

Darstellung von schichtförmigen Doppelhydroxiden (LDH) und Einsatz in feststoffstabilisierten Emulsionen



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

vorgelegt von
Tanja Blum

Kiel 2007

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

2. Referent: Prof. N. Stock

Tag der mündlichen Prüfung: 13.06.2007

Zum Druck genehmigt : Kiel, den 13.06.2007

Prof. Dr. J. Grotemeyer
(Dekan)

Für meine Familie

„ Weisheit ist nicht das Ergebnis der Schulbildung,
sondern des lebenslangen Versuchs, sie zu erwerben.“

Albert Einstein, 1954

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von meinem Doktorvater und Lehrer Prof. Dr. Dr. h. c. G. Lagaly, dem mein aufrichtiger Dank für die Unterstützung und Betreuung während der gesamten Promotionszeit gilt.

Frau Jessica Lichte danke ich für die SEM und EDX-Aufnahmen, Bea Seidlhofer für die DTA/TG-Messungen, Frau Cornelissen und Frau Pehlke für die CHN-Messungen, FT-IR- und RAMAN-Aufnahmen sowie meinen F-Praktikanten für die Unterstützung während Ihrer Zeit in der Arbeitsgruppe an dieser Arbeit.

Ich danke Herrn Klaus Beneke für die unendliche Weiterbildung zum Thema Geschichte der Naturwissenschaft in der Kaffeerunde, ebenso für viele unentbehrliche Tipps zur Durchführung dieser Arbeit,

Frau Britta Bahn für ihr persönliches Engagement und Ihrer großen Hilfe in der ganzen Zeit meines Aufenthaltes in den Arbeitsgruppen Lagaly und Stock,

Herrn Prof. Norbert Stock und meinen Kollegen der Arbeitsgruppen für die freundliche Aufnahme, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfs- und Diskussionsbereitschaft; stellvertretend sei hier zu nennen Heiko Frahm (danke für Deine unaufhörliche Geduld und Unterstützung bei der Rheologie), Jörn Kleinert (ein Ansprechpartner für sehr viele Belange) und Sebastian Bauer für viele gute Ratschläge. Mein besonderer Dank gilt Frau Gabi Donner für die angenehme gemeinsame Zeit im Labor.

Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für die Unterstützung während meines gesamten Studiums. Meiner Schwägerin Sandra für die Hilfe bei der Korrektur, Manuela Finck für die Übersetzungshilfe und meinen Freundinnen Moni Schulz, Esther Hansen, Anja Neumann und Bettina Reißnitz für die aufbauenden Worte und immer währende Unterstützung.

Vielen Dank an Alle, die mich in dieser Zeit begleitet haben.

Für die Bereitstellung von Material möchte ich den Firmen Kraeber, Sasol, Hess und Bressmer & Francke danken.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Abstract

1.	Einleitung.....	1
1.1	Hintergrund.....	1
1.2	Ziele.....	2
2.	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Schichtförmige Doppelhydroxide.....	4
2.2	Pickering-Emulsionen.....	7
3.	Methoden zur Charakterisierung.....	14
3.1	Charakterisierung der schichtförmigen Doppelhydroxide.....	14
3.1.1	Pulverdiffraktometrie (XRD).....	14
3.1.2	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR).....	15
3.1.3	FT-Raman-Spektroskopie.....	15
3.1.4	Thermoanalyse (DTA/TG).....	15
3.1.5	Elementaranalyse (CHN).....	15
3.1.6	Elektronenmikroskopie (SEM, EDX).....	16
3.1.7	Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen.....	16
3.1.8	Elektrophoretische Mobilität.....	19
3.1.9	Wasserdampfadsorption.....	20
3.2	Charakterisierung der feststoffstabilisierten Systeme.....	21
3.2.1	Stabilitätstests.....	21
3.2.2	Phasenlagenbestimmungen.....	27
3.2.3	Mikroskopische Untersuchungen.....	28
3.2.4	Rheologie.....	29

4.	Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH.....	43
4.1	Fällung aus Salzlösungen.....	43
4.1.1	Materialien.....	46
4.1.2	Syntheseparameter.....	46
4.1.3	Charakterisierung der Syntheseprodukte.....	48
4.1.4	Zusammenfassung und Diskussion.....	65
4.2	Tensidunterstützte Synthese.....	67
4.2.1	Materialien.....	68
4.2.2	Syntheseparameter.....	69
4.2.3	Charakterisierung der Syntheseprodukte.....	71
4.2.4	Zusammenfassung und Diskussion.....	84
4.3	Fällung aus Metalloxidsuspensionen.....	86
4.3.1	Materialien.....	86
4.3.2	Syntheseparameter.....	87
4.3.3	Charakterisierung der Syntheseprodukte.....	88
4.3.4	Zusammenfassung und Diskussion.....	102
4.4	Synthese durch Rekonstruktion („Memory Effect“.....)	104
4.4.1	Materialien.....	104
4.4.2	Syntheseparameter.....	104
4.4.3	Charakterisierung der Syntheseprodukte.....	107
4.4.4	Zusammenfassung und Diskussion.....	119
5.	Formulierung feststoffstabiler Emulsionen.....	122
5.1	Materialien.....	122
5.2	Darstellung der Emulsionen.....	128
5.3	Einfluss des Montmorillonit / LDH-Verhältnisses auf die Stabilität und die Fließeigenschaften der Basisemulsion (Montmorillonit / Pural / Sonnenblumenöl)	129
5.3.1	Stabilitätsbeurteilung.....	129

5.3.2	Rheologische Untersuchungen.....	134
5.3.3	Phasenlagenbestimmung.....	143
5.3.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	144
5.3.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	145
5.4	Einfluss des Feststoffgehaltes auf das Basisemulsionssystem.....	150
5.4.1	Stabilitätsbeurteilung.....	150
5.4.2	Rheologische Untersuchungen.....	151
5.4.3	Phasenlagenbestimmung.....	157
5.4.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	158
5.4.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	159
5.5	Einfluss des Ölgehaltes auf das Basisemulsionssystem.....	160
5.5.1	Stabilitätsbeurteilung.....	160
5.5.2	Rheologische Untersuchungen.....	161
5.5.3	Phasenlagenbestimmung.....	169
5.5.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	169
5.5.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	170
5.6	Einfluss der Montmorillonite auf das Basisemulsionssystem.....	172
5.6.1	Stabilitätsbeurteilung.....	172
5.6.2	Rheologische Untersuchungen.....	173
5.6.3	Phasenlagenbestimmung.....	183
5.6.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	183
5.6.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	184
5.7	Einfluss der Art des Doppelhydroxides auf das Basisemulsionssystem.....	186
5.7.1	Stabilitätsbeurteilung.....	186
5.7.2	Rheologische Untersuchungen.....	187
5.7.3	Phasenlagenbestimmung.....	194
5.7.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	195
5.7.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	195

5.8	Einfluss der Ölart im Basisemulsionssystem.....	196
5.8.1	Stabilitätsbeurteilung.....	196
5.8.2	Rheologische Untersuchungen.....	200
5.8.3	Phasenlagenbestimmung.....	210
5.8.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	210
5.8.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	212
5.9	Einfluss der Dispergierung auf das Basisemulsionssystem.....	213
5.9.1	Stabilitätsbeurteilung.....	213
5.9.2	Rheologische Untersuchungen.....	214
5.9.3	Phasenlagenbestimmung.....	217
5.9.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	217
5.9.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	217
5.10	Emulgierung mit Titandioxid und Montmorillonit.....	218
5.10.1	Stabilitätsbeurteilung.....	218
5.10.2	Rheologische Untersuchungen.....	221
5.10.3	Phasenlagenbestimmung.....	228
5.10.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	228
5.10.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	229
5.11	Emulgierung mit Chitosan und Montmorillonit.....	231
5.11.1	Stabilitätsbeurteilung.....	231
5.11.2	Rheologische Untersuchungen.....	232
5.11.3	Phasenlagenbestimmung.....	240
5.11.4	Mikroskopische Untersuchungen.....	240
5.11.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	242
6.	Zusammenfassung.....	244
7.	Literaturverzeichnis.....	245
8.	Anhang.....	268

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden nitrathaltige schichtförmige Doppelhydroxide (LDH) hergestellt und untersucht. Ziel war die Darstellung von nitrathaltigen, möglichst monodispersen Doppelhydroxiden (LDH) mit Teilchengrößen im Nanometerbereich. Es sollten einfache Synthesewege benutzt werden, um einen praktischen Einsatz als Feststoffemulgatoren zu erleichtern. Es wurden mehrere Parameter variiert: die Dispergierung (Zeitdauer, Technik), die Alterung der Kristallkeime (Zeit, Temperatur, Technik) und Art der Trocknung. Die LDHs mit Teilchengrößen im Nanometerbereich hatten neben einem hohen Anteil an Nitrationen, Carbonationen in der Zwischenschicht da, ohne Schutzgasatmosphäre keine carbonatfreien Doppelhydroxide hergestellt werden können.

Die Doppelhydroxide erwiesen sich als sehr gute Stabilisatoren zur Emulgierung von Naturöl/Wasser-Systemen (Pickering-Emulsionen). Dadurch können Emulsionen ohne bedenkliche Emulgatoren hergestellt werden, die in vielen Bereichen (Kosmetik, Lebensmittel, Pharmazie und Technik) Anwendung finden. Die Stabilisierung der Emulsion wurde durch den Zusatz von Montmorillonit zusätzlich erhöht. Es wurde der Einfluss zweier Montmorillonite (Natriummontmorillonit von Wyoming, Calciummontmorillonit aus Griechenland), Doppelhydroxide (Pural Mg50 industriell hergestellt (carbonathaltig), nitrathaltiger synthetischer LDH) und neun Naturölen sowie ein Silikonöl auf Phasenlage, Stabilität und rheologischen Eigenschaften aufgeklärt. Weiterhin wurde der Einfluss der Dispergierung (Ultraturrax und Ultraschallpin) untersucht. Neben Montmorillonit/LDH wurde auch die Eignung von Montmorillonit/Titandioxid und Montmorillonit/Chitosan als Feststoffemulgatoren studiert. Die Eigenschaften der Emulsionen (Stabilität, die Konsistenz (flüssig, cremig, gelartig), Phasenlage, das Fließverhalten) änderten sich deutlich mit der Variation des Feststoffgehaltes σ , dem Feststoffmischungsverhältnis χ und dem Ölanteil Φ . Es wurden zahlreiche stabile Kombinationen gefunden, die für praktische Zwecke brauchbar sind.

Stichwörter : LDH, nitrathaltige Doppelhydroxide, Pickering Emulsionen, Naturöle,
Montmorillonit, Titandioxid, Pural Mg50, Chitosan, Stabilität, Rheologie

Abstract

Layered double hydroxides (LDHs) were synthesised and examined. The objective was the preparation of nitrate containing, if possible monodispersed LDHs of nanoscale size with simple syntheses. Several parameters were varied: dispersion (time, technique), ageing (time, temperature, technique) and the way of drying. LDHs were produced with a high percentage of nitrations in the interlayer space and with particle sizes in the nanoscale. Without a protective gas atmosphere carbon free LDHs could not be produced.

The LDHs were used to stabilise emulsions of natural oil/water-systems (Pickering-Emulsion). The LDHs stabilise the emulsions without conventional emulgators, which are being used in many areas like cosmetic, foods, pharmacy, technology. The influence of two montmorillonites (sodium montmorillonite from Wyoming, calcium montmorillonite from Greece), two LDHs (carbonate containing industrial Pural Mg50 (Sasol), nitrate containing LDH) and nine natural oils as well as one silicon oil on phase type, stability and the rheological properties were clarified. The influence of dispersion (Ultra-Turrax und Ultraschall-Pin) was also investigated. Besides the montmorillonite (bentonite) and LDH the quality of Montmorillonite/titanium dioxide and Montmorillonite/chitosan as solid emulgators were studied. The qualities of emulsions like stability, consistency (liquid, creamy, gel like), the phase type and the flow properties depended on the solid content σ , the solid ratio χ and the oil content Φ . Many stable combinations were found, which are useful for practical purposes.

Keywords: Layered double hydroxide (LDH), Pickering-Emulsion, Natural oils, Montmorillonite, LDH Pural Mg50, Titanium dioxide, Chitosan, Rheology

1. Einleitung

1.1. Hintergrund

Seit 1970 gibt es ein gesteigertes Interesse an leicht zugänglichen hydrotalkit-ähnlichen Schichtmineralien, da ihre technische Nutzung immer weitreichendere Anwendungen findet. Die vielfältige Verwendung dieser Doppelhydroxide reicht von dem Einsatz in der Katalyse organischer Reaktionen (CHOUDARY ET AL., 2000; KANEDA ET AL., 1998; MOTOKURA ET AL., 2004; ABELLO ET AL., 2005; SELS ET AL., 2001), in der Medizin (z. B. als Antacidum), Pharmazie, Kosmetik und im Nahrungsmittelbereich (WIECHERT, 1976; PLAYLE, 1974; GIULINI, 1989; HWANG ET AL., 2001; RANKIN ET AL., 2001), als Additive für Polymere (z. B. als Stabilisatoren für PVC-Folien oder Antiflammzusätze (MORI ET AL., 1981; VAN DER VEN ET AL., 2000; DEL ARCO ET AL., 2004)), als Adsorbens für Schadstoffe (LAZARIDIS UND ASOUHIDOU, 2003; LAZARIDIS ET AL., 2004; LAKRAIMI ET AL., 1999; INACIO ET AL., 2001), als Zusatz zu Polymermembranen bis hin zur Verwendung organisch modifizierter Doppelhydroxide als Pigmente (GUO ET AL., 2004). Die Fähigkeiten der Doppelhydroxide (Anionenaustauschverhalten, verschiedene Interkalationsmöglichkeiten) lassen den Anwendungen dieses Schichtminerals einen großen Spielraum für neue Einsätze z. B. Nanokomposite (AISAWA ET AL., 2003; SORRENTINO ET AL., 2005; LEROUX UND BESSE, 2001; CHO ET AL., 2004).

Die Herstellungsmethoden der LDHs sind vielfältig und reichen von Fällungsreaktionen bis Sol-Gel-Synthesen (Hydrothermalsynthesen). LDHs umfassen eine große Breite in der chemischen Zusammensetzung.

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Darstellungsmethoden eines nitrathaltigen Magnesium-Aluminium-LDHs und der Einsatz als Stabilisatoren für Emulsionen untersucht.

Emulsionen sind Öl/Wasser-Systeme, die sich ohne Zusatz von Emulgatoren nicht mischen würden bzw. nicht ausreichend lagerstabil wären. Der Vorteil der feststoffstabilisierten gegenüber konventionellen Emulsionen ist, dass auf die zusätzliche Zugabe eines Tensides in der Regel verzichtet werden kann. Des Weiteren sind Pickering Emulsionen beständiger gegenüber äußeren Einflüssen wie Temperatur, Salzgehalt, pH-Wert Änderung und Verdünnungseffekten. Der Ersatz von organischen Emulgatoren durch kolloidale Feststoffe bedeutet eine Verringerung des Einsatzes von Tensiden zur Herstellung und Stabilisierung von Emulsionen. Dieser Aspekt

ist gerade im Hinblick auf ökologische sowie pharmazeutische Gesichtspunkte von großer Bedeutung, da herkömmliche Emulgatoren durch unbedenkliche (naturidentische) Feststoffe ausgetauscht werden. Konventionelle Emulgatoren werden dagegen immer wieder als Ursache für Unverträglichkeiten bei Hautpflegeprodukten genannt.

Emulsionen spielen in vielen Bereichen des Lebens eine wichtige Rolle. Öl/Wasser-Systeme finden ihren Einsatz in der Kosmetik- und Lebensmittelindustrie wie auch im technischen Bereich (z.B. Farbenindustrie, Schmierstoffe). Infolge des Austauschs durch kostengünstigere, nahezu fast unbegrenzt vorkommende bzw. leicht synthetisierbare anorganischen Feststoffe haben Pickering-Emulsionen das Interesse der Industrie auch aus ökonomischer Sicht gewonnen. Seit Beginn des letzten Jahrhunderts ist bekannt, dass feinverteilte Feststoffpartikel mit speziellen Benetzungseigenschaften als stabilisierende Emulgatoren wirken können. Dem großen Bedarf an technischen Emulsionen steht ein begrenztes Grundlagenwissen gegenüber. Die Folge ist, dass bei Änderung einzelner Komponenten von stabilen Pickering-Emulsionen umfangreiche empirische Tests durchgeführt werden müssen, um die richtige Zusammensetzung zu finden.

In dieser Arbeit wurden feststoffstabilisierte Emulsionen mit unterschiedlichen anorganischen Emulgatoren (LDHs, Tonminerale, Chitosan, Titandioxid) als Einzelkomponente oder Emulgatorenensemble hergestellt und deren Eignung als anorganische Stabilisatoren erfasst. Als Ölphase wurden verschiedene Naturöle eingesetzt, um auch den Einfluss unterschiedlicher Zusammensetzungen der Öle bei gleichem Feststoffgehalt auf die Stabilität und die rheologischen Eigenschaften der Öl/Wasser-Systeme zu untersuchen.

1.2. Zielsetzung

Die Entwicklung „einfacher“ Synthesen zur Herstellung von schichtförmigen nitrathaltigen Doppelhydroxiden ist durch die geringe Affinität des Nitratanions zu den Magnesium-Aluminium-Oktaederschichten und dadurch das schnelle Austauschverhalten gegenüber Carbonat sehr aufwendig. Reiner Nitrat-Hydrotalkit ist ohne Schutzgasatmosphäre kaum herstellbar. Das Ziel war, ohne großen apparativen Aufwand nitrathaltige Hydrotalkite mit möglichst kleinen Teilchengrößen und monodisperser Teilchengrößenverteilung herzustellen. Es

1. Einleitung

wurden Varianten schon literaturbekannter Methoden benutzt und verändert, so dass die geforderten Eigenschaften der Schichtverbindung erfüllt wurden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Herstellung und Eigenschaften feststoffstabilisierter Emulsionen aus Naturölen mit unbedenklichen Feststoffen (LDH, Titandioxid, Chitosan, Tonmineral) als Stabilisatoren beschrieben.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Schichtförmige Doppelhydroxide

Die Stoffgruppe der Doppelhydroxide wurde erstmals 1938 von Feitknecht (FEITKNECHT, 1938) beschrieben. Es handelt sich um basische, schichtförmige Doppelsalze. Die ersten umfassenden Arbeiten zu dieser Mineralgruppe leisteten Frondel (1941) mit der Klassifizierung der Pyroaurit- und der Sjögrenit-Gruppe sowie Feitknecht und Gerber (1942) über Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxide. Der natürliche Hydrotalkit wurde 1842 erstmals von Carl Hochstetter beschrieben.

Zu der Mineralgruppe Hydrotalkit gehören inzwischen auch andere Vertreter der basischen Doppelhydroxide (Tab.2.1.1), die sich meist nur durch unterschiedliche Stapelfolgen der Oktaederschichten voneinander unterscheiden, mit hexagonalen (2H) oder rhomboedrischen (3R) Kristallgitter. In der neueren Literatur werden die synthetisch dargestellten Doppelhydroxide als Layered Double Hydroxides (LDH) oder Hydrotalcite-like compounds (HTlcs) bezeichnet.

Tab. 2.1.1 Hydrotalkit-Gruppe (HOFMEISTER UND VON PLATEN (1992))

Allgemeine Formel	Mineral	Kristallgitter	Literatur
$[\text{Mg}_x\text{Al}(\text{OH})_{2x+2}]^+ [0.5 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ $x=2$ und 3	Hydrotalkit	3R	Allmann, Jepsen (1969)
	Manasseit	2H	Allmann, Lohse (1966)
$[\text{Mg}_x\text{Fe}(\text{OH})_{2x+2}]^+ [0.5 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ $x=3$	Pyroaurit	3R	Allmann (1968)
	Sjögrenit	2H	Allmann, Lohse (1966)
$[\text{Mg}_x\text{Cr}(\text{OH})_{2x+2}]^+ [0.5 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ $x=3$	Stichit	3R	FrondeI (1941)
	Barbertonit	2H	FrondeI (1941)
$[\text{Mg}_x\text{Mn}(\text{OH})_{2x+2}]^+ [0.5 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ $x=3$	Desautelsit	3R	Dunn et al. (1979)
$[\text{Mg}_x\text{Fe}(\text{OH})_{2x+2}]^+ [\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ $x=3$	Meixnerit	3R	Koritnig, Süsse (1975)
$[\text{Ni}_x\text{Al}(\text{OH})_{2x+2}]^+ [0.5 \text{CO}_3 / \text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^-$ $x=3$	Takovit	3R	Bish, Brindley (1977)
$[\text{Zn}_x\text{Al}(\text{OH})_{2x+2}]^+ [0.5 \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ $x=2$	Synthetisch	3R	Thevenot et al. (1989)

2. Theoretische Grundlagen

Neben den in der Tabelle 2.1.1 angegebenen meist natürlich vorkommenden Vertretern der Hydrotalkit-Gruppe lassen sich durch Austausch der zwei- und dreiwertigen Metallionen sowie der Zwischenschichtanionen synthetische schichtförmige Doppelhydroxide darstellen. Die Vielzahl der synthetisch hergestellten Doppelhydroxide ist groß, eine gute Übersicht über das Thema bieten MEYN (1991); MEYN ET AL. (1990); RIVES (2001); HIBINO ET AL. (1999); BRATERMAN ET AL. (2004); Trifiró und Vaccari (1996); BERGAYA ET AL. (2006); CAVANI ET AL. (1991).

Der Strukturaufbau der Hydrotalkite lässt sich durch die allgemeine Formel $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]A_{x/n}^n \cdot mH_2O$ ($x = 0,17 - 0,33$) beschreiben, und leitet sich von der Brucit-Struktur ab, indem die Schichten aus kantenverknüpften $M(OH)_6$ -Oktaedern bestehen (Abb. 2.1.1), d. h. jedes Metallkation teilt zwei Hydroxidionen mit jedem Nachbarn. Die Oktaederschichten werden durch Ionenbindung zusammengehalten.

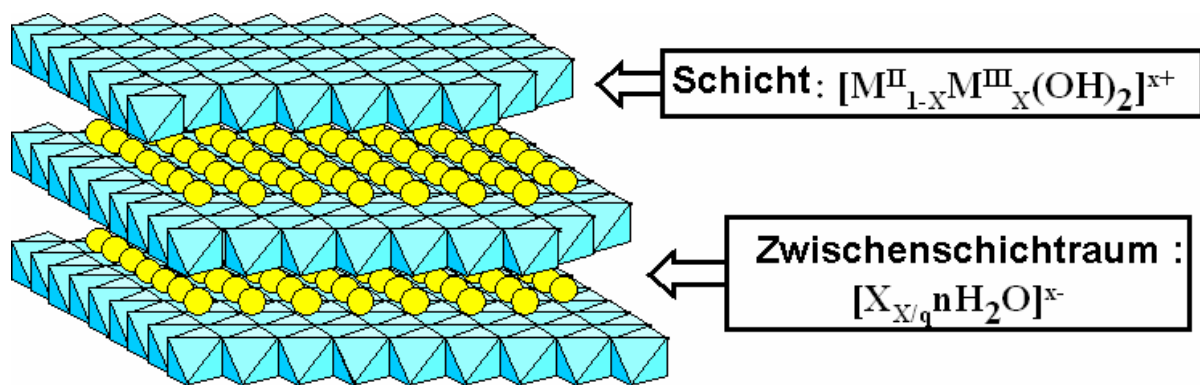


Abb. 2.1.1 Strukturaufbau von Doppelhydroxiden (aus BERGAYA ET AL. (2006))

In den einzelnen Schichten sind einige zweiwertige durch dreiwertige Metallionen ersetzt. Dadurch entsteht eine positive Überschussladung, die durch Anionen in der Zwischenschicht kompensiert wird. In dem natürlich vorkommenden Hydrotalkit mit der Formel $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$, wird der Ladungsausgleich durch das planare Carbonatanion erreicht. Zwischen den Schichten befinden sich auch Wassermoleküle, welche über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxidionen der Oktaederschichten verknüpft sind und die Schichten zusätzlich stabilisieren. Für die dreiwertigen Metallkationen in den Oktaederschichten (z. B. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) existieren unterschiedliche Anordnungen bei homogener Verteilung. Die Abbildung 2.1.2 zeigt die Anordnung in einem 2:1 und 3:1 Hydrotalkiten (2 Mg 1 Al bzw. 3 Mg 1 Al).

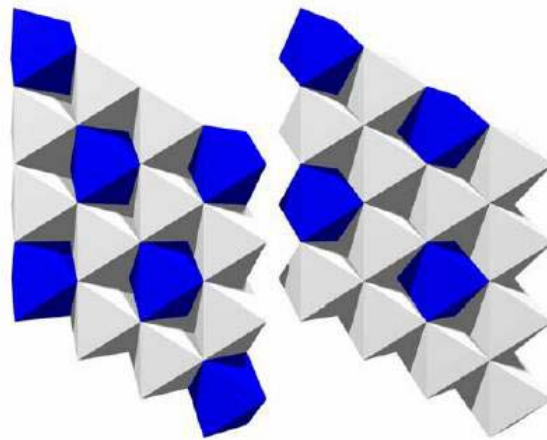


Abb. 2.1.2 Anordnung der Al-besetzten Oktaeder (blau) in einem 2:1 (links) und 3:1 (rechts) Hydrotalkit (aus RENNEMANN (1997))

Bei dem 2:1-Hydrotalkit sind jeweils diejenigen Oktaeder durch dreiwertige Metallkationen ersetzt, die nächste Nachbarn sind, beim 3:1-Hydrotalkit sind ebenfalls die nächsten Oktaeder mit dreiwertigen Metallionen besetzt, jedoch liegt noch eine Magnesiumoktaederschicht dazwischen. Das Verhältnis der zwei- zu dreiwertigen Ionen liegt in den natürlich vorkommenden Doppelhydroxiden bei 3:1 (FEITKNECHT, 1942). Im Gegensatz zu den Tonmineralien besitzen die Doppelhydroxide eine positive Schichtüberschussladung. Diese wird wie bereits erwähnt durch Anionen kompensiert. In den natürlichen Mineralien ist das Anion nur Carbonat. LDH können alle möglichen Anionen enthalten.

Die schichtförmigen Doppelhydroxide weisen ein ausgeprägtes Anionenaustauschverhalten auf, die Zwischenschichtanionen sind in der Regel durch andere Anionen ersetzbar, wobei Carbonationen die höchste Affinität besitzen (ALLMANN, 1970; HANSEN ET AL., 1991; SCHWERTFEGER, 1996). Dies ist ein wichtiger Aspekt in der vorliegenden Arbeit, da eine Darstellung „carbonatfreier“ Hydrotalkite ohne Schutzgas und hohen apparativen Aufwand sehr schwierig ist, und Nitrat als Zwischenanion leicht gegen Carbonat ausgetauscht werden kann. Als weitere charakteristische Fähigkeit der schichtförmigen Doppelhydroxide ist das hohe Quellvermögen in polaren organischen Lösungen zu nennen (DOSCH, 1967)

Die LDHs sind thermisch nicht sehr stabil und zerfallen beim Erhitzen in einem Bereich von 300-500 °C in Mischoxidverbindungen, die sich reversibel rehydratisieren lassen (ULIBARRI ET

AL., 1995). Die in der Zwischenschicht befindlichen Carbonationen decarboxylieren bei geringerer Temperatur (MEYN, 1991). Bei höheren Temperaturen entstehen irreversibel Spinelle.

2.2 Pickering-Emulsionen

Die stabilisierende Wirkung von feinverteilten Feststoffen ist das erste Mal zu Beginn des letzten Jahrhunderts von S. U. Pickering (1907) beschrieben worden. Pickering entdeckte, dass eine Emulsion aus Kalkwasser, Kupfersulfat, dünnflüssigen Paraffin und Wasser stabil war und als Fungizid im Weinbau eingesetzt werden konnte (bouillie bordelaise), indem das Zusammenfließen dispergierter Tröpfchen zweier nicht mischbaren Phasen durch die Ausbildung einer dicht gepackten Feststoffschicht in der Phasengrenzfläche verhindert wird (Abb. 2.2.1).

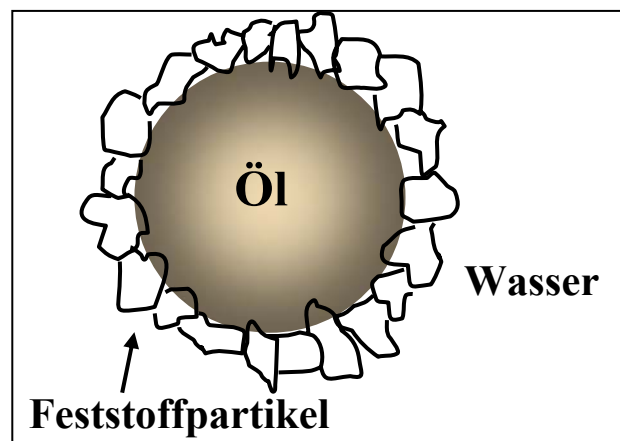


Abb. 2.2.1 Schematische Darstellung einer feststoffstabilisierten Emulsion

Dieses Phänomen wurde weiterhin durch Pickering (1910), Ramsden und Oxon (1904) eingehender untersucht. Die Verwendung sog. Pickering-Emulsionen nimmt in der heutigen Zeit zu und findet sich im kosmetischen (MAY-ALERT UND LIST, 1986; DAHMS, 1992; STILLER, 2003; MELZER, 2000) ebenso wie im technischen Bereich (z. B. Erdölförderung, Asphalt-Herstellung (YAN UND MASLIYAH, 1997; SULLIVAN UND KILPATRICK, 2002) und der Extraktion von Bitumen aus Teersanden (MOORE, 1919; BRIGGS, 1921) wieder. Eine Erklärung der Stabilisierung von Öl/Wasser-Systemen durch feinteilige Feststoffe wurde in der Literatur von Finkle et al. (1923) beschrieben, indem eine Analogie zu der tensidstabilisierten Emulsionen durch die „Bancroft

Regel“ (BANCROFT, 1912, 1913) gefunden wurde. Die Stabilisierung der Öl/Wasser-Systeme mittels feinteiliger Feststoffe wird durch die Benetzbarkeit der zu emulgierenden Phasen dargelegt, welches für die Auswahl des zu benutzendes Emulgators wichtig ist.

Erweiterte Stabilisierungsmechanismen der Pickering-Emulsionen mit nanaopartikulären Feststoffpartikeln (z. B. Silica, Smectite, Laponit und Polystyrene-Latex-Partikel) werden in der neueren Literatur (ABEND ET AL., 1998, ABEND UND LAGALY, 2001; BINKS UND LUMSDON, 1999, 2000, 2001; BINKS UND KIRKLAND, 2002; BINKS ET AL., 2005; GIERMANSKA-KAHN ET AL., 2002; HASSANDER ET AL., 1989; LAGALY ET AL., 1999, 2001; MELLE ET AL., 2005; MIDMORE, 1998, 1999; STILLER 2003; THIEME ET AL., 1999; VIGNATI ET AL. 2003; YAN UND MASLIYAH 1993, 1994, 1995A, 1995B, 1997; YAN ET AL., 2001) beschrieben. Die mechanisch-sterische Stabilisierung in Pickering Emulsionen erläuterten zwei Aspekte.

Der erste Aspekt umfasst die Adsorption des kolloidalen Feststoffs an der Wasser/Öl-Grenzfläche und die dadurch entstehende Ausbildung einer dichtgepackten Feststoffschicht an der Öltröpfchenoberfläche (ABEND ET AL., 1998; BINKS UND LUMSDON, 1999, 2000, 2001; BINKS UND KIRKLAND, 2002; BINKS ET AL., 2005; TSUGITA ET AL., 1983; TAMBE UND SHARMA, 1993, 1994, 1995).

Ein weiterer unterstützender Prozess ist die Ausbildung eines stabilisierenden Netzwerkes durch Partikel-Partikel-Wechselwirkungen (Abb. 2.2.2) in der kontinuierlichen Phase, die eine Erhöhung der Viskosität der Emulsion zur Folge hat. Dies hat den Vorteil, dass es nach dem Stokes'schen-Gesetz zu einer Immobilisierung der Tropfen kommt und die Gefahr der Phasentrennung vermindert wird (ABEND ET AL., 1998; LAGALY ET AL., 1999).

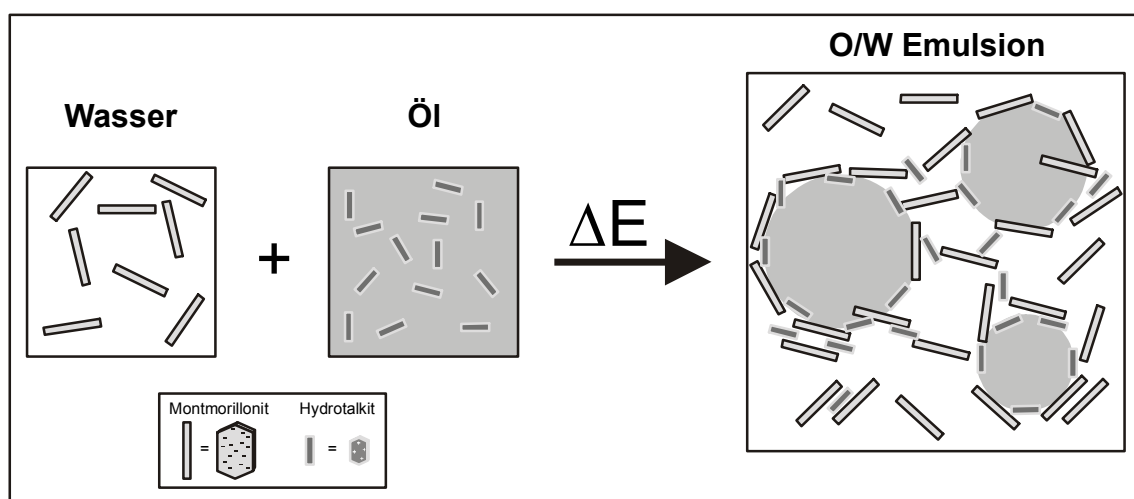


Abb. 2.2.2 Modellvorstellung zur Heterokoagulation von Montmorillonit und Hydrotalkit in Öl/Wasser-Systemen (aus ABEND (1999))

2. Theoretische Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Stabilisierung von Öl/Wasser-Systemen eine Kombination aus schichtförmigen nitrathaltigen Doppelhydroxiden und dem 2:1 dioktaedrischen Schichtsilikat Montmorillonit untersucht. Dieses Heterokoagulat folgt den oben angegebenen Stabilisierungsmechanismen, da der Aufbau des Montmorillonites (Abb. 2.2.3) aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{Me}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern besteht und diese eine negative Schichtladung und positive Randladungen bewirken. Diese unterschiedlichen Ladungsanteile sowie die Delamination in Wasser des Natrium-Montmorillonites in einzelne Schichten bewirken die Bildung von stabilisierenden Kartenhausstrukturen und eine elektrostatische Bindung mit den positiv geladenen Doppelhydroxiden zu Heterokoagulaten. Der synergetische Komplex zwischen Coemulgator (z.B. Doppelhydroxid, Chitosan, TiO_2) und Tonmineral (Montmorillonit) formt einen festen Film auf der O/W-Phasengrenzfläche (LEVINE ET AL., 1989; LEVINE UND SANFORD, 1985; TAMBE UND SHARMA, 1993). Hierbei können sehr stabile dreidimensionale Netzwerkstrukturen gebildet werden, die die Koaleszenz der Tröpfchen verhindern und eine hohe Viskosität der Emulsion aus diesem Aspekt resultiert. Weitere Literaturbeispiele, in denen Tonminerale als Feststoffemulgatoren beschrieben wurden: Bechold et al. (1921); Mukerjee und Sivastava (1956,1957); Tambe und Sharma (1993, 1994, 1995); Yan und Masliyah (1993, 1994, 1995a, 1995b, 1997); Abend (1999).

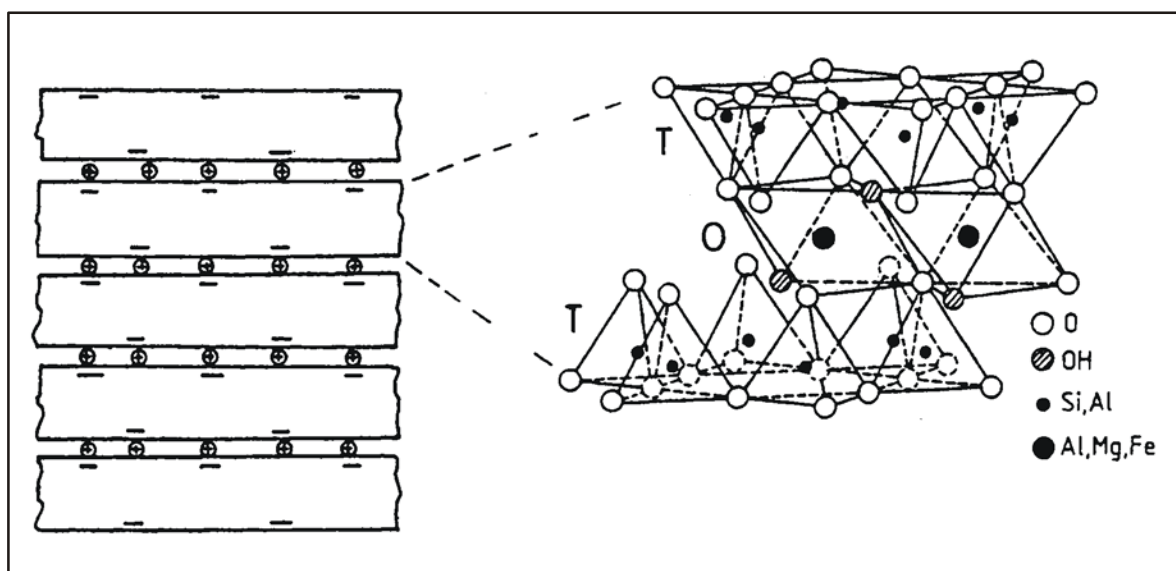


Abb. 2.2.3 Kristallstruktur einer Silicatschicht smectitischer Tonminerale (aus LAGALY und Köster (1993))

Die Vorteile und Unterschiede zu den herkömmlichen Emulgatoren gemäß IUPAC-Definition sind unter anderem die nicht Herabsetzung der Grenzflächenspannung, obwohl die eingesetzten Feststoffe eine Affinität zu den Grenzflächen besitzen (BINKS, 2002). Die Adsorption der

Feststoffteilchen an der Grenzfläche ist im Vergleich zu den niedermolekularen Mizellen irreversibel und eine Desorption kann nur unter Aufbringen von erheblicher Energie erfolgen. Die Adsorptionsenergie der Feststoffpartikel an der Grenzfläche steht im direkten Zusammenhang zur Partikelgröße und Feststoffbenetzbarkeit (BINKS UND LUMSDON, 2000).

Bei der Feststoffstabilisierung von Emulsionen ist die Benetzbarkeit der Feststoffoberflächen ein wichtiger Parameter zur Vorhersage des Emulsionstyps (O/W-Emulsion oder W/O-Emulsion), vergleichbar dem HLB-Wert bei Tensiden, d. h. unterschiedliche Feststoffe beeinflussen den Emulsionstyp (Tab.2.2.1).

Tab. 2.2.1 Beispiele für Feststoffemulgatoren (aus DANIELS (2004))

O/W-Emulgatoren	W/O-Emulgatoren
Hochdisperses Siliciumdioxid	Aluminiumoxid
Bentonit	Kohle
Veegum	Magnesiumoxid
Titandioxid, gecoatet	Magnesiumtrisilikat ¹
Zinkoxid, gecoatet	Kristalline Fettalkohole
Bornitride	Titandioxid, gecoatet
Ethylcellulose	Zinkoxid, gecoatet
	Ethylcellulose

¹ pharmazeutische Bezeichnung für Sepiolith

Die Benetzungseigenschaften der Feststoffpartikel machen Grenzflächenaffinität und die damit verbundene Adsorption an der Phasengrenzfläche aus (BINKS UND LUMSDON, 2000) und lassen sich mit der Parametergröße Kontaktwinkel θ des Feststoffes mit der Phasengrenzfläche wiedergeben (Abb. 2.2.4). Die Phasenlage wird durch den Kontaktwinkel θ bestimmt, der die Wechselwirkung des Feststoffes mit der Grenzfläche aus Öl- oder Wasserphase beschreibt (YAN UND MASLIYAH, 1993).

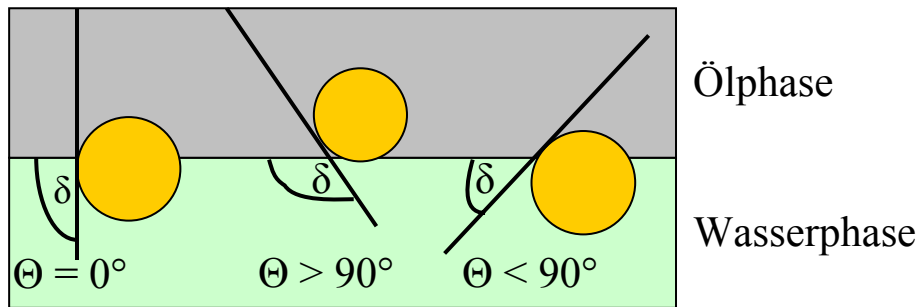


Abb. 2.2.4 Abhängigkeit der Feststoffpartikellage in der Grenzfläche vom Benetzungswinkel bei der Emulsionsstabilisierung

Erstmals wurde 1923 von Finkle et al. ein Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit der Feststoffteilchen und der Bildung von O/W- bzw. W/O-Emulsionen erwähnt. In feststoffstabilisierten Emulsionen wird die flüssige Phase zum Dispersionsmittel, die die Feststoffpartikel besser benetzt. Dies wurde in Anlehnung an die Theorie von Bancroft (BAUER ET AL., 1997) festgelegt. Die chemische Natur des Feststoffes ist weniger wichtig als die Benetzungseigenschaft. Ein Kontaktwinkel von 0° bedeutet eine vollständige Benetzung (Abb. 2.2.4 und 2.2.5), d. h. die Flüssigkeit spreitet auf der Festkörperoberfläche. Je größer der Kontaktwinkel wird, desto schlechter ist die Benetzung (BAUER ET AL., 1997). Bei Kontaktwinkeln kleiner als 90° bilden feststoffstabilisierte Emulsionen einen O/W-Emulsionstyp (Binks und Clint, 2002; SCHULMANN UND LEJA, 1954; TADROS UND VINCENT, 1983). Eine W/O-Emulsion bildet sich, wenn der Kontaktwinkel zwischen Phasen-grenze und Feststoffpartikel (gemessen in der Wasserphase) größer als 90° ist (Abb. 2.2.4 und 2.2.5).

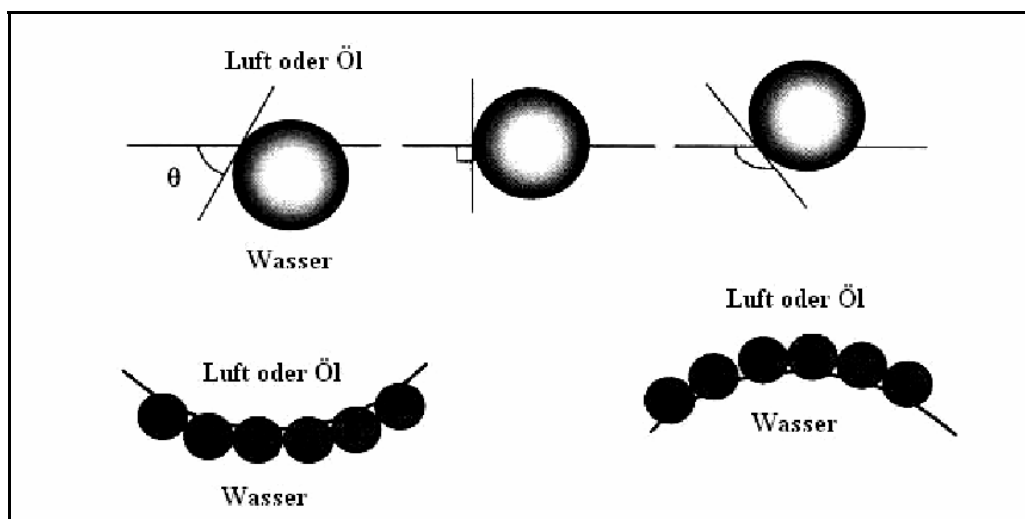


Abb. 2.2.5 Kontaktwinkel eines Feststoffpartikel in der Wasser/Öl oder Luft-Grenzfläche und die Auswirkung durch Änderung des Kontaktwinkels auf den Emulsionstyp bzw. Krümmung der Grenzfläche (unten). Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ (links), $\theta = 90^\circ$ (Mitte) und $\theta > 90^\circ$ (rechts) (aus BINKS (2002)).

Die verwendeten Feststoffe zur Stabilisierung von Öl/Wasser- Gemischen dürfen nicht zu hydrophob sein (größerer Kontaktwinkel) oder sehr hydrophil (niedriger Kontaktwinkel), da sie sich sonst nicht in der Phasengrenzfläche aufhalten und ihre stabilisierende Wirkung verlieren. Durch Zusatz von Tensiden kann diese Oberflächeneigenschaft verändert werden.

Neben dem Benetzungsverhalten sind weitere Parameter für die Stabilisierung von Emulsionen durch Feststoffe von Bedeutung. Die Stabilität der gekrümmten Flüssigkeitsmenisken zwischen zwei festen Teilchen (LEVINE ET AL., 1989; DENKOV ET AL., 1992) sowie eine Kontaktwinkel-hysterese erhöhen die Stabilität der mechanischen Barriere zwischen den Öltröpfchen (TADROS UND VINCENT, 1983). Binks und Lumsdon (2000) haben diesen Zusammenhang am Beispiel von nanopartikulären Silica bewiesen. Sie zeigten, dass ein Zusammenhang zwischen der Adsorptionsenergie E der Feststoffe an der Grenzfläche und der Stabilität der Emulsionen besteht, ebenso dass die Stabilität und der Typ der Emulsion von der Dispergierung der Phasen abhängt, d. h. ob die Teilchen zuvor in Öl oder Wasser dispergiert worden sind. Bei der Teilchendispergierung in der Ölphase entstanden bevorzugt W/O- Emulsionen.

$$E = \pi \cdot r^2 \cdot \gamma_{ow} (1 \pm \cos \theta)^2 \quad (\text{Gleichung 2.2.1})$$

mit:	$E = \text{Adsorptionsenergie [kJ]}$	$r = \text{Partikelradius [m]}$
	$\gamma_{ow} = \text{Grenzflächenspannung [mN m}^{-1}\text{]}$	$\theta = \text{Kontaktwinkel [}^\circ\text{]}$

Die Adsorptionsenergie E hängt nach der Gleichung (2.2.1) von dem Radius r eines sphärischen Partikels, der Spannung γ einer Grenzfläche zwischen Öl- und Wasserphase und dem Kontaktwinkel θ , den ein Feststoffteilchen mit der Wasserphase bildet, ab (BINKS UND LUMSDON, 2000).

