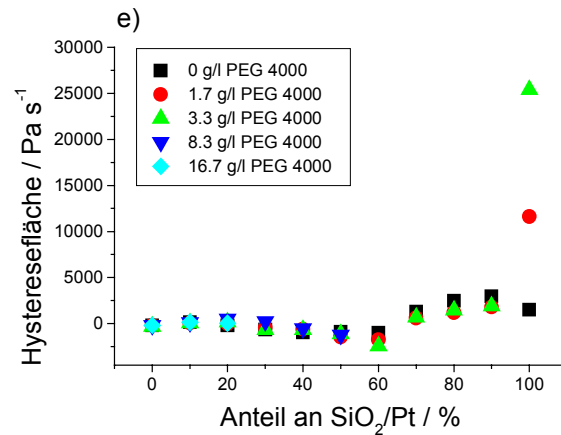
waren die Effekte nicht so deutlich. Auffallend war, das Polyvinylpyrrolidon auch bei niedrigen Anteilen an  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  relativ große Effekte hatte. Bei Zugabe von Polyethylenglycolen war der Einfluss auf die Fließeigenschaften bei diesen Zusammensetzungen vernachlässigbar.

### 6.3.2. Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z

Der Einfluss von Makromolekülen auf das Fließverhalten wurde auch bei den Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z überprüft. Dazu wurden die Proben mit 50% w/w Feststoffanteil mit Polyethylenglycol der Molmasse 4000 bzw. 20000 sowie mit Polyvinylpyrrolidon der Molmasse 30000 versetzt und die rheologischen Eigenschaften durch Steady-Shear-Experimente ermittelt. Die Auswertungen dieser Daten nach dem Bingham- bzw. Ostwald-Modell sind in den folgenden Abbildungen zusammengefasst.

#### PEG 4000





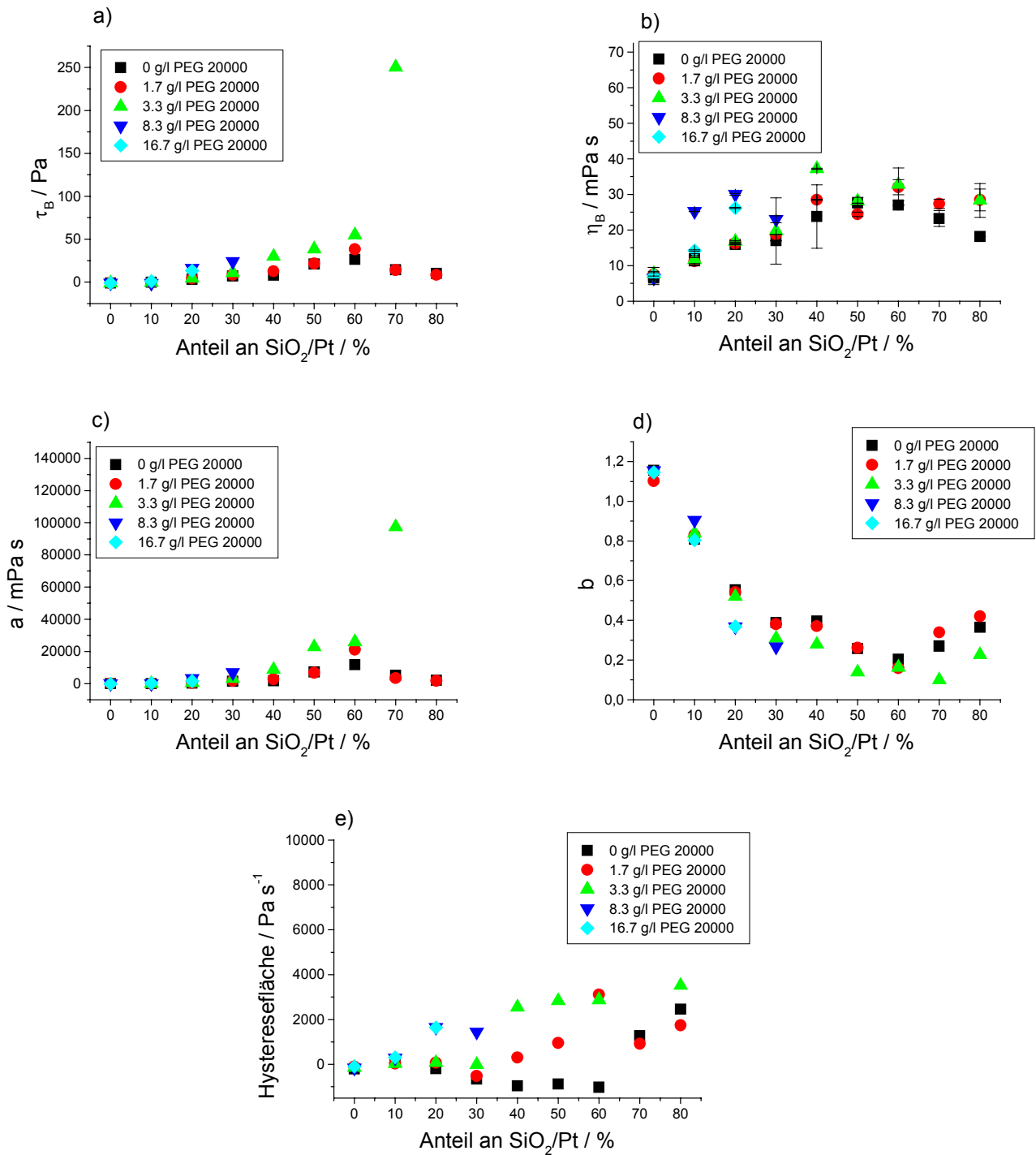
**Abbildung 6.3.4:** Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 4000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 50% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Die Bingham-Fließgrenze wurde durch die Zugabe von PEG 4000 vor allem bei hohen Anteilen an SiO<sub>2</sub>/Pt deutlich vergrößert. Je mehr Polymer beigemischt wurde, desto größer war die Steigerung der Fließgrenze. Bei großen Polymerkonzentrationen waren die Proben schon bei geringen Gehalten an platinbelegtem Siliciumdioxid nicht mehr fließfähig. Ein konkreter Effekt auf die dynamische Viskosität war wegen der großen Messwertstreuung nicht erkennbar. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  dagegen wurde durch die Zugabe von Polyethylenglycol 4000 bei großen SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteilen deutlich vergrößert, der Fließindex  $b$  durch die Polymerzugabe gesenkt. Die Hysteresefläche der CR-Fließkurve wurde durch das Makromolekül nur bei der reinen Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid stark vergrößert.

### PEG 20000

Abb. 6.3.5 zeigt den Effekt von Polyethylenglycol 20000 auf das Fließverhalten der Dispersion von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 50% w/w.





**Abbildung 6.3.5:** Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 20000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid mit einem Feststoffanteil von 50% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

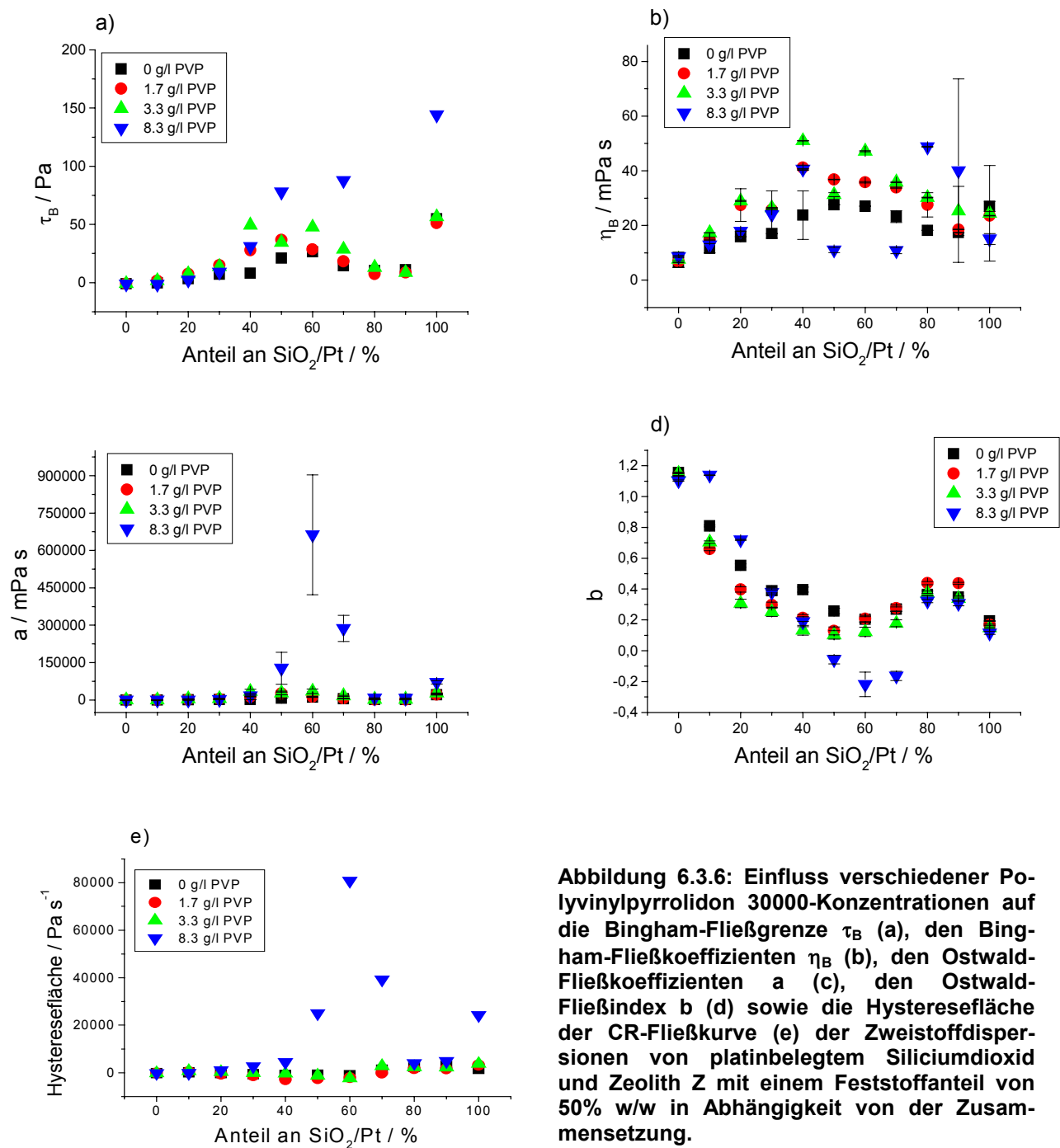
Die Zugabe des PEG 20000 erhöhte die Viskosität der Dispersionen von SiO<sub>2</sub>/Pt und Zeolith Z besonders bei hohen Anteilen an der Edelmetallkomponente. Dies wurde am Anstieg des Ostwald-Fließkoeffizienten deutlich. Für diesen Effekt waren allerdings größere Makromolekülkonzentrationen als 1.7 g·l<sup>-1</sup> nötig. Die geringste Polymermenge

## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen

hatte keinen Einfluss auf a. Der Ostwald-Fließindex b wurde durch das zugesetzte PEG 20000 gesenkt. Dabei hatten größere Polymermengen einen stärkeren Effekt als kleine. Die Hystereseffläche der CR-Fließkurve wurde durch das PEG 20000 mit steigender Polymerkonzentration vergrößert.

### PVP 30000

Auch der Einfluss von Polyvinylpyrrolidon auf die Fließeigenschaften der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z wurde überprüft. In Abb. 6.3.6 sind die Ergebnisse graphisch veranschaulicht.

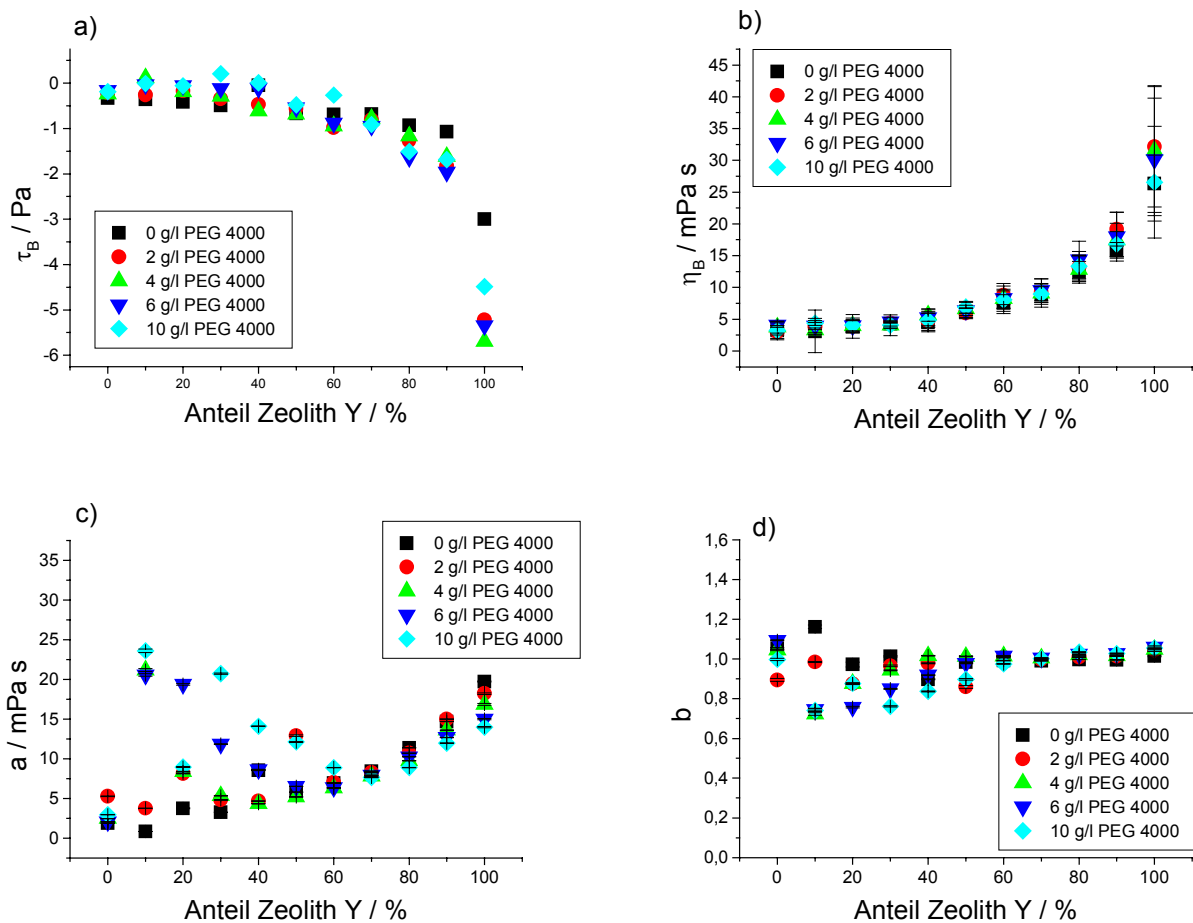


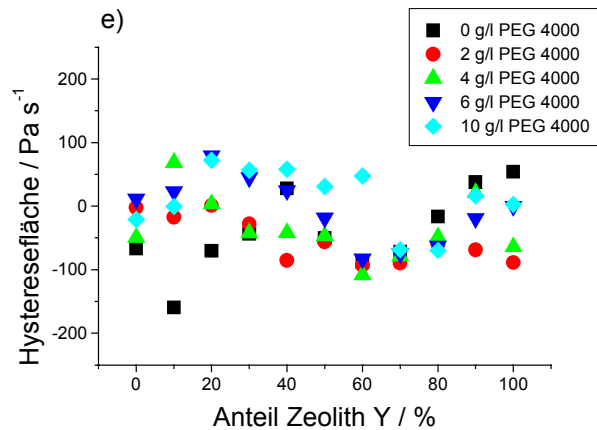
Auch Polyvinylpyrrolidon 30000 führte zu einem deutlichen Anstieg der Probenviskosität. Bingham-Fließgrenze, Ostwald-Fließkoeffizient und die Hysterese fläche der CR-Fließkurve stiegen durch die Zugabe von PVP 30000 an. Bei 1.7 bzw. 3.3 g·l<sup>-1</sup> waren die Effekte nicht nennenswert, dagegen um so deutlicher bei 8.3 g·l<sup>-1</sup>. Der Ostwald-Fließindex b sank bei Zugabe von 8.3 g·l<sup>-1</sup> Polyvinylpyrrolidon sogar auf negative Werte ab. Allgemein war der Effekt des Makromoleküls bei hohen SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteilen signifikanter als bei hohen Z-Gehalten in der Dispersion.

### 6.3.3. Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z

In den folgenden Abbildungen ist der Einfluss von Polyethylenglycol der Molmassen 4000 bzw. 20000 und Polyvinylpyrrolidon 30000 auf die Fließeigenschaften der Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z gezeigt.

#### PEG 4000

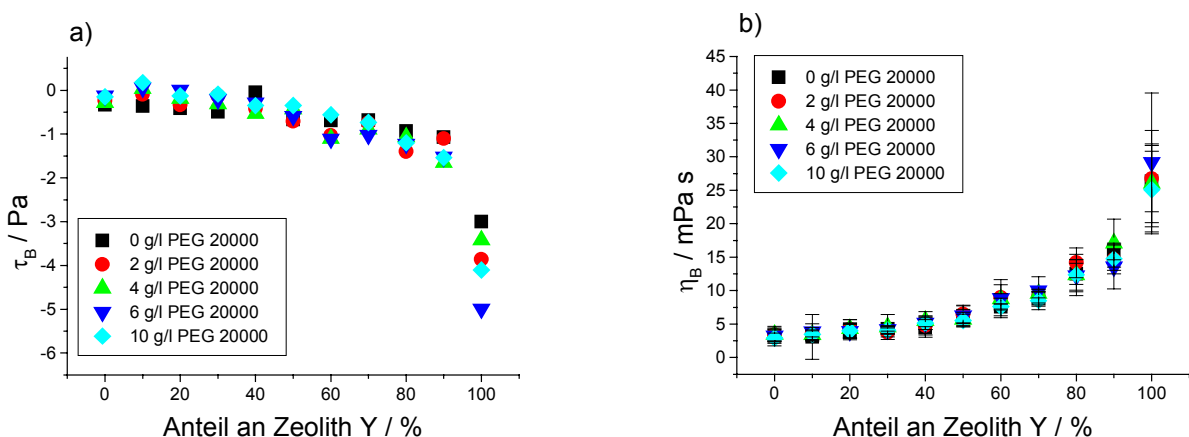


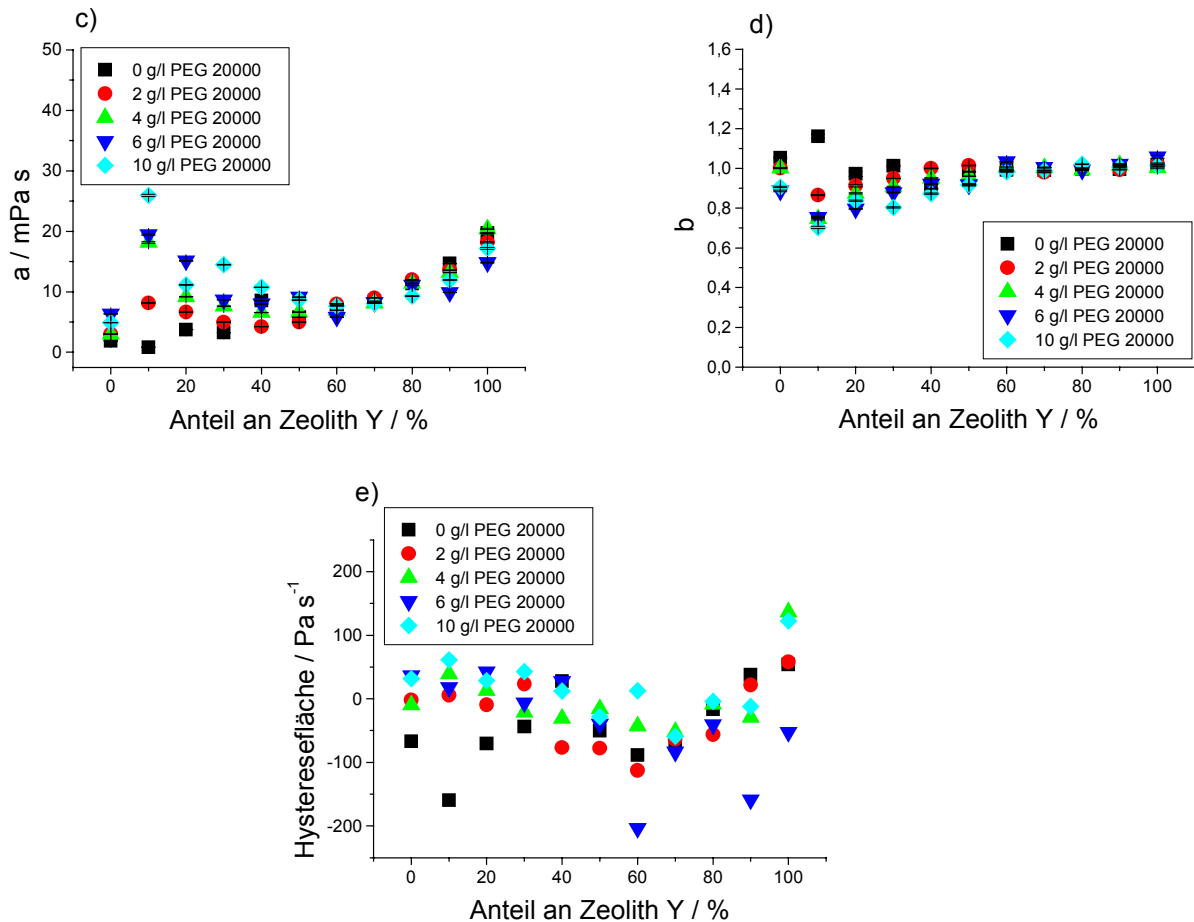


**Abbildung 6.3.7:** Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 4000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$ , (a) den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$ , (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysterese fläche der CR-Fließkurve (e) der Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  wurde bei hohen Faujasitanteilen in den Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z durch Zugabe von PEG 4000 deutlich auf formal stärker negative Werte gesenkt. Auf den Bingham-Viskositätskoeffizienten  $\eta_B$  hatte die Zugabe von bis zu  $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  Polyethylenglycol 4000 keinen signifikanten Effekt. Bei Auswertung nach dem Ostwald-Modell ergaben sich bei geringen Gehalten an Faujasit allerdings große Abweichungen des Fließkoeffizienten und des Fließindex von den Werten der polymerfreien Proben. Ab einem Anteil von 60% Zeolith Y bezogen auf die Einwaage an Feststoffen war keine Abhängigkeit der Resultate von der Polymerzugabe mehr festzustellen. Die Hysterese fläche der CR-Fließkurve veränderte sich durch den Zusatz von PEG 4000 nicht.

PEG 20000



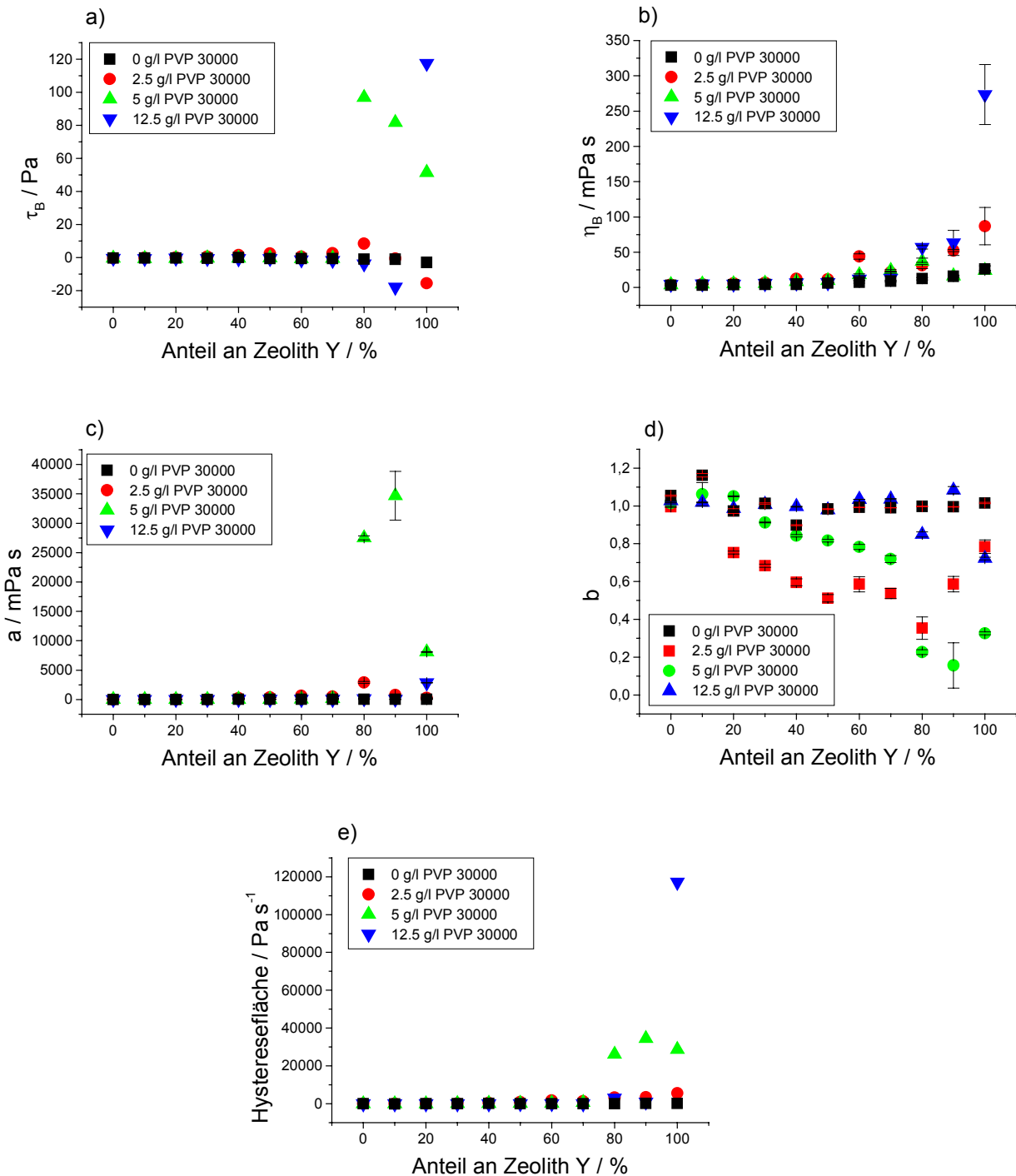


**Abbildung 6.3.8:** Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 20000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysterese fläche der CR-Fließkurve (e) der Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Auch bei Zugabe von PEG 20000 zu den Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Z war kein Effekt auf die Bingham-Parameter erkennbar. Lediglich die extrapolierte Fließgrenze der Dispersion von Zeolith Y wurde durch das Makromolekül auf formal stärker negative Werte gesenkt. Die Ergebnisse der Auswertung nach Ostwald zeigten wieder im Bereich hoher Zeolith Z-Gehalte eine deutliche Abweichung von den Werten der polymerfreien Probe. Ab 60% Faujasitgehalt war kein Effekt des Makromoleküls mehr festzustellen. Die Hysterese fläche der CR-Fließkurve veränderte sich durch den Zusatz von PEG 20000 nicht.

## 6. Rheologie der Zweistoffdispersionen

### PVP 30000



**Abbildung 6.3.9:** Einfluss verschiedener Polyvinylpyrrolidon 30000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  (a), den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  (b), den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  (c), den Ostwald-Fließindex  $b$  (d) sowie die Hysteresefläche der CR-Fließkurve (e) der Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Durch die Zugabe von Polyvinylpyrrolidon wurden die Fließeigenschaften der Dispersionen mit hohem Gehalt an Zeolith Z kaum verändert. Lediglich bei den Proben mit

großen Zeolith Y-Konzentrationen war durch die Zugabe des Makromoleküls eine Veränderung der rheologischen Parameter zu erreichen. Das Polymer vergrößerte bei diesen Slurries die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  und den Viskositätskoeffizienten  $\eta_B$ . Auch die Ostwald-Parameter, Fließkoeffizient  $a$  und  $-$ index  $b$ , wurden durch das Polyvinylpyrrolidon 30000 beeinflusst. Die Ostwald-Viskosität  $a$  wurde größer, die Werte von  $b$  waren bei niedrigen Konzentrationen des PVP minimal und stiegen mit zunehmender Makromolekülmenge in der Dispersion wieder an. Die Hystereseffläche der CR-Fließkurve wurde bei hohen Zeolith Y-Gehalten stark vergrößert. Bei niedrigen Anteilen an Faujasit war kein Einfluss des PVP erkennbar.

#### 6.3.4. Zusammenfassung

Durch die Zugabe von Polyethylenglycol der Molmasse 4000 bzw. 20000 wurden Viskosität und Fließgrenze der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y vor allem bei großen  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteilen stark vergrößert. Polyvinylpyrrolidon 30000 rief dieselben Effekte schon bei geringeren Konzentrationen und in einem stärkeren Ausmaß hervor. Auffallend war, dass PVP auch bei Dispersionen mit niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten die Viskosität der Proben steigerte. Auch bei den Slurries von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Z wurden durch Zugabe von Polyethylenglycol Viskosität und Fließgrenze erhöht. Der Effekt war bei großen Gehalten an platinbelegtem Siliciumdioxid besonders stark. Polyvinylpyrrolidon hatte auf die Fließeigenschaften der Dispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Z einen kleineren Effekt als bei den Slurries von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Faujasit. Dies wurde besonders an den Proben mit kleinen  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteilen deutlich.

Auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z hatte Polyethylenglycol keinen Einfluss. Die Zugabe von  $8.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PVP 30000 dagegen steigerte die Viskosität und Fließgrenze der Proben mit großem Faujasitgehalt  $> 80\%$ .

#### 6.3.5. Diskussion

Wie in Kap. 5.3.5 gezeigt, rief die Zugabe von Polyethylenglycol zu Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid eine Brückenflockung hervor. Die Stärke der interpartikulären Gerüststruktur wurde durch das Polymer vergrößert. Daher stiegen Fließgrenze, Viskosität und elastische Eigenschaften an. Dasselbe wurde auch bei den Zweistoffdispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und Zeolith Y bzw. Zeolith Z beobachtet, wenn der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid in den Slurries ausreichte, dass eine Brückenflockung zwischen den  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikeln möglich war. Bei niedrigen Siliciumdioxidkonzentrationen

wurden die rheologischen Eigenschaften durch PEG-Zugabe nicht verändert, weil die Zahl der SiO<sub>2</sub>/Pt-Teilchen nicht mehr ausreichte, bzw. die Kettenlänge des Polyethylenglycols nicht groß genug war, zwei Siliciumdioxidpartikel zu verbrücken. Statt dessen wurde das Polymer an einzelnen SiO<sub>2</sub>-Teilchen adsorbiert und veränderte somit die Fließeigenschaften der Dispersion nur wenig. Im Prinzip entspricht diese Bedeckung mit dem PEG einer sterischen Stabilisierung der Teilchen. Doch die Wechselwirkung der SiO<sub>2</sub>/Pt-Partikel mit den Zeolithen war ohnehin klein, so dass ein Effekt des Polymers nicht eindeutig messbar wurde.

Aufgrund seiner durch das Hydrolysegleichgewicht hervorgerufenen positiven Ladungen wirkte Polyvinylpyrrolidon besser verbrückend als das Polyethylenglycol. Zusätzlich zu den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen undissoziierten Silanolgruppen der Partikel und Polymer waren noch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen der negativen Partikeloberfläche und dem Makromolekül wirksam. Daher wurden die Viskosität und Fließgrenze der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z so stark vergrößert. Im Gegensatz zum Polyethylenglycol war das PVP auch bei geringen Anteilen an SiO<sub>2</sub>/Pt wirksam. Das Polymer war also in der Lage, auch Faujasitteilchen miteinander zu verbrücken. Aus der Adsorptionsisotherme von PVP 30000 an Faujasit (Abb. 3.8.7) wurde deutlich, dass etwa genau so viel PVP an SiO<sub>2</sub>/Pt gebunden wurde wie an Zeolith Y. Im Gegensatz dazu war das Polyvinylpyrrolidon bei Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Z bei hohen ZSM-5-Anteilen nicht in der Lage, die Zeolithpartikel zu verbrücken, weil es kaum an der Zeolith Z-Oberfläche adsorbiert wurde (Abb. 3.8.7).

Entsprechend den Resultaten aus Kap. 3.8 und 5.3.5 war die Wechselwirkung zwischen Polyethylenglycolen und den Zeolithpartikeln gering. Die Zugabe von PEG 4000 und PEG 20000 veränderte die Fließeigenschaften der Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z nicht. Zugegebenes Polyvinylpyrrolidon erhöhte dagegen Fließgrenze und Viskosität der Slurries mit großem Faujasitanteil stark. Wie bereits festgestellt wurde, war das Polyvinylpyrrolidon in der Lage, Faujasitpartikel miteinander zu verbrücken und somit die Ausbildung von großen viskositätssteigernden Agglomeraten hervorzurufen.



## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der rheologischen Charakterisierung der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Kap. 7.1.), der Zugabe von Salzen (Kap. 7.2.) und Polymeren (Kap. 7.3.) vorgestellt und diskutiert.

### 7.1. Abhängigkeit der Fließeigenschaften von der Zusammensetzung

Im folgenden wird die Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffgehalt von 46% w/w von der Zusammensetzung gezeigt.

**Tabelle 7.1.1: Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  von der Zusammensetzung der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			$\tau_B$ / Pa
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	
50	50	0	20.8
50	40	10	21.5
50	35	15	30.4
50	30	20	18.7
50	25	25	31.5
50	20	30	27.0
50	10	40	35.4
50	0	50	27.8
60	32	8	26.5
60	24	16	20.7
60	16	24	25.7
60	8	32	22.1
70	24	6	16.7
70	15	15	22.1
70	6	24	21.4
80	14	6	24.3
80	10	10	22.9
80	6	14	23.4
90	8	2	34.7
90	5	5	33.1
90	2	8	38.9

Die größten Bingham-Fließgrenzen  $\tau_B$  hatten die Dispersionen mit dem höchsten Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid. Die Werte für  $\tau_B$  lagen zwischen 30 und 40 Pa. Durch eine Erhöhung des Zeolith Y-Gehalts in der Probe mit 90% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil sank die Fließgrenze um etwa 5 Pa ab. Derselbe Trend war auch bei den Dispersionen mit ei-

## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

nem Anteil von 50% platinbelegtem Siliciumdioxid zu beobachten. Die Proben mit hohen Zeolith Z-Gehalten hatten höhere Fließgrenzen als die mit hohen Faujasitkonzentrationen. Die Slurries mit SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalten von 60, 70 bzw. 80% hatten i.a. extrapolierte Fließgrenzen von 20-25 Pa, ohne dass eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der zeolithischen Phase feststellbar war.

**Tabelle 7.1.2: Abhängigkeit des Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  von der Zusammensetzung der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamt-einwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung				$\eta_B$ / mPa·s
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %		
50	50	0		54.4 ± 0.7
50	40	10		23.0 ± 0.5
50	35	15		25.6 ± 0.0
50	30	20		24.8 ± 0.1
50	25	25		22.3 ± 0.0
50	20	30		21.6 ± 0.0
50	10	40		18.8 ± 0.0
50	0	50		16.8 ± 0.1
60	32	8		41.2 ± 0.0
60	24	16		33.7 ± 0.2
60	16	24		27.7 ± 0.1
60	8	32		23.5 ± 0.1
70	24	6		45.5 ± 0.1
70	15	15		33.2 ± 0.0
70	6	24		46.6 ± 0.0
80	14	6		49.2 ± 0.0
80	10	10		48.0 ± 0.0
80	6	14		50.1 ± 0.1
90	8	2		64.5 ± 0.0
90	5	5		54.8 ± 0.1
90	2	8		52.3 ± 0.0

Mit Ausnahme der Dispersionen, die einen Anteil von 70 bzw. 80% SiO<sub>2</sub>/Pt bezogen auf die Feststoffeinwaage hatten, stieg der Bingham-Viskositätskoeffizient mit steigendem Gehalt an Zeolith Y stets an. Die höchsten dynamischen Viskositäten erreichten die Proben mit dem größten Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid. Die Probe von 50% SiO<sub>2</sub>/Pt und 50% Zeolith Y hatte ebenfalls sehr hohe  $\eta_B$ -Werte. Bei den anderen Dispersionen mit diesem SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt stieg der Bingham-Viskositätskoeffizient von 15 auf 30 mPa·s. Bei 60% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil nahm die dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Beimengung an Zeolith Y von 25 auf 40 mPa·s fast linear zu, blieb bei 70 und 80% SiO<sub>2</sub>/Pt konstant bei 45 bzw. 50 mPa·s und stieg bei den Proben mit dem größten

Anteil an Edelmetallkomponente mit abnehmendem Zeolith Z-Anteil zwischen 50 und 65 mPa·s wieder an.

**Tabelle 7.1.3: Abhängigkeit des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  von der Zusammensetzung der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung				$a$ / mPa·s
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %		
50	50	0		3763 ± 397
50	40	10		3645 ± 43
50	35	15		5972 ± 63
50	30	20		2937 ± 45
50	25	25		7718 ± 98
50	20	30		6469 ± 87
50	10	40		11699 ± 182
50	0	50		8930 ± 148
60	32	8		4028 ± 50
60	24	16		3284 ± 179
60	16	24		4417 ± 61
60	8	32		4429 ± 76
70	24	6		1496 ± 16
70	15	15		2843 ± 41
70	6	24		2653 ± 35
80	14	6		3497 ± 54
80	10	10		3021 ± 43
80	6	14		3140 ± 46
90	8	2		6735 ± 189
90	5	5		4731 ± 64
90	2	8		7659 ± 128

Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  der Dispersionen mit 50% Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid hatte die größten Werte bei geringen Zeolith Y-Gehalten. Mit steigender Fauljasitkonzentration sank  $a$  auf ~ 3.7 Pa·s ab. Die Proben mit 60% SiO<sub>2</sub>/Pt hatte einen konstanten Fließkoeffizienten zwischen 3 und 4.5 Pa·s, bei den Dispersionen mit 70 bzw. 80% Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid lag  $a$  unverändert bei 1.5-3.5 Pa·s. Die Ostwald-Fließkoeffizienten der Slurries mit dem höchsten Gehalt an Edelmetallkomponente schwankten zwischen 7.7 und 4.7 Pa·s.