Nicht nur die Struktur der verwendeten Feststoffteilchen beeinflusst die Stabilisierung von Emulsionen, auch die Teilchengröße kann einen Einfluss haben (MELLE ET AL., 2005). Bei kolloidalen Feststoffen (Teilchen kleiner 1 μm) ist die spezielle Oberfläche sehr groß, und es kann eine vollständige Bedeckung der Grenzfläche bei geringen Mengen Feststoff erreicht werden. Man verwendet z. B. delaminierte Natriumbentonite, die sich an der O/W-Grenzfläche

anlagern und dünne Silicatschichten um die Öltröpfchen bilden. Allgemein gesagt, sollen die eingesetzten Feststoffpartikel kleiner sein als die sich bildenden Öltröpfchen. Die Gleichung 2.2.1 zeigt den energetischen Zusammenhang zwischen der Stabilität der Emulsion (proportional zur Adsorptionsenergie) und der Partikelgröße der Feststoffe. Die Partikel müssen jedoch eine Mindestgröße von 1 μm unterschreiten, um nicht durch die Gravitation zu sedimentieren. Nach Gleichung 2.2.2 nimmt die Adsorptionsenergie mit zunehmenden Partikelgrößen im Bereich 0,1 bis 100 nm quadratisch zu (Binks, 2002). Für sehr kleine Teilchengrößen $< 0,5$ nm wird eine minimale Adsorptionsenergie gemessen und diese Feststoffe liegen in einem Bereich von Tensidemulgatoren. In Analogie zu den Tensiden, kann eine Adsorption und Desorption an der Grenzfläche stattfinden, so dass eine mechanische Barriere durch Feststoffe nicht stabil genug ist. Für Partikel im Größenbereich 500 nm bis 8 μm findet die Gleichung 2.2.1 keine Gültigkeit, mit steigender Teilchengröße nimmt dann die Stabilität der Pickering Emulsionen ab (BINKS UND LUMSDON, 2001).

3. Methoden zur Charakterisierung

3.1 Charakterisierung der schichtförmigen Doppelhydroxide

3.1.1 Pulverdiffraktometrie (XRD)

Zur Charakterisierung der Doppelhydroxide wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen, aus denen die Kristallinität der Proben, die Schichtabstände sowie der Durchmesser der Kristallite ermittelt wurden. Die Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma Siemens D5000 Pulverdiffraktometer mit Reflexionsprimärmonochromator (Cu-K_{α1}, λ = 1.5405Å) durchgeführt.

Die getrockneten Proben wurden in einem Bereich von 5° bis 40° 2Θ mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 0.02 ° · s⁻¹ und einer Schrittzeit von 3,5 s vermessen. Die Proben wurden mit Hilfe der JCPDS Pulverdiffraktometrie Datenbank und weiteren Literaturstellen identifiziert (ALBISTON ET AL., 1996; RIVES, 2001). Die Schichtabstände wurden aus dem (003)-Reflex bestimmt.

Die quantitative Bestimmung von Kristallgrößen aus Pulverdiffraktogrammen wurde nach Scherrer durchgeführt. Die mittlere Teilchengröße D wurde aus der Halbwertsbreite des Maximalintensitätsreflexes H_B in Grad (bei Doppelhydroxiden der (003)-Reflex) mit Hilfe der Scherrergleichung berechnet (Gleichung 3.1.1):

$$D = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{H_B \cdot \cos \Theta} \quad [\text{Å}] \quad (\text{Gleichung 3.1.1})$$

Neben der Halbwertsbreite H_B, der Wellenlänge λ und dem Beugungswinkel Θ, kommt mit dem Faktor 57,3 (360° = 2π in Å und 1 Å = 57,2958) ein Umrechnungsfaktor von Längen in Winkelgrade dazu. K ist eine Konstante (Formfaktor), die je nach Kristallgestalt Werte zwischen 0,86 und 1,39 annehmen kann. Näherungsweise wird dieser üblicherweise mit K=1,0 festgesetzt (KRISCHNER, 1990).

3. Methoden zur Charakterisierung

3.1.2 Fourier–Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Messung erfolgte im mittleren IR-Bereich (MIR) von 500 bis 4000 cm^{-1} bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} mit einem FT-IR Spektrometer (ATI Mattson Genesis IR-Spektrometer).

Zur Messung wurde 1 mg der pulverisierten Probe mit etwa 300 mg trockenem Kaliumbromid in einem Achatmörser verrieben und unter einem Druck von 10 t cm^{-2} zu einer Tablette gepresst.

3.1.3 FT-Raman-Spektroskopie

Die FT-Ramanspektren wurden mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66 der Firma Bruker, Rheinstetten aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 250 und 3300 cm^{-1} und die Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Als Lichtquelle wurde ein Nd/YAG- Laser (1064 nm) verwendet.

3.1.4 Thermoanalyse (DTA/TG)

Die Messungen wurden mit der Thermolyseapparatur STA 429 DTA-TG der Firma Netzsch durchgeführt.

Zur Messung wurden einige Milligramm der zu untersuchenden Probe in einen Al_2O_3 -Tiegel eingewogen und unter einem Luftstrom von 75 ml/min mit einer Heizrate von 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$ von 20 $^\circ\text{C}$ auf 900 $^\circ\text{C}$ aufgeheizt.

3.1.5 Elementaranalyse (CHN)

Zur Charakterisierung der Doppelhydroxide wurde der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteil mittels vollständiger Verbrennung der Probe und quantitativer, gravimetrischer Analyse der Verbrennungsgase ermittelt. Die Elementaranalyse wurde mit einem CHN-Euro EA Elemental Analyzer (Euro Vector, Instruments & Software) durchgeführt.

3.1.6 Elektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Teilchenmorphologie der LDHs wurde elektronenmikroskopisch mit XL30 ESEM mit PGT-IMIX PTS EDAX System (30 kV Beschleunigungsspannung) der Firma Phillips erfasst. Gleichzeitig wurden EDAX (energy dispersive analysis of X-rays) Aufnahmen durchgeführt, um die elementare Zusammensetzung der Doppelhydroxide zu untersuchen.

3.1.7 Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen

Die Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilung der Doppelhydroxide wurde mit vier Methoden bestimmt.

Bei der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) (UZGIRIS, 1981; RAWLE, 1993; LAGALY ET AL., 1997; DÖRFLER, 2002) wird die Intensitätsfluktuation des Streulichtes gemessen, welche mit der Brownschen Molekularbewegung der zu untersuchenden Partikel zusammenhängt. Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS, dynamische Lichtstreuung) kann als Standardmethode im Submikrobereich ($< 1 \mu\text{m}$) angesehen werden und ist nicht trivial, da höchste Sauberkeit gefragt ist. Jede kleinste Verunreinigung (Staub- oder kleinste Fremdpartikel) verfälschen die Messung. Aus der Detektion des Streulichtes wird bei Kenntnis von diversen Parametern (Wellenlänge des Lasers, Streuwinkel, Brechungsindex der Lösung) die Korrelationsfunktion des Streulichtes vom Rechner erstellt, aus der der Diffusionskoeffizient errechnet wird. Aus diesem lässt sich an Hand der Stokes-Einstein-Gleichung (3.1.2) der hydrodynamische Durchmesser d_H berechnen, der auch die Solvathülle der Teilchen umfasst.

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (\text{Gleichung 3.1.2})$$

mit d_H = hydrodynamischer Radius, η = Viskosität, D = Diffusionskoeffizient

Aus den Messungen der Streulichtfunktion mittels PCS wird eine intensitätsgewichtete Verteilung erhalten. Das bedeutet, dass bei polydispersiven Systemen die größeren Partikel stärker gewichtet werden. Bei der Teilchengrößenmessung von plättchenförmigen Partikeln werden die Äquivalentradien erhalten.

3. Methoden zur Charakterisierung

Die Messung wurde mit dem Gerät ZetaPlus von Brookhaven (Brookhaven Instruments Corporation) mit einer Laserwellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$, 15 mW und einem Detektor in 90° Stellung durchgeführt.

Einige Milligramm der Probe wurden in 20ml dest. Wasser dispergiert und 15 Minuten in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK 100) dispergiert. Anschließend wurde die Dispersion in Küvetten überführt und mehrmals gemessen.

Zum Vergleich wurden die Proben auch mit dem Laserstreulicht-Spektrometer Horiba LA-920 (Abb. 3.1.1) untersucht. Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip der statischen Lichtstreuung, und die Partikelgrößenverteilung wird nach der Mie-Theorie (MIE, 1908) berechnet.

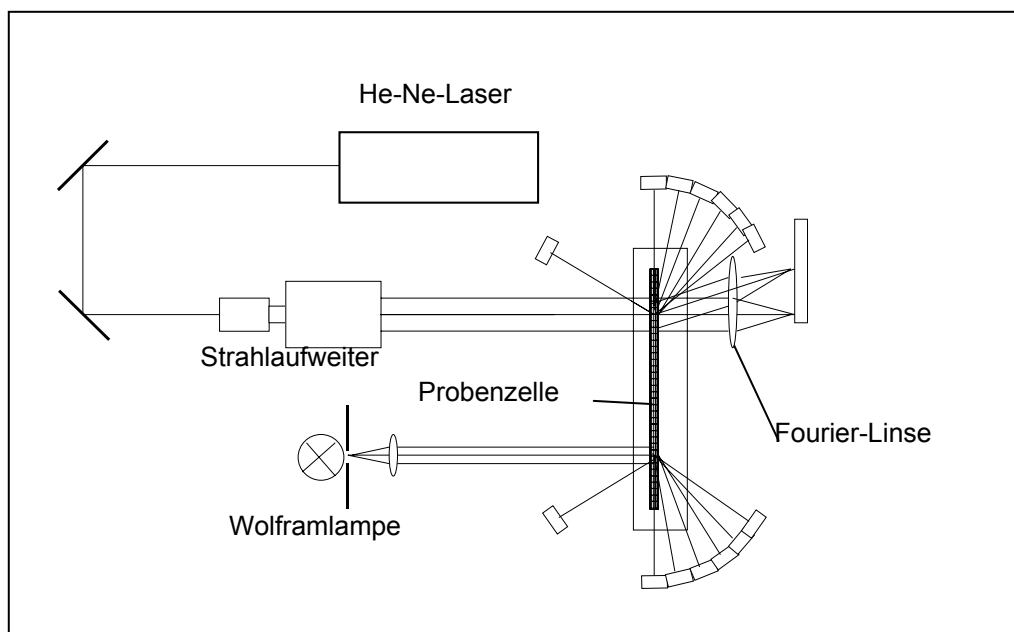


Abb. 3.1.1 Schematischer Aufbau des Horiba LA-920 (aus FRAHM (2005))

Das durch die Teilchen gestreute monochromatische Licht des Lasers wird in drei unterschiedliche Bereiche aufgeteilt, die Seitwärtsstreuung (Streuwinkel $\Theta = 90^\circ$), Vorwärtsstreuung (Winkelbereich $0 \leq \Theta < 90^\circ$) und Rückwärtsstreuung ($90^\circ < \Theta < 180^\circ$). Die Intensität des gestreuten Lichtes und der Brechungsindex ist von der Größe des Partikels abhängig. Die richtungsabhängige Intensitätsverteilung der Lichtstreuung hängt von der Größe der Teilchen und der Wellenlänge des Lichtes ab, dadurch kommt es zu der Einteilung in drei Bereiche.

Abbildung 3.1.1 macht das Prinzip der Horiba LA-920 deutlich. Mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) wird die Vorwärtsstreuung erzeugt und mit einem ringförmigen Porzellandetektor gemessen. Die Erfassung des Seit- und Rückstreulichtes geschieht durch 12 zusätzliche Detektoren. Die Streulichtintensität kleinerer Partikel wird durch eine zusätzliche Lichtquelle (Wolframlampe mit $\lambda = 405 \text{ nm}$) erhöht. Die Teilchengrößenverteilung wird auf Basis des Volumens berechnet.

Zur Messung wurden etwa 200 ml bidest. Wasser vorgelegt, um eine Entgasung des Pumpen- und Ultraschallsystems zu gewährleisten und eine Hintergrundmessung (Nullmessung) zu tätigen. Erst dann wurde feste Probe zugegeben, bis die Transmission optimal war. Die gesamte Mischung wurde im Pumpsystem mit Ultraschall geräteintern 15 Minuten behandelt, um vorhandene Agglomerate zu zerstören. Anschließend wurden Partikelgröße und Größenverteilung gemessen.

Als weitere Messmethode der Partikelgrößenbestimmung wurde die Scheibenzentrifuge von Brookhaven BI-DCP verwendet. Die Messung erfolgte nach dem Prinzip der Sedimentationsgeschwindigkeit der Teilchen in einer transparenten Hohl­scheibe bei einer Rotation von 3000 rpm (Abb.3.1.2).

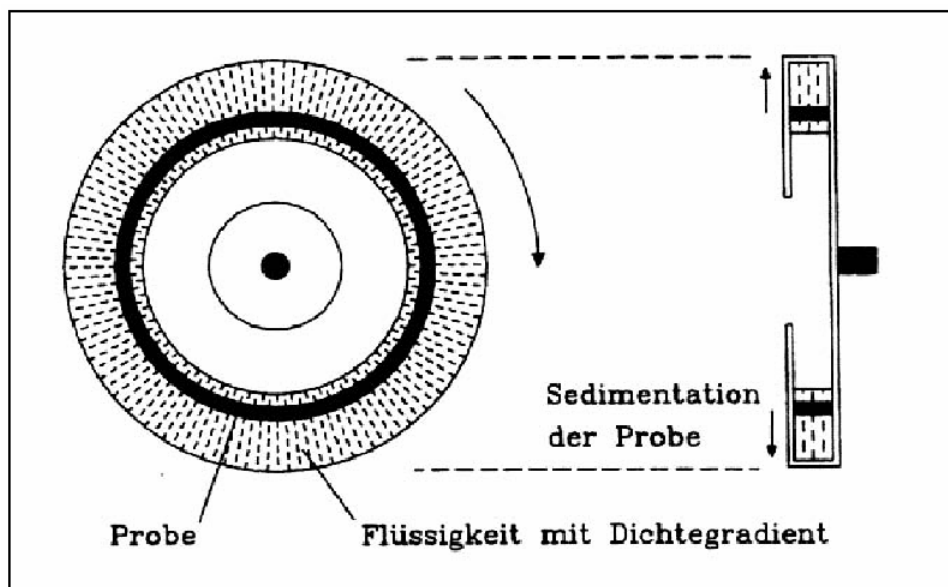


Abb. 3.1.2 Prinzip der Sedimentiergeschwindigkeit in der Scheibenzentrifuge

Die unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeit der zu untersuchenden Teilchen steht im Zusammenhang mit dem Stokes'schen Gesetz und wird daher zur Auswertung benutzt, da die Sedimentationsgeschwindigkeit von dem Durchmesser und der Dichte der Partikel abhängt. Die Messung erfolgte im homogenen Modus, indem die zu untersuchende Dispersion (15 mL) in die Scheibe injiziert wurde. Die Rotation der Hohlscheibe verursachte einen Dichtegradient der Flüssigkeit, der sich durch die Sedimentation der Probe bildete (Abb. 3.1.2).

3.1.8 Elektrophoretische Mobilität

Die elektrophoretische Beweglichkeit gehört zu den elektrokinetischen Phänomenen und ist ein leicht experimentell zugänglicher kolloidchemischer Parameter, durch den Informationen über das elektrokinetische Potential kolloidaler Teilchen erhalten werden.

Die elektrophoretische Mobilität wurde mit dem ZetaPlus der Firma Brookhaven Instruments GmbH bestimmt und basiert auf dem Prinzip der Laserdopplerelektrophorese. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Hydrotalkitpartikel im angelegten Wechselfeld wird gemessen durch die Frequenzverschiebung des eingestrahnten Laserlichtes, die durch den Dopplereffekt auftritt.

$$f_D = \frac{2 \cdot \sin(\Theta/2)}{\lambda} \cdot v \quad (\text{Gleichung 3.1.3})$$

Dabei ist Θ = Streulichtwinkel, f_D = Dopplerfrequenz [Hz],
 λ = Wellenlänge des Laserlichtes [m], v = Partikelgeschwindigkeit [ms^{-1}]

Aus der Partikelgeschwindigkeit ergibt sich die elektrophoretische Mobilität μ . Diese wird geräteintern durch die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (Gleichung 3.1.4) in das Zeta-potential umgerechnet:

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\eta} \cdot \zeta \quad (\text{Gleichung 3.1.4})$$

mit ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 = elektrische Feldkonstante ($8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$),
 E = Feldstärke [V m^{-1}], η = Viskosität des Dispersionsmittels [$\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$], ζ = Zetapotential [V]

Die Umrechnung der elektrophoretischen Mobilität in das Zetapotential nach der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (Gleichung 3.1.4) ist nur im Idealfall für monodisperse kugelförmige Teilchen erlaubt (LAGALY ET AL., 1997). Diese Tatsache darf bei der Auswertung der Messergebnisse nicht außer Acht gelassen werden.

3.1.9 Wasserdampfadsorption

Zur Erfassung der unterschiedlichen Wasserdampffaffinität zwischen einem nitrat- und carbonathaltigen Hydrotalkit wurden Wasserdampfadsorptionsisothermen aufgenommen.

Dazu wurden getrocknete Proben von 100 mg in abgeschlossenen Glasgefäßen unter definierter Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Die Adsorption von Wasser aus der Gasphase wurde gravimetrisch bis zur Gewichtskonstanz ermittelt (STOKES, ROBINSON 1949; CARR, HARRIS 1949; BENEKE, KRUSE, LAGALY 1984). Die Gefäße enthielten unterschiedlich definierte Luftfeuchtigkeiten, die durch gesättigte Salzlösungen (Tab. 3.1.1) eingestellt wurden (HANDBOOK OF CHEMISTRY UND PHYSICS, 1968).

Tabelle 3.1.1 Luftfeuchtigkeit in einer abgeschlossenen Atmosphäre über der gesättigten Salzlösung bei 25 °C

Gesättigte Salzlösung	Relative Luftfeuchtigkeit [%]
Diphosphorpentoxid (ohne Wasser)	0
Zinkchlorid	10
Kaliumacetat	20
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

3.2 Charakterisierung der feststoffstabilisierten Systeme

3.2.1 Stabilitätstests

Die Stabilitätsbeurteilung von Emulsionen kann auf vielfältige Art und Weise durchgeführt werden. Betrachtet man Öl/Wasser-Systeme im thermodynamischen Sinne, so kann man davon ausgehen, dass innerhalb dieser Emulsionen ständig Reaktionen ablaufen, da ihre Komponenten sich nicht im Gleichgewicht befinden. Am absoluten Nullpunkt waren aus thermodynamischer Sicht ein Stillstand der Reaktionen erreicht, da die Entropie, die als Triebkraft für ablaufende Reaktionen betrachtet werden kann, nach dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik Null beträgt (ATKINS, 1993). Bei allen anderen Temperaturen finden folglich permanent Reaktionen im System statt. Die Einflussgrößen auf die Stabilität von Emulsionen können vielseitig sein (Tabelle 3.2.1) (RENG, 1984).

Tabelle 3.2.1 Stabilitätsbeeinflussende Faktoren (aus RENG (1984))

physikalisch	chemisch	mikrobiologisch
Temperatur mechanische Energie Licht Schallwellen	Alkalien, Säuren Gase Metalle Salze	Bakterien Pilze Hefen Viren

Der Einfluss der physikalischen und chemischen Faktoren auf die Stabilität von Mehrphasensystemen ist in den Abbildungen 3.2.1a und 3.2.1b nochmals verdeutlicht.

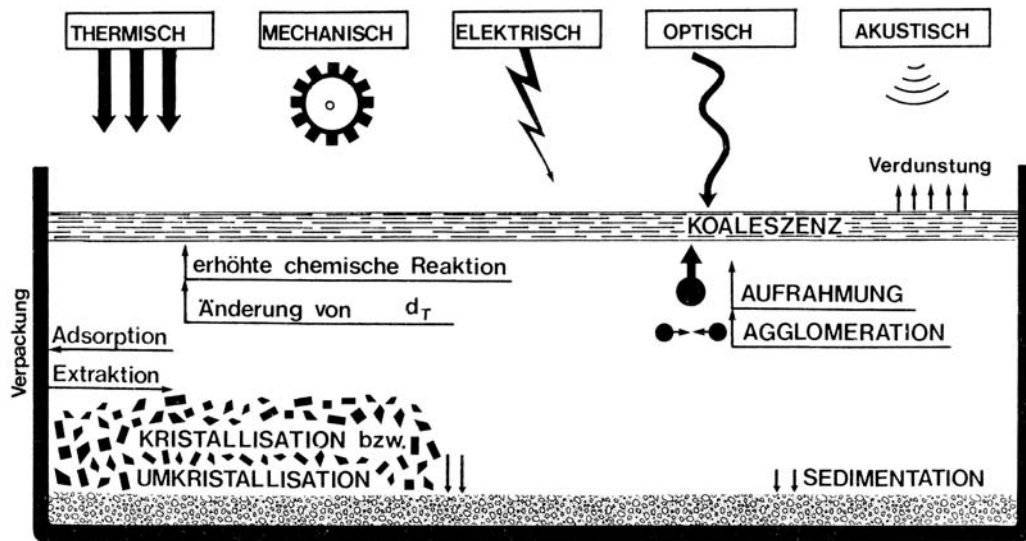


Abb. 3.2.1a Einfluss von physikalischen Faktoren auf die Emulsionsstabilität (aus RENG (1984))

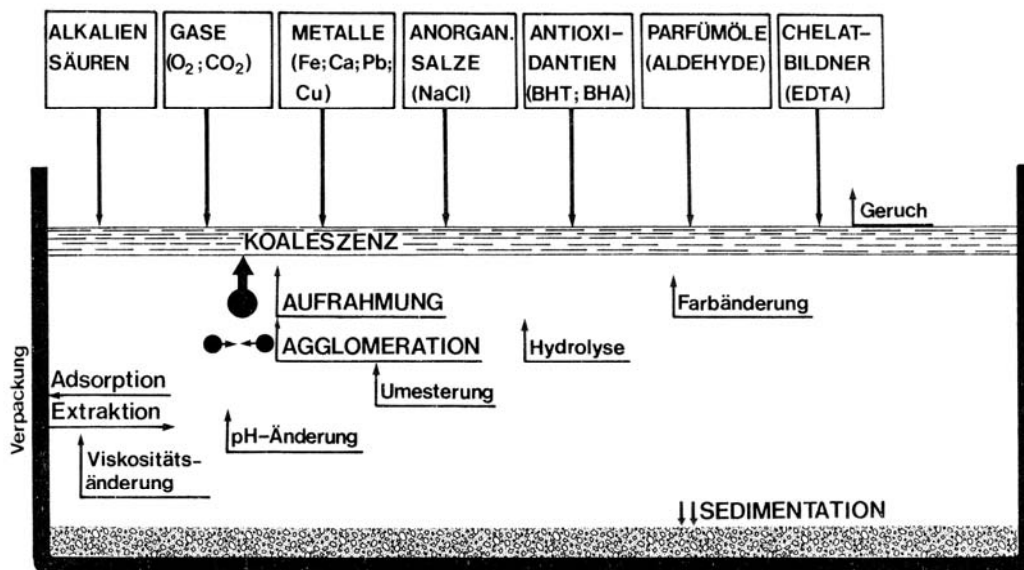


Abb. 3.2.1b Einfluss von chemischen Faktoren auf die Emulsionsstabilität (aus RENG (1984))

Die Langzeitlagerstabilitätsbeurteilung unter Normalbedingungen von Zubereitungen sollte mindestens 2 Jahre betragen (QUACK ET AL., 1975). Die Stabilität von Emulsionen kann auch mikroskopisch durch Auswertung der Tröpfchengrößen abgeschätzt werden (siehe hierzu Kapitel 3.2.4).

Nicht alle oben genannte Faktoren wurden in dieser Arbeit zur Stabilitätsbeurteilung untersucht.

3. Methoden zur Charakterisierung

Es wurde lediglich die Auswirkung von Temperatur, mechanischer Energie, Schallwellen und unterschiedlichen Salzen auf die Pickering-Systeme getestet. Die Instabilität durch physikalische Einflüsse führt allgemein zur Veränderung des Verteilungszustandes der Emulsion durch Zusammenfließen von Öltröpfchen bis hin zur vollständigen Phasentrennung. Die verschiedenen Schritte der Emulsionsbrechung sind in Abbildung 3.2.2 dargestellt. Die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Mechanismen des Aufrahmens, Sedimentierens, Koaleszenz und Flockung sind ausführlich bei LAGALY ET AL. (1997) und DÖRFLER (2002) behandelt.

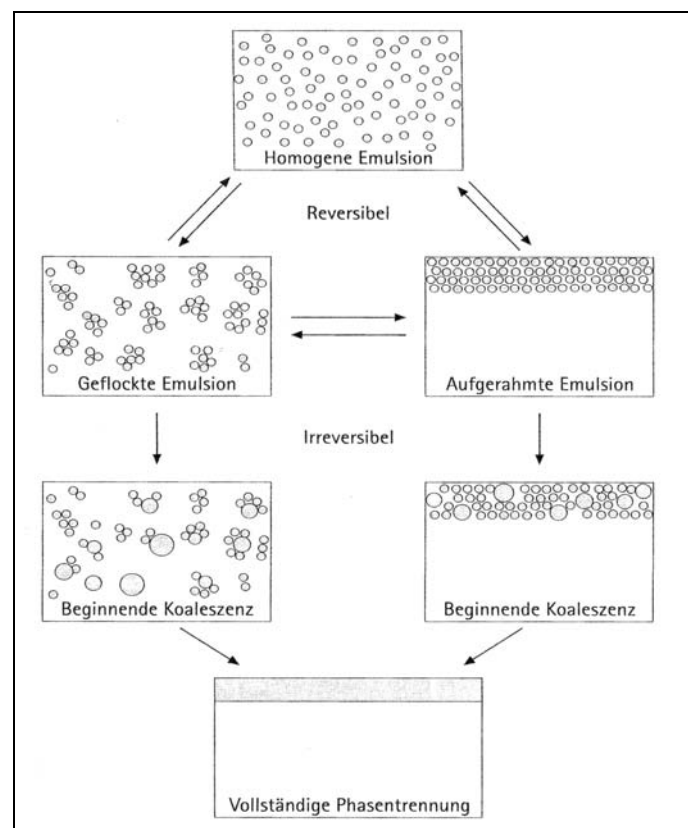


Abb.3.2.2 Schritte der Emulsionsbrechung (aus DANIELS (2004))

Die Beeinflussung der Stabilität durch den Temperaturfaktor wurde schon angesprochen. Des Weiteren führt eine Temperaturerhöhung z. B. zur Erniedrigung der Viskosität und damit zum erleichterten Brechen der Emulsion (MIELCK, 1975). Ebenso führt die Zufuhr von thermischer Energie häufig zur Beschleunigung chemischer Reaktionen, Änderung von Dichtedifferenzen, des Löslichkeitsproduktes, des Verteilungskoeffizienten und der Steigerung der Brownschen Molekularbewegung, die einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität von Emulsionen haben. Eine Änderung der Aggregatzustände und Inversion der Phasenverhältnisse kann die Folge sein.

Man benutzt die Temperaturtests, um den Zeitraum der Untersuchung bei Stabilitätsbetrachtungen (Langzeitstabilitätstests) zu verkürzen. Als Regel wurde eingeführt, dass ein Erwärmen auf 40 °C die Stabilitätszeit auf etwa $\frac{1}{4}$ verkürzt, d.h. die Untersuchung der Probe für 3 Monate bei 40 °C ist gleichwertig mit der Langzeitbeurteilung von einer Probe bei Raumtemperatur über einen Jahreszeitraum (FRIBERG ET AL., 1988).

Der Einfluss von Temperatur auf die Mehrphasensysteme wurde im Kühlschrank (2-4 °C), Gefrierschrank (-18 °C) und Wärmeschrank (40 °C) wie folgt geprüft:

Es wurden jeweils 10 g der Emulsionen in Schnappdeckelgläser überführt und für 3 Monate der jeweiligen Temperatur ausgesetzt. Die Proben wurden nach dieser Zeit auf Raumtemperatur klimatisiert und beurteilt.

Zusätzlich wurde eine extremere Temperaturüberprüfung durchgeführt, indem die Proben in einem Wärmeschrank einem Temperaturprogramm von 20 °C bis 80 °C unterworfen wurden.

Es wurden jeweils 10 g der zu untersuchenden Basisemulsionsprobe mit unterschiedlichen Feststoffzusammensetzungen in ein Schnappdeckelglas gewogen. Die Temperatur wurde ausgehend von 20 °C jeden Tag um 5 °C erhöht und kontrolliert, ob sich eine Destabilisierung der Probe zeigte. Die Endtemperatur war 80 °C.

Die chemisch induzierten Destabilisierungsfaktoren wurden durch Zugabe von Salzlösung getestet. Dies ist in sofern interessant und relevant, da in feststoffstabilisierten Systemen neben der sterisch-mechanischen Stabilisierung, die in Kapitel 2.2 ausgiebig erörtert wurde, eine elektrostatische Stabilisierung gemäß der DLVO-Theorie (LAGALY ET AL., 1997) vorliegt und durch die Elektrolytzugabe Auswirkungen auf die Mehrphasenemulsionssysteme hat. Weiterhin ist interessant, ob durch Elektrolytzugabe der sekundäre elektroviskose Effekt einen Einfluss auf die Tonmineral-Doppelhydroxid-Dispersionen zeigt (LAGALY ET AL., 1997) und damit das strukturbildende Tonmineralgerüst zerstört (Abbildung 3.2.3), indem die ausgedehnten Ionenschichten um die Teilchen durch Salzzugabe komprimiert werden, so dass die Viskosität verringert und eine Verschiebung der Tonmineralteilchen ermöglicht wird.

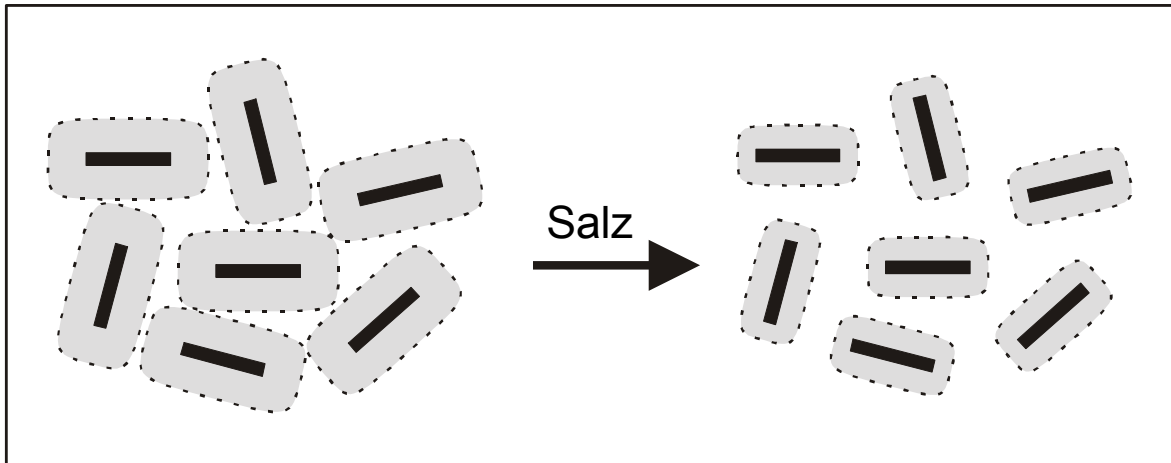


Abb. 3.2.3 Der sekundäre elektroviskose Effekt der Tonminerale (aus ABEND (1999))

Zur Bestimmung des Elektrolyteinflusses auf die Basisemulsion (Kapitel 5.2) mit unterschiedlichen Feststoffzusammensetzungen ($\chi = 0$ bis $\chi = 1$) wurde je 1 mL der Carbonatlösung (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , Konzentration 0,01, 0,1 und 1 mol/L) in ein mit 10 g Basisemulsion enthaltenes Schnappdeckelglas pipettiert. Anschließend wurde 1 Minute dispergiert. Am nachfolgenden Tag wurden erkennbare Veränderungen notiert und die Carbonatlösungszugabe wiederholt, bis eine deutliche Phasentrennung erkennbar war.

Die Beurteilung der Emulsionsstabilität unter Stressbedingungen wurde mit Zentrifugationstests durchgeführt (MIELCK, 1975). Bei diesem Belastungstest wurden die emulgierten Tröpfchen durch die hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Zentrifuge verformt und zusammengepresst. Letztendlich reißt die feststoffstabilisierte-mechanische Barriere und es kommt zur Koaleszenz. Es entstehen bis zu vier einzelne Phasen der Pickering-Emulsion (Abb. 3.2.4).

Die Zentrifugationstests werden als Kriterium der Stabilitätsbeurteilung von Öl/Wasser-Systemen angesehen (GRIMM, 1985).

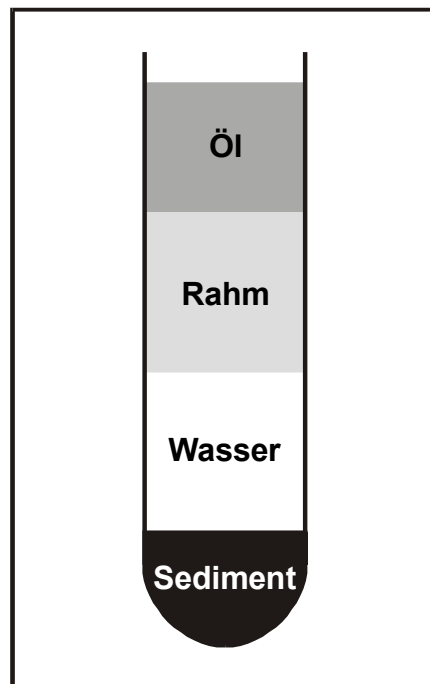


Abb. 3.2.4 Phasenseparation einer feststoffstabilisierten Emulsion nach Zentrifugation (ABEND ET AL. (1998))

Die Stabilitätsvermessung der Emulsionen durch Zentrifugationstests wurde einen Tag nach der Herstellung durchgeführt. Dazu wurde 1 mL der jeweiligen Pickering-Emulsion in ein Eppendorf Zentrifugenröhrchen pipettiert und 30 min bei 3000 U/min in einer Biofuge (Heraeus) zentrifugiert. Anschließend wurden die Phasenhöhen mit einer Schieblehre vermessen und mit Hilfe einer Eichkurve in die Volumina der separierten Phase umgerechnet. Von jeder Probe wurden drei Tests durchgeführt und die Mittelwerte berechnet (ABEND ET AL., 1998; LAGALY ET AL., 1999A).

Bei Kenntnis der ursprünglich eingesetzten Ölmenge und des Volumen des separierten Öls nach der Zentrifugation wurde der Koaleszenzgrad ermittelt (Gleichung 3.2.1):

$$\text{Koaleszenzgrad} = \frac{V_{\text{separiertes Öl}}}{V_{\text{gesamtes Öl}}} \quad (\text{Gleichung 3.2.1})$$

Es wurden weiterhin die Sedimentvolumina bestimmt, so dass ein Zusammenhang zwischen dem Rahmvolumen und Feststoffemulgator herangezogen werden konnte.

3.2.2 Phasenlagenbestimmung

Zur Charakterisierung von Emulsionen gehört die Bestimmung des Emulsionstyps. In Abbildung 3.2.5 sind die typischen Emulsionsarten abgebildet. Es können beim Dispergieren Öl-in-Wasser-Emulsionen entstehen (O/W, A), oder Wasser-in-Öl-Emulsionen, wobei hier die kohärente Phase Öl ist (W/O, B). In der Abbildung 3.2.5. sind weiterhin Mehrfachemulsionen aus $O_1/W/O_2$ (C) und $W_1/O/W_2$ (D) gezeigt.

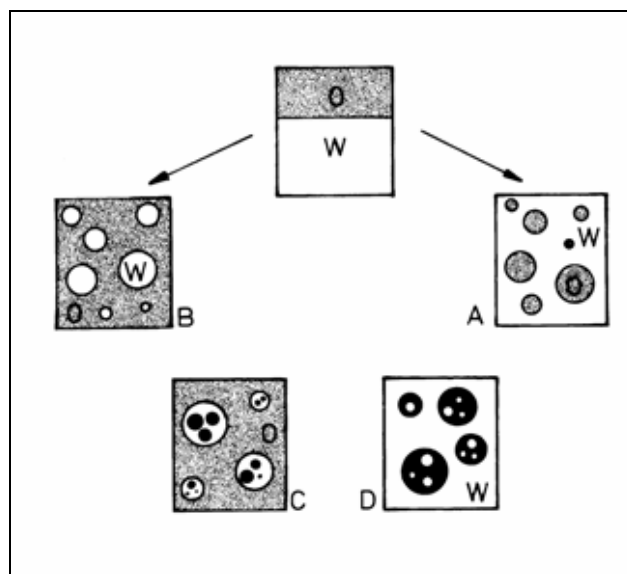


Abb.3.2.5 Emulsionstypen (LAGALY ET AL. (1997))

Die Bestimmung des Emulsionstypen bzw. die Phasenlage der Emulsionen wurde mit zwei Prüfmethode durchgeführt, da es durch den hohen Feststoffanteil der Pickering-Emulsionen gelegentlich nicht zu eindeutigen Testergebnissen kam. Bei der Verdünnungsmethode wird durch Zugabe von Wasser das Volumen der hydrophilen Phase vergrößert oder durch Mineralöl die lipophile Phase verdünnt.

Dazu wurden 10 g einer Emulsion in ein Schnappdeckelglas abgewogen und wahlweise mit 5 mL dest. Wasser bzw. Mineralöl verdünnt.

Eine weitere gängige Methode ist der Farbstoff-Löslichkeitstest (ROBERTSON, 1910; BANCROFT, 1912). Hierbei benutzt man die in Abbildung 3.2.6 dargestellten organischen Farbstoffe Sudan III ($C_{22}H_{16}N_4O$, lipophil, A) oder Methylenblau ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$, hydrophil, B).

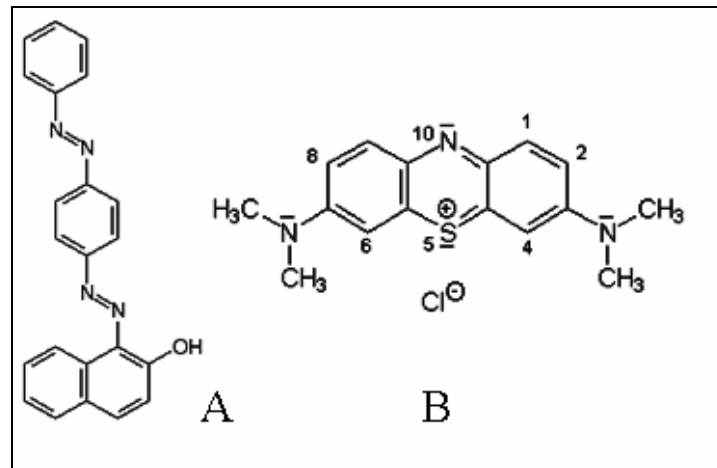


Abb.3.2.6 Farbstoffindikatoren Sudan III (A) und Methylenblau (B)

Einige Tropfen der zu untersuchenden Emulsion wurden auf ein Uhrglas gegeben und mit je einem Tropfen der Farbstofflösungen versetzt. Verfärbte sich die kohärente Phase der Emulsion blau, handelte es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion, färbte sie sich rot, lag eine Wasser-in-Öl-Emulsion vor.

3.2.3 Mikroskopische Untersuchungen

Um die Pickering-Emulsionen optisch zu beurteilen (z. B. Homogenität und Tröpfchengrößenverteilung) und die mittlere Tröpfchengröße zu ermitteln, wurden lichtmikroskopische Aufnahmen durchgeführt.

Dazu wurden einige μL der Emulsionen auf einen Objektträger pipettiert und mit einem Deckgläschen versehen, bis ein homogener Film entstand. Für die Abbildungen wurden die Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen im Durchlicht-Hellfeld und mit Phasenkontrast (Olympus BX50) aufgenommen. Die Bearbeitung der digitalisierten Bilder erfolgte mit der Bildbearbeitungssoftware Image Pro plus 3.0. der Firma Media Cybernetics.

3.2.4 Rheologie

Durch rheologische Messungen ermittelten Daten zum Fließ- und Deformationsverhalten der feststoffstabilisierten Emulsionen, insbesondere mit viskoelastischem Verhalten, lassen sich Aussagen über die Stabilität und Gerüststrukturen der Emulsionen machen. Die Interpretation der rheologischen Daten gestaltete sich in einigen Fällen sehr schwierig. In der Literatur finden sich zahlreiche Übersichtsartikel, die sich mit der Rheologie von Emulsionssystemen befassen (z. B. SHERMAN, 1968, 1983; TADROS, 1994; BARNES, 1994; BARRY, 1974; ECCLESTON, 1976; DARBY, 1984; OTSUBO UND PRUD'HOMME, 1992, 1994; WEAIRE UND FU, 1988).

Pickering-Emulsionen wurden in den letzten Jahren umfassender untersucht, da die Vorteile dieser Emulsionsstabilisierung zunehmend breitere Anwendungen finden. Einige Arbeiten befassten sich mit Bentonit (modifiziert und unmodifiziert) als Hauptemulgatorfeststoff (z. B. ABEND ET AL., 1998; ABEND UND LAGALY, 2001; PENNER UND LAGALY, 2001; BINKS ET AL., 2005; LAGALY ET AL., 1999B; TSUGITA ET AL., 1983; YAN ET AL., 1991; REESE, 1994; TAMBE UND SHARMA 1993, 1994, 1995). Die Rheologie von Doppelhydroxid - Dispersionen wurde von Albiston (1996) untersucht. Ein System aus dem Biopolymer Chitosan als emulgierend unterstützende Komponente in Verbindung mit Aerosil wurde rheologisch von Aubry et al. (1999) beschrieben.

Im Folgenden werden die rheologischen Grundgrößen kurz erläutert. Als weiterführende Literatur zum Thema Grundlagen der Rheologie und die Anwendung dieser Charakterisierungsmethode seien einige Standardwerke genannt (BARNES ET AL., 1989; DÖRFLER, 1994; GEHM, 1981; KULICKE, 1986; LAGALY ET AL., 1997; MACOSCO, 1994; MEZGER, 2000; SCHRAMM, 1995).

Modell des Fließens einer Flüssigkeit

Die Beschreibung der wichtigsten rheologischen Kennparameter des Platte/Platte Messsystems beruht auf dem Modell des lamellaren Fließens (lamillare Schichtenströmung) der zu untersuchenden Emulsion unter der Voraussetzung der nicht turbulenten Bewegung des Fluids und Anhaftung der Probe an der Antriebsplatte (Abb. 3.2.7).

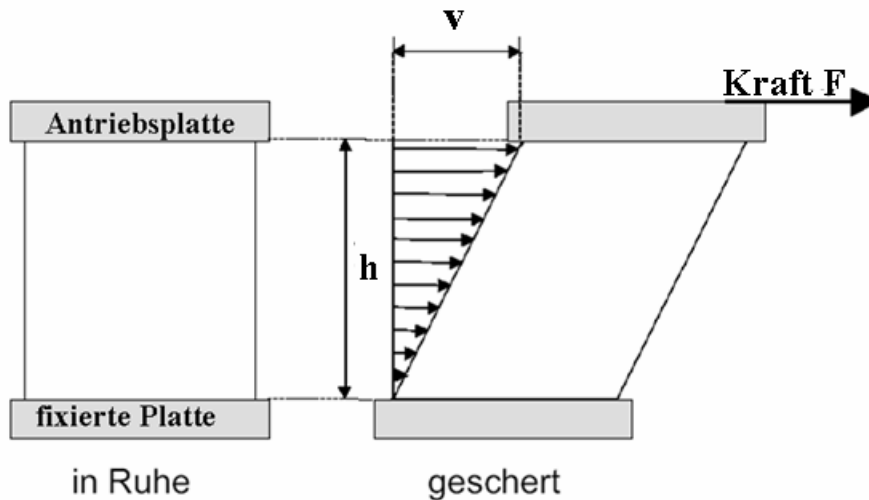


Abb. 3.2.7 Modell des lamellaren Fließverhalten eines Fluids in der Platte/Platte Meßanordnung

Die obere Antriebsplatte mit einer Scherfläche A wird durch die angelegte Kraft F gegenüber der fixierten, unteren Platte ($v = 0$) mit dem Geschwindigkeitsbetrag v verschoben. Diese Geschwindigkeit v wird gemessen und die Probe wird mit dem Abstand h zwischen beiden Messplatten geschert.

Schubspannung

Die Schubspannung τ ist der Quotient aus der auf die Antriebsplatte wirkende Kraft F und der Scherfläche A des Fluidfilms. Die Einheit der Schubspannung wird in Pa angegeben (Gleichung 3.2.2).

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \left[\frac{N}{m^2} = Pa = 10 \frac{dyn}{cm^2} \right] \quad (\text{Gleichung 3.2.2})$$

Schergeschwindigkeit , Scherrate

Durch die angelegte Schubspannung bildet sich im gescherten Fluidfilm ein Geschwindigkeitsgefälle in der lamellaren Schichtenströmung aus (Abb. 3.2.7). Die Schergeschwindigkeit bzw. Scherrate $\dot{\gamma}$ ist definiert als der Quotient der Geschwindigkeitsdifferenz

der beiden Platten dv und der differentiellen Dicke der entsprechenden Flüssigkeitlamelle, d. h. die Einheit der Schergeschwindigkeit ist reziproke Sekunden (Gleichung 3.2.3):

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} \quad \left[\frac{m \cdot s^{-1}}{m} = s^{-1} \right] \quad (\text{Gleichung 3.2.3})$$

Viskosität

Der innere Widerstand eines Fluids macht die durch die angelegte Schubspannung τ resultierende Fließgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ aus. Dieser charakteristische Widerstand eines Fluids wird allgemein als Viskosität η bezeichnet.

Newton beschrieb einen linearen Zusammenhang zwischen den Parametern der Schubspannung τ und der resultierenden Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ über die Viskosität η als Proportionalitätsfaktor (sog. Newtons Viskositätsgesetz) (Gleichung 3.2.4).

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Gleichung 3.2.4})$$

In der Abbildung 3.2.8 wird der obige Zusammenhang an typischen Fließ- und Viskositätskurven für eine newtonische Flüssigkeit dargestellt. Hierbei wird der lineare Zusammenhang zwischen angelegter Schubspannung und resultierender Schergeschwindigkeit deutlich. Der Proportionalitätsfaktor Viskosität bleibt dabei konstant.

Ideal-Newtonische Systeme sind in der Kolloidchemie relativ selten. Die meisten Dispersionen oder Emulsionen weichen von diesen Fließverhalten ab und haben recht unterschiedliche rheologische Eigenschaften.