**Tabelle 7.1.4: Abhängigkeit des Ostwald-Fließindex  $b$  von der Zusammensetzung der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			$b$
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	
50	50	0	0.42 ± 0.01
50	40	10	0.35 ± 0.00
50	35	15	0.32 ± 0.00
50	30	20	0.38 ± 0.01
50	25	25	0.27 ± 0.00
50	20	30	0.28 ± 0.00
50	10	40	0.21 ± 0.00
50	0	50	0.22 ± 0.00
60	32	8	0.40 ± 0.00
60	24	16	0.39 ± 0.01
60	16	24	0.35 ± 0.00
60	8	32	0.33 ± 0.01
70	24	6	0.53 ± 0.01
70	15	15	0.42 ± 0.01
70	6	24	0.46 ± 0.01
80	14	6	0.43 ± 0.01
80	10	10	0.44 ± 0.01
80	6	14	0.44 ± 0.01
90	8	2	0.37 ± 0.01
90	5	5	0.41 ± 0.01
90	2	8	0.35 ± 0.01

Der Ostwald-Fließindex der Proben mit 70, 80 bzw. 90% SiO<sub>2</sub>/Pt bezogen auf die Einwaage an Feststoffen war unabhängig von der Zusammensetzung der zeolithischen Phase. Die Werte lagen bei 0.50, 0.44 bzw. 0.40. Bei den Proben von 50% platinbelegtem Siliciumdioxid stieg  $b$  mit zunehmender Faujasitkonzentration von 0.2 auf 0.4 an, bei 60% SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt lag  $b$  zwischen 0.3 und 0.4.

**Tabelle 7.1.5: Abhängigkeit der Fließgrenze  $\tau_0$  aus der CS-Fließkurve von der Zusammensetzung der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			$\tau_0$ / Pa
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	
50	50	0	4.9
50	40	10	11.8
50	35	15	18.0
50	30	20	11.8
50	25	25	21.8
50	20	30	19.7
50	10	40	23.5
50	0	50	18.7

Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\tau_0$ / Pa
60	32	8	16.6
60	24	16	6.3
60	16	24	14.6
60	8	32	13.9
70	24	6	8.4
70	15	15	11.8
70	6	24	14.6
80	14	6	14.6
80	10	10	14.6
80	6	14	18.7
90	8	2	22.1
90	5	5	28.3
90	2	8	27.6

Die aus den CS-Fließkurven ermittelte Fließgrenze  $\tau_0$  stieg mit Zunahme des Anteils an platinbelegtem Siliciumdioxid an. Die höchsten Fließgrenzen hatten die Dispersionen mit 90% SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt. Die Fließgrenzen lagen zwischen 20 und 30 Pa. Generell war keine regelmäßige Abhängigkeit der Fließgrenze von der Zusammensetzung der zeolithischen Phase erkennbar.

**Tabelle 7.1.6: Abhängigkeit der Hysterese fläche der CR-Fließkurve von der Zusammensetzung der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			Hysterese- fläche / Pa·s <sup>-1</sup>
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	
50	50	0	3769.2
50	40	10	3316.7
50	35	15	4235.5
50	30	20	2785.3
50	25	25	4282.6
50	20	30	3813.7
50	10	40	4986.9
50	0	50	3857.6
60	32	8	3560.9
60	24	16	1852.1
60	16	24	3349.6
60	8	32	3045.7
70	24	6	1898.5
70	15	15	2356.2
70	6	24	1953.3
80	14	6	2359.3
80	10	10	1737.2
80	6	14	1868.4
90	8	2	2629.1
90	5	5	2311.3
90	2	8	2832.2

## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

Die Hysterese fläche der CR-Fließkurve nahm bei den Proben mit 50% SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt die größten Werte an. Bei niedriger Zeolith Y-Konzentration lagen sie zwischen 4000 und 5000 Pa·s<sup>-1</sup> sanken aber mit zunehmendem Faujasitgehalt auf etwa 3000 Pa·s<sup>-1</sup> ab. Bei den Dispersionen mit höheren Anteilen an platinbelegtem Siliciumdioxid lag die Größe der Hysterese fläche zwischen 2000 und 3000 Pa·s<sup>-1</sup>.

**Tabelle 7.1.7: Abhängigkeit der relativen elastischen Komplianz von der Zusammensetzung der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamt einwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			Rel. elast. Komplianz / %
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	
50	50	0	13.1
50	40	10	31.8
50	35	15	35.7
50	30	20	33.4
50	25	25	37.6
50	20	30	31.5
50	10	40	37.6
50	0	50	36.3
60	32	8	43.8
60	24	16	32.2
60	16	24	37.6
60	8	32	33.8
70	24	6	34.9
70	15	15	27.0
70	6	24	38.4
80	14	6	48.5
80	10	10	48.5
80	6	14	40.0
90	8	2	85.9
90	5	5	70.0
90	2	8	83.1

Mit steigendem Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid in den Dreistoffdispersionen stieg die relative elastische Komplianz eindeutig an. Bei den Slurries mit 50% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil lag sie um 35% nahm mit Erhöhung der SiO<sub>2</sub>/Pt-Konzentration auf 50% bei 80% Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid bzw. auf etwa 80% bei 90% SiO<sub>2</sub>-Pt-Gehalt. Der Slurry von 50% SiO<sub>2</sub>/Pt und 50% Zeolith Y hatte nur eine relative elastische Komplianz von 13%.

**Tabelle 7.1.8: Abhängigkeit der Speicher ( $G'$ )- und Verlustmodule ( $G''$ ) sowie des Verlustwinkels  $\delta$  von der Zusammensetzung der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			$G' / \text{Pa}$	$G'' / \text{Pa}$	Verlustwinkel $\delta / ^\circ$
Anteil $\text{SiO}_2/\text{Pt} / \%$	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %			
50	50	0	14	10	35.5
50	40	10	267	34	7.2
50	35	15	601	69	6.6
50	30	20	389	55	8.1
50	25	25	1020	91	5.1
50	20	30	802	105	7.5
50	10	40	1350	179	7.6
50	0	50	1480	165	6.4
60	32	8	729	94	7.3
60	24	16	345	37	6.6
60	16	24	690	111	9.2
60	8	32	445	76	9.7
70	24	6	159	38	13.3
70	15	15	613	138	12.7
70	6	24	589	122	11.7
80	14	6	1140	205	10.2
80	10	10	602	122	11.5
80	6	14	2510	124	2.8
90	8	2	1480	199	7.6
90	5	5	766	136	10.1
90	2	8	1160	189	9.3

Die Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Z hatten alle einen größeren Speicher- als Verlustmodul. Der Verlustwinkel  $\delta$  lag jeweils unter  $45^\circ$ . Bei den Proben, welche einen Anteil von 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  hatten, sanken sowohl Speicher- als auch Verlustmodul mit zunehmender Faujasitkonzentration ab. Bei der Dispersion von 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  und 50% Zeolith Y erreichte der Verlustwinkel sein Maximum. Er lag bei fast  $40^\circ$ . Die höchsten Speichermodule wurden bei den Dispersionen mit 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ , die einen geringen Anteil an Zeolith Y hatten, und bei den Proben mit dem höchsten Gehalt an Edelmetallkomponente ermittelt. Bei diesen Dispersionen lag  $G'$  deutlich über 1000 Pa. Bei den Slurries mit mittleren Anteilen an platinbelegtem Siliciumdioxid lag  $G'$  jeweils um 1000 Pa.

### 7.1.1. Zusammenfassung und Diskussion

Das Fließverhalten der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z variierte sehr stark mit der Zusammensetzung der Proben. Mit steigendem Gehalt an  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  in den Slurries stiegen Fließgrenze, Viskositätskoeffizienten, die relative elastische Komplianz und Schubmodule stark an, der Ostwald-Fließindex sank mit zunehmender Siliciumdioxidkonzentration. Die Bingham-Fließgrenze nahm bei den

Dreikomponentenslurries mit zunehmendem Zeolith Y-Gehalt ab, die dynamische Viskosität stieg bei Erhöhung des Faujasitanteils wie auch der Ostwald-Fließindex  $b$ . Ansonsten war kein Einfluss der Zusammensetzung der zeolithischen Bestandteile auf das rheologische Verhalten der Dreistoffdispersionen festzustellen.

Wie schon anhand der Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z gezeigt wurde (Kap. 6.1.1. und 6.1.2.), hingen die rheologischen Parameter, die direkt mit der Stärke des interpartikulären Netzwerks aus  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikeln korrelierten, sehr stark vom Gehalt an der Siliciumdioxidkomponente ab. Der Anteil von 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$  an den Dreistoffdispersionen mit 46% w/w Feststoffgehalt reichte in jedem Fall aus, Proben mit elastischen Eigenschaften, einer Fließgrenze und scherverdünnendem Fließverhalten herzustellen. Durch eine Erhöhung der Siliciumdioxidkonzentration wurde die Gerüststruktur verstärkt. Dies wurde an den steigenden relativen elastischen Komplianzen, den Schubmodulen und der größer werdenden Fließgrenze besonders deutlich. Die Zeolithe waren am Aufbau der Gelstruktur nicht beteiligt, weil sie keine attraktiven Wechselwirkungen mit den platinbelegten Siliciumdioxidpartikeln eingingen. Sie störten das Zusammenlagern der Teilchen zu einem Netzwerk mit steigender Zeolithkonzentration immer weiter. Die Anzahl der Kontakte der  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikel untereinander nahm ab, so dass die Stärke der Gerüststruktur abnahm.

Bei hohen Zeolithanteilen in den Dreikomponentendispersionen war noch ein deutlicher Unterschied der rheologischen Parameter von der Zusammensetzung der zeolithischen Phase erkennbar. So sank der Bingham-Fließkoeffizient mit steigendem Faujasitanteil aufgrund des scherverdickenden Fließens der Zeolith Y-Komponente, der Bingham-Fließkoeffizient stieg aufgrund des selben Effektes an. Die Bingham-Parameter wurden bei hohen Scherraten ermittelt, bei denen die Dispersionen von Zeolith Y dilatant waren (Kap. 5.1.4.). Die Fließkurve, aus der die Bingham-Fließgrenze und der -Fließkoeffizient ermittelt wurde, hatte bei hoher Scherbeanspruchung eine starke positive Steigung. Aus der Steigung einer Ausgleichsgerade durch die Punkte der Fließkurve zwischen 590 und  $1000 \text{ s}^{-1}$  wurde  $\eta_B$  bestimmt.  $\tau_B$  entsprach dem Achsenabschnitt auf der  $y$ -Achse. Daher sanken mit steigendem Anteil an Zeolith Y Bingham-Fließgrenze und Fließkoeffizient  $\eta_B$ .



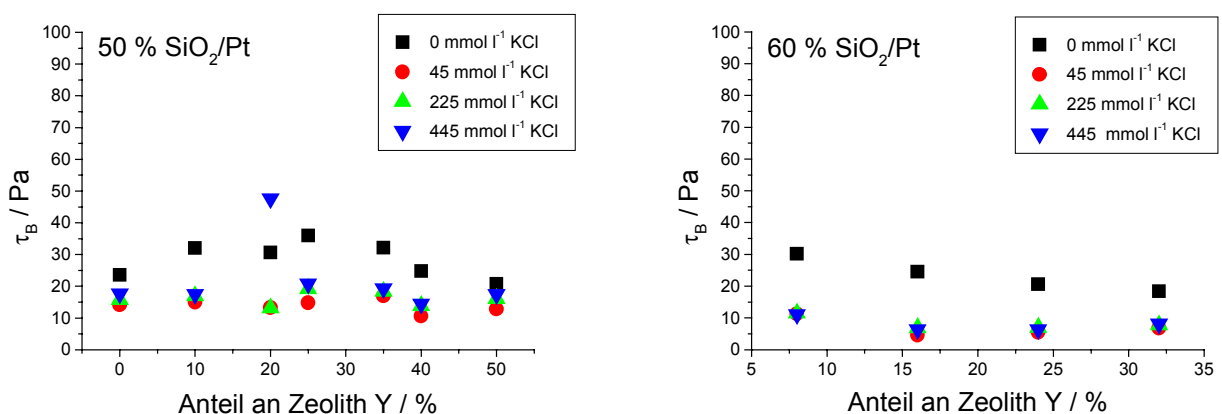
Der Ostwald-Fließindex  $b$  ist ein Parameter, der das Fließverhalten einer Dispersion beschreibt. Nahm er Werte  $> 1$  an, so floss die Probe dilatant, war er gleich 1, so verhielt sie sich newtonisch und bei  $b < 1$  wurde scherverdünnendes Fließen beobachtet. Mit zunehmendem Anteil an Zeolith Y erniedrigte sich der pseudoplastische Charakter der Slurries, weil die Faujasitpartikel durch Scherung agglomerierten und damit ein dilatantes Fließen auftrat.

Ab einer gewissen Menge an platinbelegtem Siliciumdioxid in den Dreistoffdispersionen hatte die Zusammensetzung der zeolithischen Beimischungen keinen Effekt mehr auf das Fließverhalten. Die Netzwerkstruktur der Siliciumdioxidpartikel wurde zwar durch die Zugabe der Zeolithe geschwächt, doch reichte die Konzentration des Faujasits bzw. ZSM-5 nicht aus, um die für die jeweilige Einstoffdispersion des jeweiligen Zeolithen typischen Fließeigenschaften erkennen zu lassen. Die Effekte der Zeolithe auf die rheologischen Parameter, die ohnehin sehr klein waren (Kap. 6.1.1. und 6.1.2.), wurden durch die bestimmenden Einflüsse der  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikel überlagert.

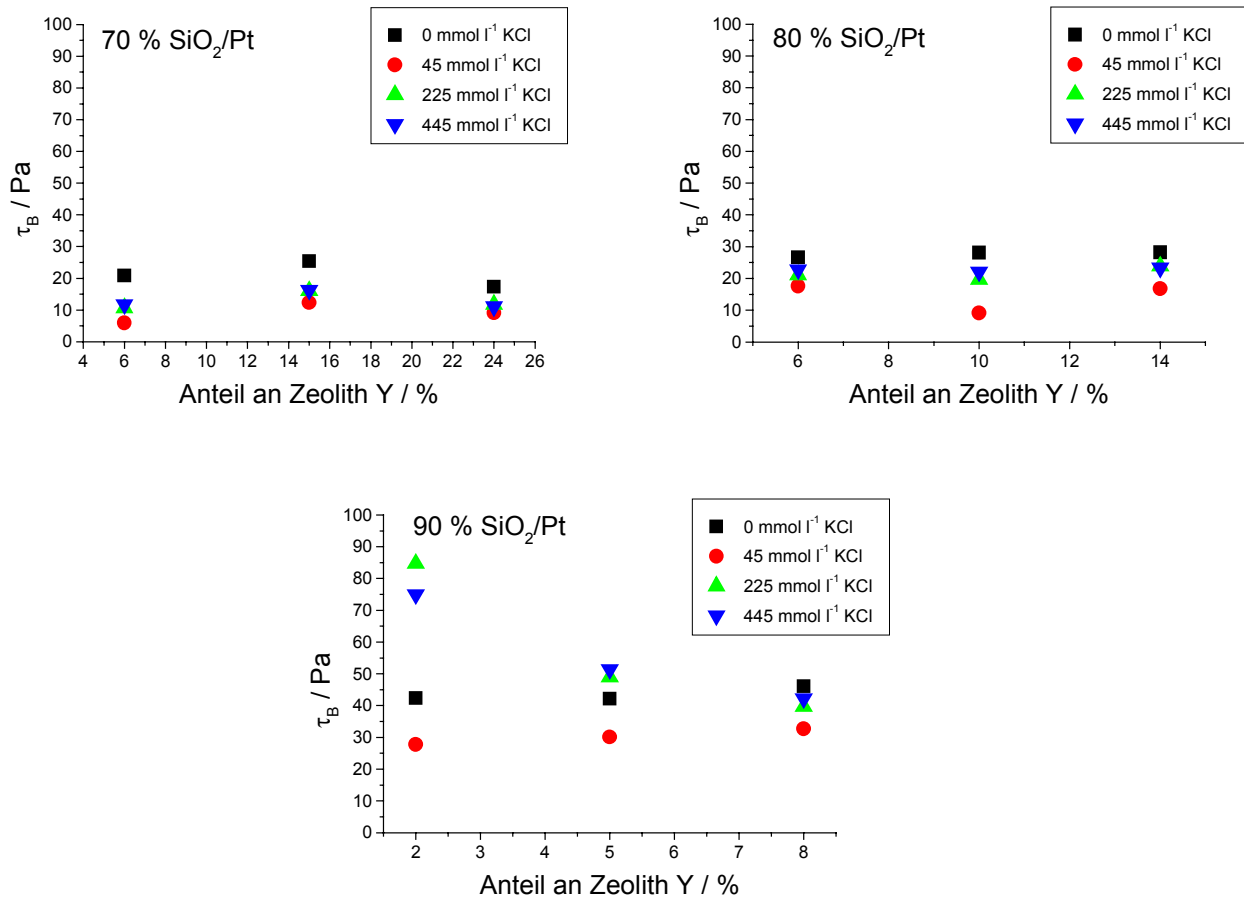
## 7.2. Abhängigkeit der Fließeigenschaften vom Salzzusatz

Kap. 7.2 veranschaulicht den Einfluss von Kaliumchlorid und Citronensäure als Beispielsalze auf die Fließeigenschaften der Dreikomponentendispersionen.