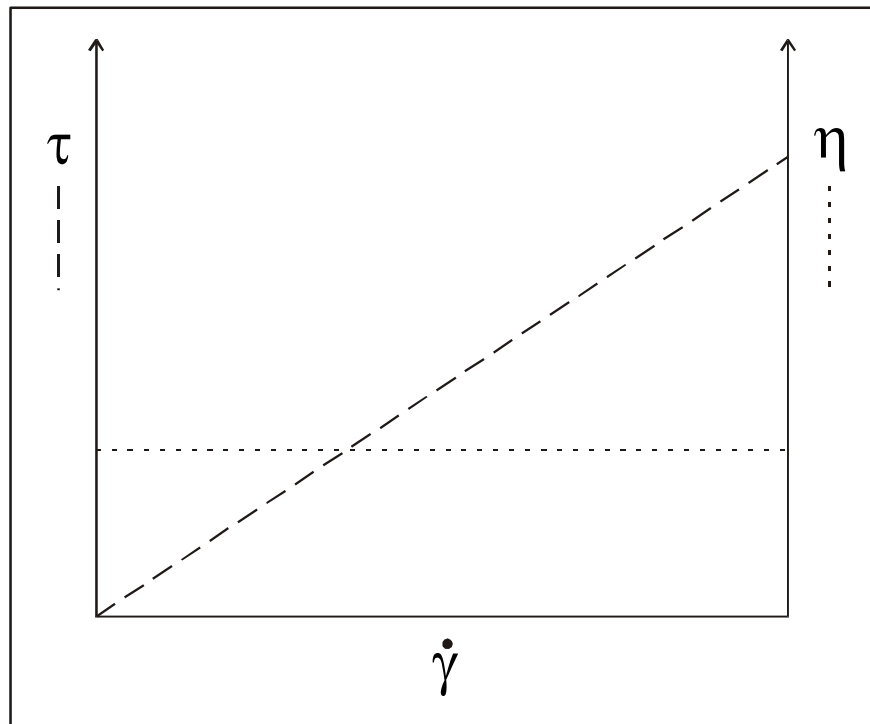


Abb. 3.2.8 Typische lineare Fließ- und Viskositätskurve für newtonische Fluide (aus ABEND (1999))

Fließeigenschaften von kolloidalen Systemen

Kolloidale Systeme weisen häufig Fließeigenschaften auf, die nicht dem idealen Fließverhalten nach dem Viskositätsgesetz nach Newton folgen. Während des Schervorganges kann es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bzw. deren interpartikulären Strukturen kommen, die die Viskosität während des Scherens beeinflussen. Die Partikel in kolloidalen Systemen ändern durch eine gerichtete Scherbelastung ihre ursprüngliche Orientierung bzw. Aggregatstruktur (Abb. 3.2.9). Dies führt dazu, dass sich Teilchen der Strömungs- und Schergradientenrichtung anpassen oder Agglomerate zerstört werden. Dadurch wird im System der Widerstand des zu untersuchenden Fluids verändert.

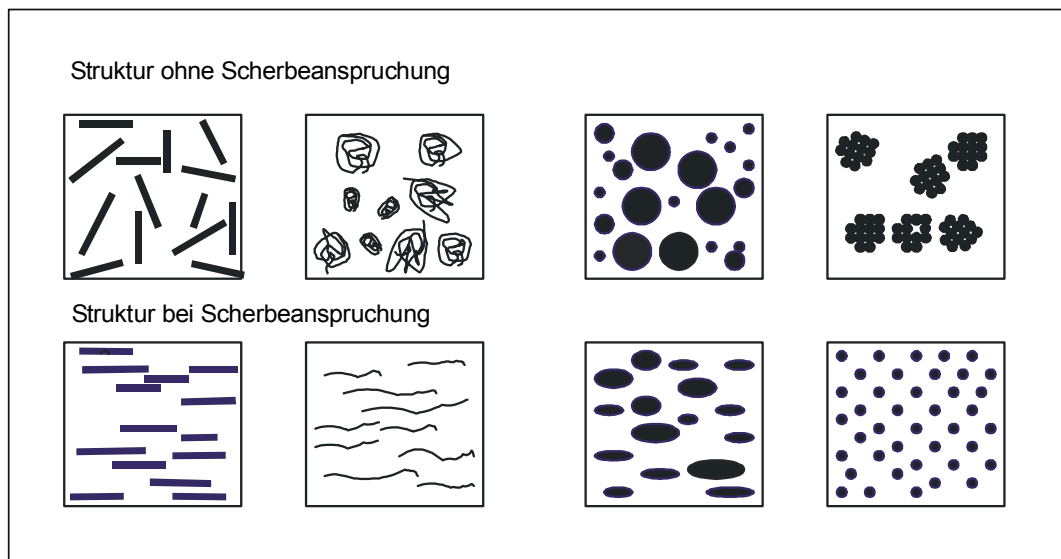


Abb. 3.2.9 Einfluss der Scherung auf die Ordnung bzw. Aggregation kolloidaler Partikel. Oben: Fluid im Ruhestand; Unten: Fluid bei Scherung (aus MEZGER (2000)).

Die Emulsionen und Dispersionen zeigen eine Reihe unterschiedlicher Fließkurven und Fließphänomene. Typische Vertreter sind in Abbildung 3.2.10 dargestellt. A zeigt das schon erwähnte ideale Verhalten nach dem Newtongesetz (Kurve a Newtonisch). Kurve b tritt bei scherverflüssigendem (pseudoplastischem) Verlauf auf und c weist auf Scherverfestigung (rheologische Dilatanz) hin. In dem Fall der Fließkurve d tritt eine Fließgrenze auf (plastisches Verhalten), d. h. erst bei Erreichen einer gewissen Schubspannung oder Schergeschwindigkeit werden die vorhandenen inneren Strukturen (Ordnungen) zerstört, und das System kann zu fließen beginnen.

In Abbildung 3.2.10 (B) ist die Thixotropie dargestellt. Man bezeichnet ein System als thixotrop, wenn sich die Gerüststrukturen des Systems in Ruhe reversibel zurückbilden bzw. wieder aufbauen und dadurch die Viskosität zunimmt. Bei Zuführung von kinetischer Energie (in Form von Rühren oder Schütteln) werden diese interpartikulären Ordnungen wieder zerstört und das System beginnt zu fließen. Als zeitabhängiges Phänomen ist diese Relaxation durch Aufnahme von rheologischen CR-Fließkurven messbar. Liegt der Aufwärtzweig der Fließkurve über der Abwärtskurve bildet sich eine positive Hysterese fläche. In Abbildung C ist das Beispiel des antithixotropen Fließverhaltens dargestellt, wobei durch die scherinduzierte Aggregatbildung oder Koagulation eines untersuchten Systems die Viskosität zunimmt. Hierbei verläuft die pseudoplastische Abwärtskurve oberhalb der Fließhinkurve (negative Hysterese). Die Fläche zwischen den beiden Kurven entspricht der Leistung, aus der durch Division mit der Zyklusdauer die aufgewendete Arbeit ermittelt werden kann. Die Hysterese fläche als Maß für

thixotropes bzw. rehopexes Fließverhalten ist die aufgewendete Leistung, die zum Zerstören bzw. Aufbauen von Aggregaten benötigt wird, und stellt daher einen wichtigen Parameter zur Strukturanalyse kolloidalen Systeme dar (KULICKE, 1986).

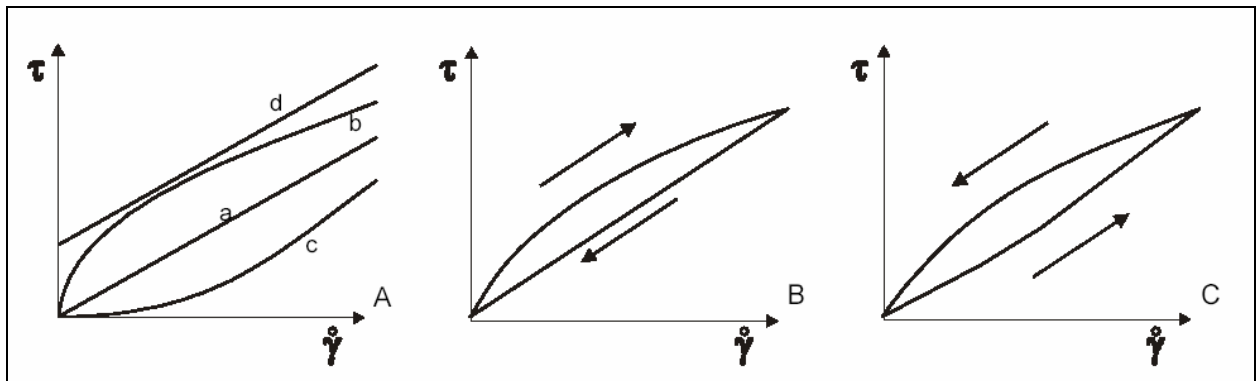
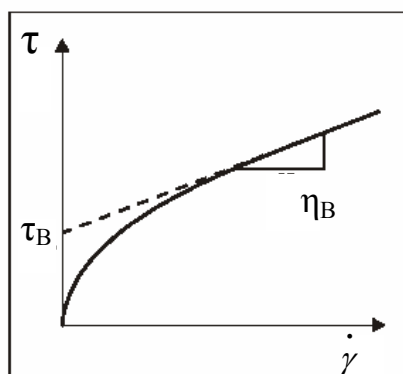


Abb. 3.2.10 Typische Fließkurven A: a: Newtonisch, b: scherverflüssigend, c: scherverfestigend, d: plastisch; B: thixotrop; C: antithixotrop (rheopex, dilatant) (aus MEZGER (2000))

Die Auswertung der scherratenabhängigen Fließkurven erfolgte nach dem Bingham'schen Modell. Der lineare Teil der Kurve wird auf die Schubspannungsachse extrapoliert, der erhaltene Achsenabschnitt gibt die Bingham'sche Fließgrenze τ_B und die Steigung der Gerade die plastische Viskosität η_B an (Abb.3.2.11) (Gleichung 3.2.5).



$$\tau = \tau_B + \eta_B \cdot \dot{\gamma}$$

τ_B = Bingham'sche Fließgrenze
 η_B = plastische Viskosität

Abb. 3.2.11 Auswertung der Fließkurven nach dem Bingham Modell (aus DONNER (2004))

Viskoelastisches Fließverhalten

Das viskoelastische Verhalten ist eine besondere Form der Deformierbarkeit. Sie enthält sowohl irreversible viskose Verformungsanteile als auch elastische Deformierung. Während bei Newtonischem Fließverhalten nur die irreversible Verformung auftritt, liegt bei elastischen Festkörpern eine vollständige und reversible Deformation vor. Beim viskoelastischen Fließverhalten beinhaltet die vorliegende Verformbarkeit jeweils einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil. In Abbildung 3.2.12 sind für ein besseres Verständnis die unterschiedlichen Deformierungen in Ersatzschaltbildern erklärt. Die Spiralfeder (Abb. 3.2.12a) entspricht der elastischen Verformung, viskoses Fließverhalten wird durch den Stoßdämpfer (Abb. 3.2.12b), der einem Stempel in Newtonischem Öl entspricht, dargestellt. Viskoelastische Systeme werden durch Kombination von Spiralfeder und Stoßdämpfer in Reihenschaltung (Maxwell-Flüssigkeit, Abb. 3.2.12c) oder Parallelschaltung (Klevin-Voigt-Festkörper, Abb. 3.2.12d) erfasst.

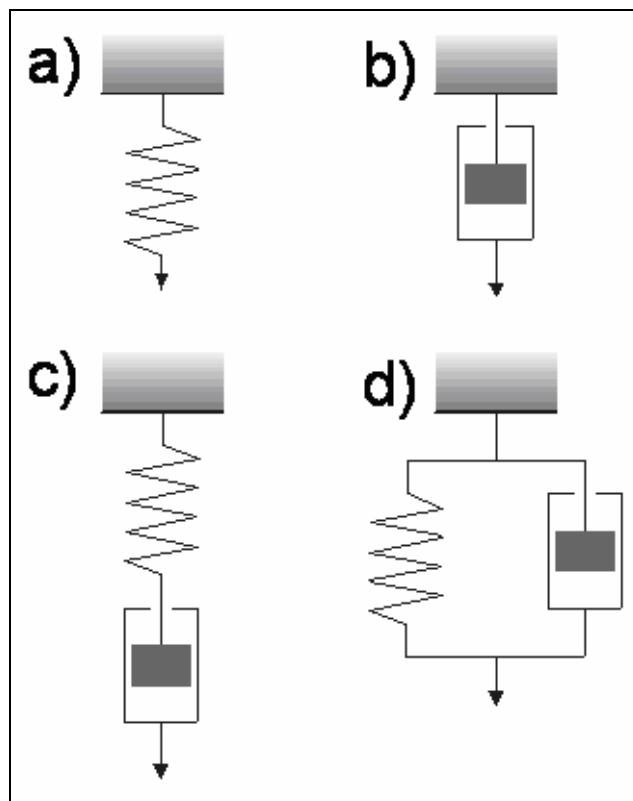


Abb.3.2.12 Modelle zum Deformationsverhalten von ideal elastischen Festkörpern (a), viskosen bzw. Newtonischen Fluiden (b), eines viskoelastischen Systems, Maxwell Flüssigkeit (c) und einem Kelvin-Voigt-Festkörper (d) (aus ABEND (1999))

Diese interessanten Eigenschaften von viskoelastischen Fluiden kann man weitgehender und umfassender in der Literatur nachlesen (KULICKE, 1986; BARNES ET AL., 1989; MACOSKO, 1994; SCHRAMM, 1995; ABEND, 1999; MEZGER, 2000).

Oszillationsmessungen

Die Charakterisierung von viskoelastischen Systemen kann mit Hilfe der Oszillationsmessung quantitativ erfolgen. Der viskose Anteil wird hierbei durch den Verlustmodul G'' beschrieben und der elastische Anteil durch den Speichermodul G' . Bei der Oszillationsmessung wird die obere Platte in eine alternierende Bewegung in Richtung und Stärke so versetzt, dass eine sinusförmige oszillierende Verformung zu verzeichnen ist. Die Messung erfolgt im sog. linear-viskosen Bereich, wenn die angelegte Belastung nicht ausreicht, die vorhandene Struktur irreversibel zu zerstören. Aus diesem Grunde ist die erhaltene Viskoelastizität dann von der angelegten Belastung unabhängig.

Der Zusammenhang zwischen vorgegebener oszillierender Schubspannung τ_0 (Belastung) und der daraus resultierender Deformation γ ist in Abb. 3.2.13 dargestellt.

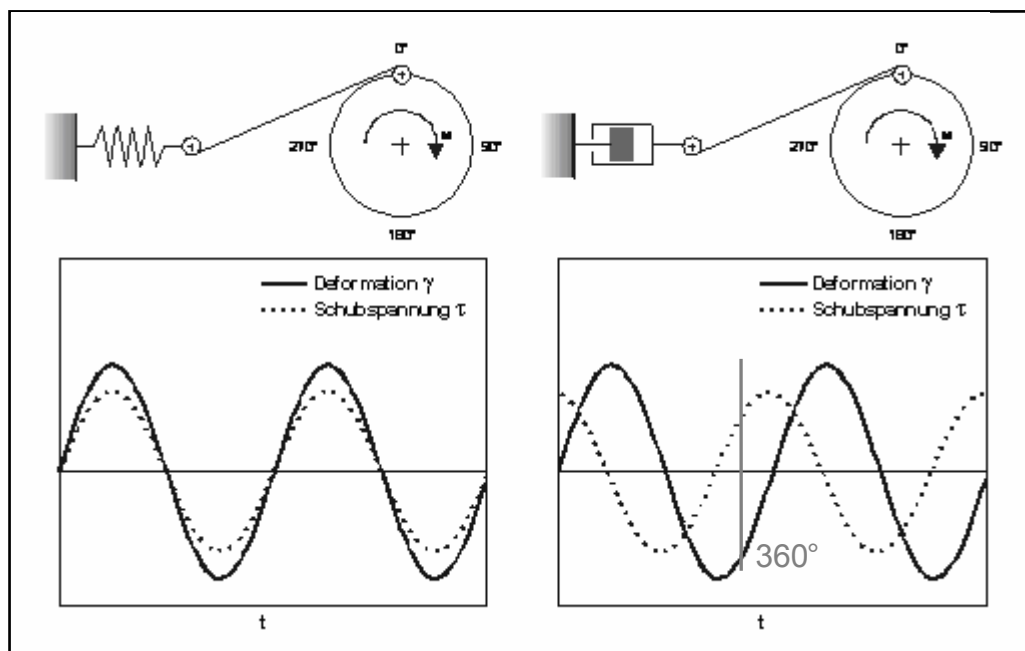


Abb.3.2.13 Zusammenhang von Schubspannung τ_0 und resultierender Deformation γ bei oszillierender Belastung für die idealen Systeme Spiralfeder, Stoßdämpfer (aus ABEND (1999))

3. Methoden zur Charakterisierung

Zunächst sind in Abb. 3.2.13 die idealen Verformungsfälle eines rein elastischen Körpers (Ersatzschaltbild Spiralfeder) und des rein viskosen, Newtonischen Systems (Stoßdämpfer) gezeigt. Im elastischen Falle verläuft die Schubspannung phasengleich mit der Deformation. Beim rein viskosen System zeigt sich bei 90 ° Drehung maximale Deformation, und es ist keine Kraft aufzuwenden. Nach dem Newtonischen Gesetz folgt, dass bei maximaler Schergeschwindigkeit t auch die Deformation maximal ist, also bei 0 ° und 180 ° und somit eine Phasenverschiebung δ der Sinuskurven um 90 ° vorhanden ist. Das viskoelastische System (Kombination aus Spiralfeder und Stoßdämpfer) zeigt eine Phasenverschiebung der Deformation zwischen 0 ° und 90 °.

Das Verhalten eines elastischen Festkörpers bei Belastung wird durch das Hooksche Gesetz beschrieben (Gleichung 3.2.6).

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (\text{Gleichung 3.2.6})$$

Mit τ = Schubspannung, G = Proportionalitätsfaktor, γ = Deformation

Um viskoelastische Körper zu beschreiben, müssen in das Newtonische und Hooksche Gesetz Wellenfunktionen eingebracht werden, die eine Aufteilung in zwei dynamische Module bewirken, den Speichermodul G' oder auch Elastizitätsmodul (Gleichung 3.2.7) genannt und den viskosen Anteil enthaltenden Verlustmodul G'' (Gleichung 3.2.8):

Speichermodul $G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0}$ (Gleichung 3.2.7)

Verlustmodul $G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0}$ (Gleichung 3.2.8)

Nach der Einführung der komplexen Zahlen G^* erhält man die Gleichungen für die Moduli, die messtechnisch verwendbar sind (Gleichung 3.2.9 und 3.2.10):

$$G' = G^* \cdot \cos(\delta) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \quad (\text{Gleichung 3.2.9})$$

$$G'' = G^* \cdot \sin(\delta) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta) \quad (\text{Gleichung 3.2.10})$$

Dadurch kann einer Ermittlung der rheologischen Messgrößen Schubspannung (τ_0), Deformation (γ_0) und Phasenverschiebung (δ) erfolgen.

Frequenzversuch

Eine Aussage über die Aggregatform der zu untersuchenden Emulsion kann man über den Frequenztest erhalten. Im linear-viskoelastischem Bereich wird bei konstanter Amplitude die Frequenz schrittweise erhöht und der Verlust - und Speichermodul ermittelt. In Abb. 3.2.14 sind die typischen Frequenztestverläufe für Dispersionen und Emulsionen dargestellt.

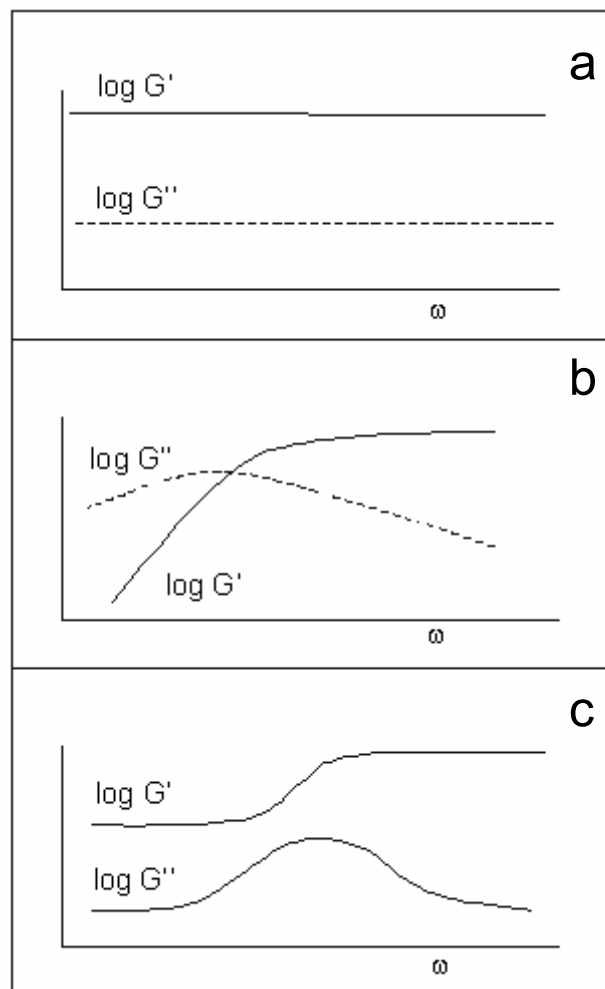


Abb. 3.2.14 Typische Verläufe von Frequenzversuche bei konstanter Amplitude und die Abhängigkeit des Speicher- (G') und Verlustmoduls (G'') (Erklärung s. Text)

In Abb. 3.2.14a wurde der Modulverlauf von einem steifen Gel oder einer Dispersion mit hoher Ruhestrukturstärke gezeigt. Hierbei ist $G' > G''$, d. h. das elastische Verhalten dominiert über dem viskosen und sowohl G' und G'' bleiben mit steigender Frequenz ω konstant. In Abb. 3.2.14b nimmt im niederen Frequenzbereich G'' einen größeren Betrag ein als G' . Es liegt eine Flüssigkeit vor mit einem dominierendem viskosem Anteil (Sol-Charakter). Es ist erkennbar, dass ab einer gewissen Frequenz G' zunimmt, die interpartikuläre Gerüststruktur wird steifer, da mehr Energie gespeichert als verloren geht.

In Abb. 3.2.14c ist ein Verlaufsbeispiel für ein flexibles Gel oder eine Dispersion mit geringer Ruhestrukturstärke abgebildet. Der Speichermodul G' zeigt bei hohen Frequenzwerten ein Plateau. Hingegen steigt der Wert des Verlustmoduls G'' bis zu einem Maximum an und fällt anschließend wieder ab. Das Material wird also mit erhöhter Frequenz steifer, die Flexibilität nimmt folglich ab.

Kriechversuche

Eine weitere wichtige Untersuchungsmethode, das viskoelastische Fließverhalten zu erkennen und zu charakterisieren, sind Kriechversuche. Der Vorteil gegenüber den dynamischen und oszillierenden Methoden ist der geringere Zeitaufwand.

Es wird die zeitabhängige Verformung $\gamma(t)$ gemessen, indem man eine konstante Schubspannung τ vorgibt, die im linear-viskoelastischen Bereich liegen muss. Die resultierende Deformation wird bis zu einem linearen Anstieg gemessen. Danach wird die Belastung abgeschaltet, wobei weiterhin die Deformation bis zu einem konstanten Wert aufgezeichnet wird.

Zur Erklärung der typischen Form einer Kriechkurve wurde das Burger-Modell benutzt (Abb. 3.2.15). Das Modell kombiniert eine Maxwell-Flüssigkeit (Anordnung von Feder und Stoßdämpfer in Reihe) mit dem dazwischen liegendem Kelvin-Voigt-Modell eines Festkörpers (parallele Anordnung von Feder und Stoßdämpfer).

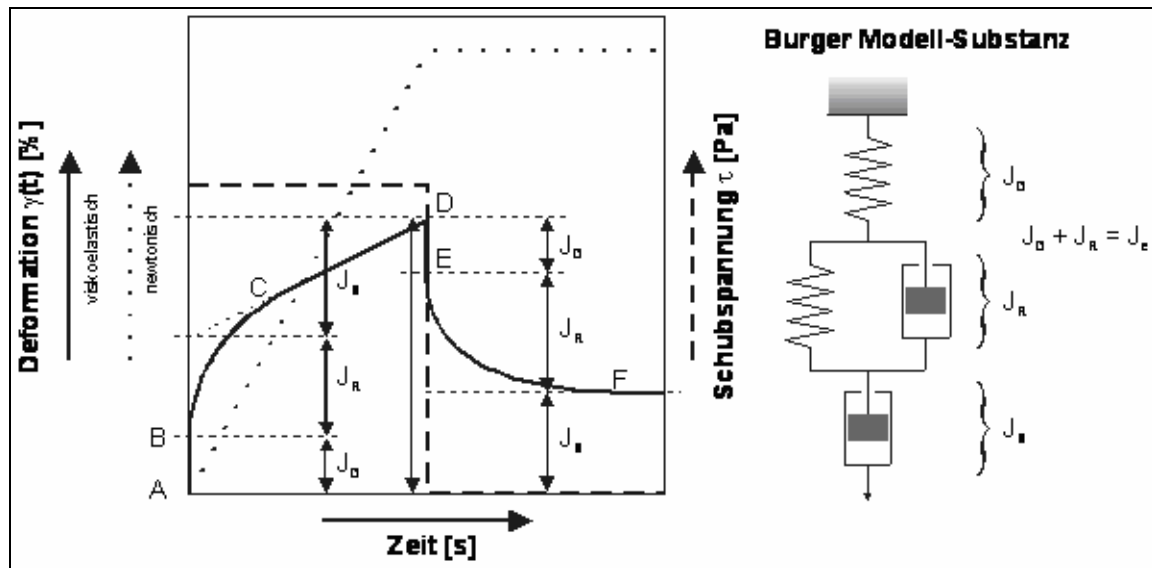


Abb.3.2.15 Kriechkurve eines Newtonisch fließenden Fluids (···) und eines viskoelastischen Fluids (---) und das mechanische Ersatzschaltbild nach Burger (aus ABEND (1999))

Die resultierende zeitabhängige Deformation wird gemessen und daraus die Kriechkomplanz J bestimmt. Aus dem Quotienten der Deformation $\gamma(t)$ und der angelegten Schubspannung τ_0 resultiert die Komplanz $J(t)$ (Gleichung 3.2.11), die in der Literatur auch Nachgiebigkeit genannt und als normierte Deformation einer Probe angegeben wird. Innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs ist die Komplanz unabhängig von der angelegten Schubspannung. Daher ist dieser Messbereich die Grundlage zu der Bestimmung dieser rheologischen Messgröße.

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (\text{Gleichung 3.2.11})$$

Belastungsphase $J(t) = J_o + J_m(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}) + \frac{1}{\eta_0}$ (Gleichung 3.2.12)

Erholungsphase $J(t) = J_{\max} - J_o - J_m(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}})$ (Gleichung 3.2.13)

Mit $J_r = J_m(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}})$ (Gleichung 3.2.14)

$$J_e = J_o + J_m(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}) \quad (\text{Gleichung 3.2.15})$$

$$J_v = J_{\max} - J_e \quad (\text{Gleichung 3.2.16})$$

τ_o = Schubspannung [Pa]

$\gamma(t)$ = zeitabhängige Deformation oder Verformung [%]

λ = mittlere Retardationszeit [s]

η_o = Nullviskosität [Pa s]

γ = Deformation

$J(t)$ = Kompilanz oder Nachgiebigkeit

J_m = mittlere Kompilanz [1/Pa]

J_o = sofortige Kompilanz [1/Pa]

J_r = retardierte Kompilanz [1/Pa]

J_{\max} = maximale Kompilanz [1/Pa]

J_e = elastische Kompilanz [1/Pa]

J_v = viskose Kompilanz [1/Pa]

Der Kriechversuch ermöglicht die Bestimmung der Nullviskosität bzw. die Viskosität des Systems ohne Belastung. In dieser Arbeit wurde der prozentuale Anteil an elastischer und reversibler Verformung (J_o+J_r) von der gesamten Nachgiebigkeit J_{\max} als Vergleichsgröße herangezogen, um zwischen einem Gel- und Sol-Zustand der Emulsionen zu unterscheiden. Bei einer elastischen Kompilanz von Null lag ein Sol vor, bei einer elastischen Kompilanz $J_e > 0$ wurde das feststoffstabilisierte Öl/Wasser-System als Gel bezeichnet.

Durchführung der Messung und Messeinstellungen

Die Messungen erfolgten mit dem Universalrheometer UDS 200 der Firma Physica. Als Messkörper wurde die Platte/Platte-Anordnung ($\varnothing = 50$ mm) mit einem Messspalt von 0,48 mm (0,02 mm Gerätetoleranz) und einem Füllvolumen von 1 ml benutzt (Tab. 3.2.2).

Tabelle 3.2.2 Messvorgang

Abschnitt	Meßtyp	Meßpunkte	Vorgabe	Messung
1	Kriechversuch (CS)	50	M = 10 μNm ($\tau = 0,407 \text{ Pa}$) T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t = 50 s	Schubspannung τ Deformation γ
2	Kriechversuch (CS)	50	M = 0 μNm ($\tau = 0 \text{ Pa}$) T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t = 50 s	Schubspannung τ Deformation γ
3	Pause	0	$d\gamma/dt = 0 \text{ s}^{-1}$ T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t = 2 min	
4	Oszillation (CS) Amplitudentest	10	M = 5 bis 15 μNm ($\tau \approx 0,2 \text{ bis } 0,6 \text{ Pa}$) f = 1 Hz T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t \leq 10 min	Schubspannung τ Deformation γ Phasenverschiebung δ
5	Pause	0	$d\gamma/dt = 0 \text{ s}^{-1}$ T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t = 2 min	
6	Oszillation (CS) Frequenztest	15	M = 10 μNm ($\tau = 0,407 \text{ Pa}$) f = 0,5 bis 5 Hz T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t \leq 15 min	Schubspannung τ Deformation γ Phasenverschiebung δ
7	Pause	0	$d\gamma/dt = 0 \text{ s}^{-1}$ T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t = 2 min	
8	Fließkurve (CS)	60	M = $2 \cdot 10^{-3}$ bis 2 mNm ($\tau \approx 0,1 \text{ bis } 80 \text{ Pa}$) T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t = 2 min	Schubspannung τ Deformation γ Schergeschwindigkeit $d\gamma/dt$
9	Pause	0	$d\gamma/dt = 0 \text{ s}^{-1}$ T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t = 2 min	
10	Fließkurve (CR) hin	60	$d\gamma/dt = 0 \text{ bis } 1000 \text{ s}^{-1}$ T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t = 2 min	Schubspannung τ Deformation γ Schergeschwindigkeit $d\gamma/dt$
11	Fließkurve (CR) rück	60	$d\gamma/dt = 1000 \text{ bis } 0 \text{ s}^{-1}$ T = 15 $^{\circ}\text{C}$ t = 2 min	Schubspannung τ Deformation γ Schergeschwindigkeit $d\gamma/dt$

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Schichtförmige Doppelhydroxide (LDH) können durch unterschiedliche Synthesemethoden hergestellt werden, die sich nach der Anwendung der Doppelhydroxide im speziellen Verwendungsbereich richten. Durch die Herstellung können die Morphologie, Zusammensetzung und Teilchengröße beeinflusst werden. Dieser Aspekt ist durch viele Übersichtsartikel belegt. Zusammenfassungen über die verschiedenen Synthesemethoden findet bei: MEYN (1991); MEYN ET AL. (1990); RIVES (2001); HIBINO ET AL. (1999); BRATERMAN ET AL. (2004); TRIFIRÓ UND VACCARI (1996); BERGAYA ET AL. (2006); CAVANI ET AL. (1991).

In dieser Arbeit wurden literaturbekannte Synthesen modifiziert und die entstandenen LDH charakterisiert. Es wurde versucht, nitrathaltige Doppelhydroxide mit kleinen Teilchengrößen ($< 1\mu\text{m}$) in möglichst monodisperser Verteilung zu bekommen. Die Synthesen sollten einfach durchzuführen sein. Die unterschiedlichen Ansätze sind im Anhang (Kap. 8.1) zusammengefasst. Nur ausgewählte Hydrotalkite werden in diesem Kapitel ausführlich besprochen.

Mit Hinblick auf die Darstellungsmethoden wurden Unterschiede hauptsächlich durch die Art der Durchmischung der Edukte im Reaktionsgefäß erreicht. Dies geschah mit Hilfe verschiedener scherinduzierter Verfahren (Ultra-Turrax, Magnetrührer) und der Sonochemie (Ultraschall-Pin) (Kap. 4.1).

4.1 Fällung aus Salzlösungen

Zur Synthese durch Fällung von nitrathaltigen Hydrotalkiten in wässrigen Systemen wurde die Synthese von Schwertfeger (1996) abgewandelt. Die homogene Fällungsreaktion in wässrigen Medien erzielt ein gleichförmiges Kristallwachstum, das sich gut kontrollieren lässt. Durch Variation von Temperatur und Durchmischung während des Wachstums der Partikel sowie der Aufarbeitung, ließen sich unterschiedliche nitrathaltige Doppelhydroxide erwarten. Daher wurde in der Fällungsmethode aus wässrigen Salzlösungen besonders der Unterschied zwischen den Durchmischungsprinzipien der scherinduzierten Fällung und der Sonochemie untersucht und deren Auswirkung auf die Partikeleigenschaften bestimmt.

Um den Unterschied zwischen diesen beiden Homogenisierungsmethoden aufzuzeigen, war es wichtig die Grundlagen dieser Prinzipien zu verstehen.

Die Durchführung der Fällungsmethode mit der scherinduzierten Dispergierung mit einem Ultra-Turrax-Rührer T 25 (Jahnke & Kunkel, IKA Labortechnik) beruht auf der Erzeugung hoher

Scherkräfte durch turbulente Strömungen und Kavitationseffekte. Der Aufbau des Rührers entspricht einem Rotor-Stator-System, in dem das fließfähige Medium axial von dem Rührer angesaugt wird und dann radial durch die Schlitze des Rotors ausgepresst wird (Abb. 4.1.1).

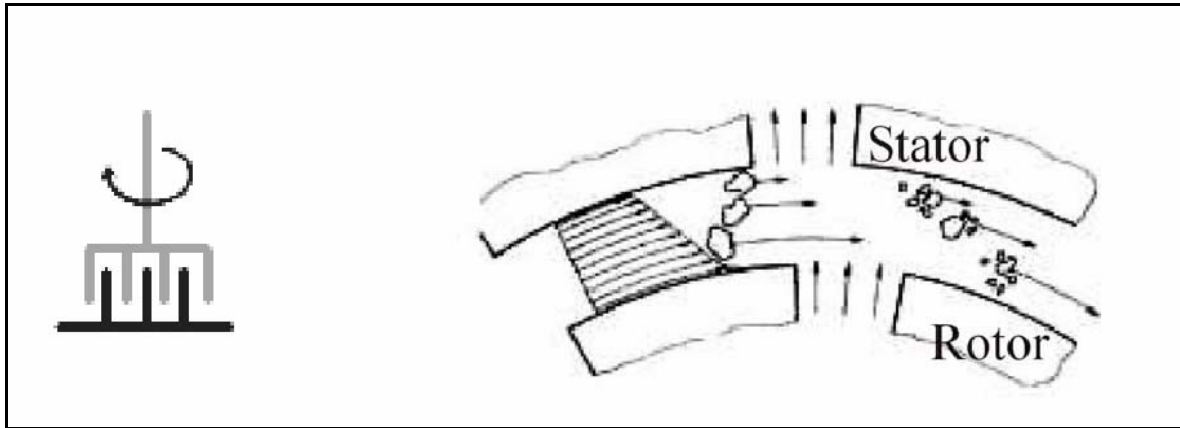


Abb. 4.1.1 Schematische Darstellung des Rotor-Stator-Systems und dessen Wirkungsweise (aus WILLIGEROTH (2002))

In der Abbildung 4.1.1 ist gezeigt, dass im Scherspalt zwischen Rotor und Stator bei hohen Rotationswerten (24000 U/min.) starke Turbulenz auftritt, die hohe Scherkräfte und kontrollierte Kavitation verursacht. Dieses wiederum erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit im flüssigen Medium und ist damit ein kinetischer Parameter für die Kollision der vorhandenen Eduktpartikel, d. h. die chemische Reaktion der Teilchen wird beschleunigt. Nicht nur auf die der Entstehung der Kristallisationskeime hat der Ultra-Turrax-Rührer einen Einfluss, auch die gebildeten Agglomerate werden in einem „Nachmahlprozess“ verkleinert, so dass es zu kleinen Partikelgrößen kommen kann.

Die Kavitation (lat.: cavum = Höhle) ist auch im Bereich der Sonochemie ein wichtiger Begriff. Die Benennung beruht auf einer Hohlraumbildung, die durch Entgasung bzw. Dampfbildung bei Absinken des Druckes entsteht (Abb. 4.1.2). Allgemein wird dieser Effekt auch die Zerreißbeanspruchung von strömenden Flüssigkeiten unter Druckeinfluss genannt. In Abbildung 4.1.2 erkennt man das Einstürzen dieser Flüssigkeitsblase, die einen sog. Wasserschlag bewirkt. Diese auftretenden Druckstöße können bis zu 105 bar groß sein.

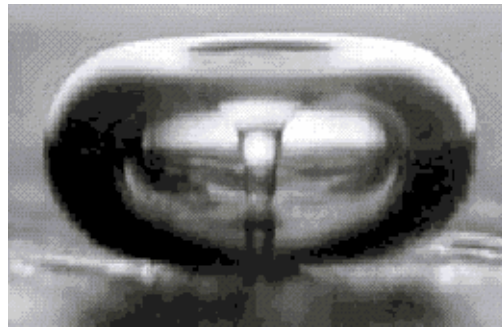


Abb. 4.1.2 Momentaufnahme einer implodierenden Kavitationsblase (aus www.bandelin.com)

Die Kavitation ist der Haupteffekt der Wirkung von Ultraschall in fluiden Systemen (PETERS, 1996). Die Sonochemie findet immer größere Bedeutung in der chemischen Synthese. Der Ultraschall ist der Teil im Schallspektrum zwischen 20 kHz und 10 MHz und bewirkt die Entstehung der oben beschriebenen Kavitationsblasen, die beim Kollabieren kurzzeitig hohe Temperaturen und Drücke bewirken. Ist die Intensität des Ultraschalls (in der Sonochemie meist 20 kHz bis 1 MHz) in fluiden Systemen so groß, dass die molekulare Struktur durch die intermolekularen Kräfte nicht mehr aufrechterhalten werden kann, bilden sich Kavitationsblasen. Diese Hohlräume reagieren auf den ausgeübten Schall in einer Flüssigkeit durch Schrumpfung und Ausdehnung (Abb.4.1.3).

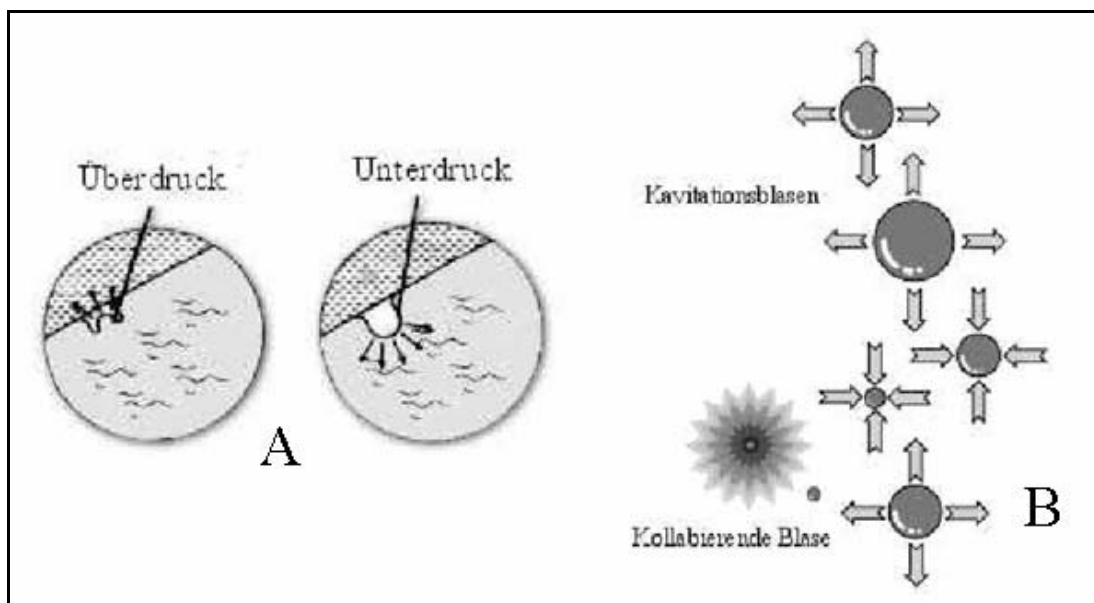


Abb. 4.1.3 Die Kavitationswirkung (aus www.entfettung.de) und Darstellung der Kavitationsblasen (www.variclean.de)

Dieser zeitvariierende Druck ist von verschiedenen Parametern abhängig: Frequenz, Intensität, Fluid, Blasengas, äußerer Druck und Temperatur. Der sog. Blasenkollaps verursacht in der Lösung starke physikalische Effekte wie z. B. Scherkräfte, Schockwellen und Strömungen. Durch die Fällung mit Sonochemie erhält man Partikel mit regelmäßiger Größe und Gestalt, ohne die mechanische Rührwirkung zu nutzen (LEY UND LOW, 1989).

Ausführliche Literatur zu dem Thema Ultraschall und die Anwendung in der Technik siehe z. B. BERGMANN (1954); KUTTRUFF (1988); LEHFELDT (1973); MILLNER (1987); SORGE UND HAUPTMANN (1985).

4.1.1 Materialien

Es wurden folgende Materialien zur Synthese der kolloidalen Doppelhydroxide bei der Fällungsmethode eingesetzt:

- *Aluminiumnitrat-Nonahydrat (Fluka, p. A.)*
- *Magnesiumnitrat-Hexahydrat (Fluka, p. A.)*
- *Natriumhydroxid Plätzchen (Fluka, z. A.)*
- *Natriumnitrat (Merck, z. A.)*
- *Wasser (durch Ionenaustausch, carbonatfrei)*

4.1.2 Syntheseparameter

Die Fällung der nitrathaltigen Hydrotalkite aus wässrigen Salzlösungen wurde nach dem in Abbildung 4.1.4 dargestellten Grundschemata durchgeführt.

Die Synthesevariation bestand darin, die Dispergierart (Magnetrührer, Ultra-Turrax (24000 U/min), Ultraschall-Pin, Ultraschallbad) zu verändern. Die Dispergierzeit war geräteabhängig und lag zwischen 5-60 min. Die Temperatur wurde zwischen Raumtemperatur und 80 °C variiert; die Alterungszeit betrug bis zu neun Tagen. Die Alterung erfolgte entweder in einem Wärmeschrank mit oder ohne Rotierung der Proben, oder in einem Überkopfschüttler bei RT bzw. 60 °C.

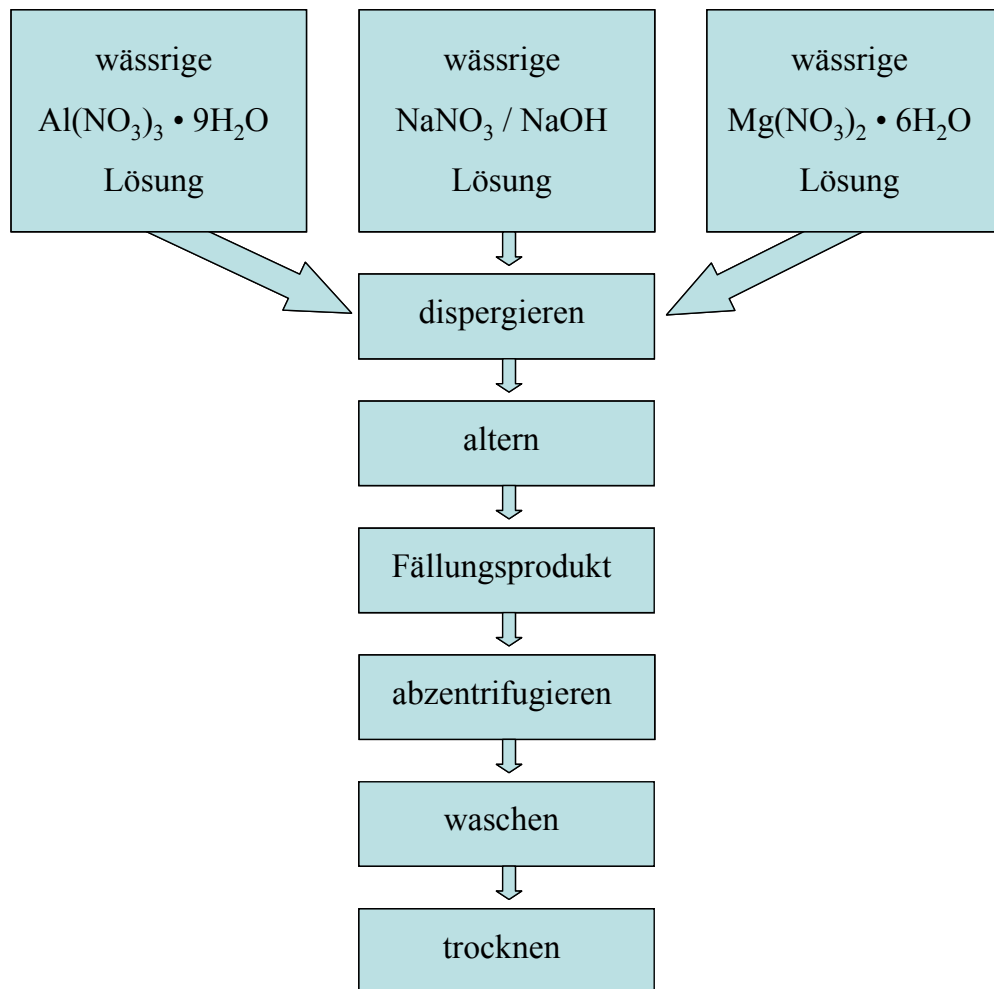


Abb. 4.1.4 Darstellung der nitrathaltigen Hydrotalkite durch homogene Fällung

Zur Herstellung der wässrigen Metallsalzlösungen wurden 20,51 g (0,08 mol) Magnesiumnitrat-Hexahydrat und 15,00 g (0,04 mol) Aluminiumnitrat-Nonahydrat in 250 mL Wasser (carbonatfrei) gelöst und in 250 mL einer 0,14 molaren Natriumhydroxid-Lösung (1,39 g NaOH in 250 mL Wasser), welcher zu Erhöhung der NO_3^- -Konzentration noch 23,37 g (0,275 mol) Natriumnitrat beigemischt worden waren, eingetropf. Während der Zugabe der Metallsalzlösungen zur wässrigen NaOH wurde die Mischung dispergiert und dann einer Alterung unterworfen. Nach deren Beendigung wurde das Fällungsprodukt von der Mutterlauge durch Zentrifugation (3000 rpm über 30 min, Cryofuge, Heraeus) abgetrennt und mit Wasser (carbonatfrei) ausgewaschen. Danach wurde die Trocknung in einem Wärmeschrank (100 °C, 24 h), im Vakuum (65 °C, 24h) oder durch Gefrier Trocknung durchgeführt. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 4.1.1 und im Anhang Tab. 8.1.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1.1 Darstellungsbedingungen der Doppelhydroxide durch Fällung

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 1	Magnetrührer 1 h	RT, 6 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 800	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 804	U-Turrax 2 x 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 3 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 805	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 9 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 806	U-Pin 5 x 2 min	Überkopfschüttler RT, 8 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 809	U-Turrax 2 x 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 1 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 810	U-Turrax 2 x 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 4 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 1002	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1003	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 3 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1004	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 1 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1006	U-Pin 5 x 2 min	Überkopfschüttler RT, 1 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1008	U-Pin 5 x 2 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet

4.1.3 Charakterisierung der Syntheseprodukte

Die Charakterisierung einer Auswahl von hergestellten nitrathaltigen LDHs wurde mit verschiedenen Methoden durchgeführt. Zur Überprüfung der Kristallinität, des Schichtabstandes sowie der Ermittlung der Primärkristallitgröße wurden die Proben röntgenographisch untersucht. Aus den Pulverdiffraktogrammen wurde mit der Software winxpow die 2θ -Winkel sowie der Schichtabstand d aus dem (003)-Reflex bestimmt. Die Kristallitgröße wurde aus der Halbwertsbreite des (003)-Reflexes mittels der Scherrer-Gleichung (Kapitel 3.1.1) berechnet. Einige Pulverdiffraktogramme (PD) sind in den Abbildungen 4.1.5 und 4.1.6 gezeigt. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 4.1.2 zusammengefasst. Alle Pulverdiffraktogramme ließen auf kristalline Verbindungen schließen und zeigten die typischen Reflexe eines nitrathaltigen

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Hydrotalkits (CAVANI ET AL., 1991; FRANKLIN ET AL., 1995). Die Diffraktogramme der Doppelhydroxide waren linienarm und es traten kaum mehr als drei intensive scharfe Reflexe auf.