### Kaliumchlorid

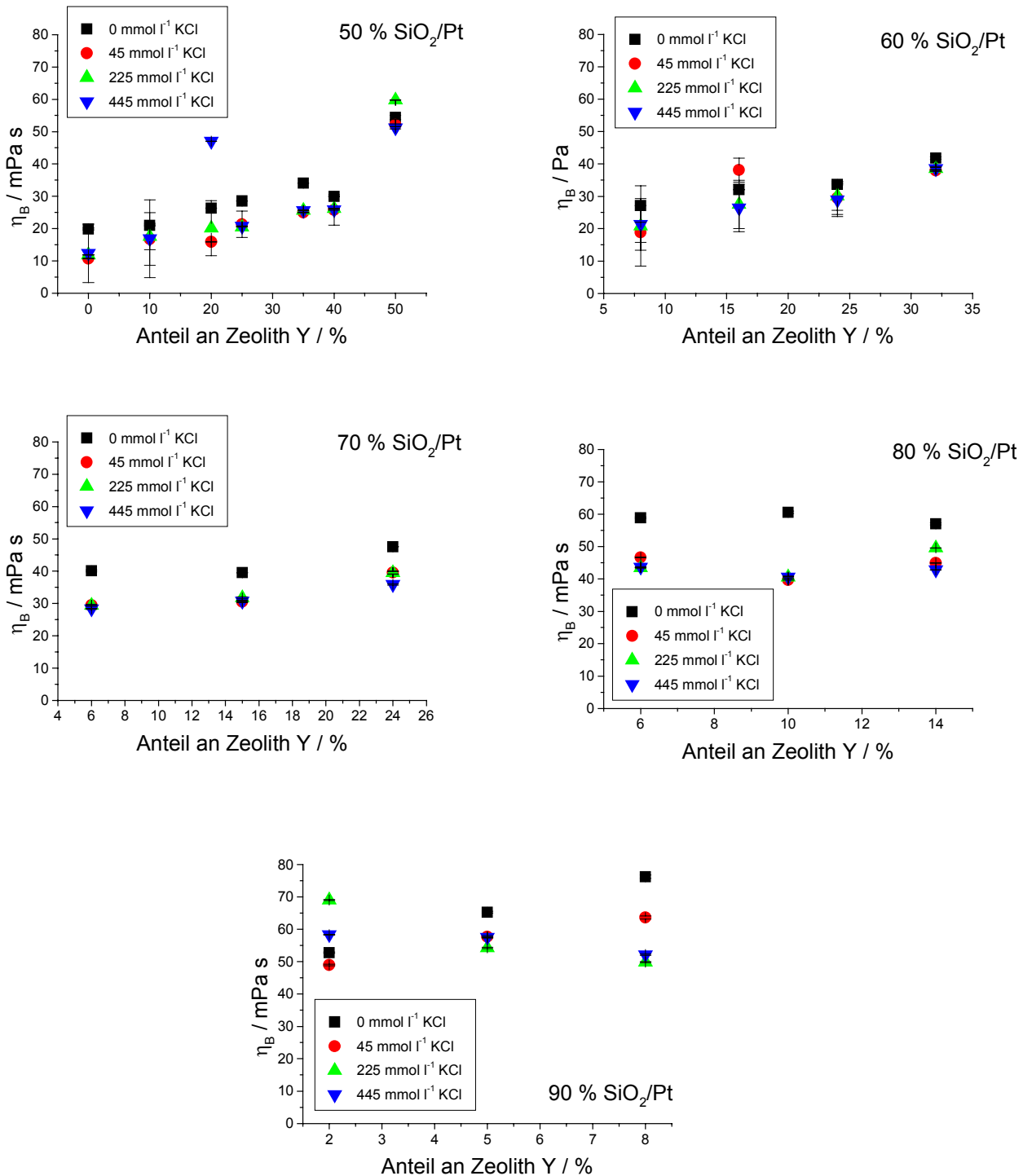


## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen



**Abbildung 7.2.1:** Einfluss verschiedener Kaliumchlorid-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid findet sich jeweils in der einzelnen Grafik, der Zeolith Y-Gehalt ist auf der Ordinate abzulesen.

Die Zugabe von Kaliumchlorid zu den Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Z senkte die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$ . Bei den Proben, die 90% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil hatten, war dieser Effekt nur bei niedrigen KCl-Konzentrationen erkennbar. Die Dispersion von 90% SiO<sub>2</sub>, 2% Zeolith Y und 8% Zeolith Z hatte nach Zusatz von 225 bzw. 445 mmol·l<sup>-1</sup> des Salzes die höchsten extrapolierten Fließgrenzen. Bei Erhöhung des Zeolith Y-Anteils bei diesem Gehalt an Edelmetallkomponente sank  $\tau_B$  wieder ab. Bei den Proben mit 8% Faujasitgehalt lagen die Bingham-Fließgrenzen der mit KCl versetzten Slurries unterhalb des Wertes für die salzfreie Dispersion.

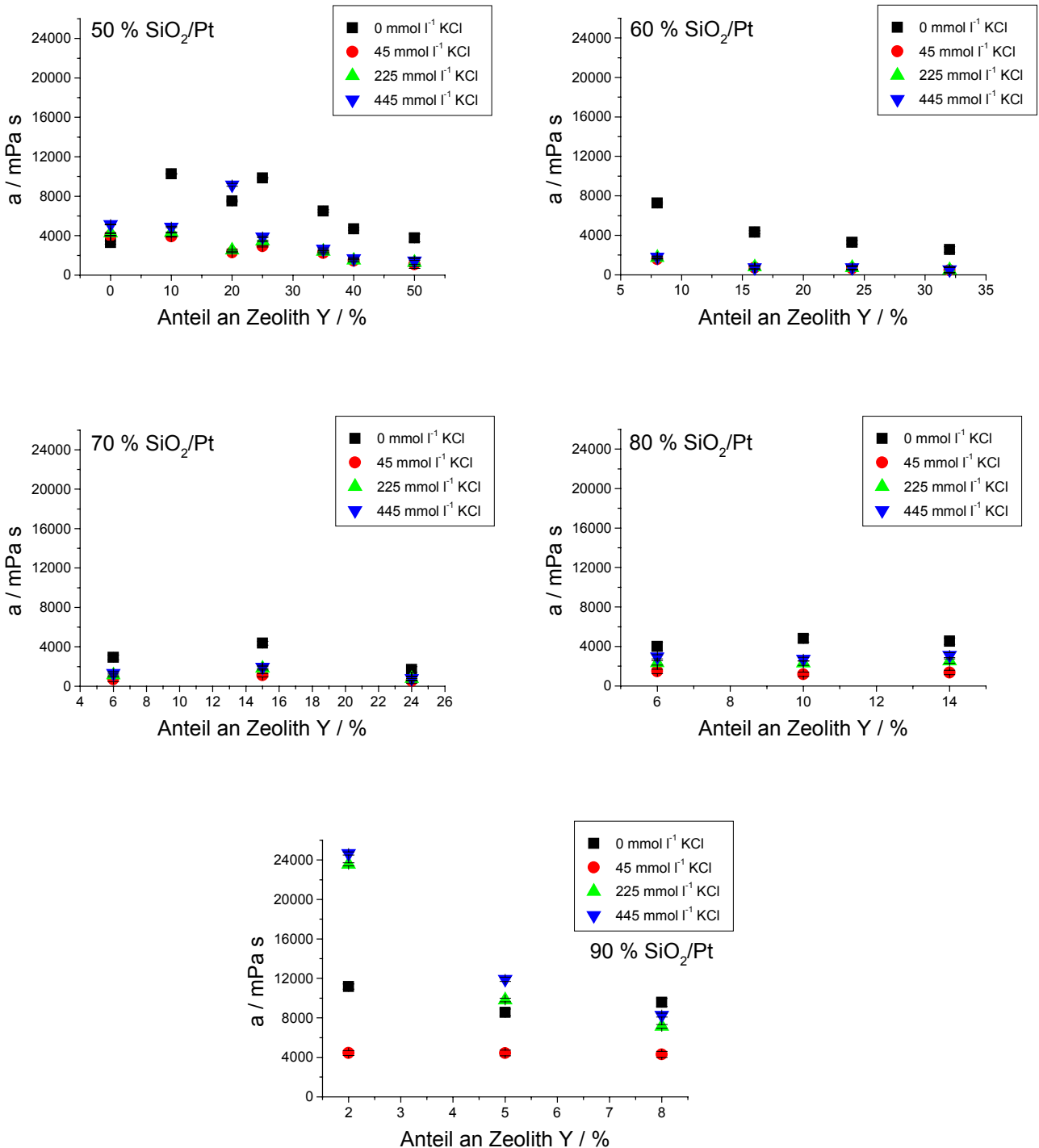


**Abbildung 7.2.2:** Einfluss verschiedener Kaliumchlorid-Konzentrationen auf den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid findet sich jeweils in der einzelnen Grafik, der Zeolith Y-Gehalt ist auf der Ordinate abzulesen.

Der Bingham-Fließkoeffizient der Proben mit bis zu 80% SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt wurde durch die Zugabe von Kaliumchlorid fast immer gesenkt. Besonders deutlich wurde dieser Effekt bei den Dispersionen mit 70 und 80% SiO<sub>2</sub>/Pt. Bei den Proben mit geringerer Si-

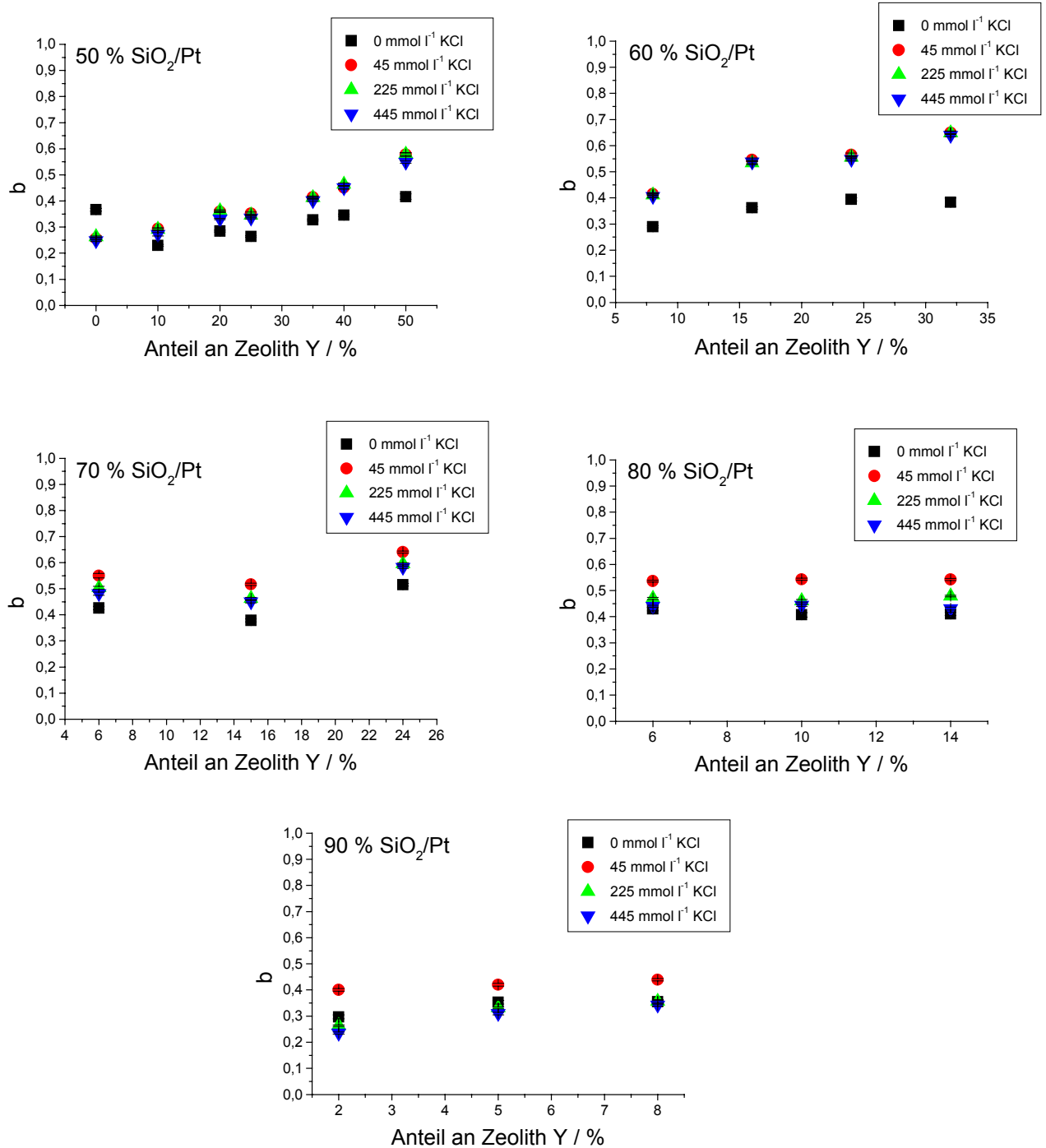
## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

liciumdioxidkonzentration war der senkende Einfluss des KCl auf den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  nicht deutlich ausgeprägt, ebenso bei dem Slurry mit 90% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil. Eine Konzentrationsabhängigkeit des Effektes war nicht feststellbar.



**Abbildung 7.2.3:** Einfluss verschiedener Kaliumchlorid-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid findet sich jeweils in der einzelnen Grafik, der Zeolith Y-Gehalt ist auf der Ordinate abzulesen.

Durch Kaliumchloridzugabe wurde der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  im allgemeinen gesenkt. Ausnahmen waren die Proben mit 90%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -, 2% Zeolith Y und 8% Zeolith Z-Gehalt bzw. 90%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ , 5% Zeolith Y und 5% Zeolith Z, bei denen der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  der mit 225 bzw. 445  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Kaliumchlorid versetzten Dispersionen oberhalb des Wertes für den salzfreien Slurry lag.

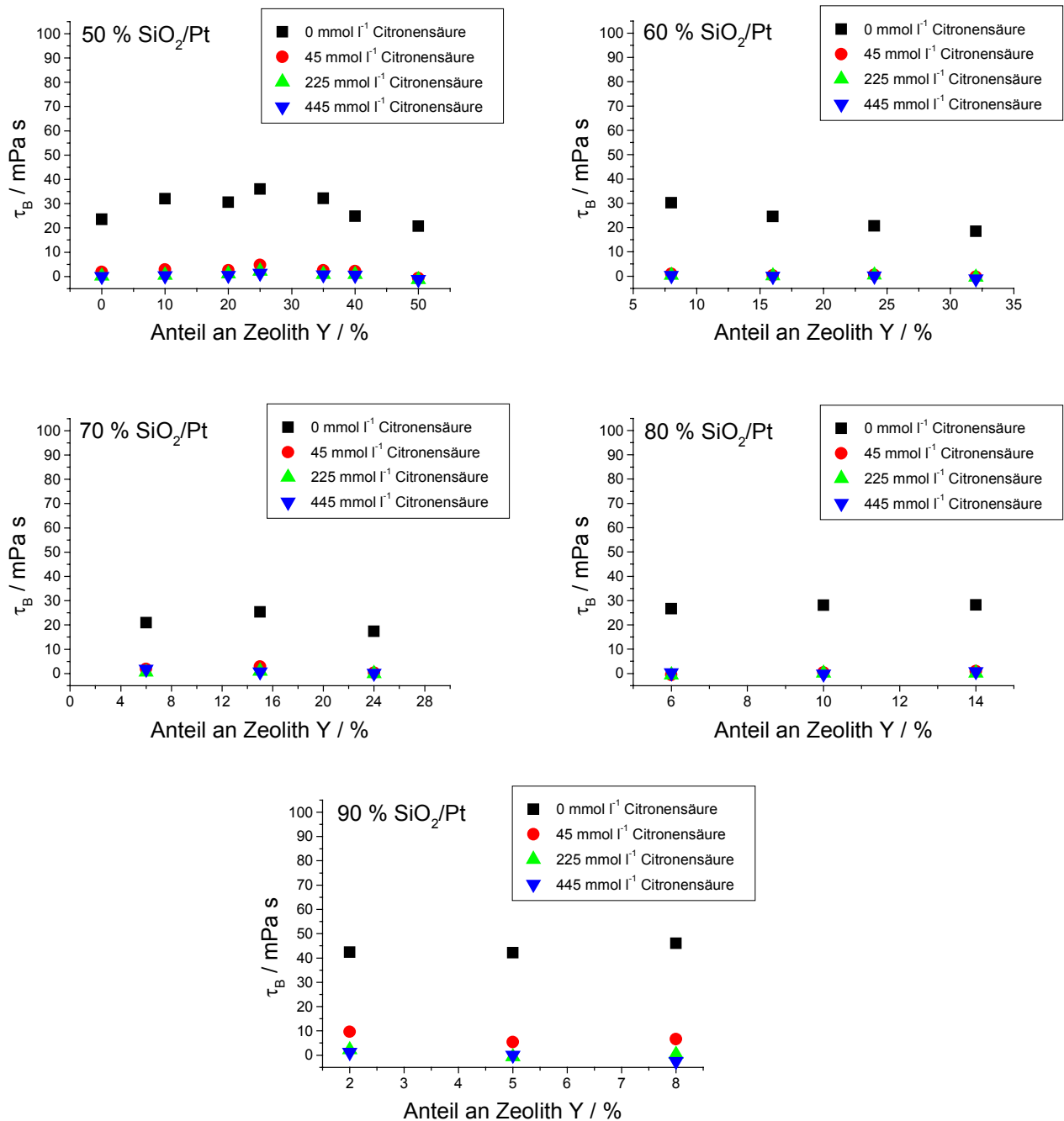


**Abbildung 7.2.4:** Einfluss verschiedener Kaliumchlorid-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließindex der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid findet sich jeweils in der einzelnen Grafik, der Zeolith Y-Gehalt ist auf der Ordinate abzulesen.

## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch die Kaliumchloridzugabe bis zu  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteilen von 80% erhöht. Bei einem Anteil von 90% platinbelegtem Siliciumdioxid wurde  $b$  bei 225 und 445  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl gesenkt. Bei einer Konzentration von 45  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  lagen die Werte noch oberhalb derer für die salzfreie Probe.

### Citronensäure



**Abbildung 7.2.5: Einfluss verschiedener Citronensäure-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid findet sich jeweils in der einzelnen Grafik, der Zeolith Y-Gehalt ist auf der Ordinate abzulesen.**

Durch Zugabe von Citronensäure wurde die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z deutlich erniedrigt. Dazu reichten bei den Slurries mit bis zu 80%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Gehalt schon  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  aus. Eine Konzentrationserhöhung hatte keinen weiteren Einfluss. Bei den Dispersionen mit 90%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil führte dagegen eine größere Säurekonzentration zu einem weiteren Absinken der extrapolierten Fließgrenze.