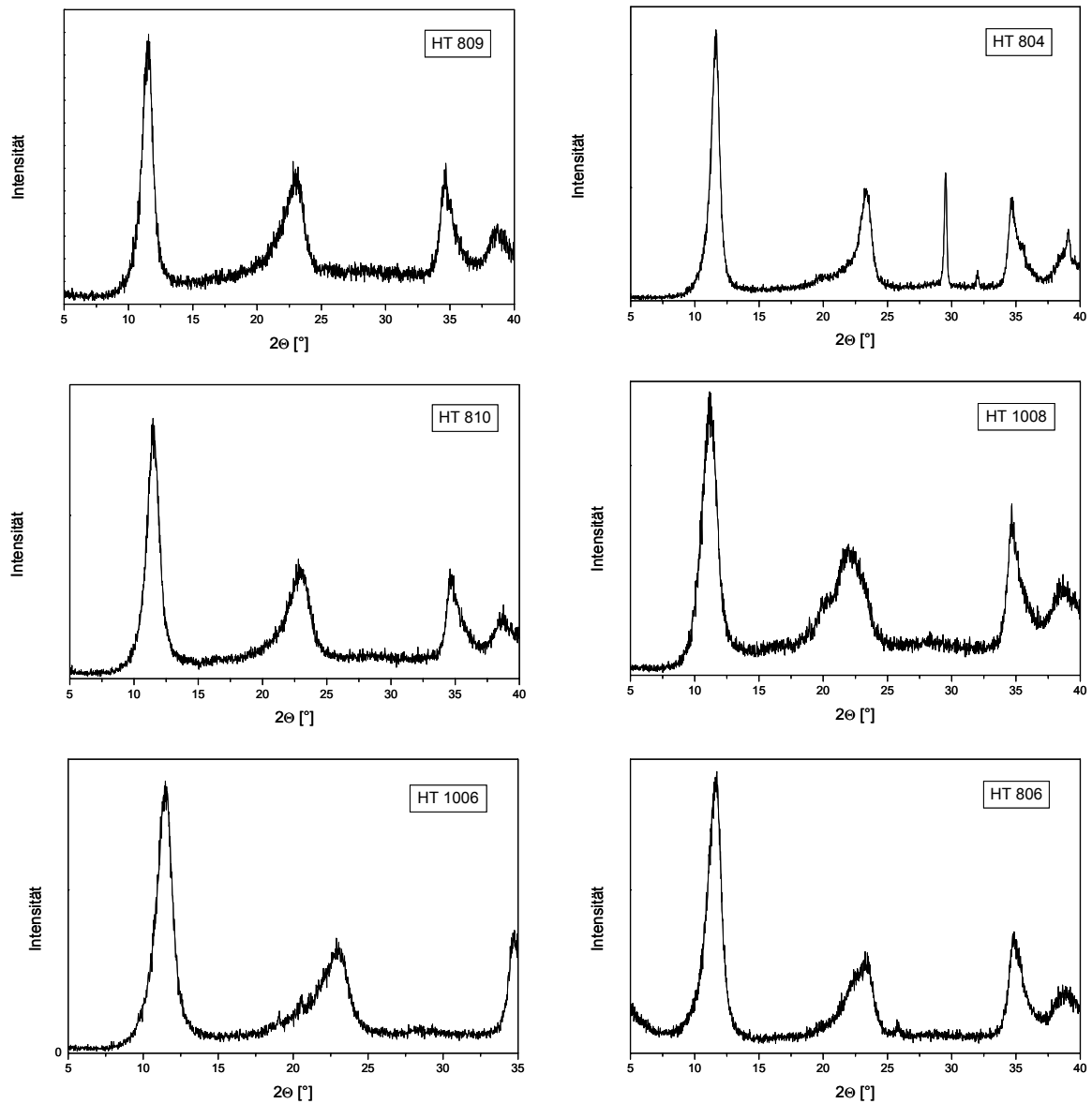


Abb. 4.1.5 Pulverdiffraktogramme ausgewählter nitrathaltiger Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxide

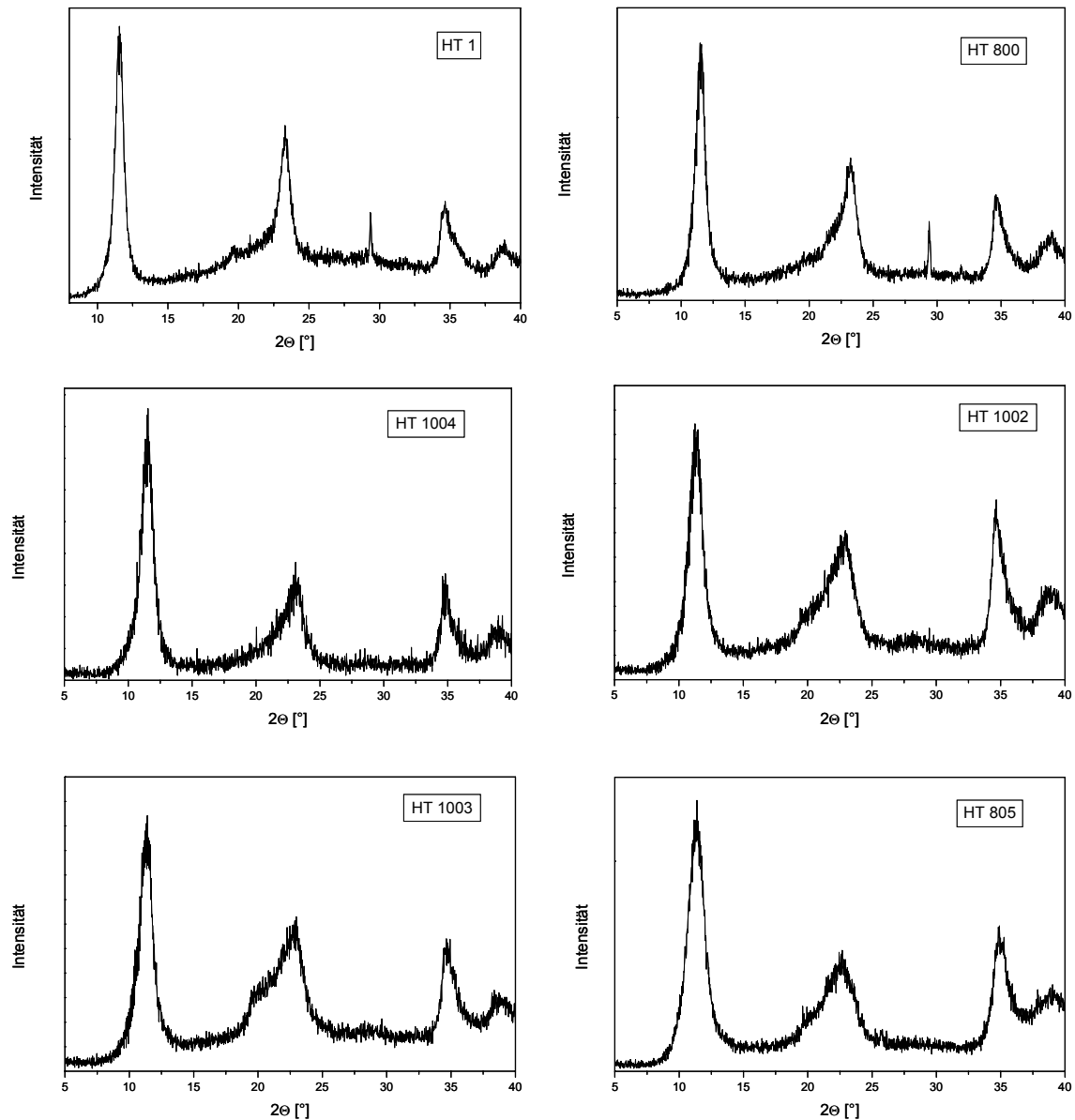


Abb. 4.1.6 Pulverdiffraktogramme ausgewählter nitrathaltiger Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxide

Der Schichtabstand hängt von den enthaltenen Anionen und der adsorbierten Wassermoleküle in der Zwischenschicht ab und ist durch Trocknung bzw. Rehydratisierung veränderbar. Der Schichtabstand (aus den (003)-Reflexen) lagen zwischen 7,5 und 7,9 Å und die d-Werte des (006)-Reflexes im Bereich von 3,8 bis 4,0 Å. Für einen reinen carbonathaltigen Hydrotalkit (mit einem Wassermolekül pro Formeleinheit) liegt der Schichtabstand bei 7,6 Å und wird als untere Grenze angesehen. Dies errechnet sich aus dem Brucitgitter mit 4,8 Å und dem Platzbedarf eines Wassermoleküls von 2,8 Å. Die aus den Pulverdiffraktogrammen berechneten Kristallitgrößen (Tab. 4.1.2) lagen im Bereich von 88,7 Å bis zu 177,4 Å und werden in der Diskussion im Zu-

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

sammenhang mit den Syntheseparametern (Homogenisierung und Alterung) und Teilchengrößen bzw. -verteilung Bedeutung finden.

Tab. 4.1.2 Schichtabstände d_L , d_{001} und Kristallitgröße der in Abb. 4.1.5 und 4.1.6 zusammengefassten Doppelhydroxide

Ansatz	2 θ [003]	d_L / Å	2 θ [006]	d / Å [006]	D^* [Å] Kristallitgröße
HT 1	11,7	7,5	23,4	3,8	174
HT 800	11,5	7,7	23,0	3,9	148
HT 804	11,4	7,8	22,8	3,6	161
HT 805	11,3	7,8	22,6	3,9	93
HT 806	11,5	7,7	23,1	3,9	111
HT 809	11,5	7,7	23,1	3,9	148
HT 810	11,4	7,8	22,9	3,9	127
HT 1002	11,3	7,9	22,5	4,0	111
HT 1003	11,4	7,8	22,8	3,9	111
HT 1004	11,5	7,7	23,0	3,9	127
HT 1006	11,4	7,8	22,8	3,9	89
HT 1008	11,1	7,9	22,3	4,0	99

* berechnet mittels Scherrer-Gleichung aus dem (003)-Reflex

Aus der Elementaranalyse und EDX-Messung (Tab. 4.1.3) ergab sich für die Zusammensetzung der in Tabelle 4.1.1 aufgeführten LDHs das Verhältnis zwischen den Anionen CO_3^{2-} und NO_3^- bzw. Magnesium- zu Aluminiumionen.

Tab. 4.1.3 Elementaranalyse und EDX-Messung der LDHs (homogene Fällung aus Salzlösungen)

Ansatz	N [%] ¹	C [%] ¹	Mg [%] ²	Al [%] ²	Mg/Al ²
HT 1	1,6	1,7	28,3	15,2	1,9
HT 800	2,0	1,7	28,9	15,0	1,9
HT 804	2,7	1,6	27,4	14,3	1,9
HT 805	1,9	1,2	28,7	14,8	1,9
HT 806	1,6	1,4	27,6	13,6	2,0
HT 809	1,6	1,3	28,1	14,4	1,9
HT 810	2,1	1,5	27,3	13,9	2,0
HT 1002	2,1	1,2	28,1	13,4	2,1
HT 1003	2,1	1,2	28,4	14,7	1,9
HT 1004	1,9	1,3	29,8	15,3	1,9
HT 1006	2,6	1,0	28,8	15,5	1,9
HT 1008	2,5	0,9	28,6	15,4	1,9

¹ Werte aus Elementaranalyse ² aus EDX-Messung

Nach den EDX-Messungen (Tab. 4.1.3) wurden durch homogene Fällung aus Metallsalzlösungen LDHs mit einem Mg/Al-Verhältnis von 1,9 bzw. 2,0 gebildet. Die Elementaranalyse ergab unterschiedliche Verhältnisse von Stickstoff zu Kohlenstoff. Diese konnte man in drei Gruppen zusammenfassen. Das Doppelhydroxid HT 1 hatte einen leichten Überschuss an Carbonationen in der Zwischenschicht, der Unterschied machte 0,1 % aus. Die zweite Gruppe bestand aus den Hydrotalkiten mit einem höheren Anteil an Nitrationen in der Zwischenschicht und einem Unterschied zwischen Stickstoff und Kohlenstoff von 0,2 - 0,3 %. Schließlich waren LDHs mit einem höheren Nitratgehalt und Differenzen (Stickstoff-Kohlenstoff) 0,6 bis 1,6 % vorhanden.

Eine weitere Charakterisierung wurde nun an zwei ausgewählten Hydrotalkiten HT 804 und HT 1006 durchgeführt. Der Unterschied zwischen beiden LDHs bestand in der Dispergierung und Trocknung. In Abbildung 4.1.7 und 4.1.8 ist der thermische Abbau von LDH HT 804 und HT 1006 dargestellt. Der Abbau von HT 804 erfolgte in drei Stufen, mit zwei endothermen Peaks bei

212 °C und 336 °C. Der Gesamtmassenverlust betrug 45 %. Dieser teilte sich in die drei Stufen wie folgt auf: von Raumtemperatur bis 212 °C wurden 15 % Masse als desorbiertes Zwischenschichtwasser verloren, von 212 °C bis 336 °C erfolgte die Desorption von fester gebundenem Zwischenschichtwasser (16,10 %) und als letztes verflüchtigte sich ab 336 °C bis 648 °C das Zwischenschichtanion Nitrat als nitrose Gase und weitere gasförmige Zerstörungsprodukte (CO₂), die als Verunreinigung vorlagen, insgesamt mit einem Massenverlust von 13,9 %. Die irreversible Umwandlung zu einem Magnesium-Aluminium-Mischoxid (ab 900 °C) wurde nicht erfasst.

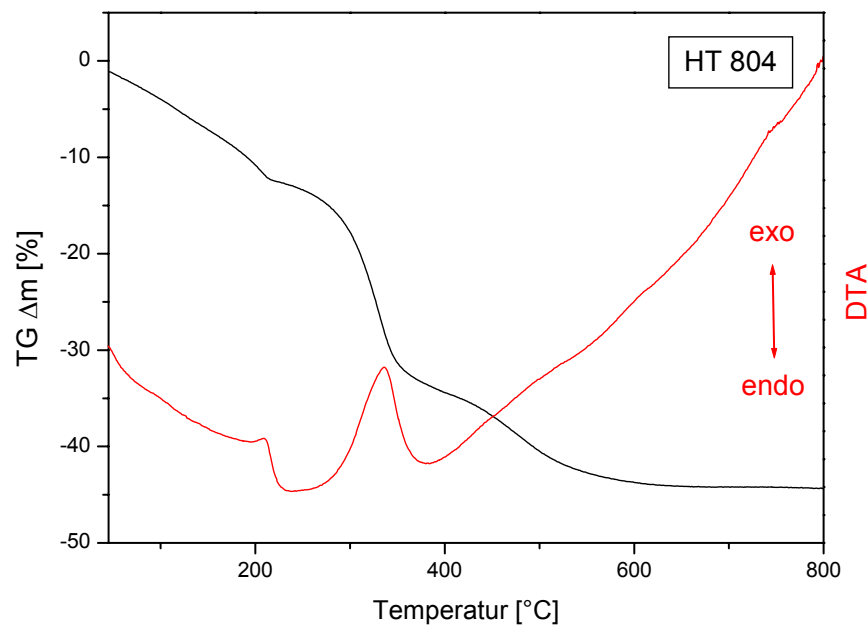


Abb. 4.1.7 Thermischer Abbau von HT 804

Die DTA/TG-Messung des HT 1006 (Abb. 4.1.8) ergab in ähnlicher Form drei Abgabestufen mit einem Gesamtmassenverlust von 42,3 %. Die erste Stufe lag im Bereich Raumtemperatur bis 209 °C mit einem Masseverlust durch Wasserabgabe von 12,2 %, die weitere Desorption erfolgte in dem Temperaturbereich 209 °C bis 407 °C und einem beginnenden Verlust von nitrosen Gasen aus dem Nitrat anion mit insgesamt 21,1 %. Im Bereich 407 °C bis 584 °C wurden die restlichen nitrosen Gase und gasförmigen Verunreinigungen (z.B. CO₂) mit 8,9 % abgegeben.

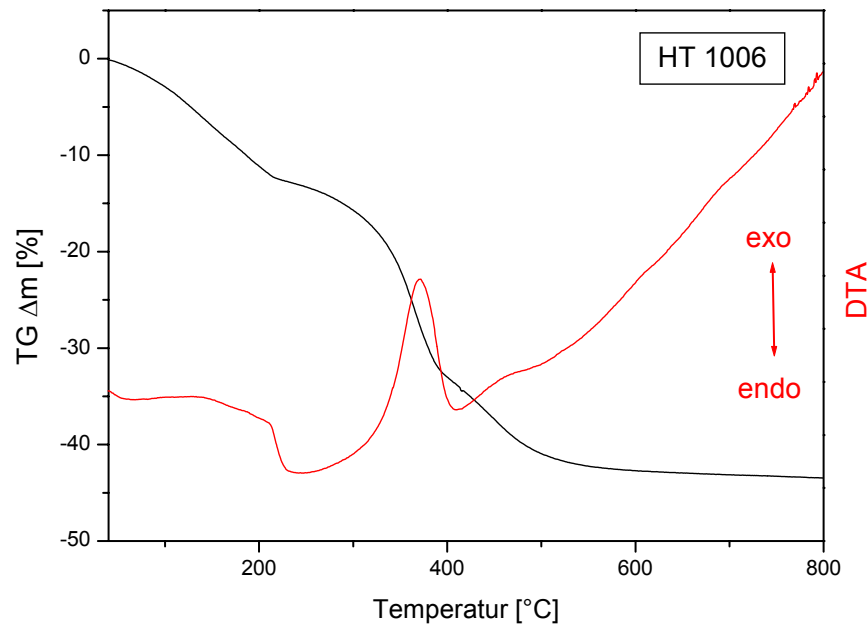
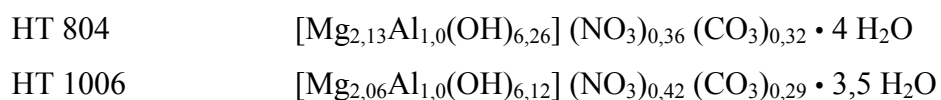


Abb. 4.1.8 Thermischer Abbau von HT 1006

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse, EDX-Messungen (Tab. 4.1.3) und der DTA/TG-Bestimmung (Abb. 4.1.7 und 4.1.8) ergaben sich unter Vernachlässigung des Kohlenstoffgehaltes die folgenden Zusammensetzungen:



Die weitere Charakterisierung von HT 804 und HT 1006 erfolgte durch IR- bzw. Raman-Spektroskopie, die eine Absicherung der bisherigen Erkenntnisse zur Zusammensetzung und Struktur ergab (Abb. 4.1.9 und 4.1.10).

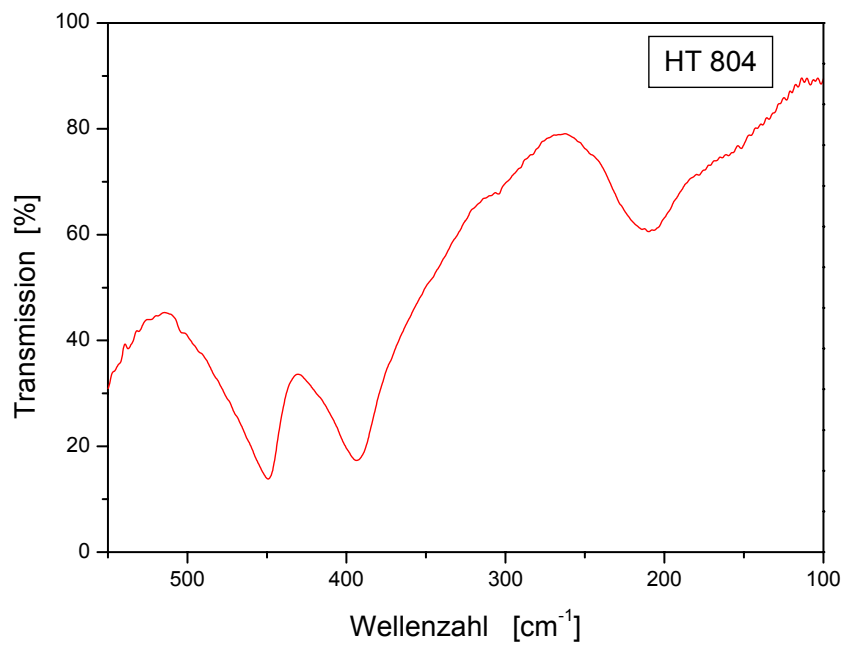


Abb. 4.1.9 FIR-Spektrum des HT 804

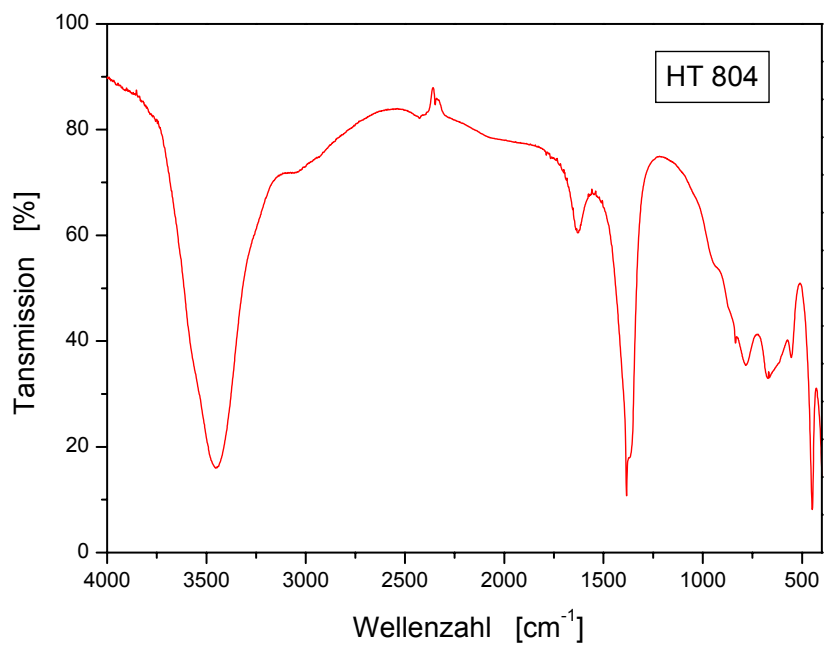


Abb. 4.1.10 MIR-Spektrum des HT 804

Das Infrarotspektrum von HT 804 zeigte die kennzeichnenden Schwingungsbanden der Hydro-talkite, wie sie aus der Literatur bekannt sind (XU UND ZENG, 2001B; KLOPROGGE UND FROST, 1999; MILLANGE ET AL., 2000; HERNANDEZ-MORENO ET AL., 1985).

Einige der signifikanten Schwingungsbanden des Hydrotalkites mit Nitrat- und Carbonationen in der Zwischenschicht werden durch die breite Bande zwischen 2500-3750 cm^{-1} nach Kloprogge und Frost (1999) überlagert und konnten so nicht im einzelnen festgestellt werden. Die weitere Zuordnung der kennzeichnenden Banden der hergestellten LDHs erfolgte mit Hilfe der Übersichtsartikel von Hernandez-Moreno et al. (1985); Kloprogge und Frost (1999); Millange et al. (2000); Xu und Zeng (2001a,b). Der charakteristische starke Peak des Nitratanions lag bei 1380 cm^{-1} und ein schwacher bei 830 cm^{-1} , den man in dem IR-Spektrum des HT 804 wieder findet.

Tab. 4.1.4 Zuordnung der Banden der HT 804 Schwingungsspektren

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
3446	OH-Streckschwingung
1630	Wasser Deformationsschwingung
1384	ν_3 NO_3 Vibrationsschwingung
830	ν_2 NO_3 Vibrationsschwingung
785	Al-OH Translationsschwingung
664	ν_4 NO_3 Vibrationsschwingung
554	Al-OH Translationsschwingung
448	Al-OH Translationsschwingung

Da es sehr schwierig war, die Carbonat- und Nitratschwingungsbanden zu unterscheiden, wurde ein Ramanspektrum von HT 804 aufgenommen (Abb. 4.1.11). Die Zuordnung der Banden erfolgte mit Hilfe der Literatur (KLOPROGGE UND FROST, 1999; KLOPROGGE ET AL., 2002) und wurde in Tabelle 4.1.5 im Hinblick auf die Identifizierung des Nitratanion zusammengefasst.

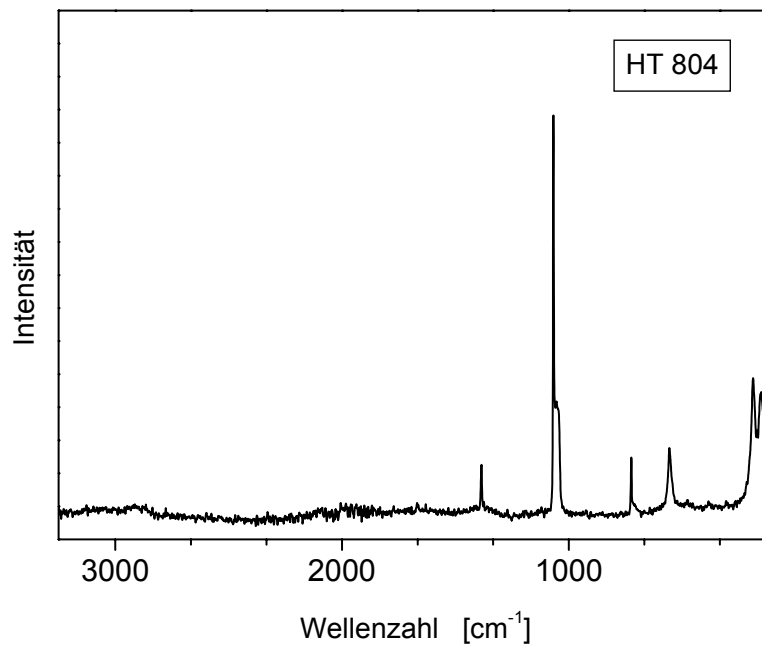


Abb. 4.1.11 Ramanspektrum des HT 804

Tab. 4.1.5 Zuordnung der Banden des HT 804 Ramanspektrums

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
1385	v ₃ NO ₃ Vibrationsschwingung
1068	v ₁ NO ₃ Vibrationsschwingung
724	v ₄ NO ₃ Vibrationsschwingung
556	Al-OH Translationsschwingung
384	Al-OH Translationsschwingung
306	Al-OH Translationsschwingung

Die Infrarotspektren des LDHs HT 1006 werden in den Abbildungen 4.1.12 und 4.1.13 wiedergegeben. Die Bandenzuordnung war auch hier schwierig. Zur Zuordnung der Banden wurden die gleichen Literaturstellen wie bei HT 804 verwendet (Tab. 4.1.6).

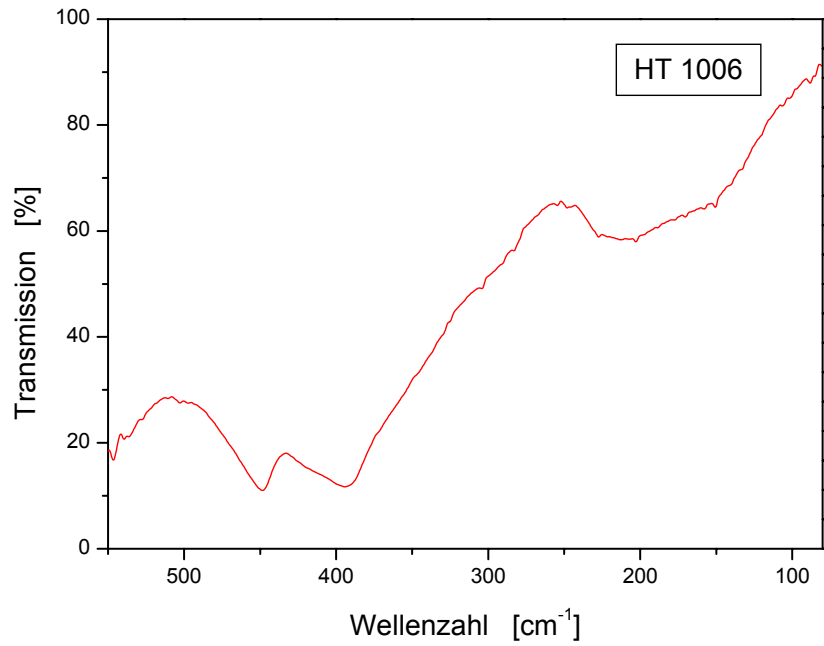


Abb. 4.1.12 FIR-Spektrum des HT 1006

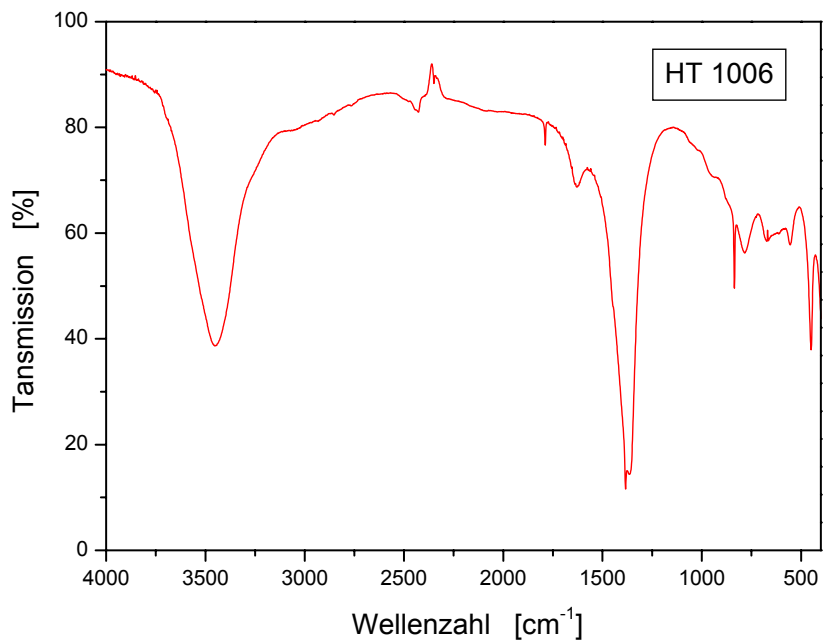


Abb. 4.1.13 MIR-Spektrum des HT 1006

Tab. 4.1.6 Zuordnung der Banden des HT 1006 Schwingungsspektrums

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3452	OH-Streckschwingung
1630	Wasser Deformationsschwingung
1384	v ₃ NO ₃ Vibrationsschwingung
835	v ₂ NO ₃ Vibrationsschwingung
785	Al-OH Translationsschwingung
665	v ₄ NO ₃ Vibrationsschwingung
554	Al-OH Translationsschwingung
449	Al-OH Translationsschwingung

Das Ramanspektrum (Abb. 4.1.14) zeigt die kennzeichnenden Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxidbanden mit Nitratanionen in der Zwischenschicht. Die Zuordnung der einzelnen Banden erfolgte in Tabelle 4.1.7.

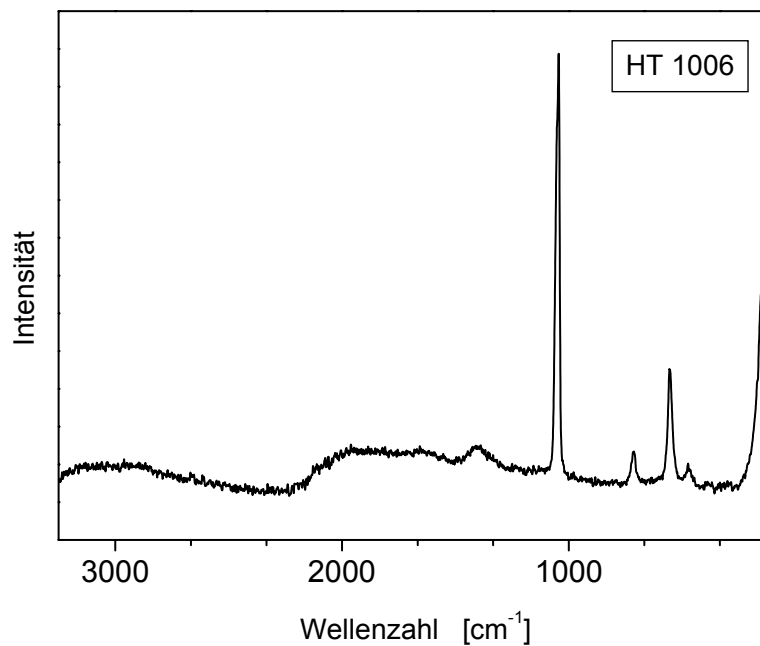


Abb. 4.1.14 Ramanspektrum des HT 1006

Tab. 4.1.7 Zuordnung der Banden des HT 1006 Ramanspektrums

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
1044	ν_1 NO ₃ Vibrationsschwingung
713	ν_4 NO ₃ Vibrationsschwingung
555	Al-OH Translationsschwingung

Die Teilchengrößen von HT 804 und HT 1006 wurden durch unterschiedliche Bestimmungsmethoden erfasst. Die statische Lichtstreuung (Horiba LA-920) ergab die in Abb. 4.1.15 und Abb. 4.1.16 dargestellten Verteilungen.

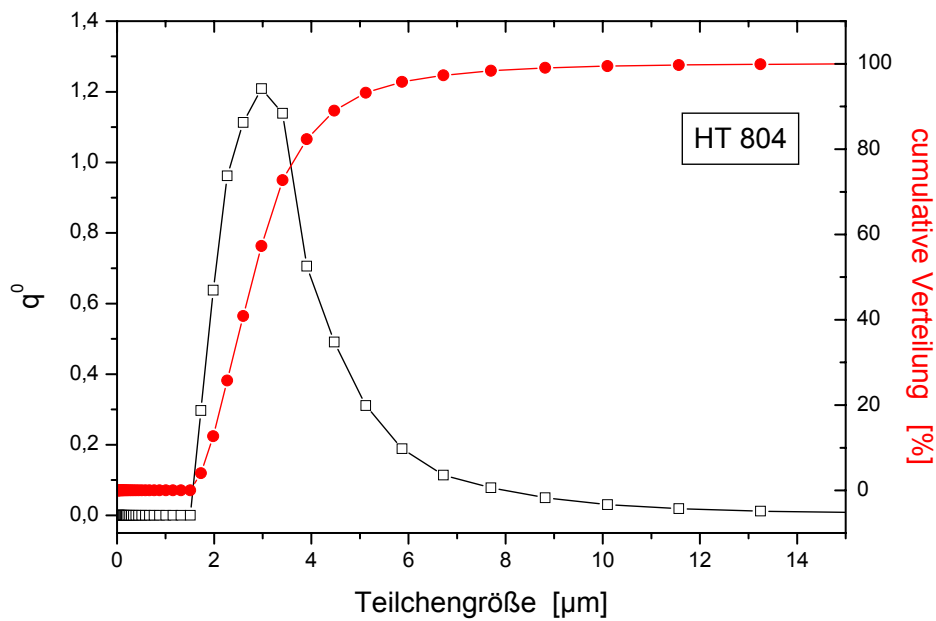


Abb. 4.1.15 Teilchengrößenverteilung des LDH HT 804, ermittelt durch statische Lichtstreuung

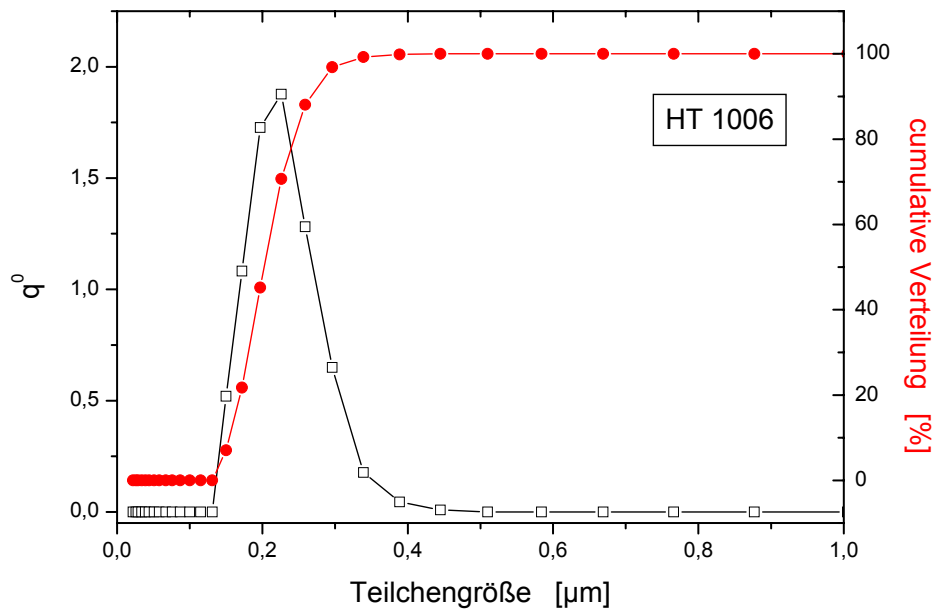


Abb. 4.1.16 Teilchengrößenverteilung des LDH HT 1006, ermittelt durch statische Lichtstreuung

Die Teilchengrößenverteilung der hergestellten LDHs war. Bei HT 804 wurden Teilchengrößen von 1,49 µm bis 11, 52 µm erfasst mit einem Maximum bei 2,79 µm. Die Verteilung der Partikelgrößen von HT 1006 war enger (0,13 µm - 0,45 µm) als von HT 804, das Maximum wurde bei 0,21 µm gemessen (Tab. 4.1.8).

Die Messung der Teilchengröße mit der statischen Lichtstreuungsmethode (Tab. 4.1.8) ergab einen Mittelwert $d(4,3)$ für den Ultra-Turrax dispergierten Hydrotalkiten (HT 804) von 2,8 µm. Die mittlere Teilchengröße von HT 1006 lag bei 0,20 µm.

Tab. 4.1.8 Teilchengrößen (Volumenverteilung) von HT 804 und 1006, gemessen mittels statischer Lichtstreuung (Horiba LA-920)

Ansatz	HT 804	HT 1006
Mittelwert [µm]	2,80	0,20
Durchschnitt [µm]	3,12	0,21
Standardabweichung [µm]	1,38	0,04
Maximum [µm]	2,79	0,21

Die Bestimmung der Teilchengröße durch dynamische Lichtstreuung (Zetaplus) (Tab. 4.1.9) erbrachte einen Partikelgrößenmittelwert ($d(4,3)$) für den mit Ultra-Turrax dispergierten Hydrotalkit HT 804 von 0,27 μm . Der mit Ultraschall behandelte LDH HT 1006 hatte eine mittlere Teilchengröße ($d(4,3)$) von 0,12 μm .

Tab. 4.1.9 Teilchengrößen (Volumenverteilung) von HT 804 und 1006 mittels dynamischer Lichtstreuung (Brookhaven Zeta Plus mit MAS Option)

Ansatz	HT 804	HT 1006
Mittelwert [μm]	0,27	0,12
Durchschnitt [μm]	0,31	0,13

Die Messung der mittleren Teilchengrößen mit der Scheibenzentrifuge stellte sich als schwierig heraus, da die Partikel sehr schnell sedimentierten. Dies führte im Vergleich zu den Lichtstreuungsmethoden zu erheblich größeren Mittelwerten. Diese lagen für HT 804 bei 6,64 μm und HT 1006 7,66 μm (Tab. 4.1.10).

Tab. 4.1.10 Mittlere Teilchengrößen von HT 804 und 1006, gemessen mit der Scheibenphotozentrifuge

Ansatz	HT 804	HT 1006
Mittelwert Volumenverteilung [μm]	6,64 \pm 1,64	7,66 \pm 1,59
Geometrischer Mittelwert [μm]	6,48 \pm 1,28	7,53 \pm 1,23

Die elektrophoretische Mobilität bzw. das Zetapotential der untersuchten Ansätze ist in Tab. 4.1.11 erfasst. Der HT 1006 zeigte mit kleineren Teilchen eine höhere Mobilität bzw. ein höheres Zetapotential als HT 804.

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Tab. 4.1.11 Ergebnisse der elektrophoretischen Beweglichkeit mittels Laserdopplerelektrophorese von HT 804 und 1006

Ansatz	HT 804	HT 1006
Elektrophoretische Mobilität [m ² V ⁻¹ s ⁻¹]	2,17 · 10 ⁻⁸	2,41 · 10 ⁻⁸
Zetapotential [mV]	27,78	30,88

Die Teilchenmorphologie der untersuchten Doppelhydroxide HT 804 und HT 1006 (Abb. 4.1.17 und 4.1.18) wurde durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmt.

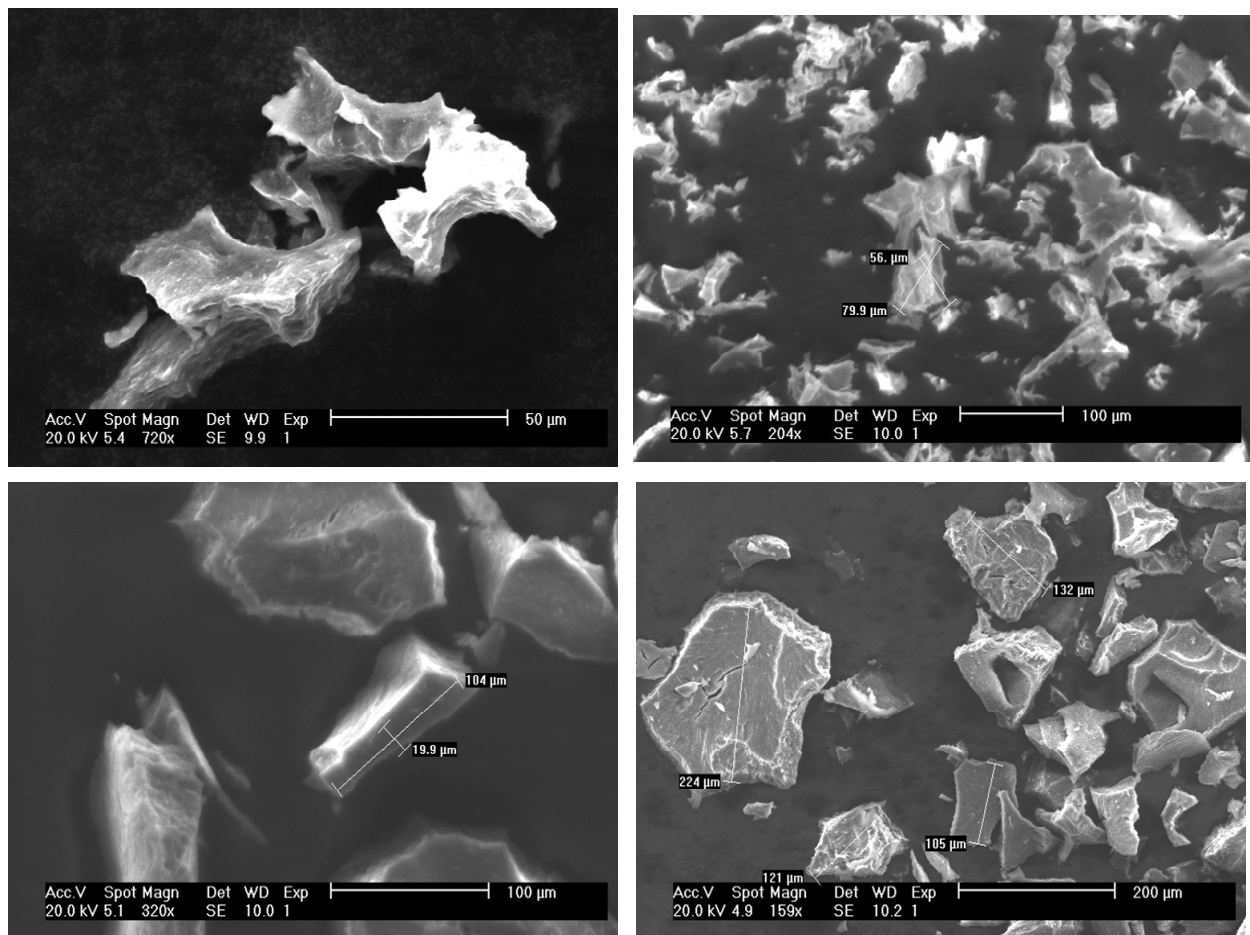


Abb. 4.1.17 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von HT 804

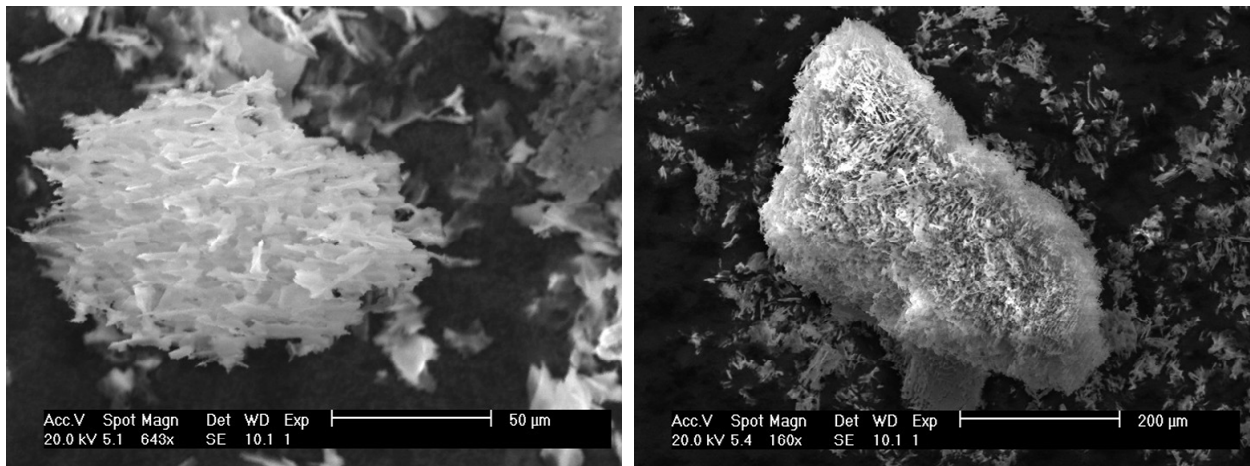


Abb. 4.1.18 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von HT 1006

Die mikroskopischen Aufnahmen der nitrathaltigen Hydrotalkite zeigten deutlich eine unterschiedliche Morphologie. Der HT 804 bestand aus plättchenförmigen, unregelmäßigen Teilchen, die feste, einheitliche Agglomerate bildeten. Die deutlich erkennbaren Plättchen des HT 1006 kamen in deutlich lockeren Aggregaten vor.