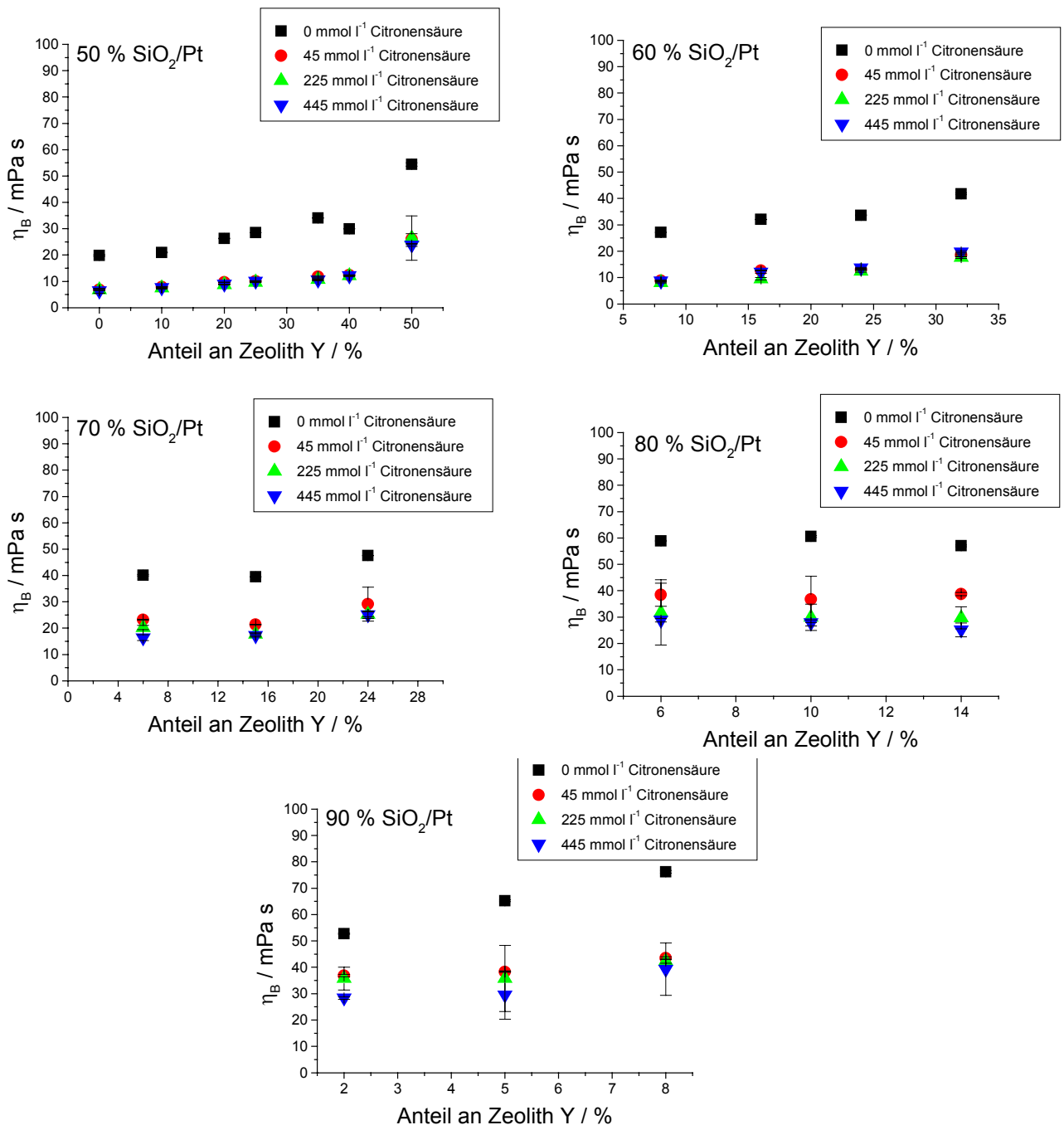
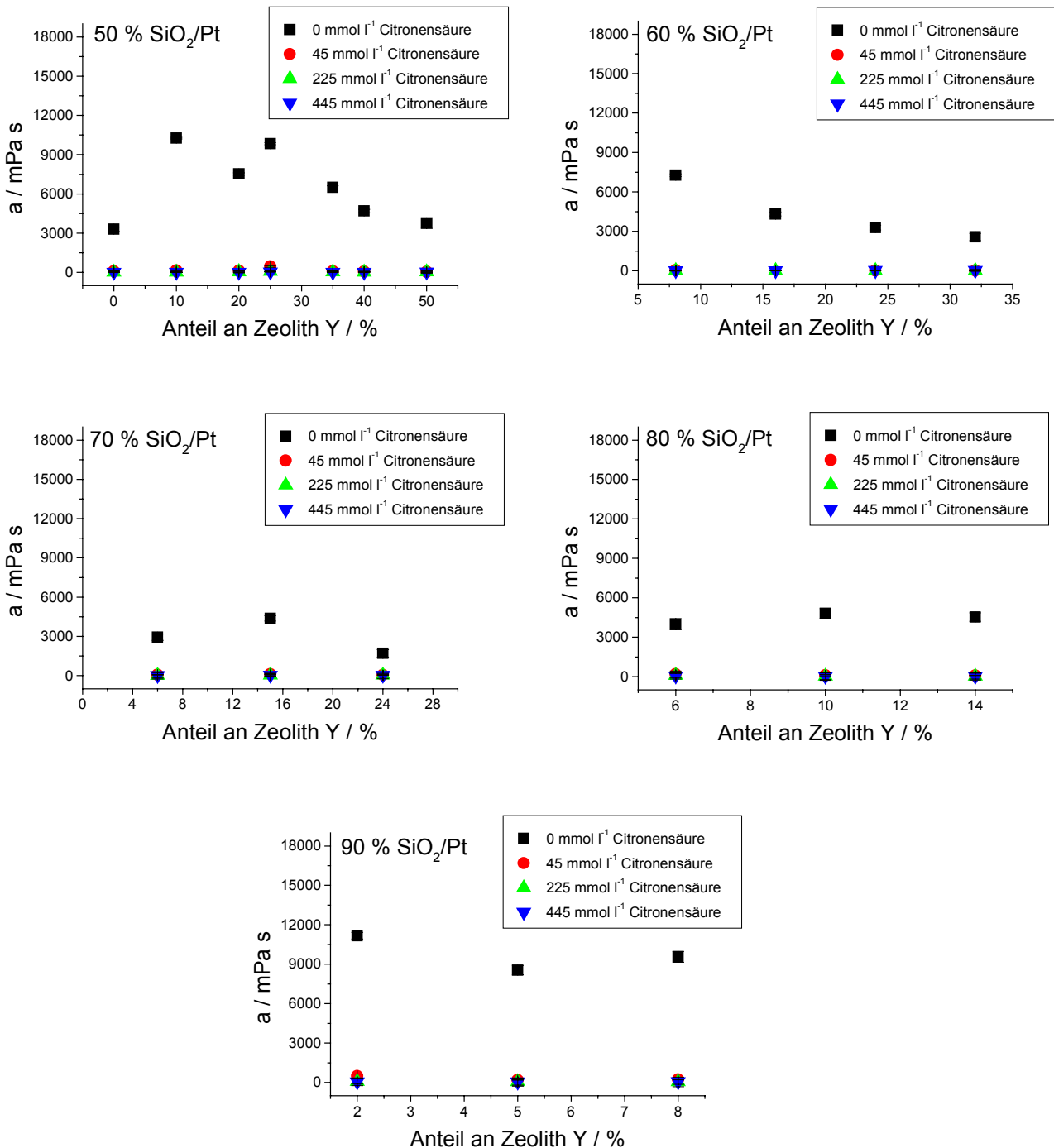


Abbildung 7.2.6: Einfluss verschiedener Citronensäure-Konzentrationen auf den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid findet sich jeweils in der einzelnen Grafik, der Zeolith Y-Gehalt ist auf der Ordinate abzulesen.

## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

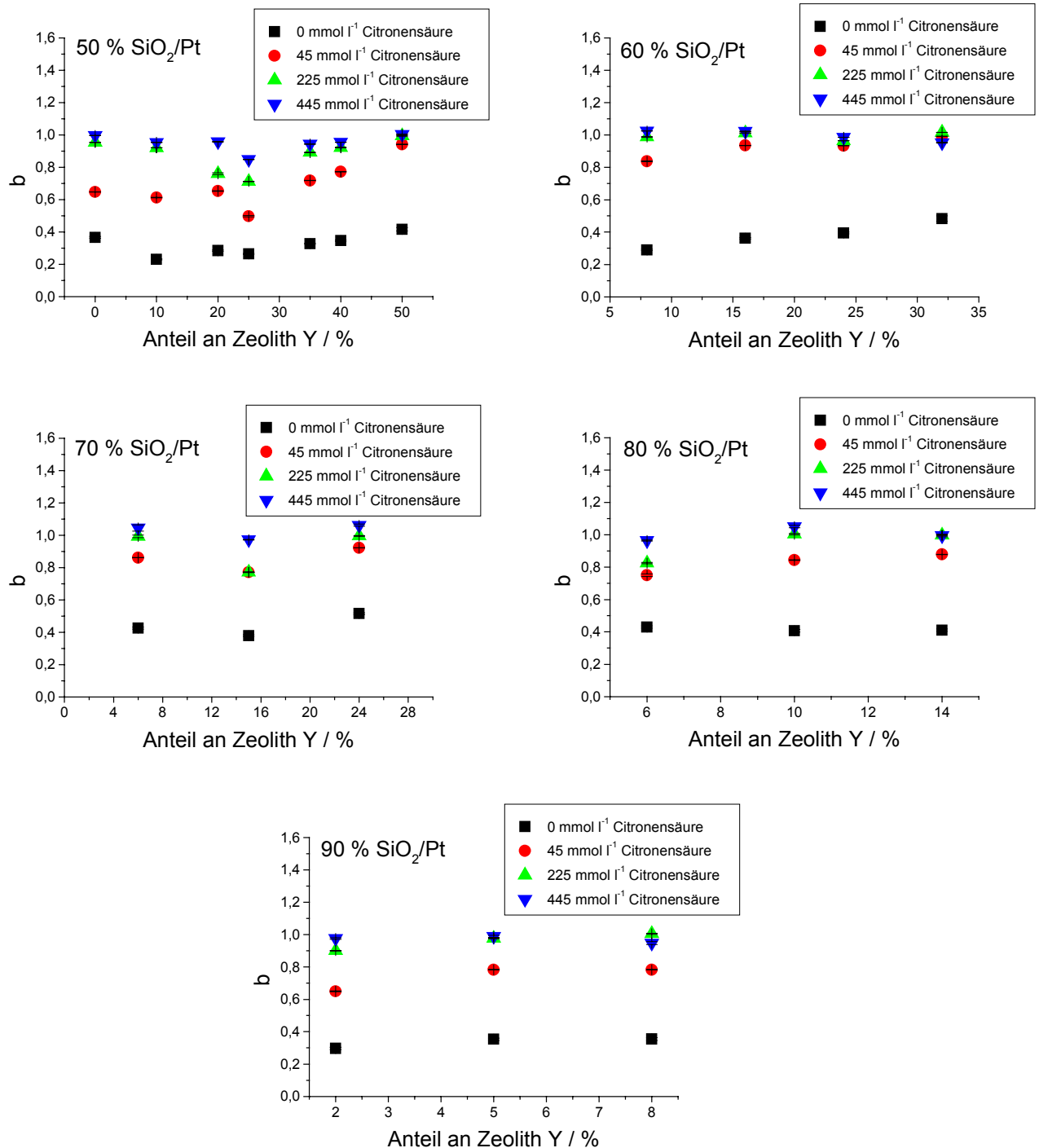
Der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  wurde durch die Zugabe von Citronensäure kleiner. Die Konzentration von  $45 \text{ mmol l}^{-1}$  reichte für einen deutlichen Abfall von  $\eta_B$  aus. Eine Erhöhung der zugegebenen Säuremenge ließ die dynamische Viskosität dagegen unverändert.



**Abbildung 7.2.7: Einfluss verschiedener Citronensäure-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid findet sich jeweils in der einzelnen Grafik, der Zeolith Y-Gehalt ist auf der Ordinate abzulesen.**



45 mmol·l<sup>-1</sup> Citronensäure senkten den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  fast immer auf sehr kleine Werte ab. Eine Konzentrationserhöhung hatte keinen weiteren Effekt.



**Abbildung 7.2.8:** Einfluss verschiedener Citronensäure-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließindex  $b$  der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Anteil an platinbelegtem Siliciumdioxid findet sich jeweils in der einzelnen Grafik, der Zeolith Y-Gehalt ist auf der Ordinate abzulesen.

Der Ostwald-Fließindex  $b$  wurde durch die Zugabe von Citronensäure zu größeren Werten verschoben. Im Gegensatz zu den anderen in Abb. 7.2.8 angeführten rheologi-

schen Parametern gab es in diesem Fall eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit des Effektes. Niedrige Säurekonzentrationen hatten den kleinsten, wenn auch schon deutlichen, Einfluss. Der stärkste Anstieg des Fließindex  $b$  war bei den höchsten Citronensäure-Konzentrationen festzustellen.

### 7.2.1. Zusammenfassung und Diskussion

Die Zugabe von Kaliumchlorid zu Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffgehalt von 46% w/w senkte die Bingham-Fließgrenze und den -Fließkoeffizienten im allgemeinen unabhängig von der Salzkonzentration. Bei höheren Zeolithgehalten in den Slurries war der Effekt stärker als bei hohen  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteilen. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde durch KCl bei hohen Zeolith- und niedrigen Salzkonzentrationen in jedem Fall gesenkt, bei großen Salzkonzentrationen und  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -gehalten dagegen stieg  $a$  über den Wert der salzfreien Probe an. Der Fließindex  $b$  wurde bei großen Zeolithgehalten und niedrigen KCl-Konzentrationen erhöht, sank aber leicht bei hohen Anteilen an platinbelegtem Siliciumdioxid und großen Salzzugaben.

Die Bingham-Parameter, Fließgrenze und Fließkoeffizient, der Dreistoffdispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ , Faujasit und ZSM-5 wurden durch die Zugabe von Citronensäure, egal welcher Konzentration, in jedem Fall stark gesenkt. Auch der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde durch die Säure deutlich erniedrigt. Der Fließindex  $b$  dagegen stieg mit steigender Citronensäure-Konzentration an.

Im Vergleich zu den Zweistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid und Zeolith Y bzw. Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 40% w/w führte die Zugabe von Kaliumchlorid zu Dreikomponentenslurries von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ , Faujasit und ZSM-5 mit 46% w/w nicht zu einer Steigerung der Fließgrenze und Viskosität. Statt dessen wurde ein leichtes Absinken der Bingham-Parameter und des Ostwald-Fließkoeffizienten bei Salzzugabe vor allem bei hohen Zeolithanteilen festgestellt.

Als Ursache für den viskositätssenkenden Einfluss des Kaliumchlorids bei den Dreikomponentendispersionen von  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ , Zeolith Y und Zeolith Z muss der im Vergleich zu den Slurries von platinbelegtem Siliciumdioxid und Faujasit gesteigerte Feststoffanteil angeführt werden. Die Dreikomponentenproben hatten einen Feststoffgehalt von 46

% w/w, die Zweistoffdispersionen nur 40 % w/w. Die pro Partikel zu Verfügung stehende KCl-Menge war also in den Dreikomponentendispersionen kleiner als bei den Proben von SiO<sub>2</sub>/Pt und Zeolith Y. Daher reichte die Salzzugabe nicht für eine Gelbildung eines so starken dreidimensionalen SiO<sub>2</sub>/Pt-Partikelnetzwerkes aus wie bei den Zweikomponentendispersionen. Bei hohen Salzkonzentrationen und großen SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteilen dagegen kam es zur Ausbildung einer Gerüststruktur mit hoher Viskosität und Fließgrenze.

Der Effekt der Citronensäure war bei den Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z ebenso stark wie bei den Zweikomponentenslurries von SiO<sub>2</sub>/Pt und den Zeolithen. Das mehrwertige Citrat wurde an der Partikeloberfläche des Siliciumdioxids durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen und dem Säurerest adsorbiert. Durch das adsorbierte Citrat wurde die negative Oberflächenladungsdichte erhöht. Dies verstärkte die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen verschiedenen Siliciumdioxidpartikeln. Die Zugabe der Säure führte dazu, dass die Ausbildung eines interpartikulären Netzwerks an SiO<sub>2</sub>/Pt-Partikeln verhindert wurde. Daher sanken Fließgrenze und Viskosität, während der Ostwald-Fließindex  $b$  stieg. Der scherverdünnende Fließcharakter ging aufgrund der elektrostatischen Stabilisierung der Partikel durch die angelagerte Citrationen in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung zurück.

### 7.3. Abhängigkeit der Fließeigenschaften vom Polymerzusatz

In Kap. 7.3 wird der Effekt von Polyethylenglycol der Molmassen 4000 und 20000 sowie von Polyvinylpyrrolidon 30000 auf die Rheologie der Dreikomponentenslurries gezeigt.

#### PEG 4000

**Tabelle 7.3.1: Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 4000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PEG 4000) = 0 g/l	c(PEG 4000) = 1.7 g/l	c(PEG 4000) = 3.3 g/l	c(PEG 4000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa
50	50	0	20.7	29.4	67.7	-
50	40	10	21.5	26.8	33.2	60.7
50	35	15	30.4	29.5	46.0	78.1
50	30	20	18.7	17.8	23.5	45.1
50	25	25	31.5	37.4	46.8	73.2

## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

Zusammensetzung			c(PEG 4000) = 0 g/l	c(PEG 4000) = 1.7 g/l	c(PEG 4000) = 3.3 g/l	c(PEG 4000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa
50	20	30	27.0	38.0	44.4	73.2
50	10	40	35.4	42.7	50.9	82.3
50	0	50	27.8	56.3	61.3	-
60	32	8	26.5	27.7	48.5	70.6
60	24	16	20.7	26.5	16.3	24.8
60	16	24	25.7	25.9	33.9	94.4
60	8	32	22.1	36.9	27.6	20.5
70	24	6	16.7	22.8	24.5	64.3
70	15	15	22.1	29.0	38.2	70.3
70	6	24	21.4	24.1	22.5	33.1
80	14	6	24.3	45.3	71.7	111.0
80	10	10	22.9	50.8	64.5	100.3
80	6	14	23.4	42.8	58.0	83.1
90	8	2	34.7	76.3	102.3	190.5
90	5	5	33.1	75.8	98.5	233.3
90	2	8	38.9	72.9	129.6	353.2

Die Bingham-Fließgrenze der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Z wurde durch den Zusatz von Polyethylenglycol 4000 generell vergrößert. Den deutlichsten Effekt rief das Makromolekül bei den Proben mit großen SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteilen hervor.  $\tau_B$  wurde bei den Slurries mit 90% SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt in jedem Fall auf Werte > 190 Pa erhöht.

**Tabelle 7.3.2: Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 4000-Konzentrationen auf den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PEG 4000) = 0 g/l	c(PEG 4000) = 1.7 g/l	c(PEG 4000) = 3.3 g/l	c(PEG 4000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s
50	50	0	54.4 ± 0.7	63.0 ± 22.5	59.8 ± 48.1	106.1 ± 2.8
50	40	10	23.0 ± 0.5	28.5 ± 0.2	35.3 ± 0.1	42.5 ± 0.7
50	35	15	25.6 ± 0.0	24.8 ± 0.1	38.5 ± 0.1	55.8 ± 0.1
50	30	20	24.8 ± 0.1	29.6 ± 0.2	33.4 ± 0.5	31.7 ± 0.2
50	25	25	22.3 ± 0.0	28.8 ± 0.0	32.2 ± 0.1	40.9 ± 0.1
50	20	30	21.6 ± 0.0	33.0 ± 0.1	34.4 ± 0.5	59.1 ± 0.0
50	10	40	18.8 ± 0.0	25.4 ± 0.0	26.3 ± 0.1	48.2 ± 0.9
50	0	50	16.8 ± 0.1	29.5 ± 0.2	31.2 ± 0.4	40.6 ± 1.6
60	32	8	41.2 ± 0.0	48.5 ± 0.0	60.7 ± 0.0	54.7 ± 0.0
60	24	16	33.7 ± 0.2	35.2 ± 0.2	37.4 ± 0.4	47.2 ± 0.7
60	16	24	27.7 ± 0.1	34.7 ± 0.1	39.0 ± 0.0	-
60	8	32	23.5 ± 0.1	32.1 ± 0.1	28.8 ± 0.1	32.3 ± 0.2
70	24	6	45.5 ± 0.1	49.0 ± 0.4	34.4 ± 0.1	58.3 ± 0.1
70	15	15	33.2 ± 0.0	41.9 ± 0.2	43.8 ± 0.2	56.8 ± 0.7
70	6	24	46.6 ± 0.0	39.7 ± 0.0	36.2 ± 0.2	62.0 ± 0.6

Zusammensetzung			c(PEG 4000) = 0 g/l	c(PEG 4000) = 1.7 g/l	c(PEG 4000) = 3.3 g/l	c(PEG 4000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s
80	14	6	49.2 ± 0.0	65.5 ± 0.2	75.1 ± 1.0	65.7 ± 1.4
80	10	10	48.0 ± 0.0	75.4 ± 0.2	87.0 ± 0.1	94.0 ± 0.0
80	6	14	50.1 ± 0.1	69.9 ± 0.0	84.2 ± 0.0	97.6 ± 0.0
90	8	2	64.5 ± 0.0	96.8 ± 0.2	91.8 ± 0.6	84.3 ± 1.5
90	5	5	54.8 ± 0.1	89.7 ± 0.4	98.9 ± 0.3	68.1 ± 3.1
90	2	8	52.3 ± 0.0	93.4 ± 0.5	92.5 ± 0.1	93.6 ± 44.1

Die Viskosität der mit PEG 4000 versetzten Proben nahm im Vergleich zu den polymerfreien zu. Der Bingham-Fließkoeffizient stieg dementsprechend durch die Polymerzugabe an. Mit steigender Polymerkonzentration wurde  $\eta_B$  stetig größer.