Die Proben HT 804 (1,6 % C-; 2,7 % N-Gehalt) und HT 1006 (1,0 % C-; 2,6 % N-Gehalt) wurden auf ihre Affinität zu Wasserdampf untersucht. Dazu wurde die von den Proben adsorbierte Wassermenge aus der Luft bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten ermittelt (Kap. 3.1.9).

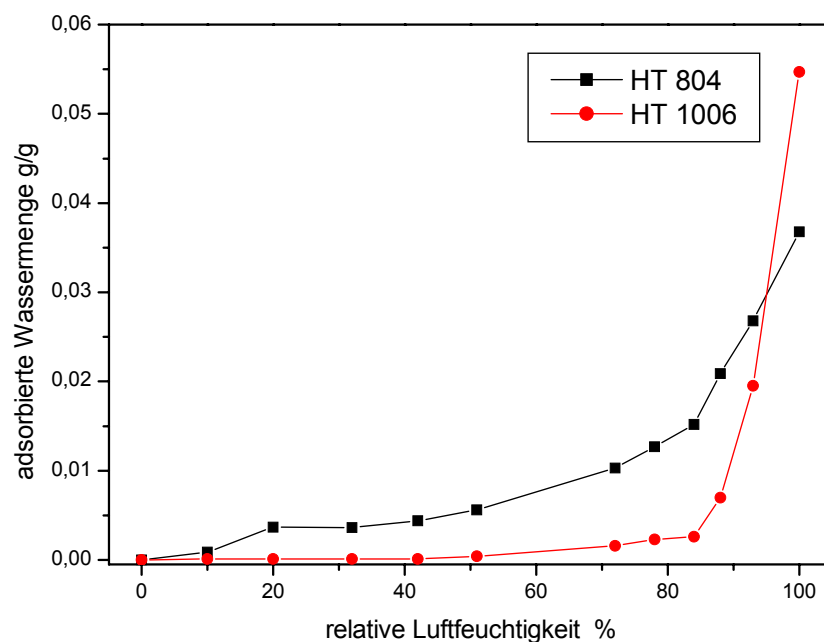


Abb. 4.1.19 Wasserdampfadsorptionsisothermen von HT 804 und HT 1006

In Abb. 4.1.19 kann man deutliche Unterschiede in der Wasserdampfadsorption der Doppelhydroxide erkennen. Der LDH HT 804 mit einem höheren Carbonatanteil (HT 804) in der Zwischenschicht besaß eine höhere Affinität zu Wasserdampf als der HT 1006, obwohl dieser bei höheren rel. Feuchtigkeiten mehr Wasser band. Die maximale Wasserdampfaufnahme betrug bei HT 804 0,036 g/g Wasserdampf (bei 100 % rel. Luftfeuchtigkeit) und bei HT 1006 lag die adsorbierte Menge bei 0,055 g/g Wasserdampf (bei 100 % rel. Luftfeuchtigkeit).

4.1.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die aus homogener Fällung aus Metallsalzlösungen erhaltenen nitrathaltigen Doppelhydroxide zeigten stets ein Magnesium/Aluminium-Verhältnis von 2. Die Variation der Syntheseparameter hatte keinen Einfluss auf das Metallkationenverhältnis. Die Pulverdiffraktogramme zeigten die aus der Literatur erwarteten Reflexe und ließen trotz unterschiedlicher Trocknung (Gefriertrocknung, im Vakuum bei 65 °C, 24h) keinen Unterschied erkennen. Die schärfsten Reflexe hatte HT1, der eine Dispergierung mittels Magnetrührer (Dispergierzeit 1h) und eine Alterungszeit von 6 Tagen bei Raumtemperatur unter Luftsauerstoff hatte. Der Schichtabstand von 7,5 Å und die Ergebnisse der Elementaranalyse ergaben, dass durch die Dispergierung unter Luftsauerstoff Carbonat der Luft in das Doppelhydroxid eingebaut wurde und ein Austausch mit dem Nitration der Zwischenschicht stattfand. Die weiteren Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.1.5 und 4.1.6) der nitrathaltigen Hydrotalkite ließen keinen Einfluss der Syntheseparameter erkennen.

Ein interessantes Ergebnis ergab jedoch der Zusammenhang der gemessenen Schichtabstände aus dem (003)-Reflex (Tab.4.1.1) und der Elementaranalyse (Tab. 4.1.3). Das Metallkationenverhältnis Mg/Al aller hergestellten LDHs betrug 2, die Schichtabstände für die nitrathaltigen Doppelhydroxide lagen zwischen 7,5 bis 7,9 Å. In Kapitel 4.1.3 wurde schon darauf hingewiesen, dass man die synthetisierten Doppelhydroxide je nach Differenz zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt (Tab. 4.1.3) in drei Gruppen zusammenfassen konnte. Diese bestanden zuerst aus dem oben besprochenen HT 1 mit einem annähernd gleichen Verhältnis von N zu C bzw. leichten Kohlenstoffüberschuß. Die zweite Gruppe wurde charakterisiert durch eine geringe Differenz von N- zu C-Gehalt (0,2 - 0,3 %). Dieser Gruppe wurden HT 806, HT 800, HT 809 sowie HT 1004 zugeordnet. Diese nitrathaltigen Hydrotalkite besaßen einen Schichtabstand von 7,7 Å. Im Hinblick auf die dritte Gruppe, die eine Differenz N- zu C-Gehalt von 0,6 - 1,6 % aufwies (HT 804, HT 805, HT 810, HT 1002, HT 1003, HT 1006, HT1008) lag der Schichtabstand bei 7,8 bzw. 7,9 Å. Diese Schichtabstände waren für nitrathaltige Hydrotalkite recht unge-

wöhnlich, da sie in der Literatur mit $8,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$ (für $\text{Mg/Al} = 2$) angegeben wurden (ALBISTON ET AL., 1996; CAVANI ET AL., 1991; FRANKLIN ET AL., 1995).

In einem Übersichtsartikel von Olanrewaju et al., (2000) wurden die Unterschiede bei der Herstellung nitrathaltiger Hydrotalkite mit Ammoniak anstatt Natriumhydroxid untersucht. Es ist interessant, dass bei gleichen Syntheseparameter LDHs ($\text{Mg:Al } 2:1$) mit $7,8 \text{ \AA}$ bei NaOH (war hauptsächlich Carbonat als Zwischenanion vorhanden) und $8,8 \text{ \AA}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (war überwiegend Nitrationen in der Zwischenschicht) entstanden. Das verwendete Ammoniumion komplexierte nach der Vorstellung von Olanrewaju et al. das vorhandene Carbonat, so dass es zu keinem Einbau in die LDH-Zwischenschicht kam. Weiterhin gab es den Aspekt, dass mit Nitrat- und Carbonationen ein unterschiedlicher Platzbedarf sowie eine unterschiedliche Anordnung der Anionen erreicht wurden. Xu und Zeng (2001A UND B) machten dies an am Vergleich von LDHs mit unterschiedlichen CO_3^{2-} zu NO_3^- -Gehalten deutlich.

Die DTA/TG-Messungen ergaben den typischen Verlauf des thermischen Abbaus der LDHs in drei Stufen und es zeigte sich kein Unterschied in Bezug auf die unterschiedlichen Synthesebedingungen.

Aus der Elementaranalyse, EDX-Messung und thermischen Abbau gewonnenen Daten wurden die Formeln für die LDHs entwickelt, jedoch wurde der Carbonatgehalt vernachlässigt. Die IR- und Ramanspektren zeigten die signifikanten Banden eines typischen Magnesium-Aluminium-LDHs auf. Der höhere Carbonatgehalt des HT 804 lässt sich in den Spektren erkennen. Die kennzeichnende $\nu_2 \text{ NO}_3$ -Vibrationsschwingung bei Wellenzahl 835 cm^{-1} im MIR (Abb.4.1.13) sowie im Ramanspektrum die Bande 556 cm^{-1} der Metall-OH Schwingung (Abb. 4.1.14), hatten eine geringere Intensität als bei HT 1006 (Abb. 4.1.11 und 4.1.14).

Die Untersuchung der Teilchengröße und -verteilung mit unterschiedlichen Messmethoden sollte Aufschluss auf die Wirkung der verschiedenen Synthesemethoden auf die Partikelgröße geben. In der Literatur wurden diese Zusammenhänge von Feng et al. (2003); Zhao et al. (2002), Seida et al. (2002) und Adachi-Pagano et al. (2003) diskutiert. Die Messung mit der statischen Lichtstreuung ergab einen großen Partikelgrößenunterschied zwischen HT 804 ($d(4,3) = 2,80 \text{ \mu m}$) und HT 1006 ($d(4,3) = 0,20 \text{ \mu m}$). Die Teilchengrößenverteilung war ebenfalls unterschiedlich, so dass sich also die Dispergierung, Alterung sowie Trocknung auswirkten. Der HT 1006 hatte eine geringere Teilchengrößenverteilung als der mit dem Ultra-Turrax dispergierte HT 804. Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung zeigten dieselbe Tendenz. Die mittlere Teilchengröße ($d(4,3)$) für HT 804 lag bei $0,27 \text{ \mu m}$ und für HT 1006 bei $0,12 \text{ \mu m}$. Ein Problem bei den Lichtstreuungsmethoden war die plättchenförmige Gestalt der Teilchen. Die Ergebnisse der Scheibenzentrifuge lagen sehr weit von den Ergebnissen der Lichtstreuung entfernt. Die mittlere Teil-

chengröße lag für LDH HT 804 bei 6,64 μm und für HT 1006 bei 7,66 μm . Die mittlere Teilchengröße wurde durch die Volumenverteilung bestimmt, welche größere Werte als die Anzahlverteilung ergibt. Die größeren Partikel bzw. Agglomerate werden dadurch stärker gewichtet.

Die Kristallitgröße der beiden Hydrotalkite wurde mit der Debye-Scherrer-Gleichung aus dem (003)-Reflex der Pulverdiffraktogramme errechnet (Tab. 4.1.2). Sie betrug 161,3 Å (HT 804) bzw. 88,7 Å (HT 1006). Der Kristallitgrößenvergleich der anderen Proben aus Tabelle 4.1.2. zeigt, dass es tatsächlich einen Zusammenhang zwischen Syntheseparameter und Teilchengröße gab. Die kleinsten Kristallitgrößen hatten die Proben, die mit dem Ultraschall-Pin dispergiert wurden. Die Dispergierzeit hatte ebenso einen Einfluss, da 10 min Dispergierzeit statt 20 min kleinere Partikel hervorbrachte. Die Alterungstemperatur hatte ebenfalls einen Einfluss auf die Größe (Tab. 4.1.2). Die gefriergetrockneten Proben bestanden aus kleineren Partikeln bzw. Agglomeraten als die im Vakuum bei 75 °C getrockneten Proben. Der HT 1006 mit kleineren Teilchen hatte eine feinere, lockere Plättchenagglomeration (Abb. 4.1.17 und 4.1.18).

Die Aufnahme von Wasserdampf (Abb. 4.1.19) zeigte die unterschiedlichen Eigenschaften carbonat- und nitrathaltiger LDHs. Das höher carbonathaltige Doppelhydroxid (HT 804) adsorbierte über den gesamten Bereich der untersuchten rel. Luftfechtigkeiten mehr Wasserdampf adsorbierte als der nitrathaltige HT 1006. Daraus wird geschlossen, dass die Zwischenschichtionen die Adsorptionseigenschaft von den Hydrotalkiten in einem großen Maß beeinflussen. Als Resümee ergibt sich, dass bei der Fällung aus homogenen Salzlösungen ohne Schutzgasatmosphäre kein carbonatfreier LDH zu synthetisieren war. Lange Dispergierzeiten und Zutropfzeiten der Lösungen brachten einen höheren Carbonatgehalt in den Doppelhydroxiden mit sich, da das CO_2 aus der Luft sich in die Zwischenschichten intercalierte und das Carbonation Nitrationen austauschte.

4.2 Tensidunterstützte Synthese

Die Darstellung von LDHs durch tensidunterstützte Fällung aus Emulsionen wurde von He et al. (2004) mittels SDS durchgeführt. Willigeroth (2002) synthetisierte Apatite aus Mikroemulsionen, indem das Wachstum der Kristalline durch das Reaktionsmedium der Mikroemulsion reguliert wurde. Eine Mikroemulsion ist eine flüssig/flüssige Dispersion aus Wasser, Öl und Tensiden, welche sich spontan bildet, optisch transparent und thermodynamisch stabil ist (DÖRFLER,

2002; LAGALY ET AL., 1997). Mikroemulsionen bestehen entweder aus den in der kohärenten Phase verteilten Tröpfchen oder aus domänendurchzogenen lipophilen und hydrophilen Bereichen, d. h. es bilden sich bikontinuierliche Netzstrukturen aus. Die Stabilisierung der Kristallkeime erfolgt durch das zugegebene Tensid und einen unpolaren Kohlenwasserstoff. Diese bewirken eine sterische Hinderung bzw. Verlangsamung des weiteren Kristallwachstums (PRINCE, 1977; DÖRFLER, 1997) (Abb. 4.2.1).

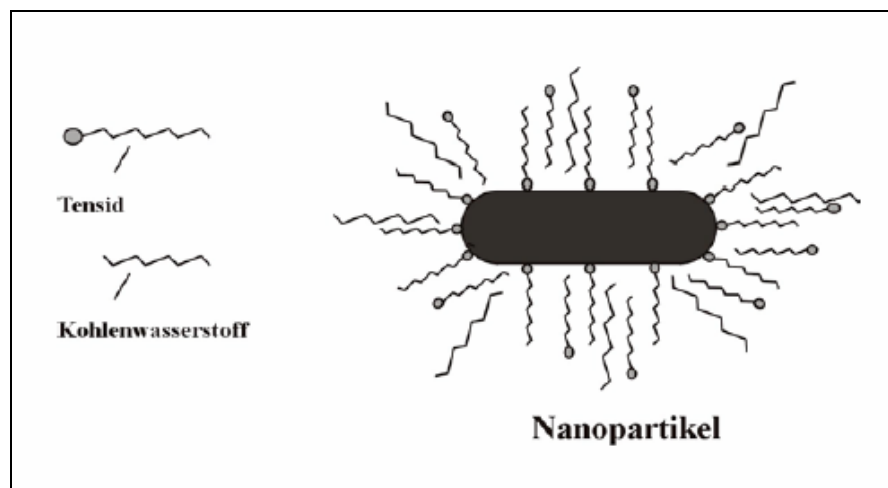


Abb. 4.2.1 Stabilisierung der Nanopartikel in Mikroemulsionen (aus Willigeroth (2002))

4.2.1 Materialien

Zur Darstellung der Hydrotalkite durch die tensidunterstützte Synthese wurden die folgenden Materialien eingesetzt:

- *Empilan KB6ZA (nichtionisches Tensid; 1 mol Laurylalkohol kondensiert mit 6 mol Ethylenoxid) (Albright & Wilson)*
- *n-Oktan (Fluka, z. A.)*
- *Ethanol (Merck, absolut)*
- *Wasser (durch Ionenaustausch, carbonatfrei)*
- *Aluminiumnitrat-Nonahydrat (Fluka, p. A.)*
- *Magnesiumnitrat-Hexahydrat (Fluka, p. A.)*
- *Natriumhydroxid Plätzchen (Fluka, z. A.)*
- *Natriumnitrat (Merck, z. A.)*

4.2.2 Syntheseparameter

Die Mikroemulsion (Lösung I) bestand aus einer wässrigen Phase mit gelöstem Natriumnitrat und Natriumhydroxid, die lipophile Phase enthielt n-Octan und das Tensid Empilan. Die Titrationslösung (Lösung II) beinhaltete eine wässrige Lösung aus Magnesium- und Aluminiumnitrat. Eine Variation bestand darin, eine andere Reihenfolge der Lösungsinhaltsstoffe zu wählen, z. B. als Titrationslösung (Lösung IV) eine wässrige Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumnitrat und die dazugehörige Mikroemulsion aus n-Octan, Empilan und wässriger Aluminiumnitrat- und Magnesiumnitratlösung.

Das nichtionische Tensid Empilan gehört zu der Gruppe der Alkoholethoxylate und ist daher vollständig hydrolysisierbar und gut biologisch abbaubar (SWISHER, 1970). Das Einsatzgebiet dieses Tensids umfasst den pharmazeutischen, kosmetischen sowie Lebensmittelbereich.

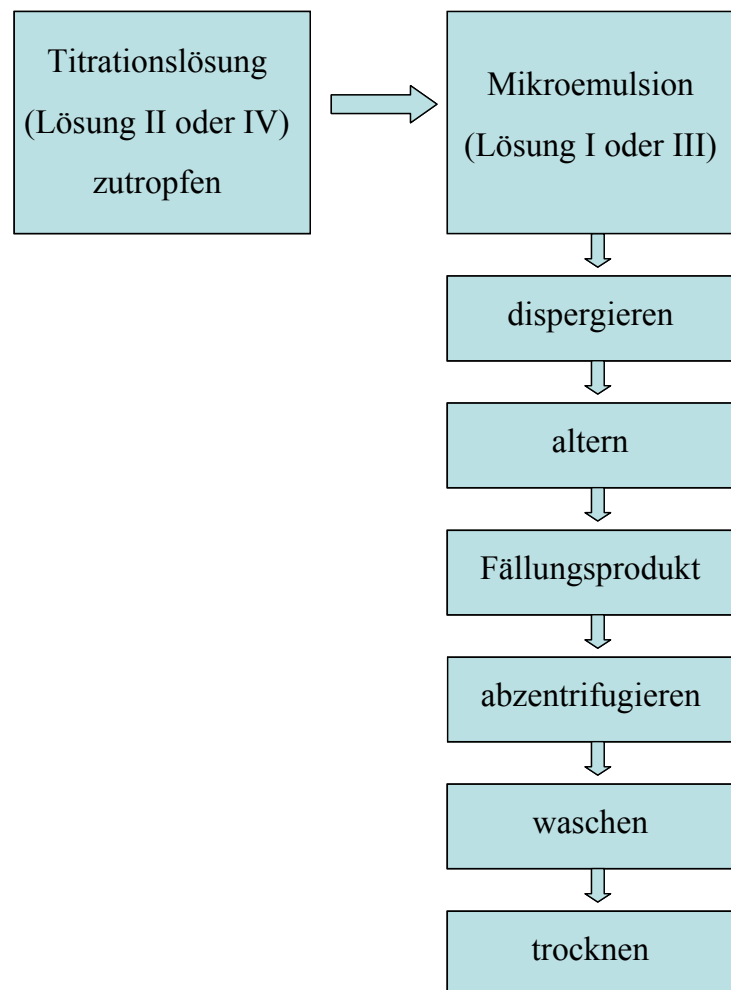


Abb. 4.2.2 Darstellung der LDH durch tensidunterstützte Fällung

1. Variante

In 7,0 g *n*-Oktan, 3,0 g Empilan und 90 mL Wasser (carbonatfrei) wurden 4,5 g NaOH und 1,28 g NaNO₃ gelöst (Mikroemulsion Lösung I). Diese Mischung wurde zunächst mit einem Magnetrührer einige Zeit dispergiert. Anschließend wurde langsam aus einem Tropftrichter eine Lösung (Titrationslösung II) von 6 g (0,016 mol) Al(NO₃)₃·9H₂O und 8,2 g (0,032 mol) Mg(NO₃)₂·6H₂O in 100 mL Wasser (carbonatfrei) zugetropft und gealtert. Der erhaltene Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit zweimal mit Ethanol und einmal mit Wasser (carbonatfrei) gewaschen und getrocknet.

2. Variante

Die Mikroemulsion (Lösung III) bestand aus 7,0 g *n*-Oktan, 3,0 g Empilan und 6 g (0,016 mol) Al(NO₃)₃·9H₂O und 8,2 g (0,032 mol) Mg(NO₃)₂·6H₂O in 90 mL carbonatfreiem Wasser. Die Titrationslösung beinhaltete 4,5 g NaOH, 1,28 g NaNO₃ und 100 mL Wasser (carbonatfrei). Die weitere Durchführung war der Variante 1 identisch.

Die Synthesbedingungen wurden in Tabelle 4.2.1 und 8.1.2 zusammengefasst.

Tab. 4.2.1 Darstellungsbedingungen der Doppelhydroxide durch die tensidunterstützten Fällungsmethode

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 813	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 814	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 815	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 816	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 5000	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5001	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5002	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5003	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet

4.2.3 Charakterisierung der Syntheseprodukte

Einige der hergestellten nitrathaltigen Hydrotalkite wurden mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie und Spektroskopiemethoden charakterisiert. Die Bestimmung der Schichtabstände der LDHs und die Ermittlung der Kristallitgröße (Tab. 4.2.2) erfolgte durch die Scherrer-Gleichung aus den d-Werten der Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.2.3). Die Schichtabstände aus den (003)-Reflexen lagen zwischen 7,6 und 7,8 Å. Die Kristallitgrößen variierten zwischen 126,7 - 253,5 Å.

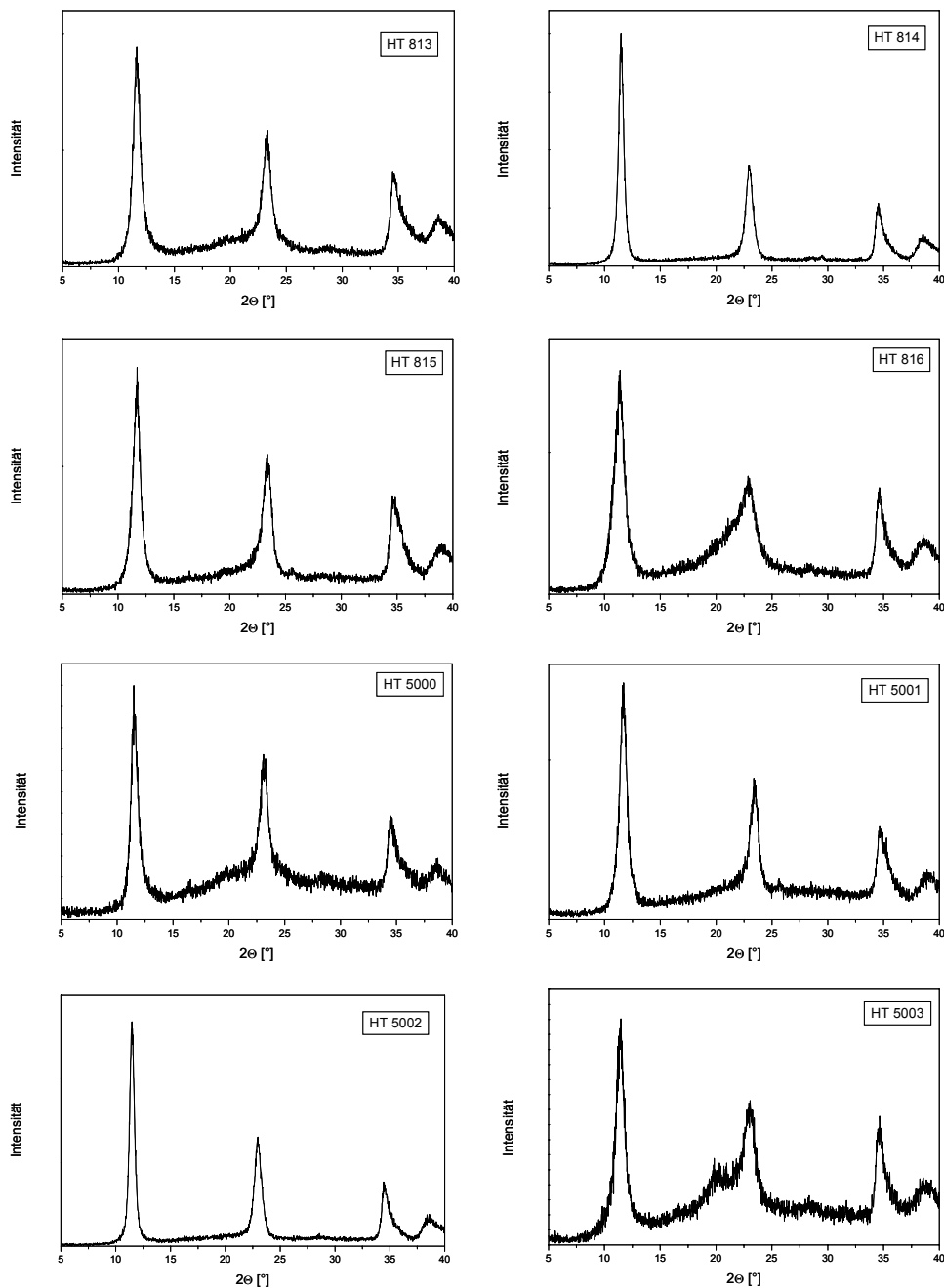


Abb. 4.2.3 Pulverdiffraktogramme ausgewählter LDHs hergestellt durch tensidunterstützte Fällung

Tab. 4.2.2 Schichtabstände d_L und Kristallitgröße der LDHs (Abb. 4.2.3)

Ansatz	20 [003]	$d_L / \text{Å}$	20 [006]	$d / \text{Å} [006]$	$D^* [\text{Å}]$ Kristallitgröße
HT 813	11,6	7,6	23,3	3,8	161
HT 814	11,4	7,7	22,9	3,9	254
HT 815	11,7	7,6	23,3	3,8	178
HT 816	11,3	7,8	22,7	3,9	127
HT 5000	11,5	7,7	23,1	3,8	222
HT 5001	11,6	7,6	23,3	3,8	178
HT 5002	11,5	7,7	23,0	3,9	222
HT 5003	11,4	7,7	22,9	3,9	148

Aus der Elementaranalyse sowie EDX-Messungen (Tab. 4.2.3) ergaben sich die molaren Zusammensetzungen der LDHs.

Tab. 4.2.3 Elementaranalyse und EDX-Messung der LDHs durch tensidunterstützte Fällung

Ansatz	N [%] ¹	C [%] ¹	Mg [%] ²	Al [%] ²	Mg/Al ²
HT 813	1,4	2,3	56,2	43,8	1,3
HT 814	3,1	1,8	17,3	20,1	0,9
HT 815	1,1	2,4	49,3	50,7	1,0
HT 816	3,9	1,4	18,1	18,9	1,0
HT 5000	3,0	2,2	50,0	49,9	1,0
HT 5001	0,9	2,7	49,9	50,1	1,0
HT 5002	1,5	3,5	52,3	47,5	1,1
HT 5003	1,2	2,8	51,0	49,0	1,0

¹ Werte aus der Elementaranalyse ² Werte aus der EDX-Messung

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Nach den EDX-Messungen (Tab. 4.2.3) lag das Metallionenverhältnis Mg/Al bei 1,0. Die Anteile von Nitrat- zu Carbonatanionen in der Zwischenschicht wurde aus den Ergebnissen der Elementaranalyse entnommen, obwohl man hierbei etwas kritisch mit den erhaltenen Werten umgehen musste, da die Analyse den Gesamtgehalt an Kohlenstoff in der Probe betrachtete. Durch ungenügendes Waschen der Probe konnte es zu Verunreinigungen durch Empilan kommen. Es wird deutlich, dass größere Anteile an Carbonationen eingebaut wurden.

Die LDHs HT 816 und HT 5001 wurden nun genauer untersucht. Der Unterschied zwischen den beiden Doppelhydroxiden lag in der Dispergierung (HT 816 U-Pin und HT 5001 U-Turrax). Der LDH HT 816 wurde bei 60°C, HT 5001 bei RT gealtert. HT 816 wurde im Vakuum bei 75 °C (24 h), HT 5001 durch die Gefriertrocknung getrocknet.

Der thermische Abbau dieser beiden Hydrotalkite wurde zwischen RT und 800 °C untersucht (Abb. 4.2.4 und 4.2.5).

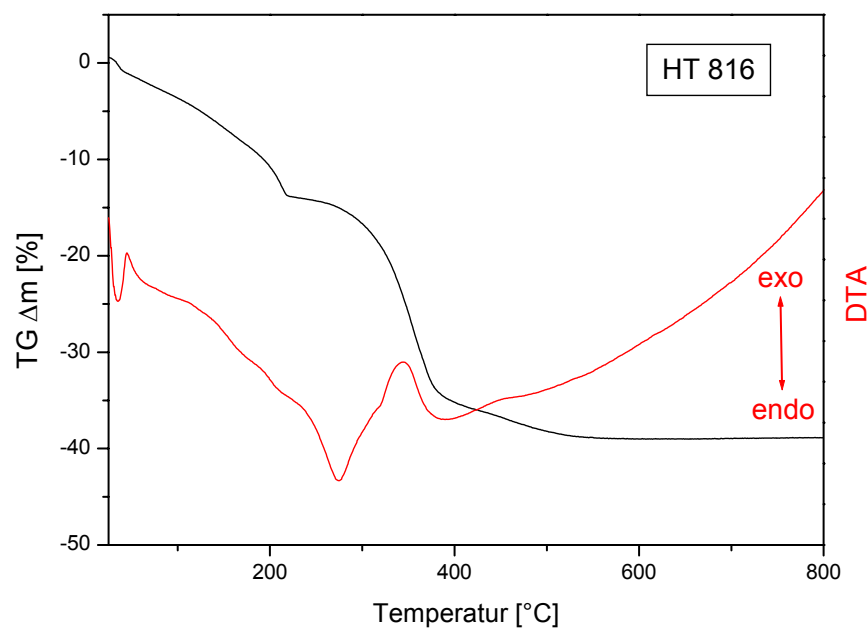


Abb. 4.2.4 Thermischer Abbau von HT 816

Die thermische Zersetzung von HT 816 (Abb. 4.2.4) erbrachte einen Gesamtmassenverlust von 50,1 %, der sich in drei Stufen aufteilte. Die erste Abgabestufe lag zwischen 32 - 178 °C und betrug 14,0 %. Dies wies auf die Freigabe des adsorbierten Zwischenschichtwassers hin. Die zweite Stufe erfolgte im Bereich 179 bis 360 °C und ergab einen Teilmassenverlust von 22,3 %.

Dieser beinhaltet die Desorption des fest gebundenen Restwassers sowie die beginnende Zersetzung der Zwischenschichtanionen und des Brucitgitters. Die letzte Stufe begann bei 360 °C und ging bis 806 °C. Der Restmassenverlust lag bei 13,7 % und kann durch die Zerstörung der Zwischenschichtanionen (Nitrat- bzw. Carbonationen) mit Abgabe als NO_x und CO_2 erklärt werden.

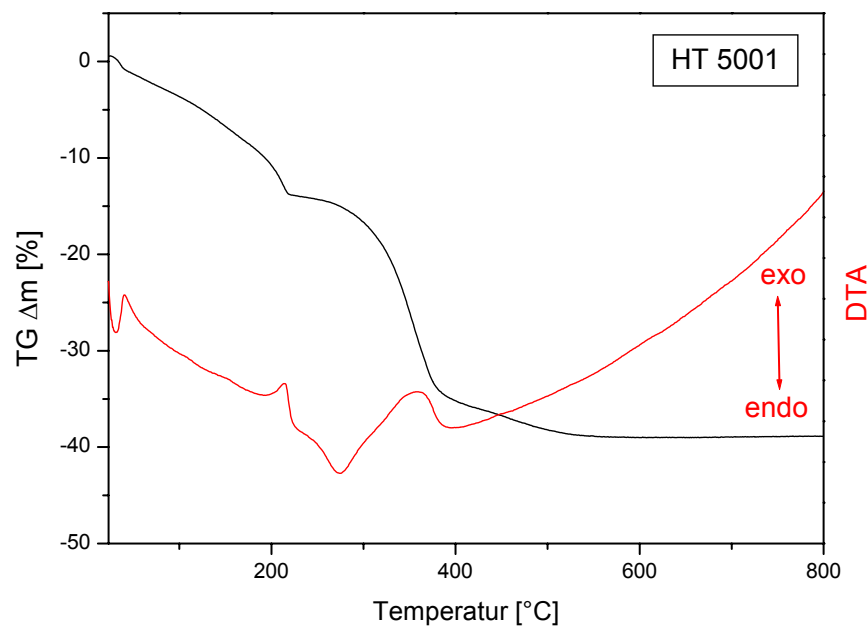
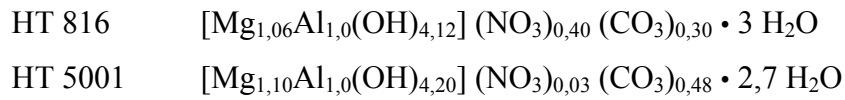


Abb. 4.2.5 Thermischer Abbau von HT 5001

Die DTA-TG-Messung des HT 5001 (Abb. 4.2.5) ergab drei endotherme Peaks und ebenso drei Abgabestufen mit einem Gesamtmassenverlust von 45,9 %. Die erste Stufe lag bei 41 bis 220 °C und es wurde 16,1 % Verlust gemessen. Dieser beinhaltet das locker gebundene Zwischenschichtwasser. Die nächste Abgabe erfolgte im Bereich 220 - 381 °C und der Massenverlust betrug 22,6 %, welcher das Restwasser sowie Kohlenstoffdioxid als Abbauprodukt des Carbonatans enthält. Die dritte Stufe begann ab 381 °C und endete bei 714 °C. Der Massenverlust in diesem Temperaturbereich betrug 7,2 % und wies auf die Abgabe der nitrosen Gase als Abbaurückstand des Nitrates der Zwischenschicht hin.

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und EDX-Messung (Tab. 4.2.3) und dem thermischen Abbau der untersuchten LDHs (Abb. 4.2.4 und 4.2.5) konnte die folgenden Zusammensetzungen geschlossen werden:



Die weitere Charakterisierung der untersuchten Doppelhydroxide erfolgte mit Hilfe der Spektroskopiemethoden (FIR, MIR und Raman) (Abb. 4.2.6 und 4.2.7). Die Zuordnung der kennzeichnenden Banden (Tab. 4.2.4) wurde aus der Literatur entnommen (XU UND ZENG, 2001B; KLOPROGGE UND FROST, 1999; MILLANGE ET AL., 2000; HERNANDEZ-MORENO ET AL., 1985).

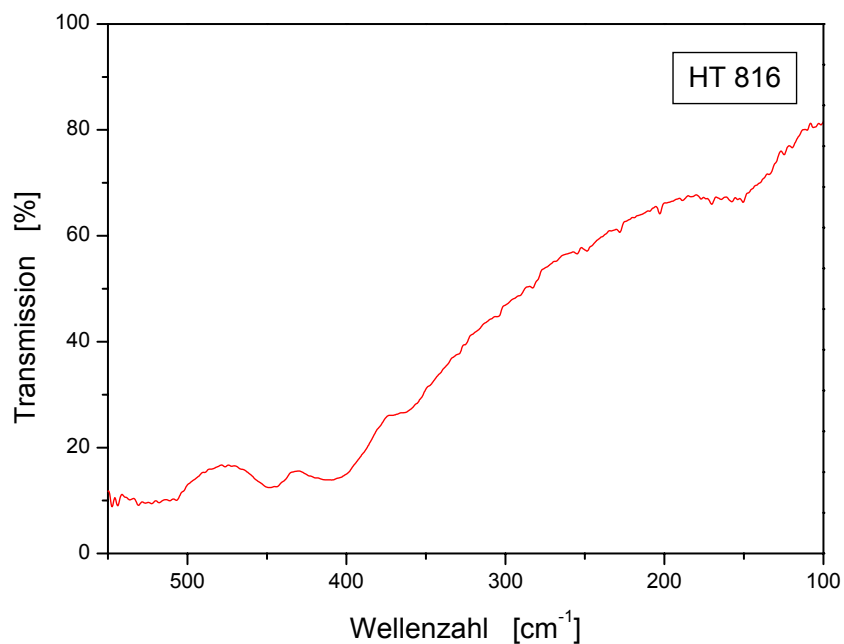


Abb. 4.2.6 FIR-Spektrum des HT 816

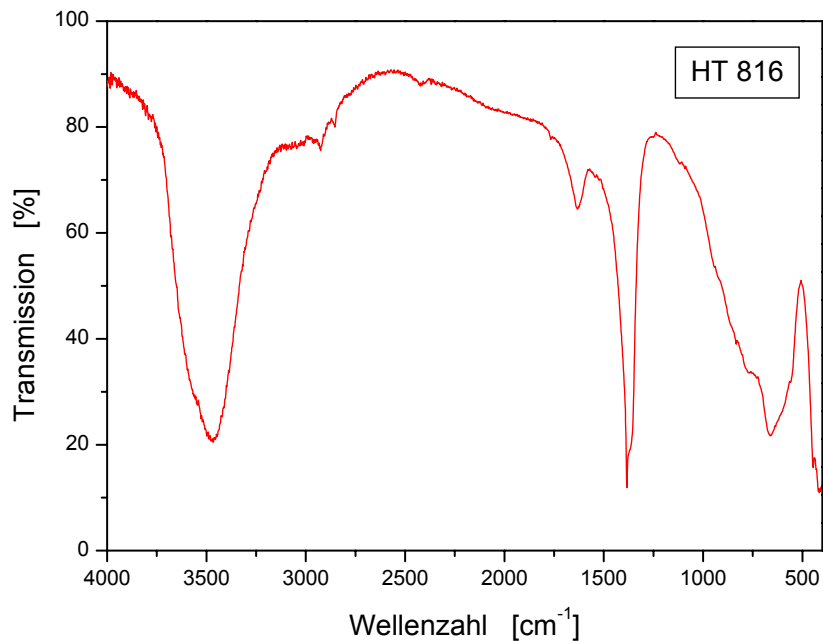


Abb. 4.2.7 MIR-Spektrum des HT 816

Tab. 4.2.4 Zuordnung der Banden der HT 816 Schwingungsspektren

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3473	OH-Streckschwingung
1632	Wasser Deformationsschwingung
1384	ν_3 NO ₃ Vibrationsschwingung
830	ν_2 NO ₃ Vibrationsschwingung
663	ν_4 NO ₃ Vibrationsschwingung
448	Al-OH Translationsschwingung

Der LDH HT 816 besitzt einen geringen Anteil an Carbonat in der Zwischenschicht. Die entsprechenden Banden wurden weitestgehend von den signifikanten Nitratbanden überlagert. Dies machte eine eindeutige Identifizierung schwierig. Daher wurde eine Ramanuntersuchung durchgeführt (Abb. 4.2.8 und Tab. 4.2.5).

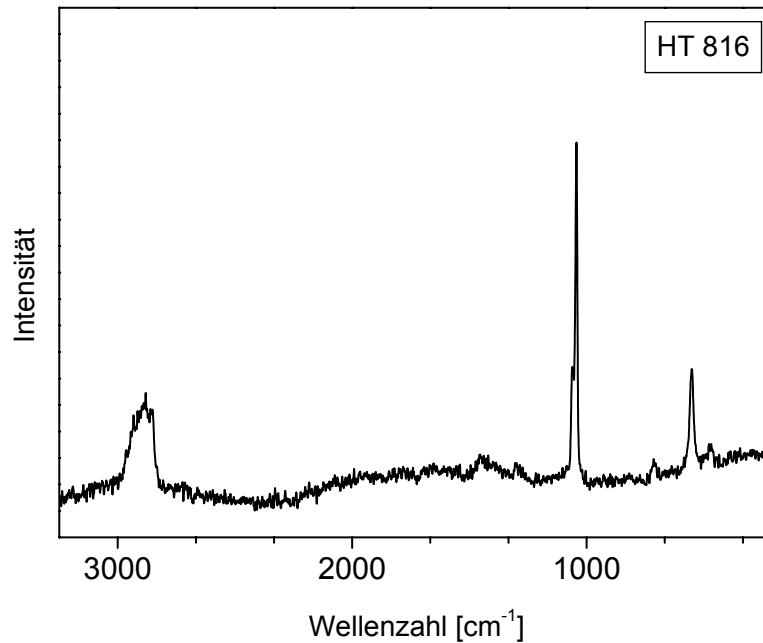


Abb. 4.2.8 Ramanspektrum des HT 816

Tab. 4.2.5 Zuordnung der Banden dem HT 816 Ramanspektrum

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
1043	ν_1 NO ₃ Vibrationsschwingung
716	ν_4 NO ₃ Vibrationsschwingung
556	Al-OH Translationsschwingung

Die Infrarotspektren von HT 5001 werden in den Abbildungen 4.2.9 und 4.2.10 wiedergegeben. Die Bandenzuordnung dieser Spektren erfolgte in Tabelle 4.2.6. Es zeigte sich, dass dieser LDH hauptsächlich Carbonat in der Zwischenschicht enthielt und somit das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigt wurde. Die Banden des in geringerem Gehalt vorkommenden Nitrationsen wurden von den Carbonatbanden überlagert.

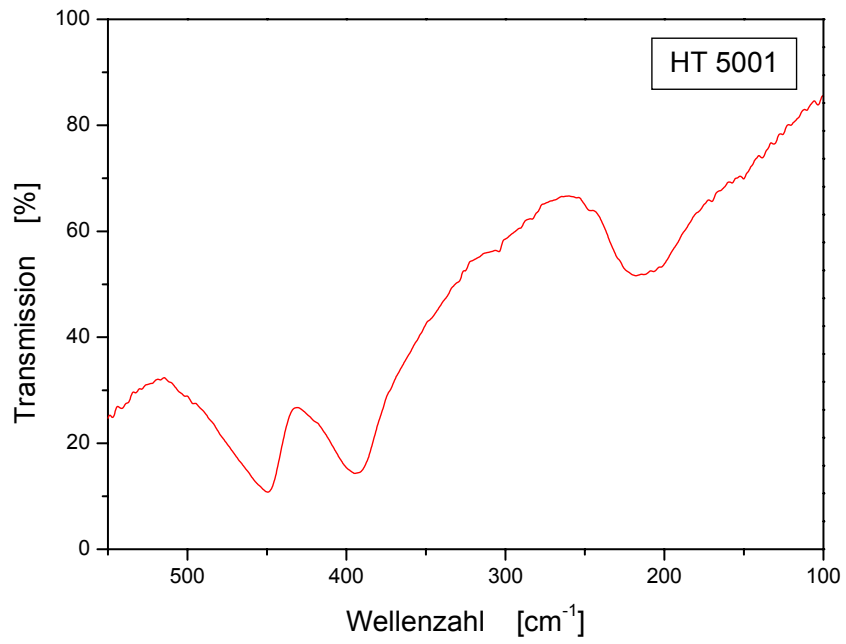


Abb. 4.2.9 FIR-Spektrum des HT 5001

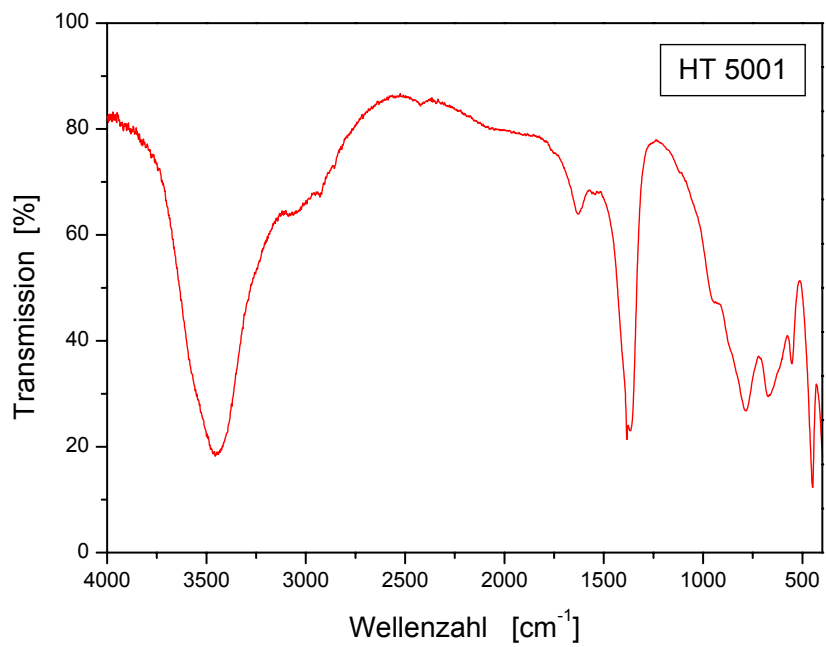


Abb. 4.2.10 MIR-Spektrum des HT 5001

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Tab. 4.2.6 Zuordnung der Banden der HT 5001 Schwingungsspektren

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3456	OH-Streckschwingung
1629	Wasser Deformationsschwingung
1370	v ₃ CO ₃ Vibrationsschwingung
786	Al-OH Translationsschwingung
670	v ₄ CO ₃ Vibrationsschwingung
553	Al-OH Translationsschwingung
449	Al-OH Translationsschwingung
395	Al-OH Translationsschwingung

Das Ramanspektrum von HT 5001 (Abb. 4.2.11) bestätigte die bisherigen Annahmen, dass dieses LDH vorwiegend Carbonat als Zwischenschichtanion enthielt (Tab. 4.2.7).

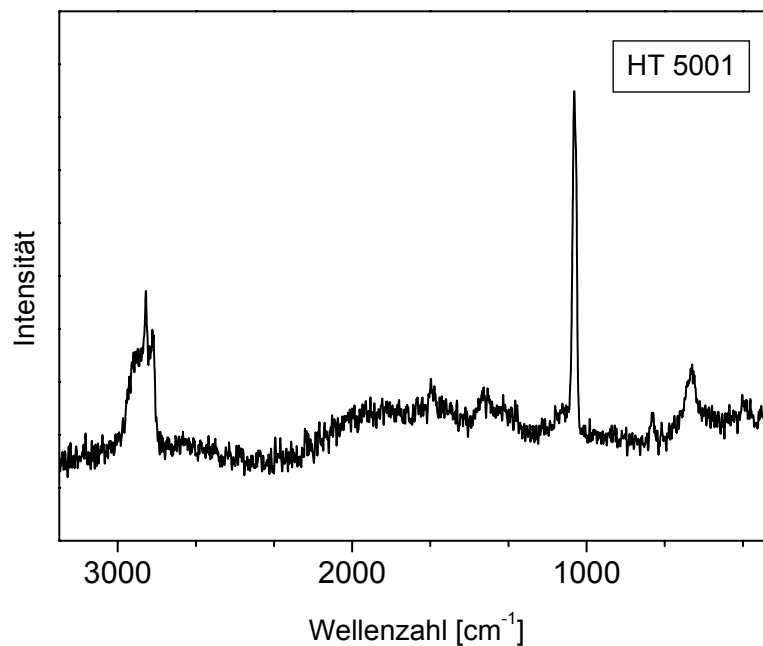


Abb. 4.2.11 Ramanspektrum des HT 5001

Tab. 4.2.7 Zuordnung der Banden des HT 5001 Ramanspektrums

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
1400	ν_3 CO_3 Vibrationsschwingung
1053	ν_1 CO_3 Vibrationsschwingung
697	ν_4 CO_3 Vibrationsschwingung
550	Al-OH Translationsschwingung

Die Messung mit der statischen Lichtstreuung ergab für HT 816 eine Partikelgrößenverteilung (Abb. 4.2.12) von 51 nm bis 172 nm mit einem Maximum bei 100 nm. Der Mittelwert der Volumenverteilung ($d(4,3)$) lag bei 90 nm (Tab. 4.2.8). Das Doppelhydroxid HT 5001 hatte einen Maximalwert von 297 nm und eine Verteilung der Partikel von 150 bis 766 nm (Abb. 4.2.13). Der Mittelwert $d(4,3)$ betrug 250 nm (Tab. 4.2.8).