**Tabelle 7.3.3: Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 4000-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PEG 4000) = 0 g/l	c(PEG 4000) = 1.7 g/l	c(PEG 4000) = 3.3 g/l	c(PEG 4000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$a$ / mPa·s	$a$ / mPa·s	$a$ / mPa·s	$a$ / mPa·s
50	50	0	3763 ± 3967	7478 ± 321	13944 ± 418	1031 ± 957
50	40	10	3645 ± 43	5290 ± 112	10091 ± 126	26648 ± 146
50	35	15	5972.3 ± 63	8172 ± 83	17073 ± 130	34493 ± 194
50	30	20	2937 ± 45	2702 ± 156	5679 ± 159	25593 ± 104
50	25	25	7718 ± 98	10404 ± 84	15549 ± 87	40223 ± 87
50	20	30	6469 ± 87	9680 ± 102	13935 ± 104	34817 ± 264
50	10	40	11699 ± 182	15067 ± 51	20633 ± 47	61188 ± 112
50	0	50	8930 ± 148	21183 ± 66	21134 ± 95	1266 ± 395
60	32	8	4028 ± 50	4679 ± 263	10879 ± 294	24119 ± 142
60	24	16	3284 ± 179	4373 ± 143	2208 ± 240	5108 ± 317
60	16	24	4417 ± 61	5023 ± 181	9479 ± 175	30819 ± 1595
60	8	32	4429 ± 76	11082 ± 107	6962 ± 139	3767 ± 195
70	24	6	1496 ± 16	1700 ± 290	2897 ± 249	4704 ± 149
70	15	15	2843 ± 41	4369 ± 207	7184 ± 219	11420 ± 168
70	6	24	2653 ± 35	2942 ± 242	3885 ± 230	4146 ± 221
80	14	6	3497 ± 54	10768 ± 300	25800 ± 211	52924 ± 369
80	10	10	3021 ± 43	11798 ± 383	18128 ± 371	28166 ± 152
80	6	14	3140 ± 46	7761 ± 362	13304 ± 260	10201 ± 23
90	8	2	6735 ± 189	19187 ± 402	30017 ± 91	19362 ± 281
90	5	5	4731 ± 64	16202 ± 462	32247 ± 256	22680 ± 278
90	2	8	7659 ± 128	17503 ± 463	50874 ± 158	17598 ± 778

Die Zugabe von Polyethylenglycol 4000 führte zu einem teilweise sehr starken Anstieg des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$ . Dabei war keine regelmäßige Konzentrationsabhängigkeit dieses Effektes zu sehen. Bei den Proben mit nur 50% SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt waren die

## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

Werte der mit  $8.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  PEG 4000 versetzten Dispersionen ähnlich groß wie bei den Slurries mit 90%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil.

**Tabelle 7.3.4: Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 4000-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließindex  $b$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PEG 4000) = 0 g/l	c(PEG 4000) = 1.7 g/l	c(PEG 4000) = 3.3 g/l	c(PEG 4000) = 8.3 g/l
Anteil $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	b	b	b	b
50	50	0	$0.42 \pm 0.01$	$0.35 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.01$	$0.67 \pm 0.01$
50	40	10	$0.35 \pm 0.00$	$0.33 \pm 0.00$	$0.27 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.01$
50	35	15	$0.32 \pm 0.00$	$0.26 \pm 0.00$	$0.22 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.01$
50	30	20	$0.38 \pm 0.01$	$0.40 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.01$
50	25	25	$0.27 \pm 0.00$	$0.26 \pm 0.00$	$0.23 \pm 0.00$	$0.14 \pm 0.01$
50	20	30	$0.28 \pm 0.00$	$0.28 \pm 0.00$	$0.24 \pm 0.00$	$0.24 \pm 0.00$
50	10	40	$0.21 \pm 0.00$	$0.21 \pm 0.00$	$0.18 \pm 0.00$	$0.10 \pm 0.01$
50	0	50	$0.22 \pm 0.00$	$0.20 \pm 0.00$	$0.21 \pm 0.00$	$0.49 \pm 0.02$
60	32	8	$0.40 \pm 0.00$	$0.39 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.00$
60	24	16	$0.39 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.00$	$0.45 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.01$
60	16	24	$0.35 \pm 0.00$	$0.35 \pm 0.01$	$0.35 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.02$
60	8	32	$0.33 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.00$	$0.29 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.01$
70	24	6	$0.53 \pm 0.01$	$0.45 \pm 0.00$	$0.35 \pm 0.01$	$0.19 \pm 0.01$
70	15	15	$0.42 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.01$
70	6	24	$0.46 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.02$
80	14	6	$0.43 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	$0.24 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.02$
80	10	10	$0.44 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$
80	6	14	$0.44 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.00$	$0.41 \pm 0.00$
90	8	2	$0.37 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.01$	$0.26 \pm 0.00$	$0.40 \pm 0.03$
90	5	5	$0.41 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.03$
90	2	8	$0.35 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.01$	$0.20 \pm 0.00$	$0.20 \pm 0.03$

Auf den Ostwald-Fließindex  $b$  hatte die Zugabe von PEG 4000 nur einen geringen Einfluss. Im allgemeinen wurde  $b$  durch das zugegebene Makromolekül kleiner. Die größte Polymerzugabe senkte  $b$  auf die niedrigsten Werte ab.

### PEG 20000

Tab. 7.3.5 bis 7.3.8 zeigen den Effekt von Polyethylenglycol der Molmasse 20000 auf die rheologischen Parameter der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w.

**Tabelle 7.3.5: Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 20000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PEG 20000) = 0 g/l	c(PEG 20000) = 1.7 g/l	c(PEG 20000) = 3.3 g/l	c(PEG 20000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa
50	50	0	20.8	18.8	25.8	36.3
50	40	10	21.5	24.4	21.8	26.7
50	35	15	30.4	35.3	35.0	53.8
50	30	20	18.7	14.3	17.3	31.7
50	25	25	31.5	42.6	39.5	53.6
50	20	30	27.0	36.8	36.7	68.6
50	10	40	35.4	37.4	50.0	75.9
50	0	50	27.8	48.2	46.5	63.7
60	32	8	26.5	19.2	25.8	78.8
60	24	16	20.7	25.9	39.2	79.2
60	16	24	25.7	25.9	32.8	68.4
60	8	32	22.1	19.2	25.8	78.9
70	24	6	16.7	17.0	32.6	185.0
70	15	15	22.1	23.1	33.0	165.7
70	6	24	21.4	26.0	43.0	43.6
80	14	6	24.3	45.3	71.7	111.0
80	10	10	22.9	50.8	64.5	100.3
80	6	14	23.4	42.8	58.0	83.1
90	8	2	34.7	57.1	109.4	164.8
90	5	5	33.1	52.6	126.9	-
90	2	8	38.9	51.7	131.8	162.4

Die Zugabe von Polyethylenglycol 20000 zu den Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Z vergrößerte die Bingham-Fließgrenze zum Teil sehr deutlich. Vor allem bei hohem SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt war der Effekt des Makromoleküls sehr stark. Niedrige Konzentrationen hatten einen kleinen Einfluss, große einen starken. Je größer der SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil in den Dispersionen war, desto deutlicher wurde die extrapolierte Fließgrenze zu größeren Werten verschoben und desto deutlicher war die Konzentrationsabhängigkeit.

**Tabelle 7.3.6: Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 20000-Konzentrationen auf den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PEG 20000) = 0 g/l	c(PEG 20000) = 1.7 g/l	c(PEG 20000) = 3.3 g/l	c(PEG 20000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s
50	50	0	54.4 ± 0.7	61.5 ± 0.4	67.9 ± 0.1	132.5 ± 0.7
50	40	10	23.0 ± 0.5	30.9 ± 0.0	28.4 ± 0.1	49.7 ± 0.2
50	35	15	25.6 ± 0.0	37.8 ± 0.1	39.9 ± 0.0	62.6 ± 3.6

## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

Zusammensetzung			c(PEG 20000) = 0 g/l	c(PEG 20000) = 1.7 g/l	c(PEG 20000) = 3.3 g/l	c(PEG 20000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s
50	30	20	24.8 ± 0.1	32.5 ± 0.3	36.6 ± 0.3	71.2 ± 4.1
50	25	25	22.3 ± 0.0	25.8 ± 1.3	31.0 ± 0.3	35.8 ± 1.9
50	20	30	21.6 ± 0.0	32.7 ± 0.2	33.9 ± 0.0	41.1 ± 1.4
50	10	40	18.8 ± 0.0	22.3 ± 0.1	32.9 ± 0.4	33.3 ± 1.7
50	0	50	16.8 ± 0.1	31.6 ± 0.1	41.7 ± 0.0	6.1 ± 3.4
60	32	8	41.2 ± 0.0	47.1 ± 0.4	60.2 ± 0.3	174.2 ± 7.0
60	24	16	33.7 ± 0.2	35.9 ± 0.1	48.9 ± 0.4	113.5 ± 29.6
60	16	24	27.7 ± 0.1	36.5 ± 0.1	42.8 ± 0.2	74.8 ± 0.1
60	8	32	23.5 ± 0.1	27.6 ± 0.3	30.8 ± 0.0	34.3 ± 4.4
70	24	6	45.5 ± 0.1	61.6 ± 0.6	71.8 ± 0.2	57.6 ± 9.3
70	15	15	33.2 ± 0.0	46.0 ± 0.1	55.8 ± 0.1	11.8 ± 1.8
70	6	24	46.6 ± 0.0	45.6 ± 0.0	75.0 ± 0.4	42.6 ± 0.1
80	14	6	49.2 ± 0.0	72.9 ± 0.6	99.2 ± 0.2	20.1 ± 0.1
80	10	10	48.0 ± 0.0	64.4 ± 0.1	89.6 ± 0.9	29.5 ± 2.7
80	6	14	50.1 ± 0.1	75.8 ± 0.5	93.3 ± 1.8	49.4 ± 1.1
90	8	2	64.5 ± 0.0	107.7 ± 0.1	138.4 ± 0.7	-
90	5	5	54.8 ± 0.1	84.4 ± 0.6	129.1 ± 0.3	-
90	2	8	52.3 ± 0.0	121.1 ± 5.4	149.2 ± 0.5	-

Der Bingham-Fließkoeffizient  $\eta_B$  der Dreikomponentenslurries wurde durch den Zusatz von PEG 20000 größer. Hohe Polymerkonzentrationen sorgten für einen deutlichen Anstieg der dynamischen Viskosität. Mit zunehmendem Gehalt an SiO<sub>2</sub>/Pt wurde der Viskositätsanstieg immer größer. Die Proben von 90% SiO<sub>2</sub>/Pt waren nach der Zugabe von 8.3 g·l<sup>-1</sup> Polyethylenglycol so zähflüssig, dass die Auswertung der Fließkurve nach dem Bingham-Modell Werte mit sehr großen Fehlerbalken lieferte und die Viskositätskoeffizienten zum Teil sogar negativ waren. Daher wurden diese Ergebnisse in Tab. 7.3.6 nicht gezeigt. Bei den Dispersionen von 70 bzw. 80% SiO<sub>2</sub>/Pt lagen die dynamischen Viskositäten der mit 8.3 g·l<sup>-1</sup> PEG 20000 versetzten Proben teilweise unterhalb der Werte der polymerfreien Probe.

**Tabelle 7.3.7: Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 20000-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PEG 20000) = 0 g/l	c(PEG 20000) = 1.7 g/l	c(PEG 20000) = 3.3 g/l	c(PEG 20000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$a$ / mPa·s	$a$ / mPa·s	$a$ / mPa·s	$a$ / mPa·s
50	50	0	3763 ± 3967	3503 ± 450	4307 ± 391	9916 ± 1135
50	40	10	3645 ± 43	4844 ± 138	4189 ± 116	11080 ± 276
50	35	15	5972 ± 63	8595 ± 134	13203 ± 284	54470 ± 827
50	30	20	2937 ± 45	1878 ± 192	2091 ± 211	5870 ± 426



Zusammensetzung			c(PEG 20000) = 0 g/l	c(PEG 20000) = 1.7 g/l	c(PEG 20000) = 3.3 g/l	c(PEG 20000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	a / mPa·s	a / mPa·s	a / mPa·s	a / mPa·s
50	25	25	7718 ± 98	20628 ± 94	11469 ± 69	16325 ± 75
50	20	30	6469 ± 87	13562 ± 119	16755 ± 8	29720 ± 224
50	10	40	11699 ± 182	14727 ± 49	15928 ± 87	22038 ± 85
50	0	50	8930 ± 148	16613 ± 88	13085 ± 169	14556 ± 113
60	32	8	4028 ± 50	1921 ± 316	2403 ± 367	8013 ± 1611
60	24	16	3284 ± 179	2513 ± 201	3307 ± 257	11743 ± 710
60	16	24	4417 ± 61	4447 ± 176	10260 ± 135	25618 ± 149
60	8	32	4429 ± 76	6026 ± 108	7924 ± 133	48282 ± 614
70	24	6	1496 ± 16	1276 ± 426	6315 ± 390	28496 ± 139
70	15	15	2843 ± 41	2847 ± 261	8117 ± 305	21189 ± 12
70	6	24	2653 ± 35	4790 ± 279	8263 ± 352	6373 ± 70.6
80	14	6	3497 ± 54	2940 ± 449	12974 ± 423	48642 ± 22
80	10	10	3021 ± 43	6073 ± 333	7053 ± 322	23746 ± 12
80	6	14	3140 ± 46	6922 ± 460	5387 ± 332	4416 ± 39
90	8	2	6735 ± 189	9081 ± 580	19943 ± 209	50982 ± 2252
90	5	5	4731 ± 64	6906 ± 477	24962 ± 85	-
90	2	8	7659 ± 128	10057 ± 668	19305 ± 85	58116 ± 5137

Die Viskosität der mit Polyethylenglycol versetzten Proben war sehr hoch. Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde dementsprechend durch die Zugabe von PEG 20000 vergrößert. Der Effekt wurde mit steigender Polymerkonzentration immer größer. Bei den Dispersionen mit 50%, 70% und 80% SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalt hatte das Polymer auf die Dispersionen mit hohem Zeolith Y-Anteil einen stärkeren Einfluss. Doch bei der Zusammensetzung von 60% war dieser Trend genau gegenläufig. Generell wurden bei hohen SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteilen höhere Fließkoeffizienten erreicht als bei niedrigen.

**Tabelle 7.3.8: Einfluss verschiedener Polyethylenglycol 20000-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließkoeffizienten  $b$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PEG 20000) = 0 g/l	c(PEG 20000) = 1.7 g/l	c(PEG 20000) = 3.3 g/l	c(PEG 20000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	b	b	b	b
50	50	0	0.42 ± 0.01	0.44 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.39 ± 0.02
50	40	10	0.35 ± 0.00	0.34 ± 0.01	0.35 ± 0.00	0.26 ± 0.02
50	35	15	0.32 ± 0.00	0.30 ± 0.00	0.24 ± 0.03	0.09 ± 0.05
50	30	20	0.38 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.46 ± 0.01	0.40 ± 0.00
50	25	25	0.27 ± 0.00	0.16 ± 0.01	0.26 ± 0.00	0.24 ± 0.01
50	20	30	0.28 ± 0.00	0.23 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.18 ± 0.00
50	10	40	0.21 ± 0.00	0.19 ± 0.00	0.23 ± 0.00	0.23 ± 0.01
50	0	50	0.22 ± 0.00	0.22 ± 0.00	0.27 ± 0.01	0.23 ± 0.01
60	32	8	0.40 ± 0.00	0.49 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.47 ± 0.01
60	24	16	0.39 ± 0.01	0.44 ± 0.01	0.44 ± 0.00	0.47 ± 0.00

## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

Zusammensetzung			c(PEG 20000) = 0 g/l	c(PEG 20000) = 1.7 g/l	c(PEG 20000) = 3.3 g/l	c(PEG 20000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	b	b	b	b
60	16	24	0.35 ± 0.00	0.37 ± 0.00	0.29 ± 0.00	0.25 ± 0.01
60	8	32	0.33 ± 0.01	0.31 ± 0.00	0.29 ± 0.01	0.29 ± 0.01
70	24	6	0.53 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.32 ± 0.00
70	15	15	0.42 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.33 ± 0.02	0.32 ± 0.01
70	6	24	0.46 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.38 ± 0.01
80	14	6	0.43 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.22 ± 0.01
80	10	10	0.44 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.42 ± 0.00	0.28 ± 0.02
80	6	14	0.44 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.46 ± 0.00	0.46 ± 0.00
90	8	2	0.37 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.36 ± 0.00	0.19 ± 0.11
90	5	5	0.41 ± 0.01	0.42 ± 0.00	0.33 ± 0.00	-
90	2	8	0.35 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.38 ± 0.00	0.15 ± 0.15

Der Einfluss des Polyethylenglycol 20000 auf den Ostwald-Fließkoeffizienten  $b$  war bei kleinen Konzentrationen nicht deutlich ausgeprägt.  $b$  wurde durch große Polymerkonzentrationen i. a. gesenkt.

### PVP 30000

**Tabelle 7.3.9: Einfluss verschiedener Polyvinylpyrrolidon 30000-Konzentrationen auf die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PVP 30000) = 0 g/l	c(PVP 30000) = 1.7 g/l	c(PVP 30000) = 3.3 g/l	c(PVP 30000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa	$\tau_B$ / Pa
50	50	0	20.8	21.3	106.7	389.7
50	40	10	21.5	29.2	52.6	366.7
50	30	20	18.7	29.4	42.71	349.5
50	25	25	31.5	36.1	56.7	509.4
50	20	30	27.0	36.2	60.0	299.1
50	10	40	35.4	42.7	71.0	118.6
50	0	50	27.8	51.3	59.2	150.2
60	32	8	26.5	29.1	102.0	418.2
60	24	16	20.7	20.7	43.8	116.8
60	16	24	25.7	19.2	38.0	142.6
60	8	32	22.1	11.1	7.2	44.14
70	24	6	16.7	17.7	50.0	187.6
70	15	15	22.1	26.1	34.1	143.9
70	6	24	21.4	12.5	15.5	94.9
80	14	6	24.3	24.8	31.8	136.6
80	10	10	22.9	35.0	40.6	120.1
80	6	14	23.4	12.5	15.5	94.9
90	8	2	34.7	33.9	51.4	209.1
90	5	5	33.1	45.9	40.5	217.2
90	2	8	38.9	41.3	57.9	168.6

Die Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  der Dispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Z wurde durch die Zugabe von Polyvinylpyrrolidon 30000 deutlich größer. Bei Zusatz von  $8.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  erreichte  $\tau_B$  Maximalwerte. Bei den Dispersionen von 50%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ , welche mehr als 20% Zeolith Y-Anteil hatten, wurden die größten Werte gefunden. Sie lagen um 100 Pa höher als bei den Slurries mit 90%  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Anteil.