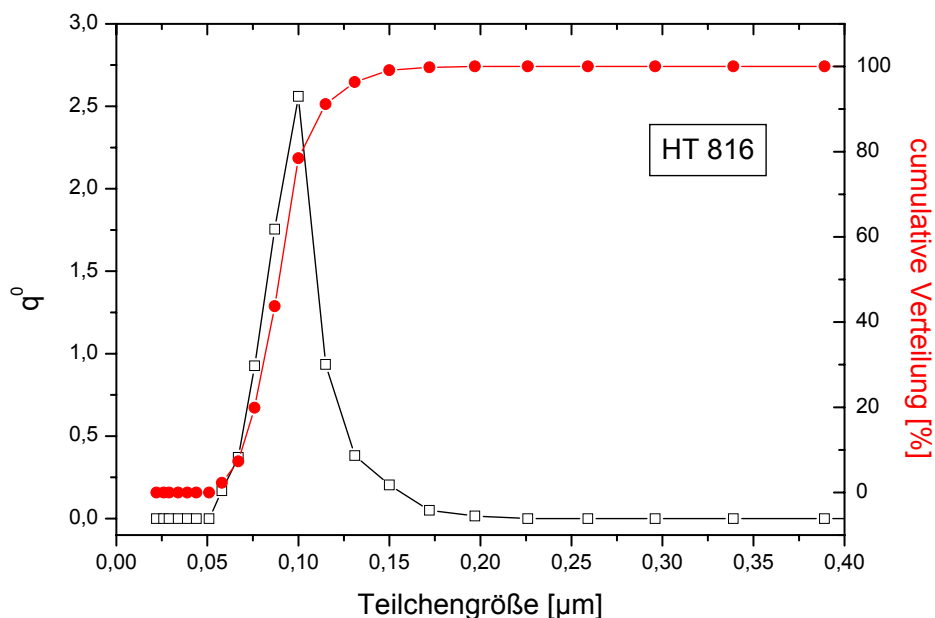


Abb. 4.2.12 Teilchengrößenverteilung des LDH HT 816 (statische Lichtstreuung)

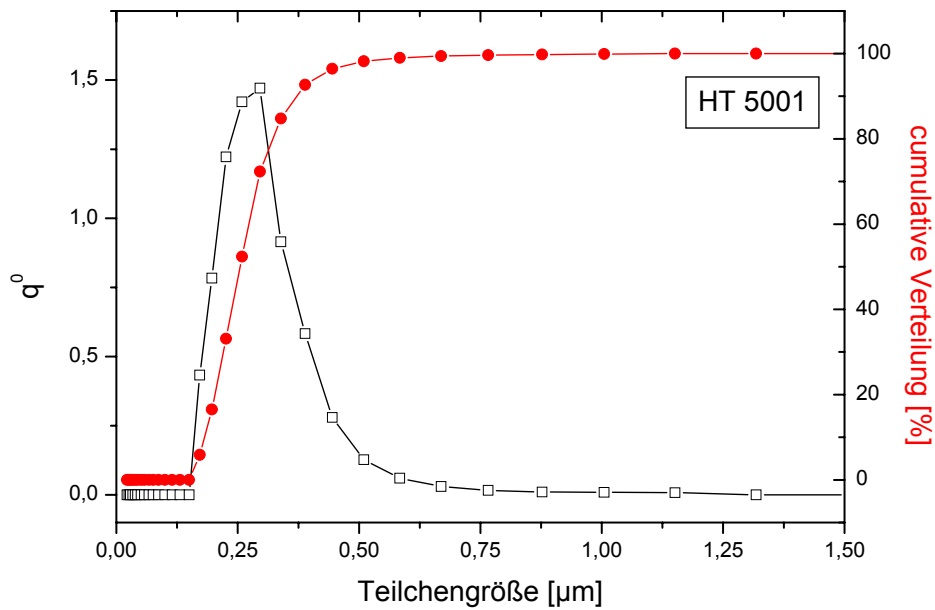


Abb. 4.2.13 Teilchengrößenverteilung des LDH HT 5001 (statische Lichtstreuung)

Tab. 4.2.8 Teilchengrößen (Volumenverteilung) von HT 816 und 5001, gemessen mittels statischer Lichtstreuung (Horiba LA-920)

Ansatz	HT 816	HT 5001
Mittelwert d(4,3) [nm]	90	250
Durchschnitt [nm]	90	270
Standardabweichung [nm]	20	90
Maximum [nm]	100	290

Die Messung der Partikelgröße (d(4,3)) mittels dynamischer Lichtstreuung (Zetaplus) erbrachte für den Hydrotalkit HT 816 einen Mittelwert von 60 nm und für den HT 5001 690 nm (Tab. 4.2.9).

Tab. 4.2.9 Teilchengrößen (Volumenverteilung) von HT 816 und 5001 mittels dynamischer Lichtstreuung (Brookhaven Zeta Plus mit MAS Option)

Ansatz	HT 816	HT 5001
Mittelwert d(4,3) [nm]	60	690
Durchschnitt [nm]	70	870

Die Bestimmung der mittleren Teilchengrößen mit der Scheibenzentrifuge (Tab. 4.2.10) war für HT 816 nicht machbar, da diese Partikelgrößen gerätetechnisch nicht mehr zu erfassen waren. Der volumengewichtete Mittelwert von HT 5001 lag bei 3,62 µm.

Tab. 4.2.10 mittlere Teilchengrößen von HT 816 und 5001, gemessen mit der Scheibenphotozentrifuge

Ansatz	HT 816	HT 5001
Mittelwert Volumenverteilung [µm]	n.b.	3,62 ± 0,14
Geometrischer Mittelwert [µm]	n.b.	3,47 ± 1,05

n.b.: nicht bestimmbar mittels Scheibenzentrifuge

Die elektrophoretische Mobilität bzw. das Zetapotential der untersuchten Hydrotalkite wurde mit Hilfe der Laserdopplerelektrophorese bestimmt (Tab. 4.2.11) und die Werte lagen für HT 816 bei $0,6 \cdot 10^{-8} \text{ [m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$ entsprechend einem Zetapotential von 8 mV. Der mit Ultra-Turrax dispergierte HT 5001 hatte einen Mobilitätswert von $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ [m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$ und das Zetapotential dieses LDHs lag bei 19 mV.

Tab. 4.2.11 Ergebnisse der elektrophoretischen Beweglichkeit mittels Laserdopplerelektrophorese von HT 816 und 5001

Ansatz	HT 816	HT 5001
Elektrophoretische Mobilität [m ² V ⁻¹ s ⁻¹]	$0,6 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Zetapotential [mV]	7,8	18,7

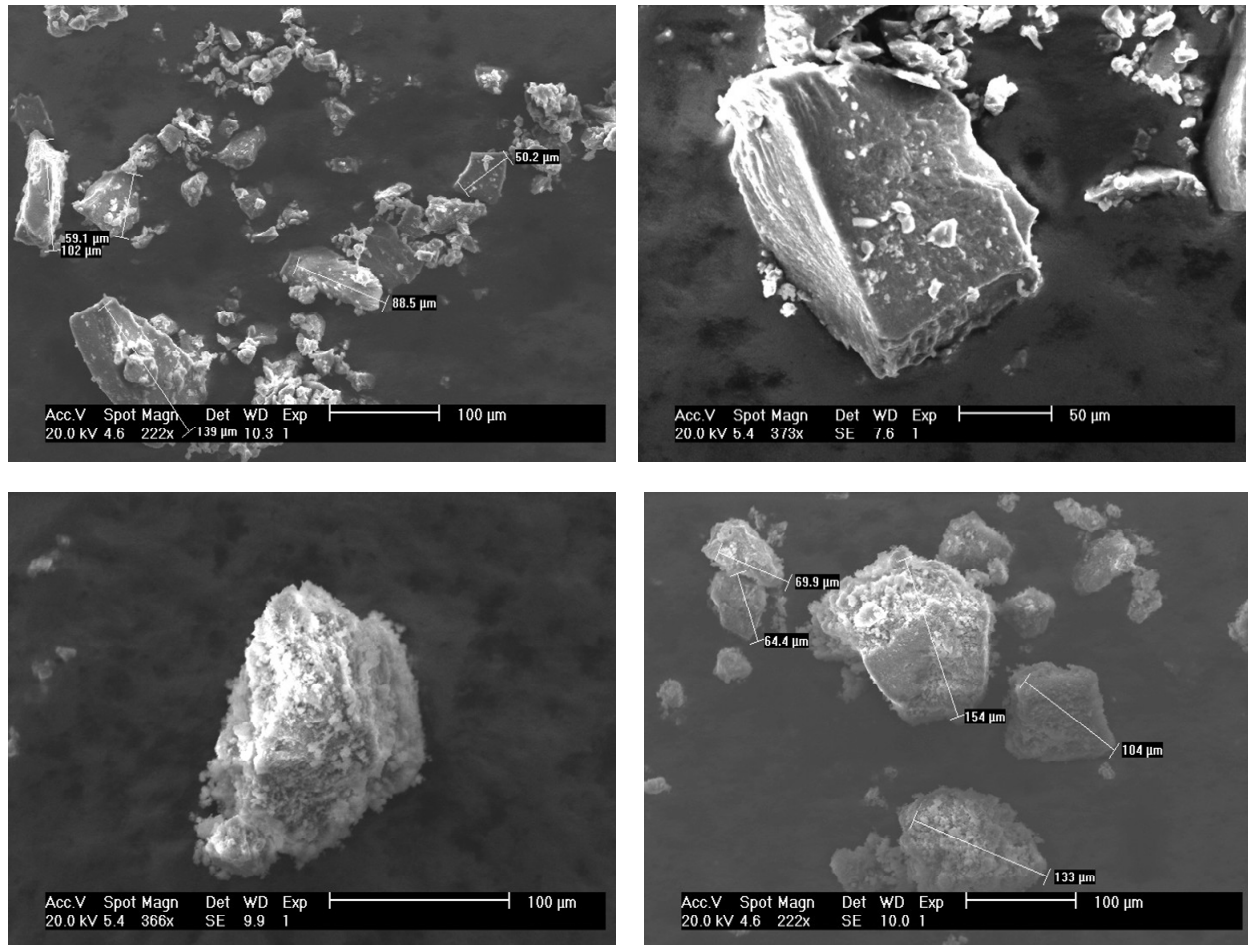


Abb. 4.2.14 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von HT 816

Der HT 816 (Abb. 4.2.14) wurde mittels Ultraschall-Pin dispergiert und durch Gefriertrocknung getrocknet. Die Abbildungen zeigen Agglomerate, die aber einzelne Schichtstapel erkennen ließen. Die Partikelverbunde haben eine unterschiedliche Größe, doch kann man eine gewisse „Kantigkeit“ der Agglomerate erkennen. Die unteren Bilder in Abb. 4.2.14 zeigen gut die Oberfläche der Schichtstrukturpakete wieder. Die Oberfläche war nicht glatt, sondern angeraut, aus vielen kleinen Unebenheiten bestehend.

Bei HT 5001 (Abb. 4.2.15) lagen dicht gepackte Agglomerate vor, mit einer ausgeprägten kantigen Schichtstruktur. Die Oberfläche dieser Partikel schien eine glatte Struktur zu besitzen.

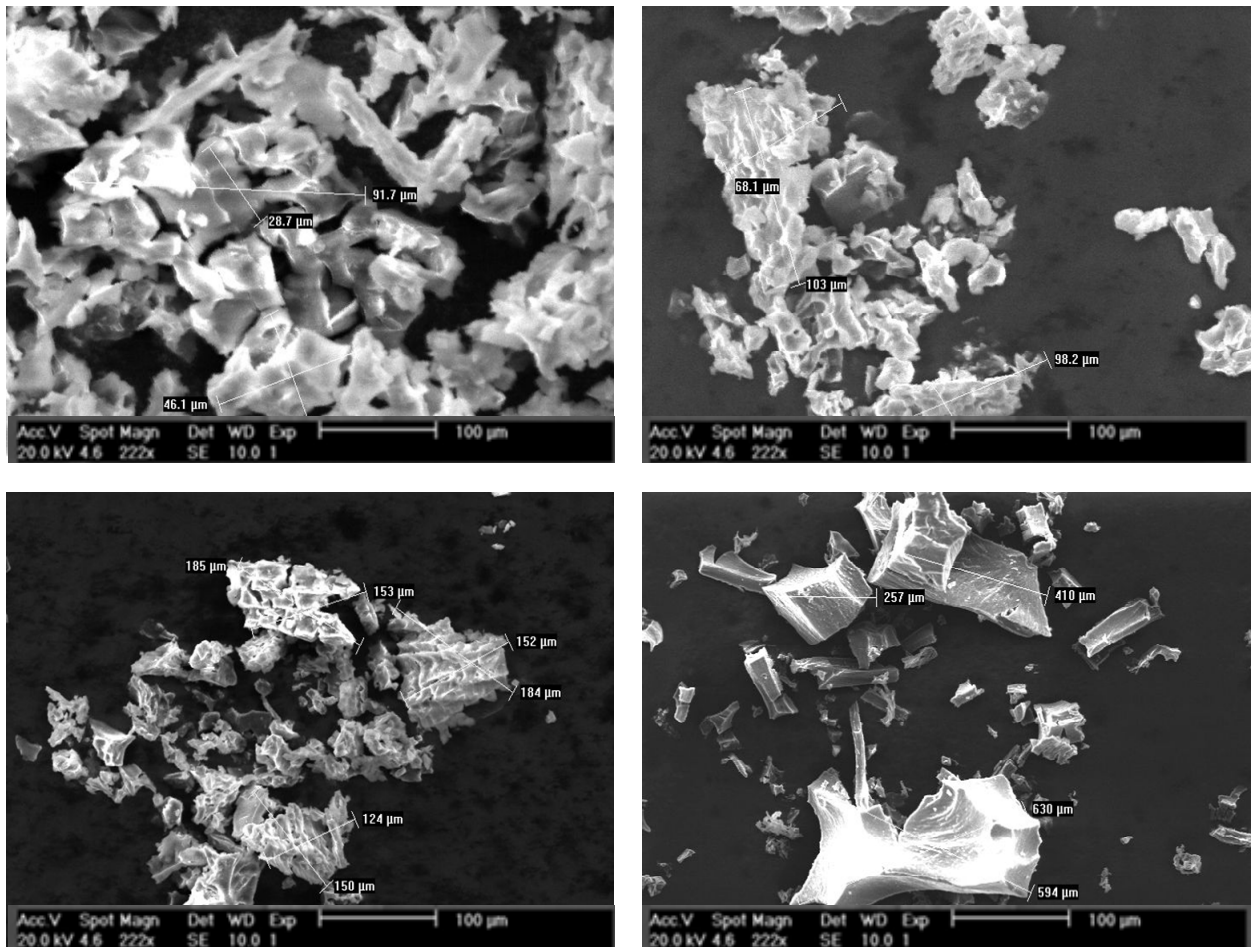


Abb. 4.2.15 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von HT 5001

4.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Herstellung nitrathaltiger LDHs durch tensidunterstützte Synthese aus Mikroemulsionen, ergab im Vergleich zu den bisherigen Methoden ein fast konstantes Verhältnis von Magnesium- zu Aluminiumionen von 1,0 (Tab. 4.2.3). Das Verhältnis von Stickstoff zu Kohlenstoff aus der Elementaranalyse (Tab. 4.2.3) zeigte, dass es keinen eindeutigen Trend der Syntheseparameter (Alterung, Dispergierung,...) gab, unter welchen Umständen mehr Nitrationen in die Zwischenschicht eingebaut wurden. Jedoch muss man auf mögliche Verfälschungen der Werte der Elementaranalyse hinweisen, da bei ungenügend ausgewaschenen Proben Reste des Tensid Empilan den Kohlenstoffgehalt ansteigen ließen. Die Schichtabstände (Tab. 4.2.2) lagen zwischen 7,6 Å und 7,8 Å und wiesen auf vermehrten Einbau von Carbonationen in die Zwischenschichten hin

(ALBISTON ET AL., 1996; CAVANI ET AL., 1991; FRANKLIN ET AL., 1995). Die Ursache des hohen Carbonatanteils in den Zwischenschichten, ist das langsame Zutitrieren der zweiten Lösung in die Mikroemulsion, da nicht unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet wurde.

Die Pulverdiffraktogramme zeigten die typischen LDH Reflexabfolgen (Abb. 4.2.3), aus denen man erkennen konnte, dass alle Doppelhydroxide kristallin waren. Bei dem Vergleich der Diffraktogramme von HT 813, HT 814 und HT 815 fielen keine großen Unterschiede auf, die d (003) Werte lagen bei 7,6 Å bzw. 7,7 Å, obwohl die Darstellung der LDHs bei unterschiedlichen Temperaturen (RT, 60 °C und 80 °C) gealtert worden waren. Das Gleiche ergibt sich bei dem Vergleich der Röntgenaufnahmen von HT 5000, HT 5001 und HT 5002, wo ebenfalls die Alterungstemperatur keinen Einfluss auf die Reflexbreiten zeigte. Im Vergleich zu HT 813 konnte man eine Verbreiterung des (006)-Reflexes von HT 816 feststellen. Bei der Darstellung wurden die Proben unterschiedlich dispergiert (HT 813 U-Turrax, HT 816 U-Pin). Unterschiede bei den Pulverdiffraktogrammen aus Abb. 4.2.3 im Hinblick auf die Trocknungsart (i.Vak. oder gefriergetrocknet) gab es nicht. Die Kristallitgrößen aus dem (003)-Reflex lagen zwischen 127 Å und 254 Å.

Der thermische Abbau der LDHs (Abb. 4.2.4 und 4.2.5) zeigte die literaturbekannten drei Massenverluststufen, aus denen die Wassermenge der dargestellten Formeln berechnet wurde. Die Formeln für HT 816 und HT 5001 wurden unter Einbeziehung der EDX- und Elementaranalysenwerte (Tab. 4.2.3) berechnet. Hierbei muss wieder auf eine evtl. vorhandene Verfälschung der Werte durch nicht vollständig ausgewaschene Resttensidmenge hingewiesen werden. Die spektroskopische Untersuchung der beiden LDHs erbrachte den Beweis, dass in HT 816 mehr Nitrat als Carbonationen vorhanden war, da die Banden des Nitrates in den FIR-, MIR- und Raman-Aufnahmen (Abb. 4.2.6, 4.2.7 und 4.2.8) dominanter waren und die Carbonatbanden überlagert hatten. Bei HT 5001 war es umgekehrt: Dort konnte explizit das Carbonat in der Zwischenschicht nachgewiesen werden (Abb. 4.2.9 bis 4.2.11).

Der Vergleich der mittleren Teilchengrößen ließ auf einen Einfluss der Dispergierart schließen, wie sie auch in Kap. 4.1 schon auftrat. HT 816 wurde mit Ultraschall (U-Pin) dispergiert und war wesentlich kleiner als der mit dem Ultra-Turrax bearbeitete HT 5001. Der volumengewichtete Mittelwert des HT 816 lag bei 60 nm (dynamische Lichtstreuung, Tab. 4.2.9) und 90 nm (statische Lichtstreuung, Tab. 4.2.8). Der HT 5001 erreichte 250 nm (statische Lichtstreuung) bzw. 690 nm (dynamische Lichtstreuung) (Tab. 4.2.8 bis 4.2.10). Die Unterschiede der mittleren Teilchengröße zwischen den einzelnen Methoden wurden in Kapitel 4.1 erläutert. Die Teilchengrößenverteilungen der beiden untersuchten Hydrotalkite lagen in einem recht engen Bereich mit 51-172 nm für HT 816 und 150-766 nm für HT 5001 (Abb. 4.2.12 und 4.2.13).

Die Teilchenmorphologie der LDHs HT 816 und HT 5001 (Abb. 4.2.14 und 5.2.15) war deutlich unterschiedlich. Die lockeren Schichtverbände des HT 816 kamen durch die Dispergierung mittels Ultraschall zustande, welche eine leichtere Delamination (Redispergierung) möglich machte. Die Abbildung 4.2.15 zeigte indes die fester gebundenen Agglomerate des HT 5001, welche durch Ultra-Turrax Behandlung entstanden waren.

Die Herstellung durch tensidunterstützte Fällung aus Mikroemulsionen ergab Doppelhydroxide, die zwar einen hohen Anteil an Carbonat in der Zwischenschicht besaßen, aber ein Metallionenverhältnis von eins und sehr kleine mittlere Teilchengrößen aufwiesen.

4.3 Fällung aus Metalloxidsuspensionen

Es wurden nitrathaltige Doppelhydroxide in Anlehnung an die Vorschrift von Albiston et al. (1996) aus einer Suspension von Magnesiumoxid in Aluminiumnitratlösung hergestellt. Wiederum wurde der Einfluss unterschiedlicher Dispergiervverfahren, Alterungsmethoden und -zeiten, Aufarbeitungen sowie Trocknungsweisen untersucht. Eine Auswahl der nach dieser Methode hergestellten nitrathaltigen LDHs ist in der Tabelle 4.3.1 zusammengefasst. Eine vollständige Auflistung der Ansätze wird im Anhang (Tab. 8.1.3) aufgelistet.

4.3.1 Materialien

Im einzelnen wurden für die Darstellung nitrathaltiger LDH aus MgO-Suspensionen verwendet:

- *Magnesiumoxid (Merck, z.A.)*
- *Aluminiumnitrat- (Fluka, p.a.)*
- *Wasser (durch Ionen austausch, carbonatfrei)*

4.3.2 Syntheseparameter

Die Bildung der nitrathaltigen Doppelhydroxide aus der Metalloxidsuspension wurde, nach dem in Abbildung 4.3.1 aufgeführten, Grundschemata durchgeführt.

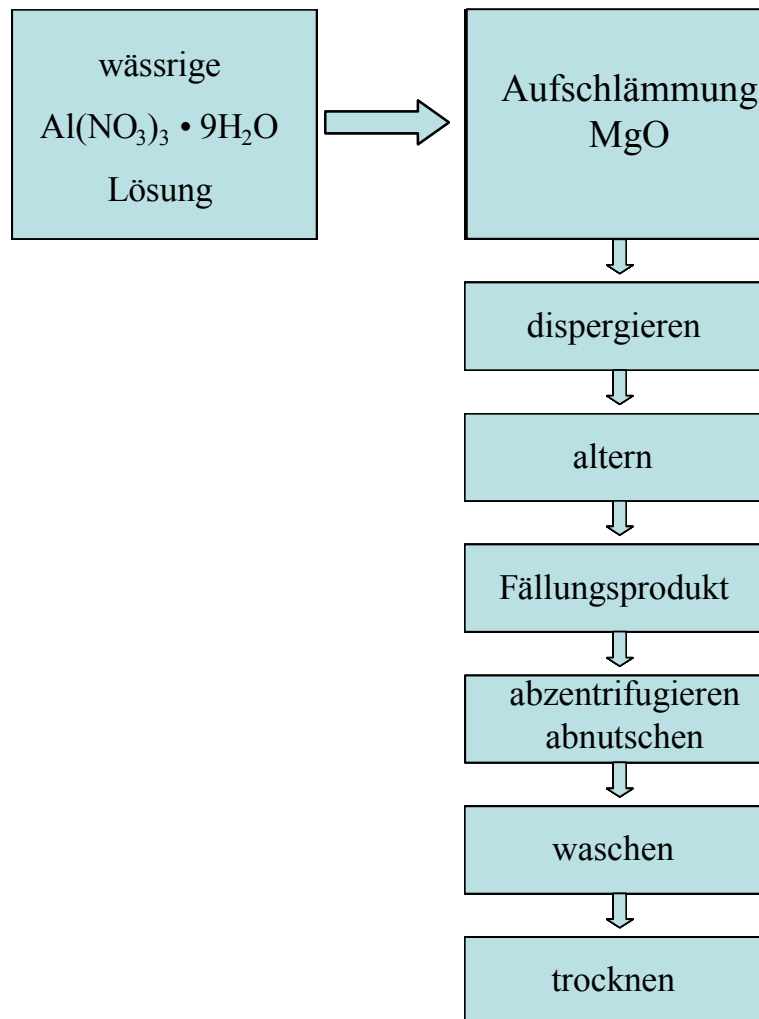


Abb. 4.3.1 Darstellung der nitrathaltigen LDHs aus MgO-Metalloxidsuspensionen

Die Suspension bestehend aus Magnesiumoxid, Aluminiumhydrat-Nonahydrat und carbonatfreien Wasser wurde mit unterschiedlichen Dispergiermethoden behandelt. Es zeigte sich schnell, dass bei dem hohen Feststoffgehalt die Dispergierung mit dem Ultraschall-Pin bzw. -bad die erhoffte Wirkung verfehlte. Daher wurde auf diese Form der Dispergierung verzichtet. Die Probe HT 149 wurde mit dem Magnetrührer 48h bei höchster Rührgeschwindigkeit dispergiert, bei allen anderen Ansätzen wurde der Ultra-Turrax (24000 U/min) für 10 min eingesetzt. Die unterschiedlichen Alterungsmethoden waren zeit-, temperatur- und geräteabhängig und eine Auswahl

der Proben wird in Tabelle 4.3.1 zusammengefasst. Die Probe HT 146 wurde keiner Alterung unterworfen und sofort nach der Dispergierung aufgearbeitet. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abzentrifugieren bzw. Abnutschen und dreimaligen Waschen mit carbonatfreiem Wasser. Die Trocknung wurde mittels Wärmeschrank (bei 100 °C über 24h), im Vakuum (bei 75 °C über 24h) und mit Gefriertrocknung durchgeführt.

Zu einer Aufschlämmung von 24,3 g (0,602 mol) Magnesiumoxid in 250 mL Wasser (carbonatfrei) wurden tropfenweise eine Lösung von 72,5 g (0,173 mol) Aluminiumnitrat-Nonahydrat in 125 mL Wasser (carbonatfrei) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung dispergiert und gealtert. Der entstandene Niederschlag wurde aufgearbeitet und getrocknet (Tab. 4.3.1).

Tab. 4.3.1 Darstellungsbedingungen der LDHs durch Bildung aus Metalloxidsuspensionen

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 144	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 60°C, 7 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 146	U-Turrax 10 Min	ohne Alterung	abnutschen, gewaschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 801	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80°C, 2 d	abnutschen, gewaschen	i.Vak. 75°C, 24 h
HT 820	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler 60°C, 2 d	abnutschen, gewaschen	i.Vak. 75°C, 24 h
HT 821	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d	abnutschen, gewaschen	i.Vak. 75°C, 24 h
HT 822	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80°C, 2 d	abnutschen, gewaschen	gefriergetrocknet

4.3.3 Charakterisierung der Syntheseprodukte

Die Kristallinität und die Bestimmung der Schichtabstände der hergestellten Doppelhydroxide wurden durch Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen durchgeführt (Abb. 4.3.2). Die Primärkristallitgröße der Partikel wurde durch die Debye-Scherrer-Gleichung aus dem (003)-Reflex berechnet (Kap. 3.1.1) (Tab. 4.3.2). Alle Pulverdiffraktogramme zeigten die kennzeichnenden Reflexe der Mg-Al-LDHs. Der (003)-Reflex als auch der (006)-Reflex sind intensiv und für Schichtverbindungen recht scharf aufgetreten. Besonders schmale Reflexe waren bei HT 822

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

und HT 820 zu erkennen. Die Lage der Reflexe stimmten mit Literaturwerten überein (ALBISTON ET AL., 1996).

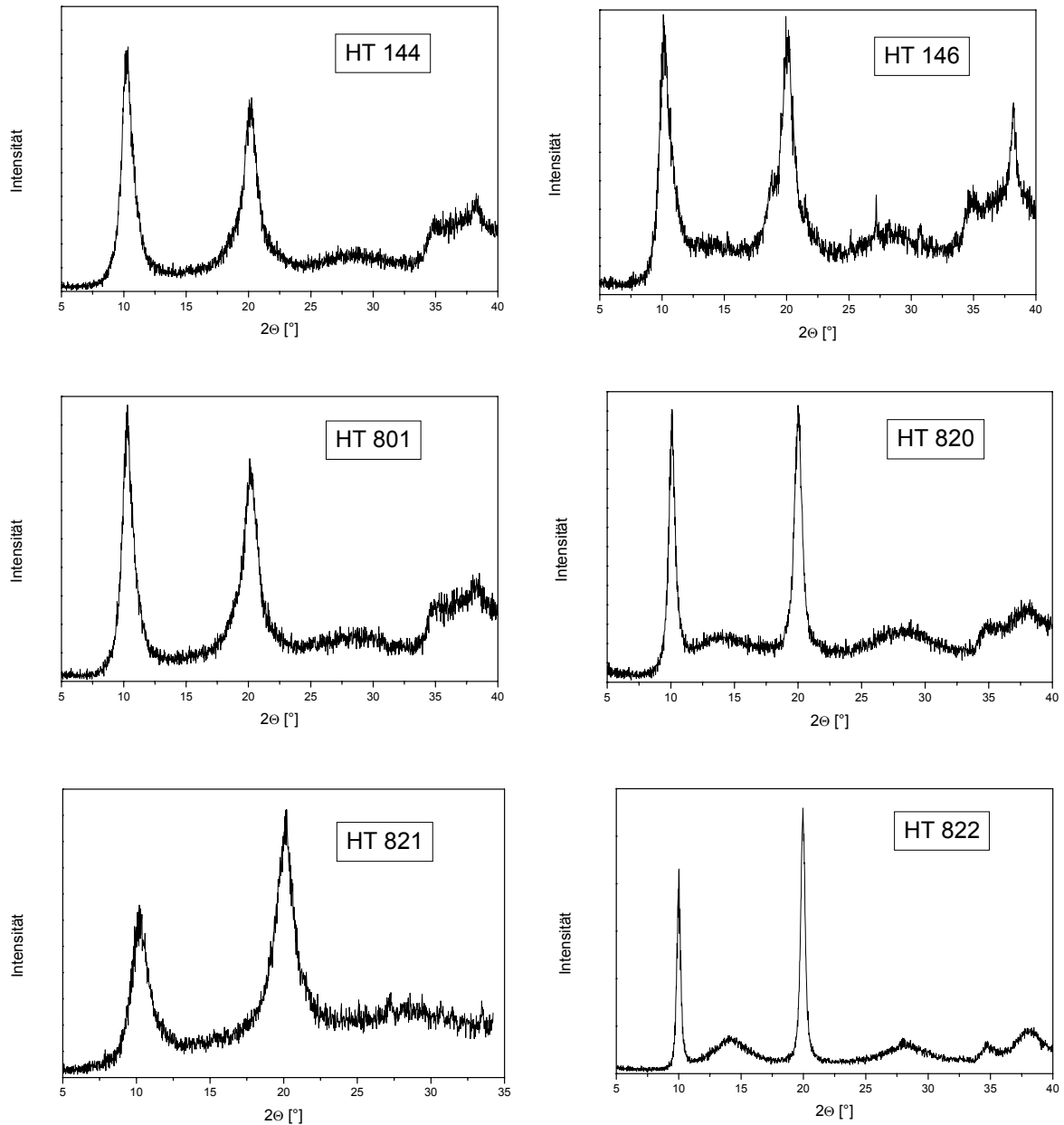


Abb. 4.3.2 Zusammenfassung Röntgendiffraktogramme von ausgewählten Doppelhydroxiden nach der Fällungsmethode aus Metalloxidsuspension

Die Schichtabstände d_L lagen bis auf eine Ausnahme (HT 801) bei $8,8 \text{ \AA}$, das für nitrathaltige LDHs den bekannten Literaturwerten entspricht. Die berechneten Kristallitgrößen umfassten einen Bereich von 89 \AA bis 354 \AA , wobei der größte Teil der Doppelhydroxide einen Wert von 127 \AA besaß (Tab. 4.3.2).

Tab. 4.3.2 Schichtabstände d_L und Kristallitgröße der Doppelhydroxide

Ansatz	2Θ [003]	$d_L / \text{Å}$	2Θ [006]	$d / \text{Å}$ [006]	D^* Kristallitgröße
HT 144	10,1	8,8	20,2	4,4	127
HT 146	10,1	8,8	20,2	4,4	127
HT 801	10,2	8,6	20,2	4,4	127
HT 820	10,1	8,8	20,3	4,4	222
HT 821	10,1	8,8	20,1	4,4	89
HT 822	10,0	8,8	20,0	4,4	354

* berechnet mittels Scherrer-Gleichung aus dem (003)-Reflex

Die aus der Elementaranalyse und EDX-Messung erhaltenen Werte der untersuchten Doppelhydroxide wurden in Tabelle 4.3.3 aufgelistet. Es war ein verschwindend kleiner Anteil an Kohlenstoff vorhanden, doch wurden bis zu 7 % Stickstoff in den Proben nachgewiesen. Der LDH 144 hatte mit 2,7 % am wenigsten Nitrat anionen in der Zwischenschicht und HT 821 den höchsten Prozentsatz. Auch bei dieser Darstellungsmethode lag ein Magnesium zu Aluminium-Verhältnis von zwei vor.

Tab. 4.3.3 Ergebnisse der Elementaranalyse und EDX-Messung der LDHs, gebildet aus MgO-Aluminiumnitrat-Suspension

Ansatz	N [%] ¹	C [%] ¹	Mg [%] ²	Al [%] ²	Mg/Al ²
HT 144	2,7	0,06	65,2	34,3	1,9
HT 146	2,9	0,04	54,7	26,4	2,1
HT 801	4,1	0,06	44,7	21,9	2,0
HT 820	3,9	0,22	60,5	31,8	1,9
HT 821	7,0	0,07	58,8	28,1	2,1
HT 822	3,7	0,06	38,1	20,2	1,9

¹ Werte aus Elementaranalyse

² aus EDX-Messung

Die Doppelhydroxide HT 821 und HT 822 wurden genauer untersucht. Die TG-Kurve von HT 821 (Abb. 4.3.3) ließ einen Abbau in zwei Stufen mit einem Gesamtmassenverlust von 51 % erkennen. Die erste Stufe lag in einem Temperaturbereich von 33 °C bis 171 °C und einem Massenverlust von 10,1 %, der auf gebundenes Zwischenschichtwasser hinwies. Der Restmassenverlust durch thermischen Abbau lag zwischen 171- 595 °C und machte 40,9 % aus. Dieser Temperaturbereich war nach der Literatur der Abgabebereich von festerem gebundenem Zwischenschichtwasser, der Beginn der Zerstörung des Brucitgitters und die Abgabe von nitrosen Gasen aus dem Nitratanion der Zwischenschicht (ALLDA ET AL., 2005; LOPEZ ET AL., 1996; YANG ET AL., 2002; CAVANI ET AL., 1991; RIVES, 2001, MIYATA UND OKADA, 1977; MIYATA, 1975,1980). Der Abbau von HT 822 (Abb. 4.3.4) umfasste drei Stufen mit einem Gesamtmassenverlust von 41,7 %. Die erste Stufe begann ab 38 °C und endete bei 156 °C mit einem Verlust von 7,3 %, der typisch für das Zwischenwasser der Doppelhydroxide ist. Im Bereich 156-360 °C wurde weiteres Wasser (19,3 %) abgegeben. Die gasförmigen Abbauprodukte der Nitratanionen (NO_x) (15,1 %) wurden ab 360 °C bis 643 °C abgegeben. Eine genauere Zuordnung der Abbauprodukte war aufgrund der komplizierten Zwischenschichtzusammensetzung nicht möglich.

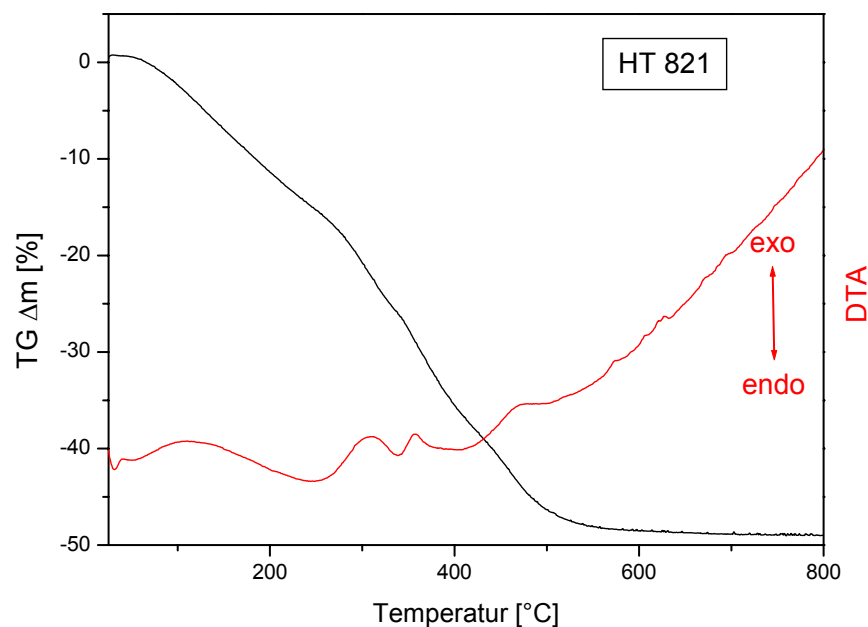


Abb. 4.3.3 Thermischer Abbau von HT 821

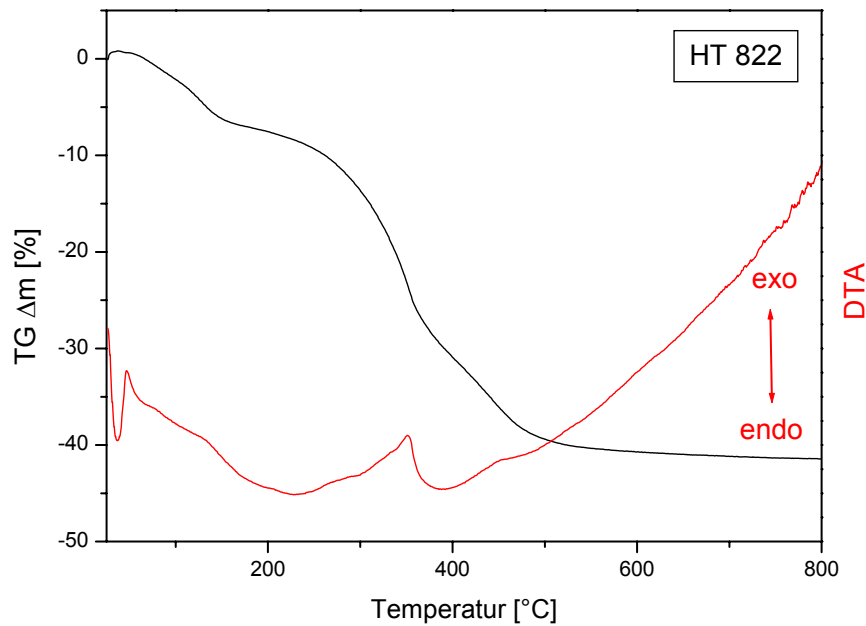
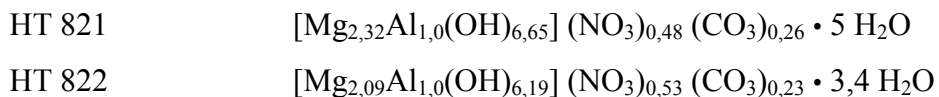


Abb. 4.3.4 Thermischer Abbau von HT 822

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse, EDX-Messungen (Tab. 4.3.3) und der DTA/TG-Kurven (Abb. 4.3.3 und 4.3.4) ergaben sich bei der Vernachlässigung der Verunreinigung durch Kohlenstoff die folgenden Zusammensetzungen:



Die IR- und Raman-Spektren wurden für eine weitere Strukturaufklärung der hergestellten nitrathaltigen Doppelhydroxide aufgenommen. In den Abbildungen 4.3.5 bis 4.3.6 finden sich die FIR- und MIR-Spektren des LDH HT 821 wieder. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 4.3.4 wiedergegeben und entsprach den Werten, die aus der Literatur bekannt waren.

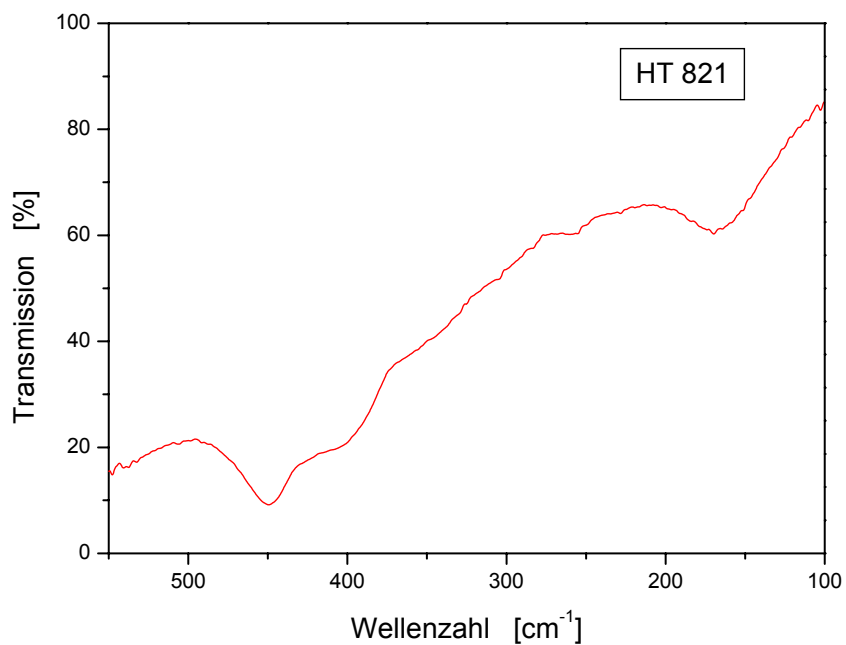


Abb. 4.3.5 FIR-Spektrum von HT 821

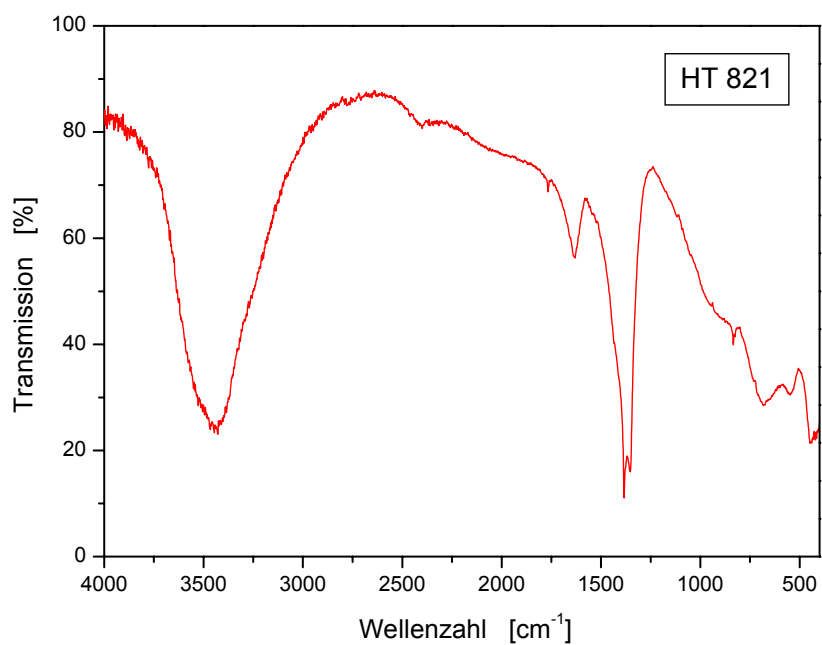


Abb. 4.3.6 MIR-Spektrum von HT 821

Tab. 4.3.4 Zuordnung der Banden des HT 821 Schwingungsspektrums

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
3446	OH-Streckschwingung
1632	Wasser Deformationsschwingung
1384	ν_3 NO_3 Vibrationsschwingung
833	ν_2 NO_3 Vibrationsschwingung
670	ν_4 NO_3 Vibrationsschwingung
545	Al-OH Translationsschwingung
449	Al-OH Translationsschwingung

Die Schwingungsbanden im Ramanspektrum des HT 821 ließen deutlich das Nitrat anion der Zwischenschicht erkennen (Abb. 3.4.7).

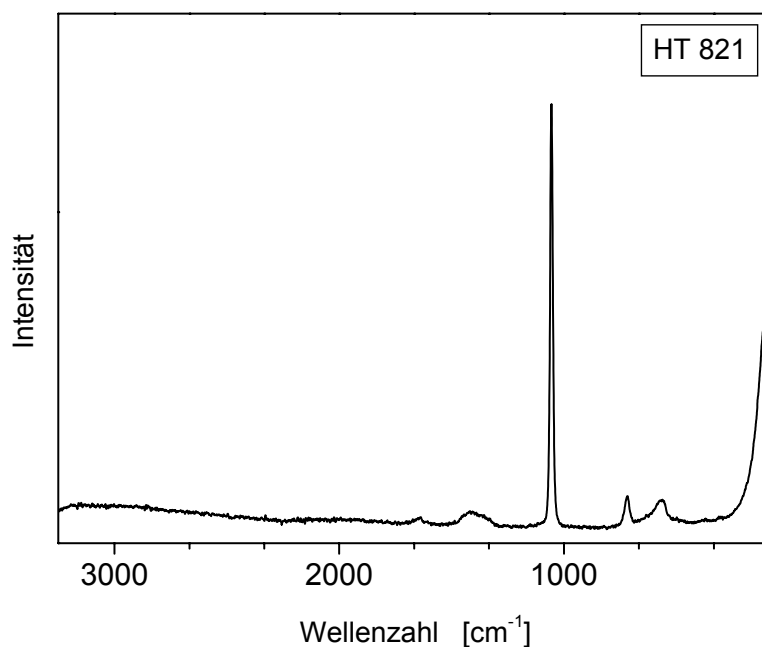


Abb. 4.3.7 Ramanspektrum von HT 821

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Tab. 4.3.5 Zuordnung der Banden des HT 821 Ramanspektrums

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
1044	ν_1 NO_3 Vibrationsschwingung
713	ν_4 NO_3 Vibrationsschwingung
560	Al-OH Translationsschwingung

Die Infrarotspektren von HT 822 wurden in den Abb. 4.3.8 und 4.3.9 dargestellt. Die Banden (Tab. 4.3.6) entsprechen den erwarteten Banden eines nitrathaltigen Doppelhydroxides mit den Vibrationsbanden des NO_3^- -Anions, der breiten Bande bei 3500 cm^{-1} mit den OH-Streckschwingungen, die die Banden von H- H_2O , Al-OH, Mg-OH bzw. bei Carbonatverunreinigung der Zwischenschicht $\text{H}_2\text{O-CO}_3^{2-}$ verdeckte (Klopprogge UND FROST, 1999).