**Tabelle 7.3.10: Einfluss verschiedener Polyvinylpyrrolidon 30000-Konzentrationen auf den Bingham-Fließkoeffizienten  $\eta_B$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PVP 30000) = 0 g/l	c(PVP 30000) = 1.7 g/l	c(PVP 30000) = 3.3 g/l	c(PVP 30000) = 8.3 g/l
Anteil $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s	$\eta_B$ / mPa·s
50	50	0	$54.4 \pm 0.7$	$173.7 \pm 4.9$	$153.8 \pm 9.7$	-
50	40	10	$23.0 \pm 0.5$	$47.0 \pm 0.2$	$95.0 \pm 49.3$	$86.0 \pm 1.9$
50	30	20	$24.8 \pm 0.1$	$55.1 \pm 0.2$	$63.0 \pm 0.3$	$104.1 \pm 0.9$
50	25	25	$22.3 \pm 0.0$	$34.6 \pm 0.1$	$64.8 \pm 0.1$	-
50	20	30	$21.6 \pm 0.0$	$39.7 \pm 0.2$	$65.0 \pm 0.0$	-
50	10	40	$18.8 \pm 0.0$	$34.6 \pm 0.0$	$58.9 \pm 0.3$	-
50	0	50	$16.8 \pm 0.1$	$36.9 \pm 0.0$	$46.1 \pm 0.1$	$23.3 \pm 1.1$
60	32	8	$41.2 \pm 0.0$	$101.0 \pm 1.8$	$110.9 \pm 0.3$	-
60	24	16	$33.7 \pm 0.2$	$55.7 \pm 0.4$	$87.7 \pm 0.9$	$29.6 \pm 13.8$
60	16	24	$27.7 \pm 0.1$	$63.6 \pm 0.4$	$70.6 \pm 0.5$	$43.5 \pm 2.0$
60	8	32	$23.5 \pm 0.06$	$34.7 \pm 0.0$	$55.93 \pm 0.0$	$57.1 \pm 0.0$
70	24	6	$45.5 \pm 0.1$	$61.4 \pm 0.1$	$73.0 \pm 0.1$	$16.1 \pm 11.5$
70	15	15	$33.2 \pm 0.0$	$60.7 \pm 0.3$	$67.7 \pm 0.6$	$27.6 \pm 0.0$
70	6	24	$46.6 \pm 0.0$	$41.0 \pm 0.5$	$52.6 \pm 0.2$	$39.6 \pm 1.0$
80	14	6	$49.2 \pm 0.0$	$66.0 \pm 0.3$	$67.8 \pm 0.7$	$47.1 \pm 1.0$
80	10	10	$48.0 \pm 0.0$	$81.1 \pm 5.0$	$81.7 \pm 0.2$	$44.4 \pm 0.1$
80	6	14	$50.1 \pm 0.1$	$41.0 \pm 0.5$	$52.6 \pm 0.2$	$39.6 \pm 1.0$
90	8	2	$64.5 \pm 0.0$	$79.7 \pm 0.7$	$107.1 \pm 1.1$	$62.7 \pm 5.3$
90	5	5	$54.8 \pm 0.1$	$91.5 \pm 0.3$	$96.2 \pm 0.7$	$27.4 \pm 0.1$
90	2	8	$52.3 \pm 0.0$	$75.9 \pm 0.4$	$108.9 \pm 1.0$	$67.9 \pm 8.6$

Die Viskosität der Proben wurde durch Zugabe des Polymers sehr stark erhöht. Die Auswertung der Fließkurve lieferte sehr große Werte für  $\eta_B$ . Einige Ergebnisse bei den mit  $8.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  versetzten Dispersionen waren so stark fehlerbehaftet, dass sie hier nicht gezeigt werden. Die Auftragung des Bingham-Fließkoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Polymerzugabe zeigt aber die viskositätssteigernde Wirkung des Polyvinylpyrrolidon auch bei niedrigen Konzentrationen.

## 7. Rheologie der Dreistoffdispersionen

**Tabelle 7.3.11: Einfluss verschiedener Polyvinylpyrrolidon 30000-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PVP 30000) = 0 g/l	c(PVP 30000) = 1.7 g/l	c(PVP 30000) = 3.3 g/l	c(PVP 30000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	a / mPa·s	a / mPa·s	a / mPa·s	a / mPa·s
50	50	0	3763 ± 3967	706 ± 1237	2466 ± 10	917010 ± 23175
50	40	10	3645 ± 43	6010 ± 173	7112 ± 834	5211 ± 618
50	30	20	2937 ± 45	6600 ± 322	7220 ± 393	14904 ± 617
50	25	25	7718 ± 98	9860 ± 130	15437 ± 278	674614 ± 8160
50	20	30	6469 ± 87	9354 ± 156	12791 ± 324	359683 ± 11197
50	10	40	11699 ± 182	13200 ± 113	21893 ± 260	945539 ± 12874
50	0	50	8930 ± 148	17135 ± 121	18198 ± 184	45435 ± 15.9
60	32	8	4028 ± 50	4451 ± 773	8374 ± 485	208944 ± 6046
60	24	16	3284 ± 179	3409 ± 388	6740 ± 525	45725 ± 1127
60	16	24	4417 ± 61	3158 ± 463	6355 ± 446	35997 ± 339
60	8	32	4429 ± 76	1684 ± 362	2249 ± 602	13072 ± 418
70	24	6	1496 ± 16	1629 ± 376	6589 ± 449	83408 ± 831
70	15	15	2843 ± 41	3992 ± 357	6534 ± 448	54387 ± 72.2
70	6	24	2653 ± 35	1795 ± 316	2012 ± 444	24473 ± 31.0
80	14	6	3497 ± 54	3102 ± 377	4707 ± 412	37957 ± 22.1
80	10	10	3021 ± 43	7011 ± 546	8114 ± 503	27468 ± 61.6
80	6	14	3140 ± 46	1795 ± 316	2012 ± 444	24473 ± 31.0
90	8	2	6735 ± 189	5566 ± 509	7426 ± 7426	43632 ± 2
90	5	5	4731 ± 64	7946 ± 526	7161 ± 735	67291 ± 86
90	2	8	7659 ± 128	9218 ± 417	11433 ± 737	39564 ± 253

Der Ostwald-Fließkoeffizient  $a$  wurde durch das Polyvinylpyrrolidon ebenfalls deutlich vergrößert. Das Makromolekül erhöhte  $a$  im allgemeinen bei allen Dispersionen. Je höher die Polymerkonzentration war, desto ausgeprägter war dieser Einfluss.

**Tabelle 7.3.12: Einfluss verschiedener Polyvinylpyrrolidon 30000-Konzentrationen auf den Ostwald-Fließindex  $b$  der Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit einem Feststoffanteil von 46% w/w in Abhängigkeit von ihren Zusammensetzungen. Der Anteil der Einzelkomponenten bezieht sich jeweils auf die Gesamteinwaage an pulverförmigen Materialien.**

Zusammensetzung			c(PVP 30000) = 0 g/l	c(PVP 30000) = 1.7 g/l	c(PVP 30000) = 3.3 g/l	c(PVP 30000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	b	b	B	b
50	50	0	0.42 ± 0.01	0.81 ± 0.00	0.68 ± 0.00	-0.14 ± 0.11
50	40	10	0.35 ± 0.00	0.36 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.48 ± 0.00
50	30	20	0.38 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.32 ± 0.01
50	25	25	0.27 ± 0.00	0.28 ± 0.01	0.29 ± 0.01	-0.09 ± 0.06
50	20	30	0.28 ± 0.00	0.29 ± 0.01	0.32 ± 0.01	-0.02 ± 0.02

Zusammensetzung			c(PVP 30000) = 0 g/l	c(PVP 30000) = 1.7 g/l	c(PVP 30000) = 3.3 g/l	c(PVP 30000) = 8.3 g/l
Anteil SiO <sub>2</sub> /Pt / %	Anteil Zeolith Y / %	Anteil Zeolith Z / %	b	b	B	b
50	10	40	0.21 ± 0.00	0.25 ± 0.00	0.25 ± 0.01	-0.25 ± 0.15
50	0	50	0.22 ± 0.00	0.23 ± 0.00	0.24 ± 0.01	0.20 ± 0.01
60	32	8	0.40 ± 0.00	0.47 ± 0.01	0.47 ± 0.00	0.06 ± 0.06
60	24	16	0.39 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.18 ± 0.08
60	16	24	0.35 ± 0.00	0.46 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.24 ± 0.01
60	8	32	0.33 ± 0.01	0.46 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.28 ± 0.01
70	24	6	0.53 ± 0.01	0.55 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.14 ± 0.05
70	15	15	0.42 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.17 ± 0.01
70	6	24	0.46 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.25 ± 0.00
80	14	6	0.43 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.23 ± 0.00
80	10	10	0.44 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.26 ± 0.00
80	6	14	0.44 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.25 ± 0.00
90	8	2	0.37 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.27 ± 0.00
90	5	5	0.41 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.19 ± 0.01
90	2	8	0.35 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.26 ± 0.00

In Tab. 7.3.12 ist gezeigt, welchen Einfluss die Zugabe von Polyvinylpyrrolidon 30000 auf den Ostwald-Fließindex  $b$  hatte. Niedrige Polymerkonzentrationen ließen  $b$  fast unverändert, aber große Mengen von  $8.3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  senkten  $b$  signifikant ab. Besonders deutlich war dieser Effekt bei den Proben, welche 50% SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteil hatten.

#### 7.4. Zusammenfassung und Diskussion

Die Zugabe von Polymeren vergrößerte die Bingham-Fließgrenze der Dreikomponentendispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z mit steigender Additivkonzentration in jedem Fall. Mit zunehmendem Anteil an SiO<sub>2</sub>/Pt in den Proben wurde dieser Effekt immer stärker. Polyvinylpyrrolidon hatte einen stärkeren Einfluss als die Polyethylenglycole mit den Molmassen 4000 bzw. 20000. Die Bingham-Viskositätskoeffizienten wurden durch den Zusatz von Makromolekülen mit steigender Polymerkonzentration ebenfalls vergrößert. Auch hier war der Effekt auf die Dispersionen mit hohen SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalten stärker. Wiederum hatte das Polyvinylpyrrolidon die stärksten Auswirkungen auf den Bingham-Viskositätskoeffizienten.

Polymerzugabe führte zu einem deutlichen Anstieg des Ostwald-Fließkoeffizienten  $a$ . Mit steigender Konzentration wurde die Viskosität immer größer. Bei hohen Anteilen an platinbelegtem Siliciumdioxid war dieser Effekt besonders deutlich. Das PVP sorgte für den größten Viskositätsanstieg.

Polyethylenglycole hatten nur einen kleinen Effekt auf den Ostwald-Fließindex  $b$ , dagegen senkte Polyvinylpyrrolidon bei Zugabe zu den Dreistoffdispersionen vor allem bei großen Konzentrationen die Werte deutlich. Dieser Effekt war auch bei den Proben mit hohen Zeolithanteilen festzustellen.

Generell führte die Zugabe von Polymeren also zu einem Viskositätsanstieg, einer Zunahme des scherverdünnenden Fließcharakters und zu einer Steigerung der Fließgrenze. Die Makromoleküle wurden gleichzeitig auf der Oberfläche mehrerer  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikel adsorbiert und sorgten somit für eine Brückenflockung. Dies führte zu einer Verstärkung der interpartikulären Netzwerkstruktur, was sich durch die rheologischen Beobachtungen bemerkbar machte. Polyvinylpyrrolidon hatte einen stärkeren Effekt, weil es im Gegensatz zu den Polyethylenglycolen in der Lage war, zusätzlich zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen auch noch elektrostatisch mit den negativ geladenen platinbelegten Siliciumdioxidpartikeln und den Zeolith Y-Teilchen zu wechselwirken. Zudem war das PVP aufgrund seiner größeren Molmasse etwas länger und konnte aufgrund dieser Eigenschaft mit mehreren Teilchen in Kontakt kommen.

## 8. Kritischer Vergleich der rheologischen Auswertergebnisse

Die rheologischen Auswertergebnisse lieferten je nach Modell unterschiedliche Informationen über das Fließverhalten der Dispersionen. Im folgenden sollen die verschiedenen Parameter kritisch miteinander verglichen werden.

Die Bingham-Parameter lieferten Informationen über das Fließverhalten bei hohen Scherbelastungen von 590 bis 1000  $\text{s}^{-1}$ . Verließ die Fließkurve in diesem Bereich linear und traten keine Wandgleiteneffekte auf, so ergab die Auswertung nach Bingham zuverlässige Daten zur Struktur bei eben dieser hohen Scherbelastung. Jedoch ließen diese nur bedingt Aussagen über die Stärke einer Gerüststruktur zu. In einigen Fällen konnte es nämlich sein, dass bei den hohen Scherbelastungen eine Netzwerkstruktur bereits zerstört war. Die Bingham-Parameter gaben dann keinen Hinweis mehr darauf, wie stark die Gerüststruktur im Ruhezustand war. Unterschieden sich die Fließeigenschaften der untersuchten Proben jedoch stark voneinander, so reichte das Bingham-Modell aus, diese Unterschiede aufzudecken und in Zahlen auszudrücken. So nahm zum Beispiel im Falle einer scherverdickend fließenden Probe die Bingham-Fließgrenze formal negative Werte an, der Bingham-Fließkoeffizient dagegen sehr große positive Werte. Bei einer scherverdünnend fließenden Substanz wurde dagegen die Bingham-Fließgrenze groß, der Fließkoeffizient aber klein.

Die Hystereseffläche der CR-Fließkurve war ein sehr sensibler Parameter, der sehr stark von der Probenvorbereitung abhing. Sollte sich eine dreidimensionale Netzwerkstruktur in Abhängigkeit von der Zeit nach ihrer kompletten Zerstörung - z. B. durch das Pipettieren auf die Messplatte des Rheometers - nur sehr langsam wieder ausbilden, so konnte vor dem Start der Messung die Struktur unter Umständen noch nicht wieder vollständig regeneriert sein. Als Resultat wurde eine kleine Hystereseffläche gemessen, die nicht unbedingt Schlüsse auf den Grad der Thixotropie in der Probedispersion zuließ. Da im Rahmen dieser Arbeit alle Proben möglichst gleichartig behandelt wurden, ließ die gemessene Hystereseffläche zwar einen Vergleich des Thixotropiegrades der Slurries zu, lieferte aber aufgrund der möglichen unvollständigen Regeneration keine Absolutwerte. Für eine genauere Bestimmung der thixotropen Eigenschaften von Dis-

## 8. Kritischer Vergleich der rheologischen Auswerteergebnisse

---

Personen wären sogenannte Sprungversuche nötig, die zeitabhängig die Regeneration von Gerüststrukturen detektieren, aber sehr zeitaufwendig sind.

Eine Möglichkeit, viskosen und elastischen Anteil einer Dispersion zu quantifizieren, war die Auswertung des Kriech- und Kriecherholungsversuches nach dem Burger-Modell. Jedoch waren auch diese Messergebnisse stark von der Probenvorbehandlung abhängig. Sollte die Zeit zwischen Aufbringen der Probe und der kompletten Regeneration einer Netzwerkstruktur zu Beginn der Messung nicht ausgereicht haben, so lieferte die Auswertung einen scheinbar größeren viskosen Anteil. Die gewonnenen Ergebnisse erlauben also lediglich einen Vergleich der verschiedenen Dispersionen miteinander.

Der Amplitudenversuch lieferte als Information einen Hinweis auf die Stärke einer interpartikulären Gerüststruktur, ihre Deformationsstabilität und die viskoelastischen Eigenschaften. Aus den Resultaten ließen sich keine Rückschlüsse auf das Fließverhalten von Dispersionen ziehen.

Als sehr empfindliche Parameter haben sich die Module, welche aus dem Frequenztest ermittelt wurden, erwiesen. Sie gestatteten eine exakte Beurteilung, ob sich die Probe in Ruhe eher festkörperartig oder wie ein Sol verhielt. Auch die Stärke von interpartikulären Wechselwirkungen wurde durch Speicher- und Verlustmodul gut quantifiziert. Zur Beurteilung der viskoelastischen Eigenschaften war der Frequenztest bestens geeignet. Aber diese Versuchsführung erlaubte nur bedingt Rückschlüsse auf das Fließverhalten der Dispersionen. Sie gab lediglich die interpartikulären Wechselwirkungen in der Ruhestuktur wieder.

Eine gute Möglichkeit, die Stärke der Ruhestuktur zu ermitteln, war die Bestimmung der Fließgrenze aus der CS-Fließkurve. Je höher die Fließgrenze war, desto stärker waren die attraktiven interpartikulären Wechselwirkungen und desto stärker war also die Gerüststruktur.

Anhand der gewonnenen rheologischen Daten ließ sich das Fließverhalten der Dispersionen gut beschreiben und miteinander vergleichen. Die beste Möglichkeit, Unterschiede im viskoelastischen Verhalten zu detektieren, waren die Auswertung der CR-Fließkurve nach dem Ostwald-de Waele-Modell, die Bestimmung der Fließgrenze aus



der CS-Fließkurve und der Vergleich der Module, Speicher- und Verlustmodul, bei einer definierten Oszillationsfrequenz.

Jedoch hat vor allem die Auswertung der rheologischen Experimente zum Einfluss von Salzen und Polymeren auf die Einstoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z gezeigt, dass ein Vergleich der Fließkurven oftmals deutlicher ist als alle Modellparameter.

### 9. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die strukturellen und physikalisch-chemischen Charakteristika von platinbelegtem Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ ), Faujasit (Zeolith Y) und ZSM-5 (Zeolith Z) ermittelt. Diese Untersuchungen ermöglichten eine Deutung des rheologischen Verhaltens der wässrigen Slurries dieser Materialien. Anhand der Fließeigenschaften der Einkomponentendispersionen konnte das komplexe Verhalten der Zwei- und Dreistoffslurries mit Feststoffanteilen von 40% w/w oder höher erklärt werden.

In wässrigen Dispersionen bildeten  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikel durch Wasserstoffbrückenbindungen ab einem bestimmten Feststoffanteil eine Netzwerkstruktur aus. Dieser Effekt konnte durch die Zugabe von Alkaliionen verstärkt werden. Die Zugabe von Polymeren, Polyethylenglycol der Molmassen 4000 und 20000 sowie Polyvinylpyrrolidon 30000, führte ebenfalls zu einer Verstärkung der Gerüststruktur, allerdings nicht aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen wie bei den Salzen, sondern durch Brückenflockung. Die Zugabe von Citronensäure, Mono- und Dinatriumcitrat störte die Ausbildung eines interpartikulären Netzwerkes der  $\text{SiO}_2/\text{Pt}$ -Partikel durch die Adsorption von mehrwertigen Citrationen, welche die Oberflächenladungsdichte vergrößerte und eine Agglomeration der Partikel verhinderte.

Bei den eingesetzten Zeolithen, Zeolith Y und Zeolith Z, handelte es sich um stark hydrophobe Produkte, die in Wasser nur schwach benetzt wurden. Die Zahl der Silanolgruppen auf ihren Oberflächen war sehr klein. Daher bildeten diese beiden Zeolithe in wässrigen Dispersionen keine Netzwerkstrukturen aus. Die Wechselwirkungen der Partikel untereinander waren zu schwach. Bei den Proben von Zeolith Y trat wegen seiner verzweigten Morphologie scherverdickendes Fließverhalten auf, das bei den Proben von Zeolith Z kaum ausgeprägt war. Salze und Polymere hatten nur einen sehr geringen Effekt auf das Fließverhalten der Zeolithdispersionen. Weil die Oberfläche der Partikel so hydrophob war, konnten die in Wasser gelösten Ionen und Polymere nicht mit den Feststoffen wechselwirken.

Die Rheologie der Zweistoffdispersionen wurde von den Eigenschaften der Einzelkomponenten bestimmt. Bei den Proben mit 40% w/w Feststoffanteil war bis hinab zu

SiO<sub>2</sub>/Pt-Anteilen von 30-40% noch die Ausbildung der Siliciumdioxid-Netzwerkstruktur zu beobachten. Bei kleineren SiO<sub>2</sub>/Pt-Konzentrationen reichte die Zahl der SiO<sub>2</sub>-Kontakte nicht aus, ein Gerüst aufzubauen. Mit sinkendem Gehalt an platinbelegtem Siliciumdioxid nahm die Stärke des Gerüsts kontinuierlich ab.

Da beide Zeolithe ähnliche Fließeigenschaften hatten, war auch bei den Zweistoffdispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z keine Abweichung vom Verhalten der reinen Slurries festzustellen. Salze und Polymere hatten wiederum keinen Einfluss auf die Fließeigenschaften der zeolithischen Proben.

Bei den Zweikomponentendispersionen mit SiO<sub>2</sub>/Pt-Gehalten  $\geq 40\%$  war in jedem Fall ein Effekt von Additiven auf die Fließeigenschaften zu beobachten. Salze und Polymere hatten denselben verstärkenden Einfluss wie auf die reine Siliciumdioxiddispersion. Die Zeolithbeimischung schwächte jeweilige Wirkung jedoch ab. Je höher die Konzentration an platinbelegtem Siliciumdioxid in dem Slurry war, desto größer waren die Effekte von Salzen und Polymeren. Auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen von Zeolith Y und Zeolith Z hatte die Zugabe von Salzen bzw. Polymeren nur einen minimalen Einfluss.

Dieser Trend setzte sich bei den Dreistoffdispersionen von platinbelegtem Siliciumdioxid, Zeolith Y und Zeolith Z fort. Je größer der Anteil an SiO<sub>2</sub>/Pt in den Proben war, desto stärker war der Effekt von Salzen und Polymeren auf das Fließverhalten der Dispersionen.

Das platinbelegte Siliciumdioxid bestimmte also die Fließeigenschaften aller Dispersionen, in denen es zu mehr als 40% enthalten war. Die Proben bildeten dann interpartikuläre Netzwerke aus, die an ihrer Fließgrenze, der hohen Viskosität, scherverdünnendem Fließen und ihren elastischen Eigenschaften identifiziert werden konnten. Die Zugabe von Zeolithen störte die Ausbildung dieser Gerüststrukturen, weil diese keine Wasserstoffbrückenbindungen zu dem SiO<sub>2</sub>/Pt ausbilden konnten.

## 10. Literaturverzeichnis

ABEND S (1999) Die Aggregation von Tonmineralen und ihr Einfluss auf feststoffstabilisierte Emulsionen. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

ALLEN LH, MATIJEVIĆ E (1969) Stability of Colloidal Silica I. Effect of Simple Electrolytes. *J. Colloid Interf. Sci.* **31**, 287-296.

AMMANN L (2003) Cation Exchange and Adsorption on Clays and Clay Minerals. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

ANDERSON JR (1975) Structure of Metallic Catalysts. Academic Press, London, New York, San Francisco.

BARNES HA, HUTTON J F, WALTERS K (1989) An Introduction to Rheology. In: Rheology. BARNES HA (Ed.), Series Bd. 3. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

BATHOLOMEW CH (1994) Sintering Kinetics of Supported Metals: Perspectives from a Generalized Power Law Approach. *Stud., Surf. Sci.* **88**, 1-19.

BELYAKOVA LA, VARVARIN AM, LYASHENKO DY, ROIK NV (2003) Study of Interaction of Poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) With a Surface of High Dispersed Amorphous Silica. *J. Colloid Interf. Sci.* **264**, 2-6.

BENEKE K, KRUSE HH, LAGALY G (1984) Eine kristalline Kieselsäure mit hoher Einlagerungsfähigkeit. *Zeitung für anorganische und allgemeine Chemie* **518**, 65-76.

BRUNAUER S, DEMING LS, DEMING WE, TELLER E (1940) On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1723-1732.

BUTTERSACK C, RUDOLPH H, MAHRHOLZ J, BUCHHOLZ K (1996) High Specific Interaction of Polymers with the Pores of Hydrophobic Zeolites. *Langmuir* **12**, 3101-3106.

CARR DS, HARRIS BL (1949) Solutions for Maintaining Constant Relative Humidity. *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2014-2015.

CHANG JC, LANGE FF, PEARSON DS (1994) Viscosity and Yield Stress of Alumina Slurries Containing Large Concentrations of Electrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 19-26.

CHEETHAM AK, FÉREY G, LOISEAU T (1999) Anorganische Materialien mit offenen Gerüsten. *Angew. Chem.* **111**, 3466-3492.

CHEN NY (1976) Hydrophobic Properties of Zeolites. *J. Phys. Chem.* **80**, 60-64.

CHEN LB, CHOW MK, ACKERSON BJ, ZUKOSKI CF (1994) Rheological and Microstructural Transitions in Colloidal Crystals. *Langmuir* **10**, 2817-2829.

COLIC M, FRANKS GV, FISHER ML, LANGE FF (1997) Effect of Counterion Size on Short Range Repulsive Forces at High Ionic Strengths. *Langmuir* **13**, 3129-3135.

COLIC M, FISHER ML, FRANKS GV (1998) Influence of Ion Size on Short-Range Repulsive Forces between Silica Surfaces. *Langmuir* **14**, 6107-6112.

CONTESCU C, JAGIELLO J, SCHWARZ JA (1993) Heterogeneity of Proton Binding Sites at the Oxide/Solution Interface. *Langmuir* **9**, 1754-1765.

DERJAGUIN B, LANDAU L (1941) A Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and the Coalescence of Strongly Charged Particles in Electrolyte Solution. *Acta Physiocim. URSS* **14**, 633 ff (in russisch). Englische Übersetzung in: HAAR DT (Ed.) *Collected Papers of LD Landau*. Gordon and Breach, Science Publ., New York, 331-354.

DÖRFLER H-D (1994) *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio.

DÖRFLER H-D (2002) *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer, Berlin.

DYER A (1988) An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York.

EISENLAUER J, KILLMANN E (1980) Stability of Colloidal Silica (Aerosil) Hydrosols I. Preparation and Characterization of Silica (Aerosil) Hydrosols. J. Colloid Interf. Sci. **74**, 108-119.

EISENLAUER J, KILLMANN E, KORN M (1980) Stability of Colloidal Silica (Aerosil) Hydrosols II. Influence of the pH Value and the Adsorption of Polyethylene Glycols. J. Colloid Interf. Sci. **74**, 120-135.

EISENLAUER J, KILLMANN E (1982) The Stability of Silica-(Aerosil)-Hydrosols under the Influence of Polymer Adsorption. In: The Effect of Polymers on Dispersion Properties. TADROS THF (Ed.), Academic Press, New York.

ESUMI K, OYAMA M (1993) Simultaneous Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone) and Cationic Surfactant from Their Mixed Solutions on Silica. Langmuir **9**, 2020-2023.

EWALD W (1993) Die Porosität der *n*-Alkylammoniummontmorillonite. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

FIEDEROW RMJ, WANKE SE (1976) The Sintering of Supported Metal Catalysts. J. Catal. **43**, 34-42.

FLANIGEN EM, KHATAMI H, SEYMENSKI HA (1971) In: Molecular Sieves I. Adv. Chemistry Ser. **101**, FLANIGEN EM, SAND LB (Eds.), American Chemical Society, Washington D.C.

FLEER GJ, LYKLEMA J (1974) Polymer Adsorption and its Effect on the Stability of Hydrophobic Colloids. II. The Flocculation Process as Studied with Silver Iodide-Polyvinyl Alcohol Systems. J. Colloid Interf. Sci. **46**, 1.

GALLAS JP LAVALLEY JC, BURNEAU A, BARRES O (1991) Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. 4. Infrared Study of Dehydroxylation by Thermal Treatments. Langmuir **7**, 1235 - 1240.

GREGG SJ, SING KSW (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London.

GREGORY J (1970) The Calculation of Hamaker Constants. Adv. Colloid Interface Sci. **2**, 396-417.

HEATH D, TADROS THF (1983) Influence of pH, Electrolyte, and Poly (Vinyl Alcohol) Addition on the Rheological Behaviour of Aqueous Silica (Aerosil) Dispersions. J. Colloid Interf. Sci. **93**, 320-328.

HENRY CR (1998) Surface Studies of Supported Model Catalysts. Surf. Sci. Rep. **31**, 231-325.

HOFFMAN RL (1998) Explanations for the Cause of Shear Thickening in Concentrated Colloidal Suspensions. J. Rheol. **42**, 111-123.

HOUGH DB, WHITE LR (1980) The Calculation of Hamaker Constants from Lifshitz Theory with Application of Wetting Phenomena. Advan. Coll. Interf. Sci. **14**, 3-41.

ISRAELACHVILI JN (1985) Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, London.

JENTYS A, WARECKA G, DEREWINSKI M, LERCHER JA (1989) Adsorption of Water on ZSM-5 Zeolites. J. Phys. Chem. **93**, 4837-4843.

KANE JC, LA MER VK, LINFORD HB (1964) Filtration and Electrophoretic Mobility Studies of Flocculated Silica Suspensions. J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3450-3453.

KILLMANN E, WILD TH, GUTLING N, MAIER H (1986) Flocculation of Pyrogenic and Precipitated Silica by Polyethylene Oxides. Colloids Surf. **18**, 241.

KLANK D (2003) Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gasadsorption und Quecksilberporosimetrie. Quantachrome Partikelwelt **2**,6-7.

KNÖZINGER H, KRIETENBRINK H, RATNASAMY P (1977) 2,6-Disubstituted Pyridines as Probe Molecules for Surface Acid Sites - An Infrared Study. *J. Catal.* **43**, 436-439.

KONDO JN, IZUKA M, DOMEN K (1997) IR Study of H<sub>2</sub>O on H-ZSM-5. *Langmuir* **13**, 747-750.

KOSMULSKI M, HARTKAINEN J, MACZKA, JANUSZ W, ROSENHOLM JB (2002) Multiinstrument Study of the Electrophoretic Mobility of Fumed Silica. *Anal. Chem.* **74**, 253-256.

KRUSE HH, LAGALY G (1988) Automatische Apparatur zur volumetrischen Gasadsorptionsmessung. *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **32**, 1096-1100.

KULICKE WM (1986) Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen. 1. Aufl. Hüthig Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York.

LAGALY G, SCHULZ O, ZIMEHL R (1997) Dispersionen und Emulsionen. Steinkopff, Darmstadt.

LEONG YK, SCALES PJ, HEALY TW, BOGER DV (1993) Rheological Evidence of Adsorbate-mediated Short-range Steric Forces in Concentrated Dispersions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 2473-2478.

LUTHER EP, YANEZ JA, FRANKS GV, LANGE FF, PEARSON DS (1995) Effect of Ammonium Citrate on the Rheology and Particle Packing of Alumina Slurries. *J. Amer. Ceram. Soc.* **78**, 1495-1500.

MACOSKO CW (1994) Rheology: Principles, Measurements and Applications. In: *Advances in Interfacial Engineering Series*. VCH, New York, Weinheim, Cambridge.

MÄURER T, MÜLLER SP, KRAUSHAAR-CZARNETZKI B (2001) Aggregation and Peptization Behaviour of Zeolite Crystals in Sols and Suspensions. *Ind. Eng. Res.* **40**, 2573-2579.

MCCUSKER LB, LIEBAU F, ENGELHARDT G (2001), Nomenclature of Ordered Microporous and Mesoporous Materials. *Pure Appl. Chem.* **73**, 381-394.



MEZGER T (2000) Das Rheologie-Handbuch. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover.

MIE G (1908) Contributions to the Optics of Turbid Media, Especially Colloidal Metal Solutions. *Ann. Phys.* **25**, 377-445.

NAPPER DH (1983) Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. Academic Press, London.

NIGHTINGALE ER (1959) Phenomenological Theory of Ion Solvation - Effective Radii of Hydrated Ions. *J. Phys. Chem.* **63**, 1381-1387.

PARKS GA (1965) The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, And Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev* **65**, 177-198.

PUPPE L (1986) Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chemie in unserer Zeit* **4**, 117.

OTSUBO Y, WATANABE K (1987) Effect of Polymer Bridging on the Flow Behaviour of Silica Suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.* **122**, 346-353.

RABINOVICH YAI, CHURAEV NV (1990) Numerical Calculations of Dispersion Forces for Solids, Liquid Interlayers, and Films. *Colloid J USSR* **52**, 256.

RAGHAVAN SR ET AL. (1998) Composite Polymer Electrolytes Based on Poly(ethylene glycol) and Hydrophobic Fumed Silica: Dynamic Rheology and Microstructure. *Chem. Mater.* **10**, 244-251.

RAGHAVAN SR, WALLS HJ, KHAN SA (2000) Rheology of Silica Dispersions in Organic Liquids: New Evidence for Solvation Forces Dictated by Hydrogen Bonding. *Langmuir* **16**, 7920-7930.

ROUQUEROL F, ROUQUEROL J, SING KSW (1999) Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press, San Diego.

RUCKENSTEIN E, PULVERMACHER B (1973) Growth Kinetics and the Size Distributions of Supported Metall Crystallites. *J. Catal.* **29**, 224-245.

SCHAUERMANN S, HOFFMANN J, JOHÁNEK V, HARTMANN J, LIBUDA J, FREUND H-J (2002) Katalytische Aktivität und Vergiftung spezifischer aktiver Zentren von Metall-Nanopartikeln auf Trägern. *Angew. Chem.* **114**, 2643-2646.

SCHLOSSER EG (1972) *Heterogene Katalyse*. Verlag Chemie, Weinheim.

SCHRAMM G (2000) *Einführung in die Rheologie und Rheometrie*. 2. Auflage, Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe.

SCHWAB GM (1981) History of Concepts in Catalysis. In: ANDERSON JR, BOUDART M (Eds.) *Catalysis: Science and Technology* (Vol. 2). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

SIEBERT H (1966) *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

STERN O (1924) Theorie der elektrischen Doppelschicht. *Z. Elektrochem.* **30**, 508-516.

STOKES RH, ROBINSON RA (1949) Standard Solutions for Humidity Control at 25 °C. *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2013.

SWENSON J, SMALLEY MV, HATHARASINGHE HLM (1998) Mechanism and Strength of Polymer Bridging Flocculation. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5840-5843.

THIBAUT A, MISSELYN-BAUDIN AM, BROZE G, JÉRÔME R (2000) Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone)/Surfactant(s) Mixtures at the Silica/Water Interface: A Calorimetric Investigation. *Langmuir* **16**, 9841-9849.

VAN EGMOND JW (1998) Shear-Thickening in Suspensions, Associating Polymers, Worm-Like Micelles, and Poor Polymer Solutions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **3**, 385-390.

VELAMAKANNI BV, CHANG JC, LANGE FF, PEARSON DS (1990) New Method for Efficient Colloidal Particle Packing via Modulation of Repulsive Lubricating Hydration Forces. *Langmuir* **6**, 1323-1325.

VERWEY EJW, OVERBEEK JTG (1948) *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam.

Visser J (1972) On Hamaker Constants: A Comparison Between Hamaker Constants and Lifshitz-van der Waals Constants. *Adv. Colloid Interface Sci.* **3**, 331-363.

WATANABE H, YAO M-L, OSAKI K, SHIKATA T, NIWA H, MORISHIMA Y, BALSARA NP, WANG, H (1998) Nonlinear Rheology and Flow-Induced Structure in a Concentrated Spherical Silica Suspension. *Rheol Acta* **37**, 1-6.

WILLIGEROTH SF (2002) *Strategien zur Synthese kolloidaler Fluorapatitpartikel und Nanokomposite*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

YOUNG GJ (1958) Interaction of Water Vapor with Silica Surfaces. *J. Colloid Sci.* **13**, 67-85.

ZAMAN AA (2000) Effect of Polyethylene Oxide on the Viscosity of Dispersions of Charged Silica Particles: Interplay Between Rheology, Adsorption, and Surface Charge. *Colloid Polym. Sci.* **278**, 1187-1197.

ZAMAN AA, BJELOPAVLIC M, MOUDGIL BM (2000) Effect of Adsorbed Polyethylene Oxide on the Rheology of Colloidal Silica Suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.* **226**, 290-298.

ZAMAN AA, DELORME N (2002) Effect of Polymer Bridging on Rheological Properties of Dispersions of Charged Silica Particles in the Presence of Low-Molecular Weight Physically Adsorbed Poly(Ethylene Oxide). *Rheol. Acta* **41**, 408-417.

ZHDANOV VP, KASEMO B (2000) Simulations of the Reaction Kinetics on Nanometer Supported Catalyst Particles. *Surf. Sci. Rep.* **39**, 25-104.

## Curriculum Vitae

Diplom-Chemiker Heiko **Frahm**

Stiftstraße 23

24103 Kiel

Telefon 0173 - 61 74 272

[h.frahm@email.uni-kiel.de](mailto:h.frahm@email.uni-kiel.de)

geboren am 13. April 1976 in Rendsburg

ledig

### Ausbildung

1982 - 1986      Grundschule Owschlag

1986 - 1995      Helene-Lange-Gymnasium in Rendsburg mit Abschluß Abitur

ab 01.04.1997    Studium im Fach Chemie/Diplom an der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

05. 2001 -      Diplomarbeit mit dem Titel „Synthese und Charakterisierung kolloidaler  
03. 2002      Mischoxidteilchen und Apatite“ an der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

seit              Promotionsarbeit mit dem Arbeitstitel „Eigenschaften und Rheologie  
01.06.2002      von Siliciumdioxid- und Zeolithdispersionen“

Kiel, Mai 2005

HEIKO FRAHM

## **Erklärung zur eigenständigen Anfertigung der Dissertation**

Hiermit bestätige ich, Heiko Frahm, geboren am 13. April 1976 in Rendsburg, meine vorgelegte Dissertation mit dem Titel „Eigenschaften und Rheologie von Siliciumdioxid- und Zeolithdispersionen“ eigenständig angefertigt zu haben.

Die Dissertation hat noch nicht ganz oder zum Teil einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen, ist noch nicht veröffentlicht worden und nicht zur Veröffentlichung eingereicht worden.

Kiel, im Mai 2005

HEIKO FRAHM