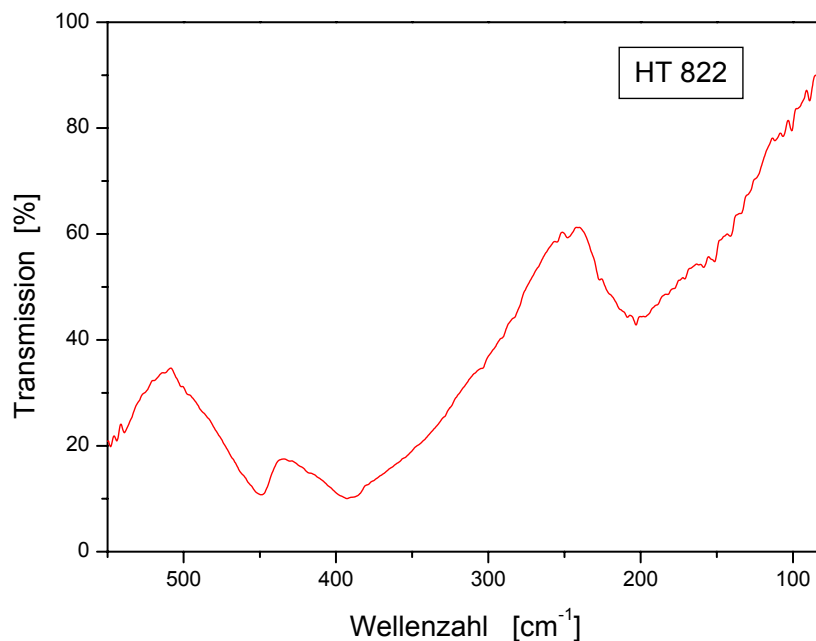


Abb. 4.3.8 FIR-Spektrum von HT 822

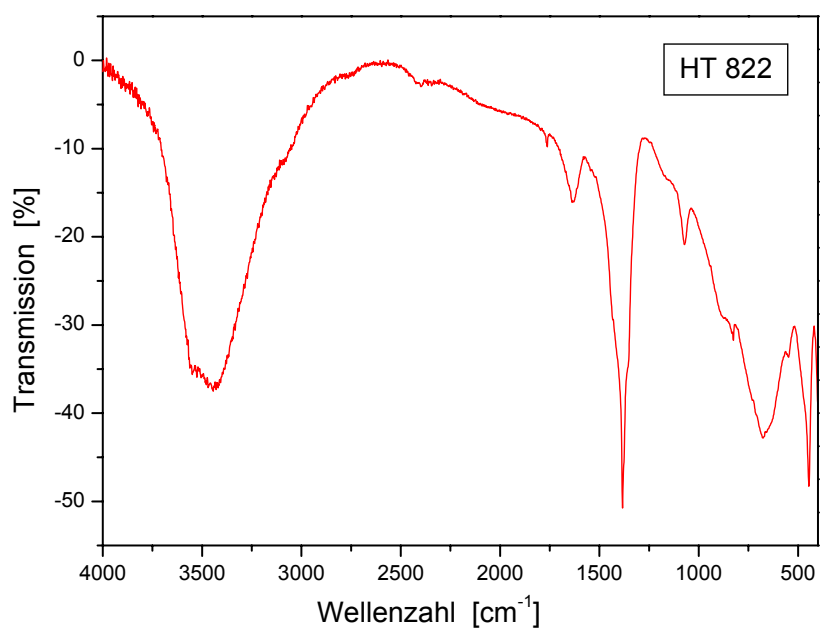


Abb. 4.3.9 MIR-Spektrum von HT 822

Tab. 4.3.6 Zuordnung der Banden des HT 822 Schwingungsspektrums

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3444	OH-Streckschwingung
1632	Wasser Deformationsschwingung
1384	ν_3 NO ₃ Vibrationsschwingung
835	ν_2 NO ₃ Vibrationsschwingung
690	ν_4 NO ₃ Vibrationsschwingung
449	Al-OH Translationsschwingung
385	Al-OH Translationsschwingung

Das Ramanspektrum wird in Abb. 4.3.10 gezeigt und die Zuordnung der Banden in Tab. 4.3.7. Die Banden entsprechen den erwarteten Werten für ein nitathaltiges Mg-Al-LDH mit vernachlässigbarem Carbonatanteil in der Zwischenschicht.

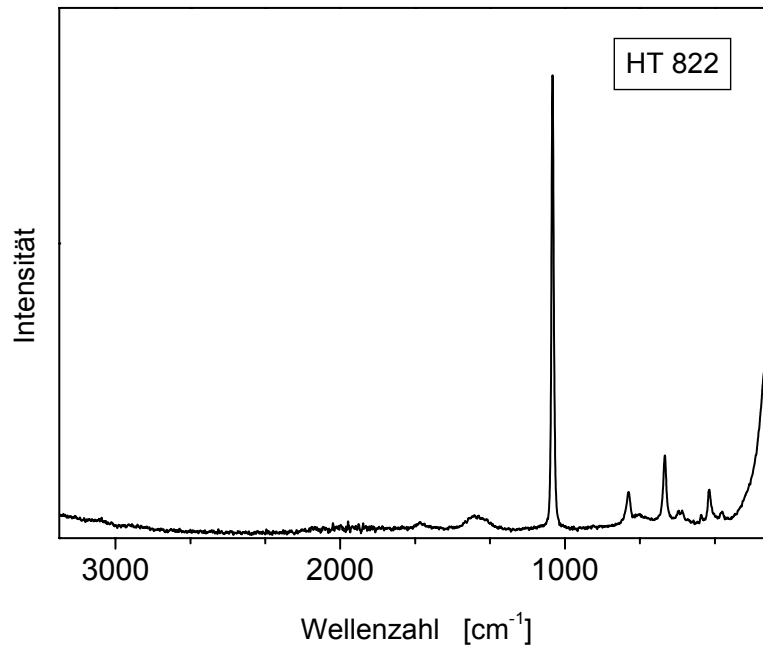


Abb. 4.3.10 Ramanspektrum von HT 822

Tab. 4.3.7 Zuordnung der Banden des HT 822 Ramanspektrums

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
1044	ν_1 NO ₃ Vibrationsschwingung
716	ν_4 NO ₃ Vibrationsschwingung
555	Al-OH Translationsschwingung

Die Teilchengrößenbestimmung erfolgte wie in Kapitel 3.1.7 beschrieben mittels Laserbeugungsmethoden und Schreibenzentrifuge. Die Kristallitgröße wurde aus dem (003)-Reflex ermittelt.

In Abbildung 4.3.11 und 4.3.12 sind die Teilchengrößenverteilungen und in Tabelle 4.3.8 die mittleren Teilchengrößen von HT 821 und HT 822 erfasst.

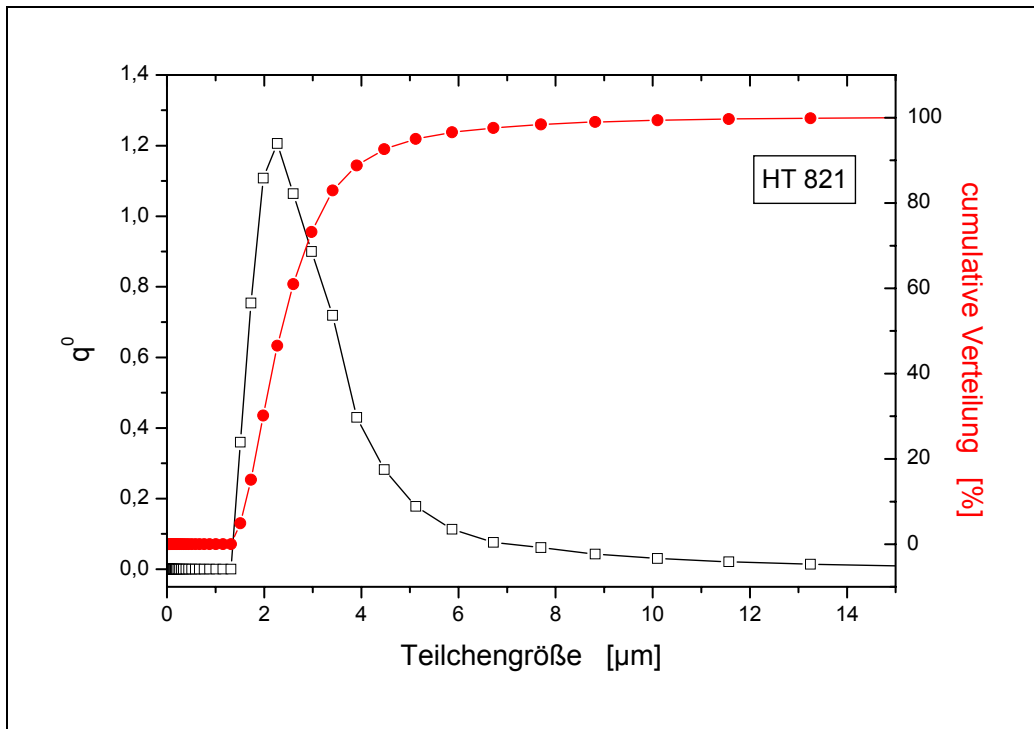


Abb. 4.3.11 Teilchengrößen (Volumenverteilung) des nitrathaltigen Hydrotalkites HT 821 (statische Lichtstreuung, Horiba LA 920)

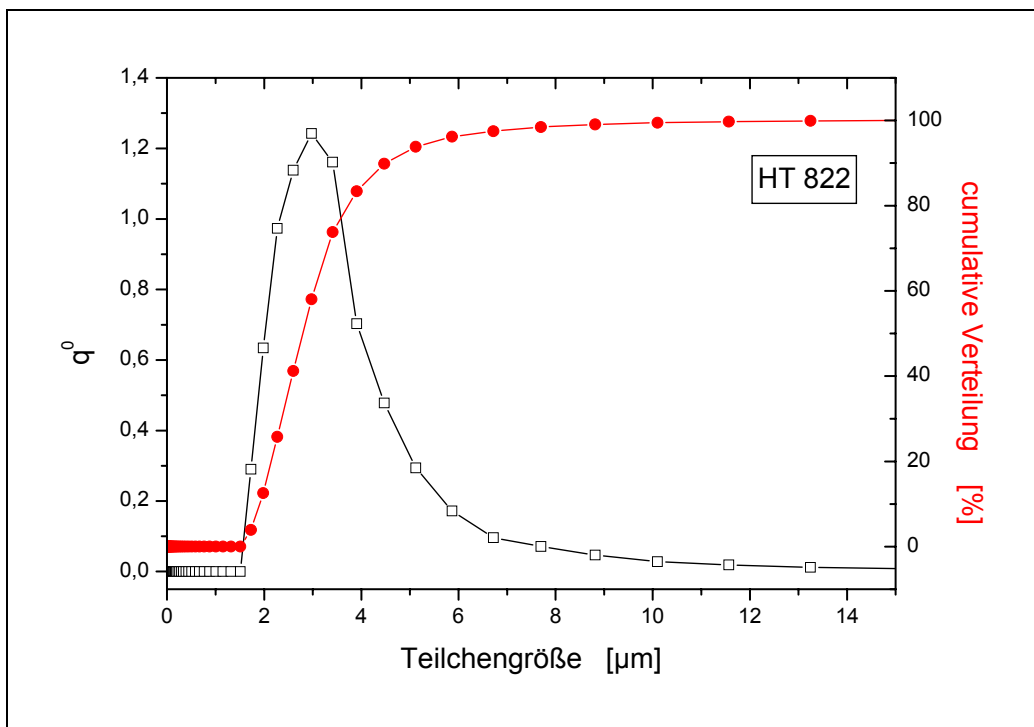


Abb. 4.3.12 Teilchengrößen (Volumenverteilung) des nitrathaltigen Hydrotalkites HT 822 (statische Lichtstreuung, Horiba LA 920)

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Die Partikelgrößenverteilung von HT 821 (Abb. 4.3.11) verlief in einem Bereich von 1,3 bis 13,2 μm und besaß bei 2,1 μm ein Maximum der Verteilung. Die mittlere Teilchengröße ($d(4,3)$) aus der Volumenverteilung bestimmt lag bei 2,34 μm . HT 822 hatte einen Mittelwert ($d(4,3)$) der Partikelgröße von 2,79 μm mit einer Verteilung von 1,5 bis 10,1 μm bei einem Verteilungsmaximum von 2,78 μm .

Tab. 4.3.8 Teilchengrößen (Volumenverteilung) von HT 821 und HT 822 gemessen mittels statischer Lichtstreuung (Horiba LA-920)

Ansatz	HT 821	HT 822
Mittelwert [μm]	2,34	2,79
Durchschnitt [μm]	2,71	3,09
Standardabweichung [μm]	1,39	1,35
Maximum [μm]	2,11	2,78

Die Teilchengrößenbestimmung mit der dynamischen Lichtstreuung ergab für HT 821 einen Wert von 0,15 μm und der im Wärmeschrank gealterte HT 822 kam auf eine mittlere Partikelgröße ($d(4,3)$) von 0,24 μm .

Tab. 4.3.9 Teilchengrößen (Volumenverteilung) von HT 821 und HT 822 mittels dynamischer Lichtstreuung (Brookhaven Zeta Plus mit MAS Option)

Ansatz	HT 821	HT 822
Mittelwert [μm]	0,15	0,24
Durchschnitt [μm]	0,16	0,28

Die Messergebnisse der Teilchengrößenbestimmung mittels Scheibenphotozentrifuge werden in Tab. 4.3.10 wiedergegeben. Hierbei liegen die mittleren Durchmesser $d(3,4)$ von HT 821 bei $5,56 \mu\text{m}$ ($\pm 1,21\mu\text{m}$) und der HT 822 Wert bei $6,39 \mu\text{m}$ ($\pm 1,43\mu\text{m}$).

Tab. 4.3.10 Mittlere Teilchengrößen von HT 821 und HT 822, gemessen mit der Scheibenphotozentrifuge

Ansatz	HT 821	HT 822
Mittelwert Volumenverteilung [μm]	$5,56 \pm 1,21$	$6,39 \pm 1,43$
Geometrischer Mittelwert [μm]	$5,45 \pm 1,25$	$6,25 \pm 1,26$

Die elektroforetischen Mobilitätswerte (Zetapotential) der untersuchten LDH-Ansätze wurden in Tab. 4.3.11 aufgeführt. Die Werte der beiden Doppelhydroxide unterscheiden sich nur sehr geringfügig.

Tab. 4.3.11 Ergebnisse der elektroforetischen Beweglichkeit mittels Laserdopplerelektrophorese von HT 821 und HT 822

Ansatz	HT 821	HT 822
Elektrophoretische Mobilität [$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	$2,05 \cdot 10^{-8}$	$2,08 \cdot 10^{-8}$
Zetapotential [mV]	26,29	26,59

Die Morphologie der untersuchten Doppelhydroxide wird in den Abbildungen 4.3.13 und 4.3.14 durch elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM) aufgezeigt. Es war sehr gut die Agglomeratbildung der plättchenförmigen LDHs zu erkennen. Diese Agglomerate bildeten unterschiedlich große Pakete, die sphärisches Aussehen hatten und lockere Verbunde bildeten. Unterschiede in der Gestalt der beiden LDHs waren nicht erkennbar.

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

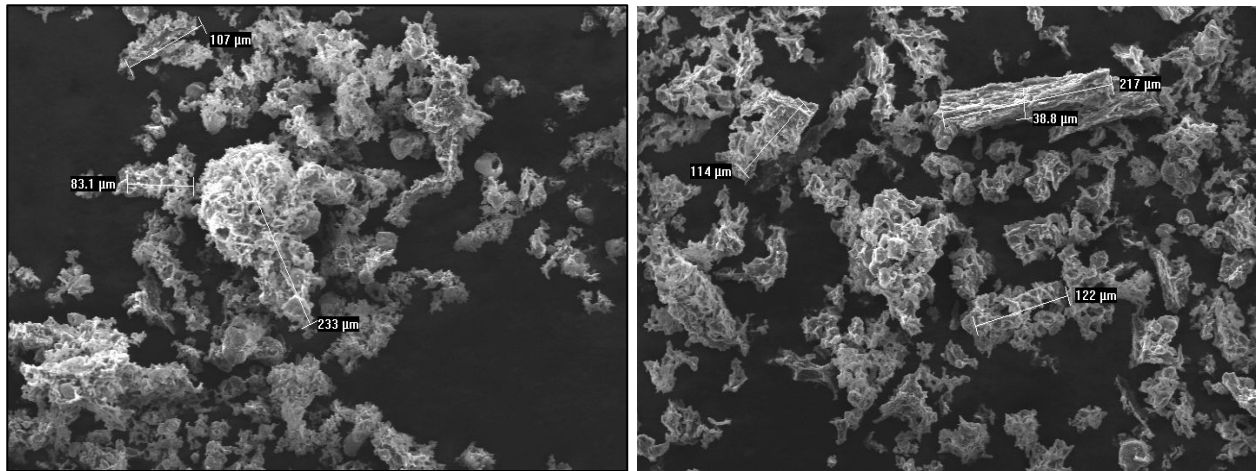


Abb. 4.3.13 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von HT 821

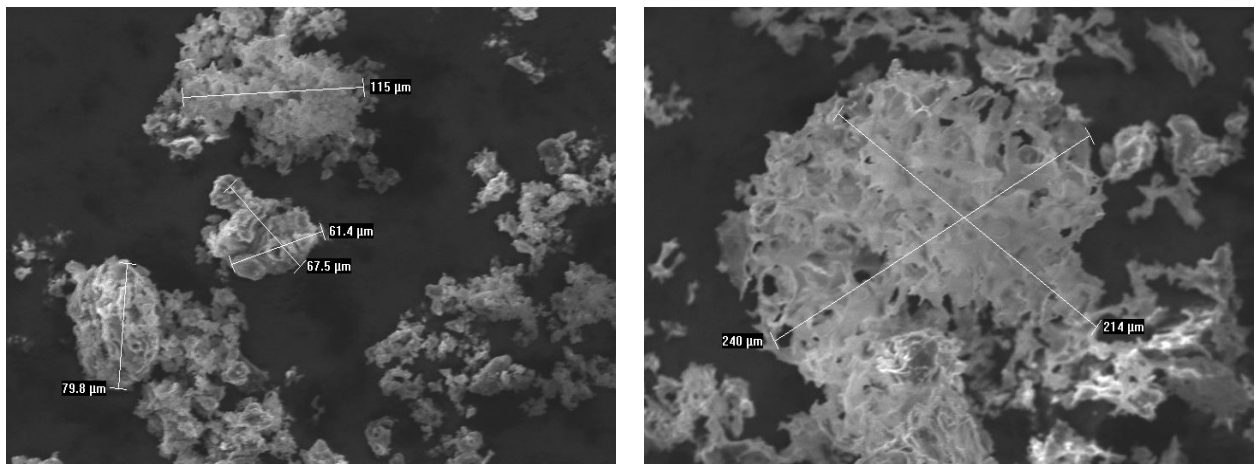


Abb. 4.3.14 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von HT 822

Ein interessanter Aspekt zeigte sich beim Vergleich der Röntgenaufnahmen von HT 146 und HT 150, die sich nur durch die Aufarbeitung unterschieden. Beide Ansätze wurden 10 min mit dem Ultra-Turrax dispergiert und die Suspension sofort abgenutscht (keine Alterung). Der HT 146 wurde gewaschen, während HT 150 ungewaschen, d.h. mit Eduktverunreinigungen direkt getrocknet wurde (24h Wärmeschrank bei 100 °C). Die Diffraktogramme der beiden Ansätze waren deutlich unterschiedlich (Abb. 4.3.15). Der HT 146 zeigte die erwarteten zwei ersten intensiven Reflexe eines nitrathaltigen LDHs bei $2\Theta = 10,1^\circ$ (003)-Reflex und $20,2^\circ$ (006)-Reflex. Die Röntgenaufnahme des HT 150 zeigte jedoch eine Vielzahl von scharfen Reflexen, die nicht im 2Θ -Bereich der erwarteten Hydrotalkits lagen. Nach der Auswertung dieses Diffraktogrammes ließen sich die Reflexe dem Magnesiumnitrat-Hydrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und Magnesium-Aluminiumoxid (MgAl_2O_4) zuordnen. Aus diesen Ergebnissen konnte man schließen, dass erst beim Auswaschprozess das LDH gebildet wurde.

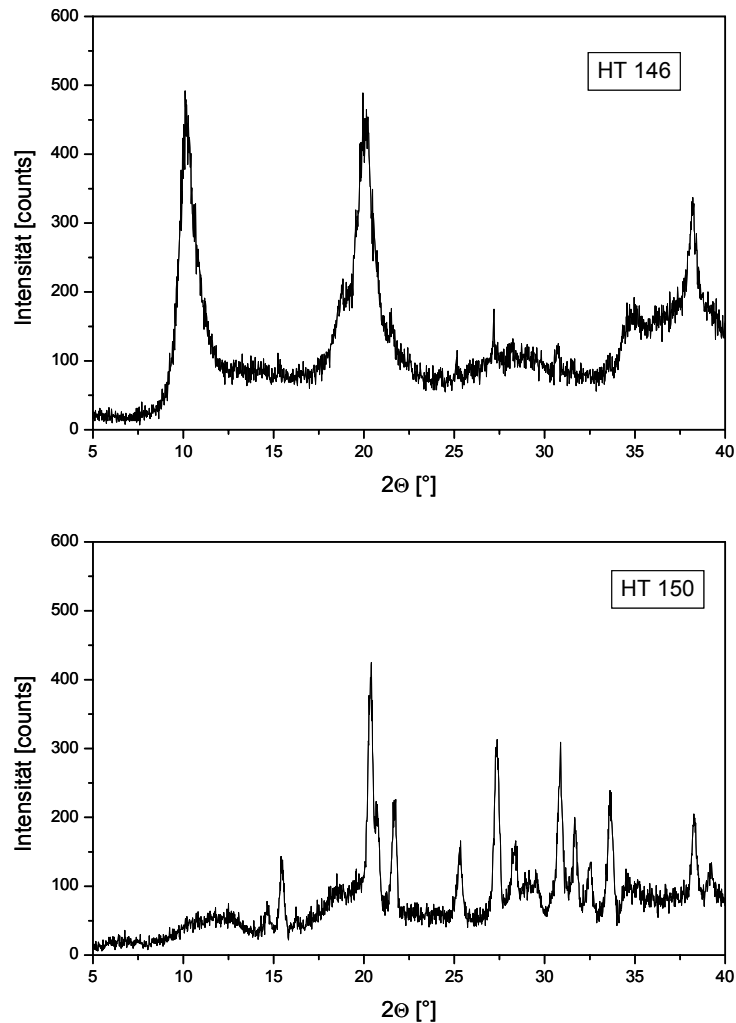


Abb. 4.3.15. Pulverdiffraktogramme von HT 146 und HT 150

4.3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Fällung von nitrathaltigen Doppelhydroxiden aus Suspensionen von Magnesiumoxid lieferten LDHs mit den Schichtabständen von 8,8 Å, die für Mg/Al-LDHs (2:1) mit Nitratanionen in der Zwischenschicht aus der Literatur bekannt waren (ALBISTON ET AL., 1996). Die Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.3.2) zeigten die kennzeichnenden intensiven (003)- bzw. (006)-Reflexe. Die schärfsten Reflexe hatten dabei HT 820 und HT 822, was sich in der Kristallitgröße (Tab. 4.3.2) widerspiegelt, da diese im Vergleich zu den anderen aufgeführten Ansätzen mit Abstand am größten war. Interessant ist der Unterschied zwischen HT 801 und HT 822. Beide Ansätze unterscheiden sich in der Herstellungsmethode nur in der Trocknung. Der HT 801 wurde 24h im Vakuum bei 75 °C getrocknet und HT 822 durch Gefriertrocknung. Die Pulverdiffrak-

togramme zeigten unterschiedliche Reflexbreiten, was sich in den Kristallitgrößen (HT 801 127 Å und HT 822 354 Å) niederschlägt. Bei Verwendung der Vakkumstrocknung entstanden dicht gepacktere Agglomerate als durch Gefrierdrying. Die Einlagerung von Nitrat anionen in die Zwischenschicht hatte sehr gut stattgefunden und eine Verunreinigung durch Carbonationen lag mit einer Ausnahme (HT 820) unter 0,1 % (Tab. 4.3.3). Die EDX-Messungen ergaben, dass sich bei der Fällungsmethode aus Magnesiumoxid-Suspension LDHs mit einem Verhältnis Mg/Al von zwei ergab.

Die LDHs HT 821 und HT 822 wurden noch genauer untersucht. Die DTA-TG-Kurven der beiden Ansätze zeigten den aus der Literatur bekannten Verlauf der nitrathaltigen Doppelhydroxide beim thermischen Abbau. Aus den Massenverlusten dieser Messungen wurde in Verbindung mit den EDX- und CHN-Ergebnissen die Formelzusammensetzung der hergestellten Doppelhydroxide berechnet. Die Struktur wurde durch die schwingungsspektroskopischen Messungen bestätigt (Abb. 4.3.5 bis 4.3.10).

Die Teilchengrößenbestimmung und Teilchenverteilung ergaben, dass die mittleren Partikeldurchmesser der beiden LDH keinen großen Unterschied aufwiesen. Ein direkter Vergleich der Partikelgrößen war recht schwierig, da die Bestimmungsmethoden unterschiedliche Vorteile sowie Nachteile besaßen. Bei der Methode der dynamischen Lichtstreuung war das Problem die Sedimentation der größeren Teilchen/Agglomerate während der Messung, so dass nur noch die kleineren Partikelpakete vermessen wurden. Die Messung mit der statischen Lichtstreuung hatte den Vorteil, dass die Probenlösung ständig umgewälzt wurde und vor der eigentlichen Messung kurzzeitig durch Ultraschallzuschaltung dispergiert wurde. Dadurch wurden die lockeren Agglomerate zerstört. Dies fand sich in der gemessenen Teilchengröße wieder. Im Vergleich mit der Scheibenzentrifuge lagen die Werte der Teilchendurchmesser deutlich kleiner. Allen Methoden war zusätzlich das Problem mit der Volumenverteilungsangabe und der Teilchengestalt gleich (Kap. 4.1.4).

Die Morphologie von HT 821 und HT 822 war sehr ähnlich und die gebildeten Agglomerate waren bis zu 250 µm groß. Der Vergleich der mittleren Teilchengrößen zeigte, dass der Alterungstemperatur und Rotierung während des Kristallwachstums nur geringen Einfluß auf die Teilchengröße hatte.

Die Darstellung aus MgO-Suspensionen lieferte LDHs mit einem hohen, reinen Anteil von Nitrationen in den Zwischenschichten. Des Weiteren wurde bei dieser Methode nachgewiesen, dass sich das LDH erst beim Auswaschen mit Wasser bildet.

4.4 Synthese durch Rekonstruktion

Es wurden nitrathaltige LDHs durch Rekonstruktion aus getemperten und zersetzten Doppelhydroxiden durch Ausnutzung des sog. „memory effects“ dargestellt (Allada et al., 2005; Hibino und Tsunashima, 1998; Lopez et al., 1996; Pérez-Ramírez et al., 2007; Yang et al., 2002).

4.4.1 Materialien

Es wurden die folgenden Materialien zur Darstellung der kolloidalen, nitrathaltigen LDHs durch die Rekonstruktion des kalzinierten Pural Mg50 benötigt:

- *Hydrotalkit Pural Mg50 (Firma SASOL)*
- *Natriumnitrat (Merck, z.A.)*
- *Wasser (durch Ionenaustausch, carbonatfrei)*

4.4.2 Syntheseparameter

Das Prinzip wurde die Eigenschaft der reversiblen Umwandlung der Doppelhydroxide (z.B. Hydrotalkit) gegenüber der Temperatur ausgenutzt (Abb. 4.4.1). Die Hydrotalkite sind bis über 400 °C stabil und geben ab 140 °C das Zwischenschichtwasser ab (Stufe 1, Abb. 4.4.1). Das Carbonatanion und das restliche Wasser der Zwischenschicht werden im Bereich 240-260 °C entfernt. Dabei entsteht das Magnesium-Aluminiumoxohydroxid $Mg_6Al_2O_8(OH)_2$ (Stufe 2, Abb. 4.4.1). Diese beiden Umwandlungen sind reversibel, oberhalb 900 °C werden irreversibel der Spinell $MgAl_2O_4$ und Magnesiumoxid gebildet (Stufe 3, Abb. 4.4.1).

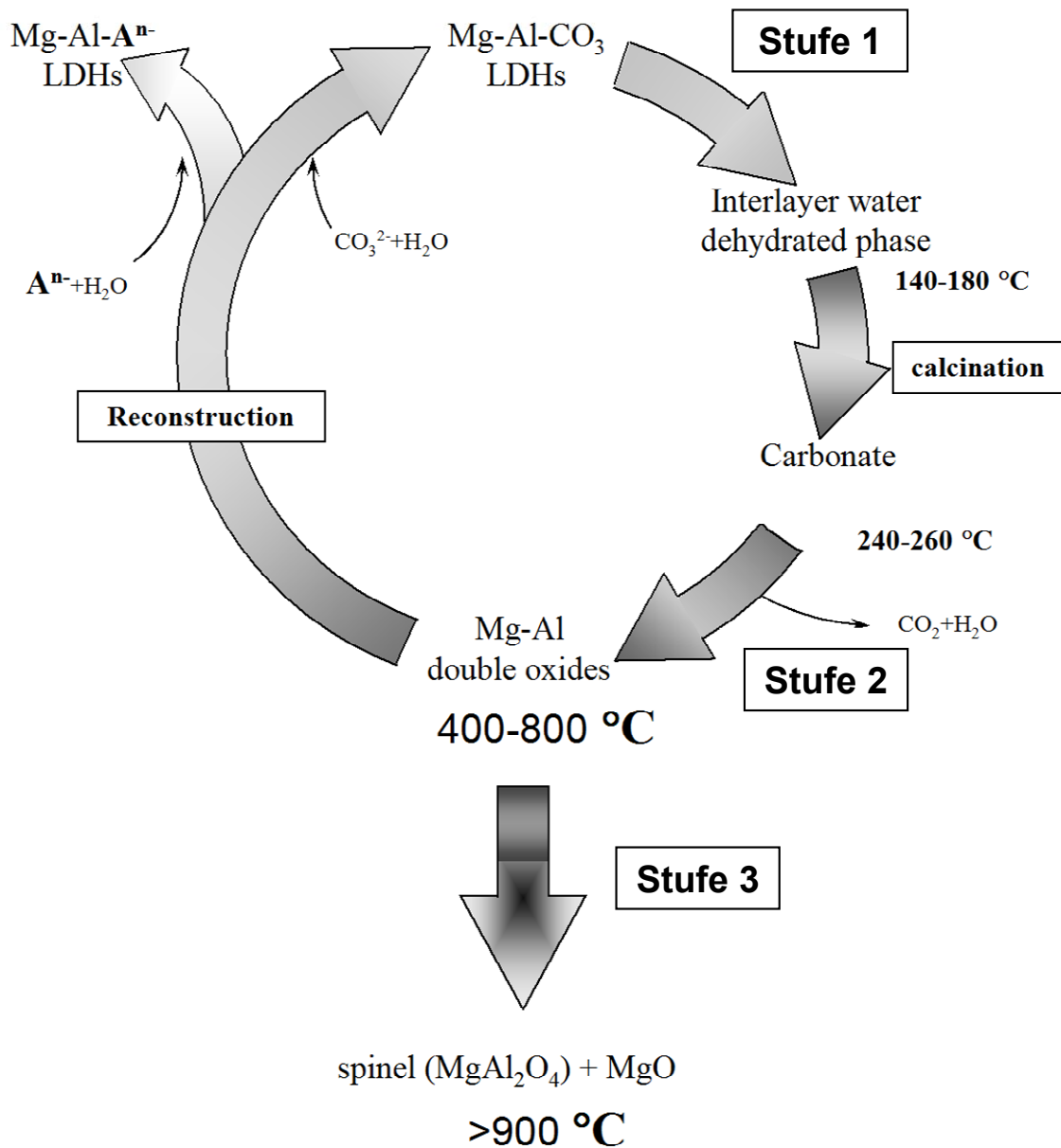


Abb. 4.4.1 Prinzip der Rekonstruktions-Methode (aus BERGAYA ET AL. (2006))

Das käufliche carbonathaltige Hydrotalkit Pural Mg50 der Firma SASOL, wurde durch Tempern von dem enthaltenen Zwischenschichtwasser und Carbonat befreit und anschließend in einer gesättigten Nitratlösung dispergiert. Es wurde durch Rekonstruktion das Doppelhydroxid reversibel zurückgebildet und ein Anionenaustausch durch Nitrationen durchgeführt (Abb. 4.4.1, 4.4.2).

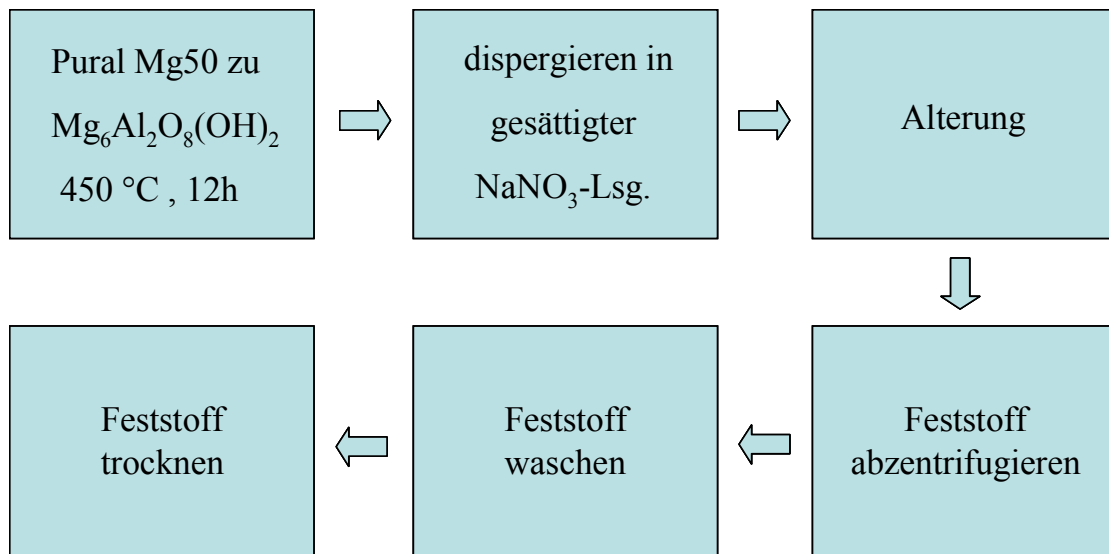


Abb. 4.4.2 Darstellung der LDHs nach dem Rekonstruktions-Prinzip

In einem Porzellantiegel wurden 10 g Pural Mg50 (Firma SASOL) 12 h bei 450 °C kalziniert. Anschließend wurde der Tiegel (ohne Abkühlung) in eine gesättigte Natriumnitratlösung (NaNO₃) gegeben. Der enthaltene Feststoff wurde mit Wasser (carbonatfrei) gewaschen und zentrifugiert (3000 rpm über 30 min, Cryofuge, Heraeus). Die Alterung der Dispersion sowie die Trocknung erfolgten in unterschiedlichen Weisen (Tab. 4.4.1 und 8.1.4).

Tab. 4.4.1 Darstellungsbedingungen der LDHs durch Rekonstruktionsmethode

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 156	U-Turrax 10 Min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 811	U-Turrax 10 Min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75°C, 24 h
HT 819	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80°C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75°C, 24 h
HT 5007	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5008	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80°C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5009	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet

4.4.3 Charakterisierung der Syntheseprodukte

Zur Ermittlung der Schichtabstände d_L und der Kristallitgröße (Tab. 4.4.2) der dargestellten LDHs wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abb. 4.4.3).

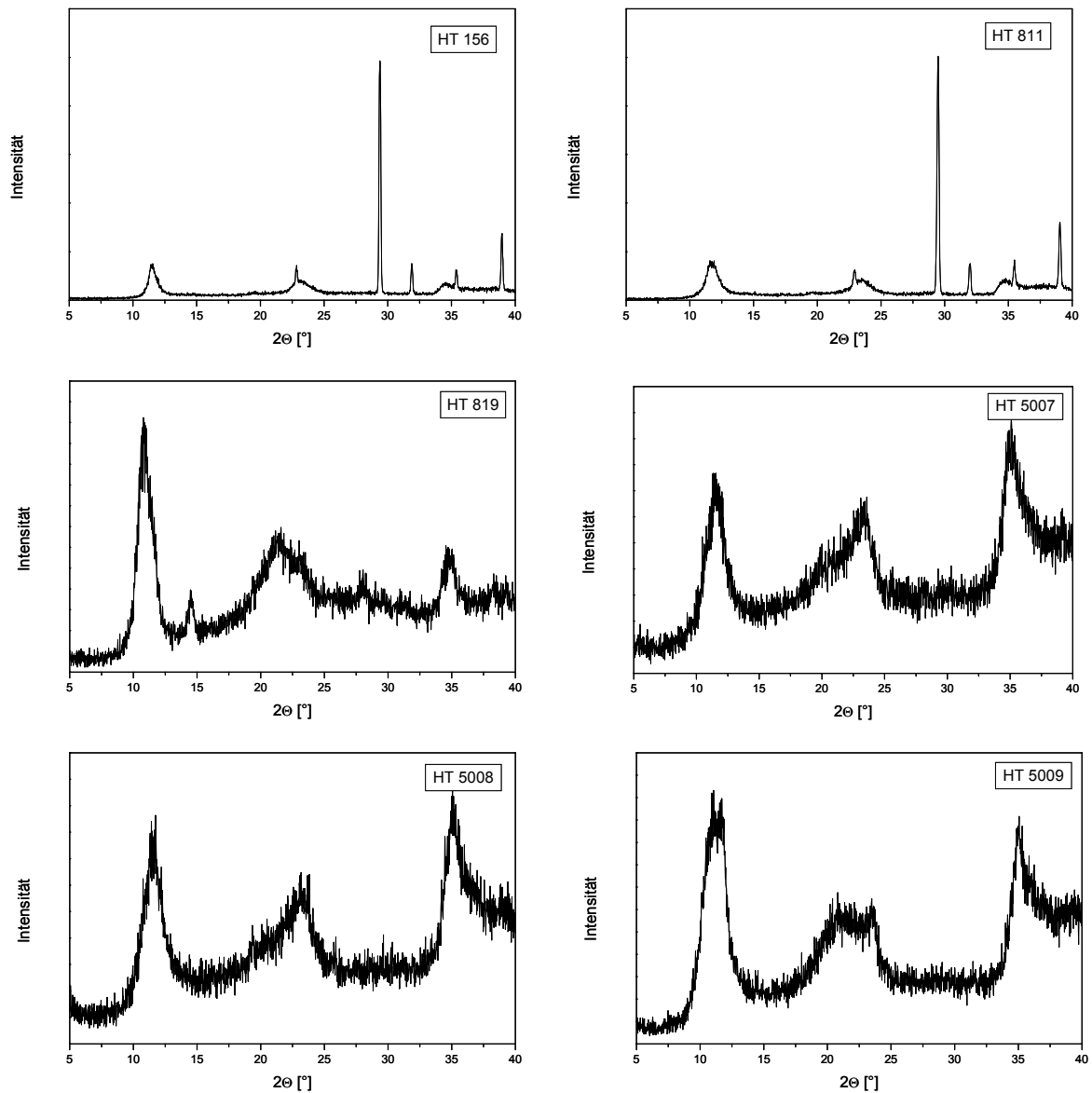


Abb. 4.4.3 Pulverdiffraktogramme ausgewählter nitrathaltiger LDHs

Die Pulverdiffraktogramme ausgewählter LDHs aus (Tab.4.4.1) zeigten die kennzeichnenden, literaturbekannten Reflexfolgen der Hydrotalkite wieder. Bei den Aufnahmen von HT 156 und HT 811 traten scharfe Reflexe auf, die durch Verunreinigung durch nicht ausgewaschenem Natriumnitrat entstanden waren ($2\theta = 22,8^\circ, 29,4^\circ, 31,9^\circ, 35,4^\circ, 38,9^\circ$). Die anderen Diagramme

ähnelten sehr den Röntgenaufnahmen feinteiliger, schichtförmiger Verbindungen (z. B. Tonminerale) mit breiten Reflexen. Die ermittelten Schichtabstände und berechneten Kristallitgrößen der ausgewählten LDHs wurden in Tabelle 4.4.2 zusammengefasst. Die Schichtabstände lagen zwischen 7,6 bis 8,2 Å. Die aus der Scherrer-Gleichung errechneten Kristallitgrößen umfassten einen weiten Bereich von 68 Å bis zu 222 Å.

Tab. 4. 4.2 Schichtabstände d_L und Kristallitgröße der Doppelhydroxide

Ansatz	2Θ [003]	d_L / Å	2Θ [006]	d / Å [006]	D^* [Å] Kristallitgröße
HT 156	11,4	7,7	22,9	3,9	177
HT 811	11,6	7,6	22,9	3,9	222
HT 819	10,7	8,2	21,5	4,1	104
HT 5007	11,5	7,7	22,9	3,9	89
HT 5008	11,6	8,0	23,1	4,0	99
HT 5009	10,9	8,1	21,5	4,2	68

* berechnet mittels Scherrer-Gleichung aus dem (003)-Reflex

Die Zusammensetzung der LDHs (Tab. 4.4.1) wurde durch Elementaranalyse und EDX-Messungen ermittelt (Tab. 4.4.3).

Tab. 4.4.3 Elementaranalyse und EDX-Messung der LDHs durch die Rekonstruktionsmethode

Ansatz	N [%] ¹	C [%] ¹	Mg [%] ²	Al[%] ²	Mg/Al ²
HT 156	4,9	1,1	19,4	17,0	1,1
HT 811	5,1	0,8	22,8	22,1	1,0
HT 819	2,8	0,7	48,2	51,7	0,9
HT 5007	3,1	0,9	47,7	50,4	0,9
HT 5008	1,2	0,8	48,0	52,0	0,9
HT 5009	2,0	0,9	48,3	51,7	0,9

¹Werte aus Elementaranalyse

²aus EDX-Messung

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Die LDHs HT 156 und HT 811 fielen bei den Werten der EDX-Messungen und Elementaranalyse aus dem Gesamttrend heraus. Es zeigte sich auch hier, dass die Verunreinigungen durch Natriumnitrat ins Gewicht fielen (Tab. 4.4.3). Die restlichen untersuchten Doppelhydroxide der Tab. 4.4.1 hatten ein Mg/Al-Verhältnis von konstant 0,9. Die prozentualen Kohlenstoffwerte lagen unter 1 % und die Stickstoffgehalte betragen zwischen 1,2 bis 3,1 %.

Die weitere Charakterisierung wurde an zwei ausgesuchten LDHs HT 819 und HT 5007 durchgeführt; unterschiedlich waren Alterung und Trocknung (Tab. 4.4.1).

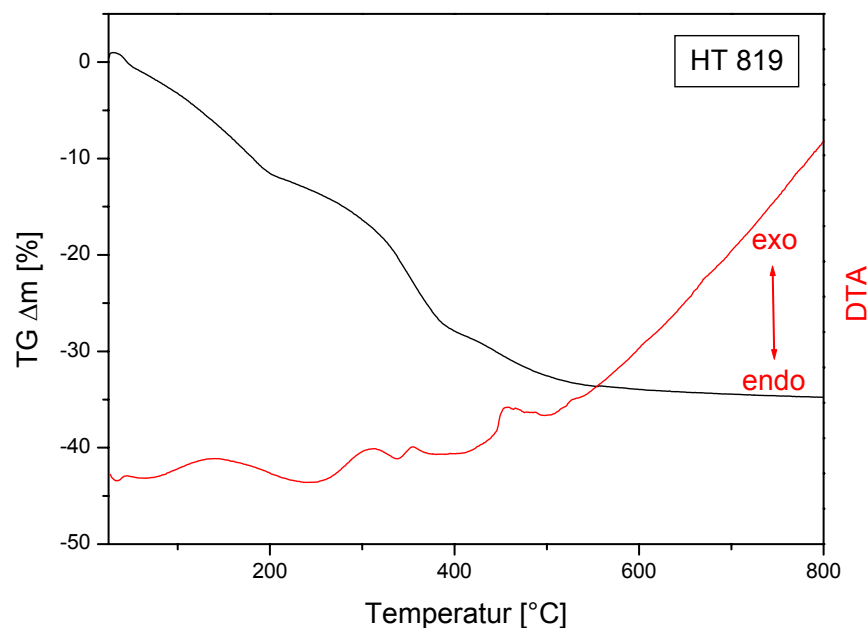


Abb. 4.4.4 Thermischer Abbau von HT 819

Die DTA/TG-Messung von HT 819 (Abb. 4.4.4) ergab vier endotherme Peaks mit insgesamt drei Stufen der Massenabgabe. Die gesamt abgegebene Masse betrug 48,5 %. Die erste Stufe lag in einem Temperaturintervall von 50-179 °C mit einem Verlust an 7,3 % Masse durch desorbiertes Zwischenschichtwasser. Die zweite Abgabe erfolgte bei 179 bis 366 °C und betrug 21,5 %. Dieser Verlust war auf fester gebundenes Zwischenschichtwasser und Kohlenstoffdioxid durch Zersetzung des Carbonats der Zwischenschicht. Die letzte Stufe begann bei 366 °C und endete bei 745 °C. Es wurden nitrose Gase NO_x des Nitrats und das durch Zerstörung des Brucitgitters gebildete Wasser verloren (19,8 %).

Der thermische Abbau von HT 5007 (Abb. 4.4.5) umfasste zwei endotherme Peaks und drei Abbaustufen mit einem Gesamtmassenverlust von 35,5 %. Die erste Stufe lag zwischen 32 °C und 196 °C mit einem Masseverlust von 12,2 %. Eine weitere Abbaustufe (196-388 °C) wies einen Verlust an 16 % Masse auf, der dem Entweichen von Stickstoffoxiden aus dem Nitrat und gebundenem Zwischenschichtwasser entsprach. Der Restmassenverlust durch den thermischen Abbau von HT 5007 betrug 7,3 % im Temperaturbereich 388-714 °C (NO_x) (ALLDA ET AL., 2005; LOPEZ ET AL., 1996; YANG ET AL., 2002; CAVANI ET AL., 1991; RIVES, 2001, MIYATA UND OKADA, 1977; MIYATA, 1975,1980).

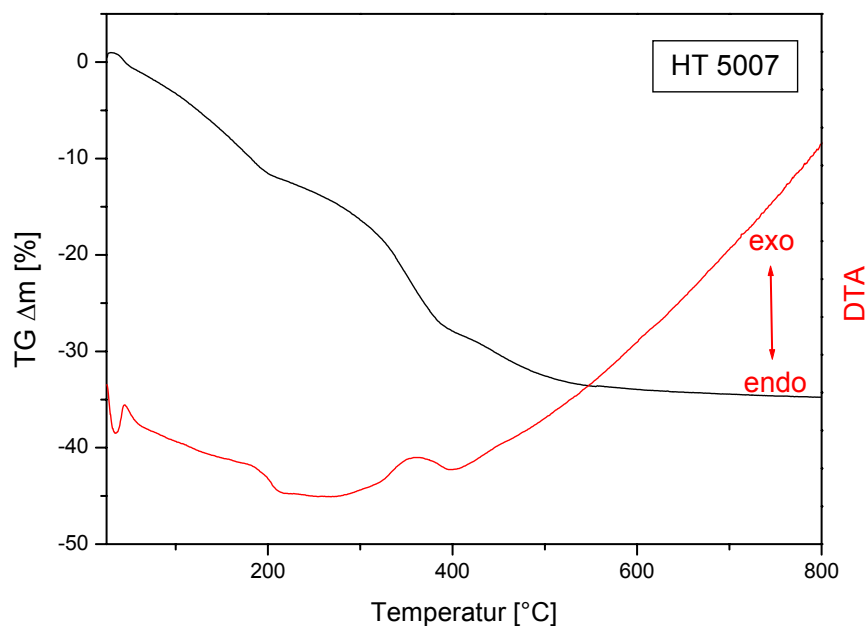
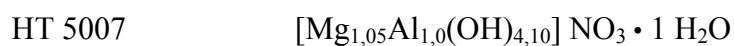
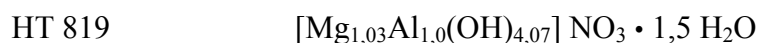


Abb. 4.4.5 Thermischer Abbau von HT 5007

Die Zusammensetzung der Doppelhydroxide folgte aus den EDX-Messungen (Tab. 4.4.3), der Elementaranalyse (Tab. 4.4.3) und DTA/TG-Kurven (Abb. 4.4.4 und 4.4.5). Der Kohlenstoffanteil als Verunreinigung vernachlässigt.



Zur weiteren Strukturaufklärung wurden die IR- und Raman-Spektren aufgenommen (Abb. 4.4.6 und 4.4.7). Die Zuordnung der Banden wurde mit Hilfe der Literatur vorgenommen (Tab. 4.4.4)

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

(XU UND ZENG, 2001B; KLOPROGGE UND FROST, 1999; MILLANGE ET AL., 2000; HERNANDEZ-MORENO ET AL., 1985).

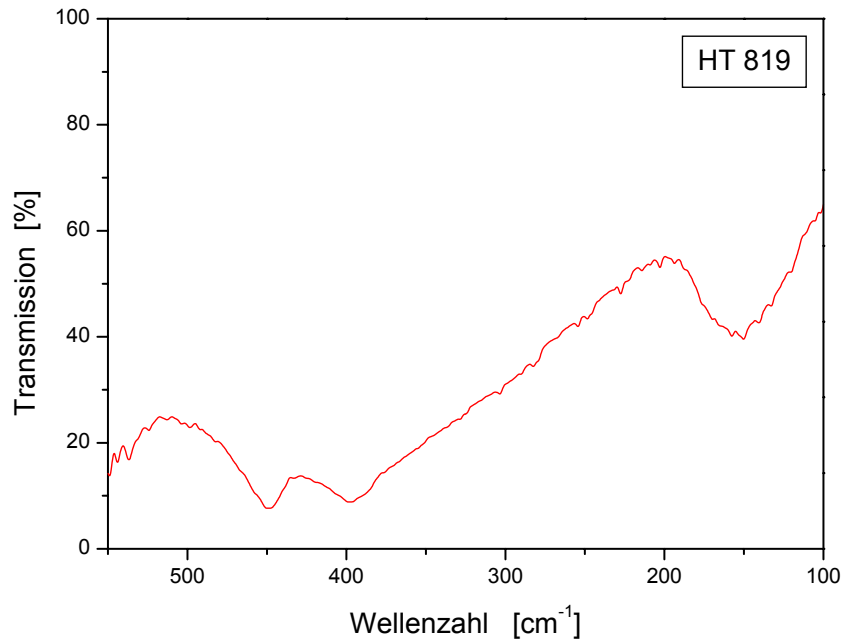


Abb. 4.4.6 FIR-Spektrum des HT 819

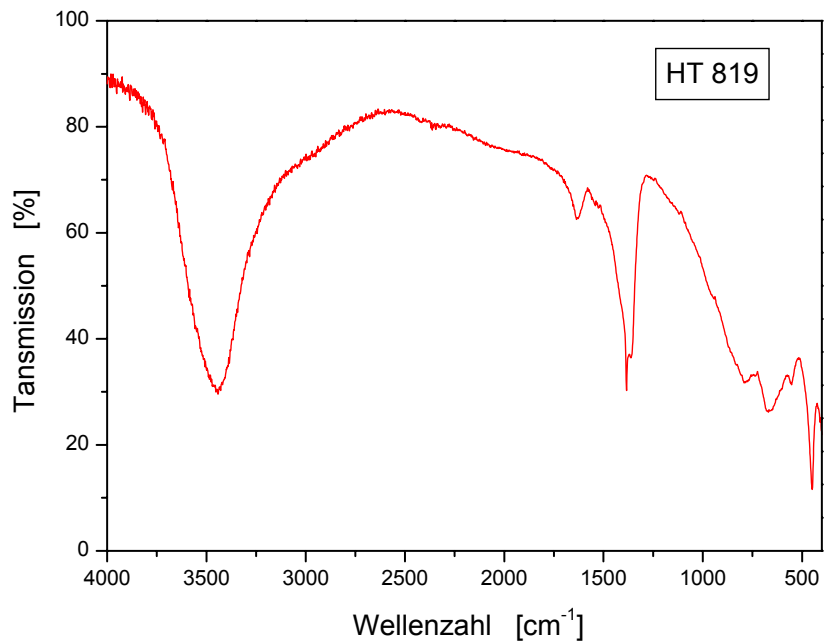


Abb. 4.4.7 MIR-Spektrum des HT 819

Tab. 4.4.4 Zuordnung der Banden des HT 819 Schwingungsspektrums

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
3442	OH-Streckschwingung
1636	Wasser Deformationsschwingung
1384	ν_3 NO_3 Vibrationsschwingung
785	Al-OH Translationsschwingung
667	ν_4 NO_3 Vibrationsschwingung
553	Al-OH Translationsschwingung
449	Al-OH Translationsschwingung

Für das HT 819 wurden die Nitratbanden nachgewiesen. Zur deutlichen Unterscheidung zu der Carbonatbande wurde ein Ramanspektrum (Abb. 4.4.8) aufgenommen. Auch hier wurden die kennzeichnenden Banden von dem Nitrat anion in der Zwischenschicht zugeordnet (Tab. 4.4.5).

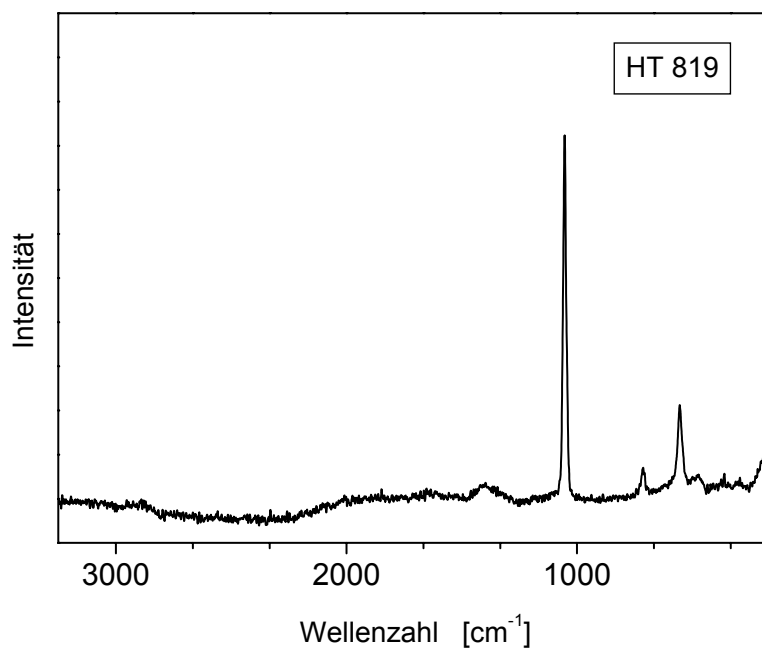


Abb. 4.4.8 Ramanspektrum des HT 819

Tab. 4.4.5 Zuordnung der Banden des HT 819 Ramanspektrums

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
1045	ν_1 NO_3 Vibrationsschwingung
713	ν_4 NO_3 Vibrationsschwingung
555	Al-OH Translationsschwingung

Die Infrarotspektren von HT 5007 zur Identifizierung der Nitrationen in der Zwischenschicht des LDH werden in den Abb. 4.4.9 und 4.4.10 gezeigt und die Zuordnung der einzelnen Banden erfolgt in Tabelle 4.4.6. Trotz eines geringen Carbonatanteils (Elementaranalyse, Tab.4.4.3) wurden keine Carbonatbanden eindeutig erkannt, da wie bei KLOPPROGGE UND FROST (1999) beschrieben, diese von den Banden des Nitrations überlagert werden. Ansonsten wurden die typischen ν_3 und ν_4 NO_3 Vibrationsschwingungen erkannt.

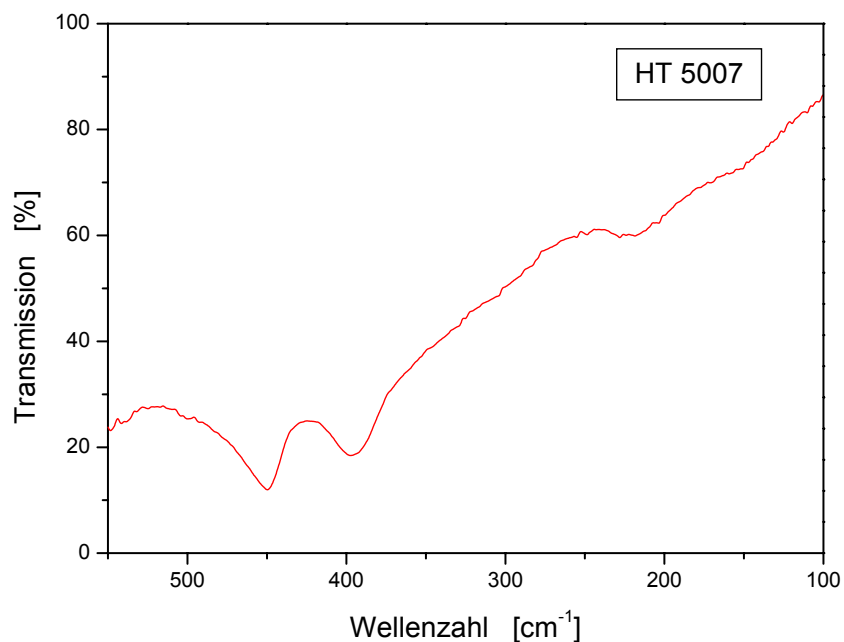


Abb. 4.4.9 FIR-Spektrum des HT 5007

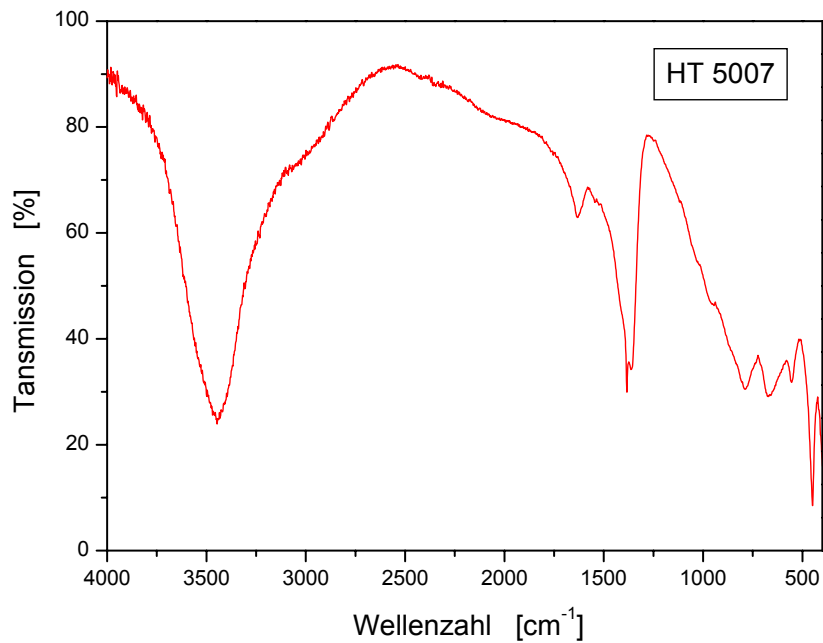


Abb. 4.4.10 MIR-Spektrum des HT 5007

Tab. 4.4.6 Zuordnung der Banden des HT 5007 Schwingungsspektrums

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3447	OH-Streckschwingung
1633	Wasser Deformationsschwingung
1384	ν_3 NO ₃ Vibrationsschwingung
788	Al-OH Translationsschwingung
660	ν_4 NO ₃ Vibrationsschwingung
555	Al-OH Translationsschwingung
449	Al-OH Translationsschwingung

Das Ramanspektrum von HT 5007 wird in Abb. 4.4.11 aufgeführt. Die erkennbaren Banden entsprechen den bekannten Literaturwerten für das Nitrat anion (Tab. 4.4.7).

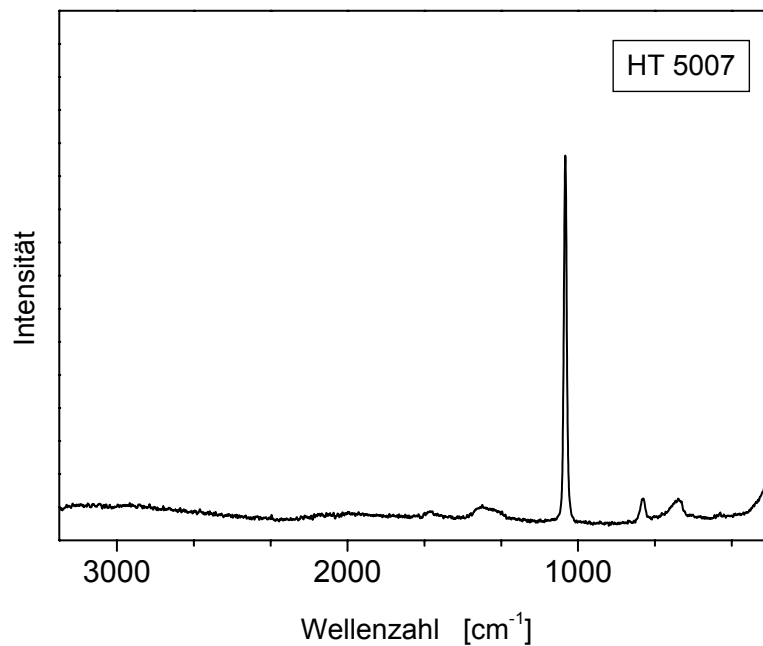


Abb. 4.4.11 Ramanspektrum des HT 5007

Tab. 4.4.7 Zuordnung der Banden des HT 5007 Ramanspektrums

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
1044	ν_1 NO ₃ Vibrationsschwingung
716	ν_4 NO ₃ Vibrationsschwingung
565	Al-OH Translationsschwingung

In der Abbildung 4.4.12 wird die Teilchengrößenverteilung von HT 819 mittels statischer Lichtstreuung dargestellt. Die Teilchengrößen lagen hierbei in dem Bereich von 1,0 bis 8,8 μm mit einem Teilchengrößenmaximum bei 1,9 μm .

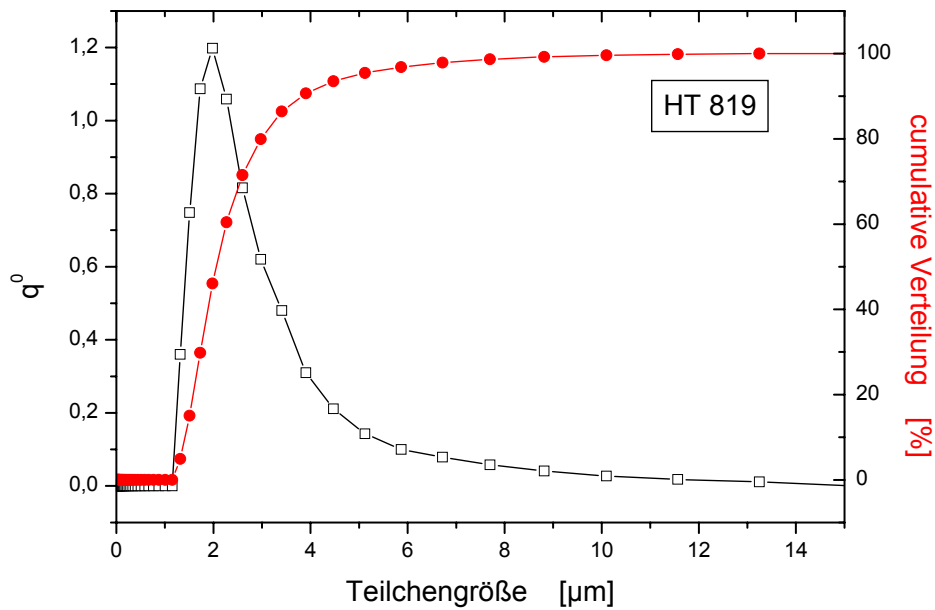


Abb. 4.4.12 Teilchengrößenverteilung des LDH 819, ermittelt durch statische Lichtstreuung

Der Verteilungsverlauf der Teilchengrößen von HT 5007 wird in Abb. 4.4.13 gezeigt. Der Bereich der gemessenen Teilchengrößen umfasste 1,0 bis 5,9 µm mit einem Anzahlverteilungsmaximum bei 1,7 µm.

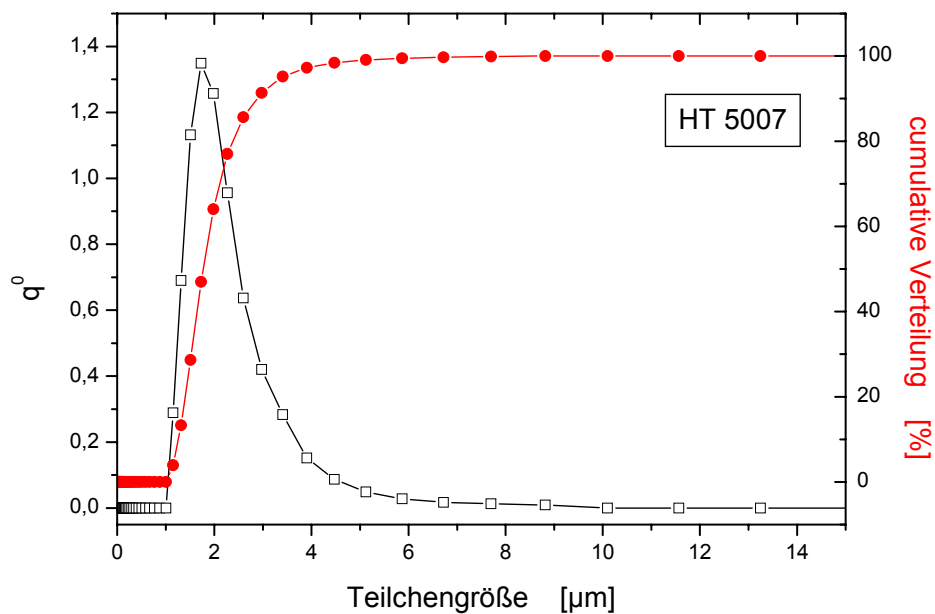


Abb. 4.4.13 Teilchengrößenverteilung des LDH 5007, ermittelt durch statische Lichtstreuung

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Die ermittelten Werte der mittleren Teilchengröße $d(3,4)$ durch statische Lichtstreuung lagen für HT 819 bei 2,06 μm und HT 5007 bei 1,77 μm (Tab. 4.4.8).

Tab. 4.4.8 Teilchengrößen (Volumenverteilung) von HT 819 und HT 5007, gemessen mittels statischer Lichtstreuung (Horiba LA-920)

Ansatz	HT 819	HT 5007
Mittelwert [μm]	2,06	1,77
Durchschnitt [μm]	2,45	1,96
Standardabweichung [μm]	1,34	0,79
Maximum [μm]	1,85	1,7

Die Messung der mittleren Teilchengröße mit der Laserdopplermethode (dynamische Lichtstreuung) ergab für HT 819 230 nm und für den gefriergetrockneten HT 5007 130 nm (Tab. 4.4.9).

Tab. 4.4.9 Teilchengrößen (Volumenverteilung) von HT 819 und HT 5007 mittels dynamischer Lichtstreuung (Brookhaven Zeta Plus mit MAS Option)

Ansatz	HT 819	HT 5007
Mittelwert [μm]	0,23	0,13
Durchschnitt [μm]	0,28	0,15

Die Photoscheibenzentrifuge erbrachte die volumengewichteten Teilchengrößenmittelwerte für HT 819 von 3,96 μm und HT 5007 von 2,87 μm (Tab. 4.4.10).

Tab. 4.4.10 Mittlere Teilchengrößen von HT 819 und HT 5007, gemessen mit der Scheibenphotozentrifuge

Ansatz	HT 819	HT 5007
Mittelwert Volumenverteilung [μm]	$3,96 \pm 0,93$	$2,87 \pm 0,02$
Geometrischer Mittelwert [μm]	$3,88 \pm 1,27$	$2,81 \pm 1,01$

Die elektrophoretische Mobilität und das entsprechende Zetapotential von HT 819 betrug $2,67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. 34 mV. Die Beweglichkeit im elektrischen Feld von HT 5007 war $2,12 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und das Zetapotential hatte einen Wert von 27 mV.

Tab. 4.4.11 Ergebnisse der elektrophoretischen Beweglichkeit mittels Laserdopplerelektrophorese von HT 819 und HT 5007

Ansatz	HT 819	HT 5007
Elektrophoretische Mobilität [$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$2,67 \cdot 10^{-8}$	$2,12 \cdot 10^{-8}$
Zetapotential [mV]	34	27

Die Teilchenmorphologie der Doppelhydroxide HT 819 und HT 5007 wurde in den Abb. 4.4.14 und 4.4.15 dargestellt.

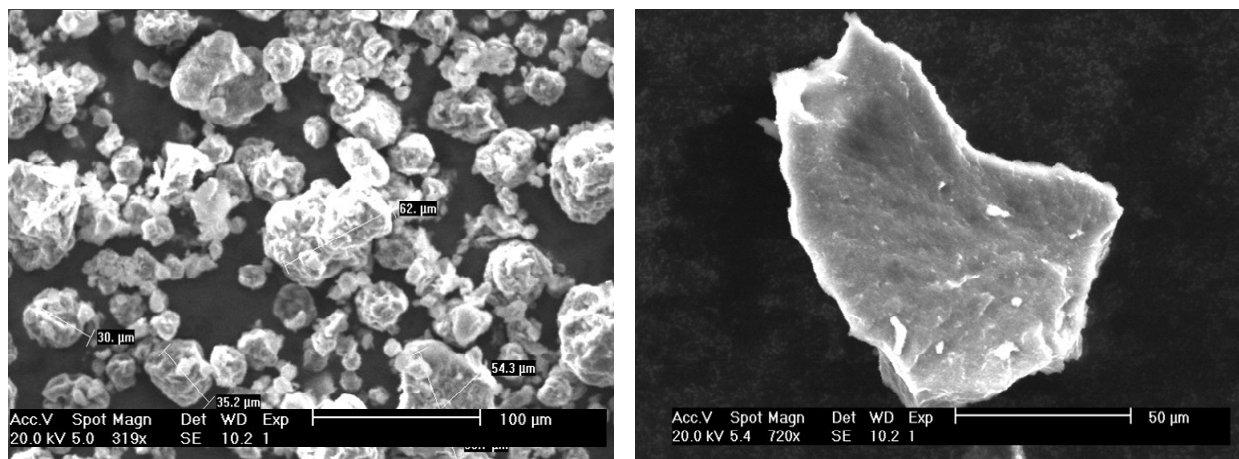


Abb. 4.4.14 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von HT 819

4. Methoden zur Darstellung nitrathaltiger kolloidaler LDH

Die mikroskopischen Aufnahmen von HT 819 (Abb. 4.4.14) zeigen kleine rundliche Agglomerate. Auf dem rechten vergrößerten Bild erkennt man, dass die LDH-Schichten dicht gepackt sind.

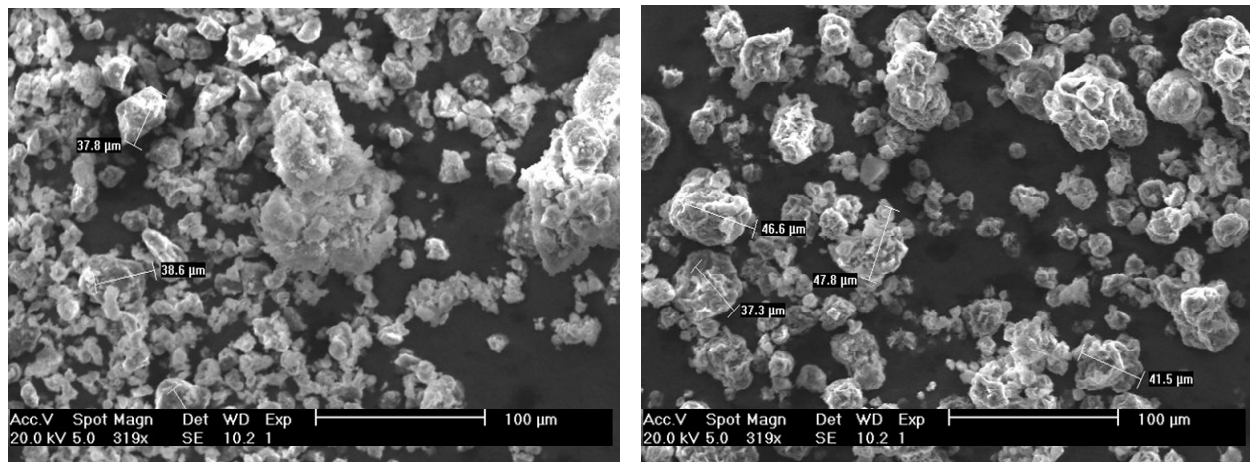


Abb. 4.4.15 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von HT 5007

Von LDH 5007 wurden unterschiedlich große Agglomerate abgebildet, die aber recht ähnlich aussahen (Abb. 4.4.15). Einen Unterschied zu den Aufnahmen von HT 819 ist nicht zu erkennen.

4.4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die durch Rekonstruktion aus kalziniertem Pural Mg50 erhaltenen nitrathaltigen Doppelhydroxide hatten ein Magnesium/Aluminium-Verhältnis von 0,9 (Tab. 4.4.3). Durch Verunreinigungen mit Natriumnitrat lag das Metallionen-Verhältnis bei zwei Präparaten bei 1,0. Die Syntheseparameter selbst hatten keinen Einfluss auf das Mg/Al-Verhältnis, das nur von dem Verhältnis der Konzentration abhängig war. Die Pulverdiffraktogramme (Abb. 4.4.3) zeigten allesamt die kennzeichnenden Reflexabfolgen der erwarteten Mg-Al-LDHs. Die Reflexe waren im Vergleich zu den bisher besprochenen hergestellten Doppelhydroxiden recht breit und ähnelten den typischen Diffraktogrammen feinteiliger kristalliner Schichtverbindungen (z. B. Tonmineralen). Die Pulverdiffraktogramme von HT 156 und HT 811 hatten intensive Reflexe von Natriumnitrat, das als Verunreinigung durch den Waschprozess nicht entfernt werden konnte. Jedoch ist interessant, dass die LDHs ohne Alterungszeit gebildet worden sind.

Die Schichtabstände der LDHs lagen zwischen 7,6 Å und 8,1 Å (Tab. 4.4.2). Bei Korrelation mit den Ergebnissen der Elementaranalyse (Tab. 4.4.3) ergab sich wiederum ein Zusammenhang zwischen dem Schichtabstand und den Stickstoff/Kohlenstoff-Verhältnis. Bei einem

hohen Gehalt an Nitrat in den Zwischenschichträumen wurden die höheren Schichtabstände gemessen (HT 819, HT 5009). Dieser Aspekt wurde in Kap. 4.1 erläutert und stützt sich auf Xu und Zeng (2001A UND B), die diesen Sachverhalt mit dem unterschiedlichen Platzbedarf der Anionen in den Zwischenschichträumen erklären. Die Doppelhydroxide HT 156 und HT 811 fielen allerdings aus diesem Trend heraus, wohl infolge des Gehaltes an freiem Natriumnitrat.

Aus der Elementaranalyse und den EDX-Messungen (Tab. 4.4.3) folgten, dass die Syntheseparameter Alterung, Dispergierung und Trocknung bei der Rekonstruktionsmethode keinen Einfluss auf die chemischen Zusammensetzung der Doppelhydroxide hatten. Die Kristallitgrößen lagen zwischen 68 Å und 222 Å, somit waren die Teilchen recht klein. Die größten Kristallite hatte die Proben HT 156 und HT 811, obwohl diese keinerlei Alterungszeit unterworfen waren. Die kleinsten Kristallite hatte der LDH 5009, der mit dem Ultraschallpin dispergiert worden war (Tab. 4.4.2).

Die DTA/TG-Messungen von HT 819 und HT 5007 zeigten die typischen Abbaukurven der Doppelhydroxide (Abb. 4.4.4 und 4.4.5). Ebenso zeigten die Spektroskopie-Aufnahmen (Abb. 4.4.6 bis 4.4.11) die aus der Literatur bekannten Schwingungsbanden (Tab. 4.4.5 bis 4.4.7). Wie in den vorherigen Kapiteln diskutiert, wurden auch hier die Carbonatbanden durch die des Nitratanions verdeckt (KLOPPROGGE UND FROST, 1999).

Der Einfluss der Syntheseparameter auf die Teilchengröße und Verteilung der Teilchengröße wurde exemplarisch an HT 819 und HT 5007 durchgeführt (Abb. 4.4.12 und 4.4.13). Die Teilchengrößenverteilungen von HT 819 und HT 5007 waren nur wenig unterschiedlich, für HT 819 in einem Bereich 1-8,8 µm und HT 5007 bei 1-5,9 µm. Die Maxima der Teilchengrößenverteilungen von HT 819 lagen bei 1,9 µm und von HT 5007 bei 1,7 µm (Abb. 4.4.12 und Abb. 4.4.13). Die mittleren Teilchengrößen $d(3,4)$ gemessen durch statische Lichtstreuung waren auch kaum unterschiedlich (HT 819 2,06 µm, HT 5007 1,77 µm) (Tab. 4.4.8). Die geringen Unterschiede zwischen den mittleren volumengewichteten Mittelwerten der Teilchengrößen zeigte sich auch bei der Messung mittels dynamischer Lichtstreuung (HT 819 0,23 µm, HT 5007 0,13; Tab. 4.4.9) und der Photoscheibenzentrifuge (HT 819 $d(3,4)$ 3,96 µm, HT 5007 2,87 µm; Tab. 4.4.10). Die Teilchengröße der beiden Doppelhydroxide war annähernd gleich. Die Alterung hatte demnach bei den durch Rekonstruktionsmethode hergestellten Proben keine großen Auswirkungen auf das Kristallwachstum. Die geringen Unterschiede in den mittleren Teilchengrößen von HT 819 und HT 5007 können auf die Alterungstemperatur (bei HT 819 80 °C und HT 5007 RT; Tab. 4.4.1) oder die Trocknungsart zurückgeführt werden.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von HT 819 und HT 5007 zeigten (Abb. 4.4.14 und 4.4.15) recht ähnliche Agglomerate. Die Agglomerate hatten im Vergleich zu den

vorher besprochenen Präparaten eine eigentümliche Form, die sehr an die Morphologie der Pural Agglomerate erinnerte.

Als Resümee der Rekonstruktion des getemperten Purals Mg50 (SASOL) folgt, dass die chemische Zusammensetzung nur von den eingesetzten Stoffmengen abhängt und die Syntheseparameter (Dispergierung, Alterung, Trocknung) keinen Einfluss hatten. Es wurden LDHs mit einem Carbonatanteil unter 1 % Kohlenstoff hergestellt. Die mittlere Teilchengröße lag im kolloidchemischen Bereich (je nach Messmethode zwischen 130 nm bis 2,87 μm für HT 5007) und die Teilchengrößenverteilungen lagen in einem doch recht kleinen Bereich (1-5,9 μm).

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

In diesem Kapitel werden die Stabilität (Einfluss von Elektrolytgehalt, Temperatur, pH-Wert und mechanische Energie) feststoffstabilisierter Öl-Wasser-Systeme und ihre rheologischen Eigenschaften untersucht. Die Charakterisierung der Emulsionen wurde mit den in Kapitel 3.2 beschriebenen Methoden durchgeführt.

5.1 Materialien

5.1.1 Feststoffemulgatoren

5.1.1.1 Bentonite und Tonminerale

Die verwendeten Feststoffemulgatoren waren handelsübliche Bentonite der Firma Südchemie bzw. der daraus isolierte Hauptbestandteil Montmorillonit. Die Bentonite wurden ohne weitere Aufbereitung und Reinigung eingesetzt. Die Struktur und weitere Eigenschaften der Montmorillonite wurden in Kapitel 2.2 genauer erörtert.

Tab.5.1.1 Verwendete Montmorillonite

Bezeichnung	Überwiegendes Zwischenschicht -Kation	Lagerstätte	Mittlere Schichtladung [mol/mol]	Oberflächen- ladungsdichte [C/m ²]
M40a	Natrium	USA, Wyoming Greenbond 1985	0,29 ¹⁾	0,103 ¹⁾
M48	Calcium	Griechenland, Milos, 1992 Prassa Carys	0,32 ²⁾	0,114 ²⁾

¹⁾ Blum (2001) ²⁾ Ammann et al. (2005)

Die Tonminerale unterscheiden sich in der Art des Zwischenschichtkations, der Schichtladung und der Oberflächenladungsdichte (Tabelle 5.1.1). Die mittlere Schichtladung der Montmorillonite wurde mit der n-Alkylammoniummethode (LAGALY, 1994) bestimmt. Die Oberflächenladungsdichte ergab sich unter Berücksichtigung der Elementarzellenabmessungen bzw. der Formeleinheit des jeweiligen Montmorillonites (LAGALY UND KÖSTER, 1993; LAGALY, 1994; BLUM, 2001). Ob die Art des verwendeten Bentonits die Formulierung von Pickering-Emulsionen beeinflusst, soll im folgenden Kapitel untersucht werden.

5.1.1.2 Schichtförmige Doppelhydroxide

Bei dem als Co-Emulgator in den Pickering-Emulsionen eingesetzten Doppelhydroxid handelt es sich um den kommerziell erhältlichen carbonathaltigen Hydrotalkit Pural Mg50 der Firma Sasol (Zusammensetzung $Mg_{2x}Al_2(OH)_{4x+4}CO_3 \cdot n H_2O$; Verhältnis MgO : Al_2O_3 50 : 50 (Massenanteil in %), Kohlenstoffanteil 0.5 – 3 %). Pural Mg50 wird nach der Vorschrift von MIYATA und OKADA (1977) hergestellt. Dieses verwendete Magnesium-Aluminium-Hydroxid weist folgende Eigenschaften auf (DATEN-BLATT FIRMA SASOL): Oberfläche 228 m²/g, Porenvolumen 0.58 mL/g (jeweils nach Aktivierung von 3 h bei 550 °C), Schüttdichte von 450 – 650 g/L. Die Partikelgrößenverteilung wurde mit 32.9 % < 25 µm angegeben und mittels Laserbeugung (Kapitel 3.1.7) bestimmt.

Das ebenfalls als Co-Emulgator eingesetzte nitrathaltige Doppelhydroxid wurde wie in Kapitel 4.1. erläutert hergestellt und charakterisiert (Kapitel 4.1.3).

5.1.1.3 Titandioxid

Titandioxid kommt in den drei Modifikationen Brookit, Anatas und Rutil (Abb. 5.1.1) vor. Brookit ist selten, Anatas und Rutil werden als Weißpigmente in Verbundwerkstoffen (z. B. Lacken, Farben, Kunststoffe) eingesetzt. In der Kosmetikbranche wird Titandioxid vorwiegend in Sonnenschutzmitteln als UV-Absorber verarbeitet. Diese Applikation legt den Einsatz von Titandioxid als Coemulgator von Öl-Wasser-Systemen nahe. Wie bei allen Feststoffemulgatoren ist es wichtig, Mikropartikel einzusetzen, da Aggregate und Agglomerate nicht ausreichend stabilisierend wirken.

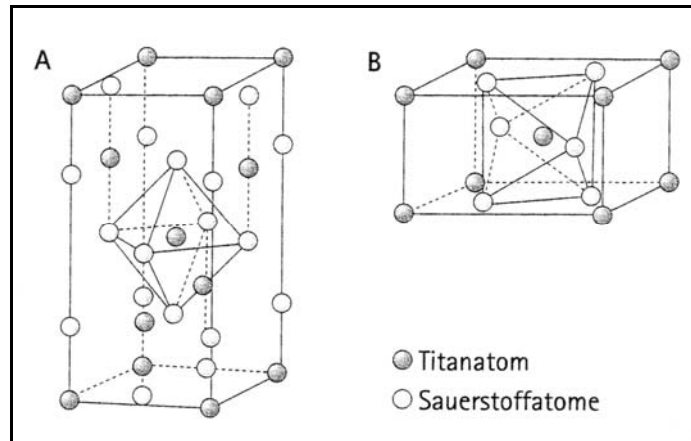


Abb. 5.1 Modifikationen des Titandioxids (aus RAAB UND KINDL (2004)), A: Anatas, B: Rutil.

Das in den Pickering-Emulsionen eingesetzte Titandioxid P25 der Firma Degussa hat ein Verhältnis Anatas zu Rutil von 80:20. Aufgrund seiner Reinheit und Feinteiligkeit wird es beispielsweise als Katalysatorträger und als Hitzestabilisator für Siliconkautschuk eingesetzt. Die Primärpartikelgröße liegt im Nanometerbereich.

5.1.1.4 Chitosan

In Kapitel 5.11 wird die Emulgierwirkung des Biopolymers Chitosan (Firma Kraeber GmbH & Co) getestet. Chitosan ist ein vielseitiges Naturprodukt, das durch Deacetylierung aus Chitin hergestellt wird (Abb. 5.1.2).

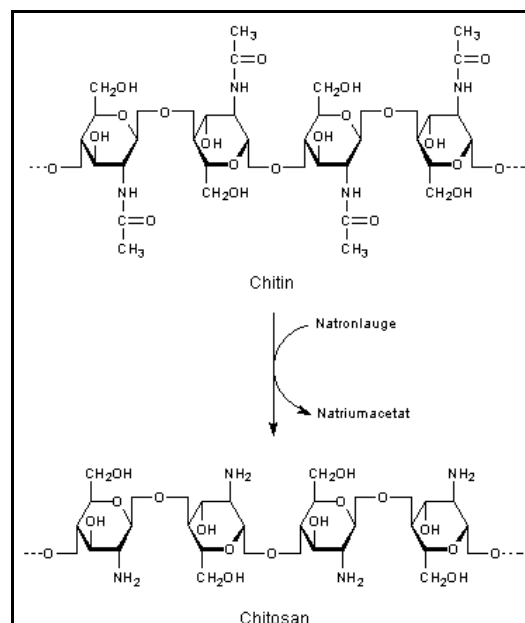


Abb.5.1.2 Deacetylierung von Chitin zu Chitosan

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

Chitosan ist ein Poly- β -D-1,4-Glucosamin der Formel $(C_6H_{11}O_4N)_n$. In Tabelle 5.1.2 sind die Eigenschaften des eingesetzten Chitosans N6 (CAS-Nr. 9012-76-4) aufgelistet.

Tab. 5.1.2 Eigenschaften Chitosan N6 (aus DATEN-BLATT FIRMA KRAEBER)

Test	Spezifikation	Methode
Molmasse	30.000 – 1.000.000	
Deacetylierungsgrad	82-88%	Ph. Eur., 2.2.20
Partikelgröße	$\leq 200 \mu\text{m}$	
Beschreibung	Weißes bis gelbliches Pulver geruchlos, geschmacklos	
Dynamische Viskosität ¹⁾	50-200 mPas	Ph. Eur., 2.2.10
Trocknungsverlust	5–12%	Ph. Eur., 2.2.32
Asche	$\leq 3\%$	Ph. Eur., 2.4.16
Schüttdichte	0,6 g/mL	
Schwermetalle (Pb, Cd, Hg, Cu, Sn, Zn)	gesamt ≤ 20 ppm	DIN 38 414-S7
Mikrobiologische Tests		
Gesamtkeimzahl	≤ 1000 CFU/g	Ph. Eur., 2.6.12
Pilze	≤ 1000 CFU/g	Ph. Eur., 2.6.12

¹⁾ bei 20°C ($\pm 5\%$) (1% Lösung in 1%Essigsäure)

Der „blauen Biotechnologie“, d.h. der Nutzung von maritimen Precursoren, wird in der heutigen Zeit immer mehr Bedeutung zugemessen. Chitosan wird aus Krabbenschalen gewonnen und als „Novel Food“ in der Lebensmittelherstellung (z. B. Schönungsmittel für Fruchtsaft), in der Umwelttechnik als Ionenaustauscherbestandteil für Schwermetallbindung (EUTEC), als kompostierbarer Kunststoff und in Medizin, Pharma- und Kosmetikbereichen Anwendung gefunden hat. Verantwortlich hierfür sind die Eigenschaften des in Lösung vorliegenden Polykations, dessen Wasserlöslichkeit stark von der Polymerlänge und dem pH-Wert abhängt. Chitosan besitzt eine hohe Quellfähigkeit, Adsorptionsaffinität (Komplexierung von Schwermetallen), eine Pufferwirkung sowie bakteriostatische Eigenschaften (SHARON, 1987; NIEDERHOFER, 2003).

5.1.2 Wasser

Zur Formulierung von O/W-Emulsionen wurde Wasser aus der institutseigenen Ionenaustauscherapparatur verwendet. Für einige Stabilitätstests wurde Kieler Leitungswasser eingesetzt, dessen Spezifikation in Tabelle 5.1.3 aufgeführt ist.

Tab. 5.1.3 Daten Kieler Trinkwasser (Stadtwerke Kiel, Juni 2004)

Parameter	Werte
Inhaltsstoffe	
Al ³⁺	< 0,02 mg/L
Ca ²⁺	113 mg/L
Mg ²⁺	15 mg/L
Na ⁺	69,3 mg/L
K ⁺	5,01 mg/L
CO ₂ gelöst	18 mg/L
pH-Wert	7,48
Leitfähigkeit 20 °C	882 µS/cm
Gesamthärte	19,3 °dH
Carbonathärte	16,3 °dH
Calciumhärte	15,8 °dH
Magnesiumhärte	3,5 °dH
Nichtcarbonat Härte	2,9 °dH
Härtebereich Waschmittelgesetz	3

5.1.3 Naturöle

Naturbelassene Öle variieren in ihrer Zusammensetzung (Tabelle 5.1.4) und damit in ihren Eigenschaften. Wie in Kapitel 5.8 gezeigt wird haben die Öle großen Einfluss auf die Stabilität und die Fließeigenschaften der Emulsionen.

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

Die benutzten Öle sind, wenn nicht anders angegeben, raffinierte Öle, die durch Pressen bei Temperaturen > 40 °C und / oder durch Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen wurden. Sie wurden anschließend raffiniert, um unerwünschte, den Geschmack beeinträchtigende Begleitstoffe zu entfernen. Die Raffination erfolgte in verschiedenen Stufen, vom Entschleimen, Entsäuern bis hin zum Bleichen und Desodorieren. Wenn die Saat oder das Öl während des Produktionsprozesses auf nicht mehr als 40 °C erhitzt worden ist, spricht man von kaltgepresstem Öl.

Alle eingesetzten Öle außer dem raffinierten und kaltgepressten Jojobaöl der Firma Hess wurden von Bressmer & Franke (Hamburg) zur Verfügung gestellt.

Tab.5.1.4 Zusammensetzung der Naturöle (FIEDLER 1989, DATEN-BLÄTTER FA. BRESSMER UND FRANCKE)

Ölart	Fettsäuren [%]				
	C 16 Palmitinsäure	C 18 Stearinsäure	C 18' Ölsäure	C18'' Linolsäure	C 18''' Linolensäure
Avocadoöl ²⁾	18,2	0,6	59,4	11,7	0,7
Jojobaöl ^{1) 5)}	3	1,3	5-15	< 0,5	< 0,5
Mandelöl ²⁾	5,5	2,1	71,1	21,0	0,1
Olivenöl ²⁾	7-20	0,5-4,5	55-83	3,5-21	0,3-1,0
Rapsöl (Rüböl) ³⁾	10,6	2,1	18,7	25,7	13,1
Rizinusöl ²⁾⁴⁾	1,2	1,4	3,3	4,9	1,1
Sojaöl ²⁾	7-14	1,4-5,5	19-30	44-62	4-11
Sonnenblumenöl ²⁾	5	5	18-25	55-71	0,5

¹⁾ kaltgepresst ²⁾ Datenblatt Fa.Bressmer & Francke ³⁾ Fiedler 1989 ⁴⁾ 87,7% Ricinolsäure ⁵⁾ 65-80% Gadolensäure

5.1.4 Silikonöl

Um den Einfluss der Art des Naturöls (unterschiedliche Zusammensetzung der Fettsäuren, Gehalt ungesättigter Fettsäuren) auf das Fließverhalten der Emulsionen zu ermitteln, wurde vergleichend ein Silikonöl eingesetzt (Kapitel 5.8). Dieses Öl von Dow Corning 200 Fluid 1.5 cst ist ein Dekamethyltetrasiloxan (Abb. 5.1.3).

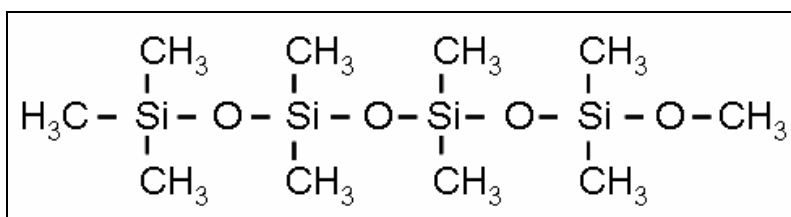


Abb. 5.1.3 Dekamethyltetrasiloxan

5.2 Darstellung der Emulsionen

Es wurden feststoffstabilisierte Emulsionen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten ($\sigma = 2, 3, 4$ %) hergestellt und die Zusammensetzung des Feststoffes χ variiert. Daraus resultierte ein unterschiedlicher Gehalt an Emulgator und Co-Emulgator. Die Gleichung (5.2.1) verdeutlicht für das Beispiel Hydrotalkit und Bentonit die Berechnung der Feststoffzusammensetzung ($m = \text{Masse}$).

$$\chi = \frac{m_1(\text{Hydrotalkit})}{m_1(\text{Hydrotalkit}) + m_2(\text{Bentonit})} \quad (\text{Gleichung 5.2.1})$$

$\chi = 0$ entsprach einem Bentonit-(Montmorillonit-)gehalt von 100 %, bei $\chi = 1$ war ausschließlich Hydrotalkit (HT) in der zu untersuchenden Emulsion als Feststoff enthalten. Neben der Veränderung der Feststoffzusammensetzung χ wurde auch die Art der eingesetzten Montmorillonite (M40a und M48) sowie die der Co-Emulgatoren (Pural Mg50, eigensynthetisiertes nitrathaltiges LDH, Titandioxid und Chitosan) untersucht. Der Ölgehalt Φ der feststoffstabilisierten Systeme wurde konstant bei 38 % v/v gehalten. Im Kapitel 5.5 wurde die Abhängigkeit vom Ölgehalt auf die Emulsion ermittelt, und dabei Φ von 0 % bis 90 % variiert. Der Einfluss der Naturöle auf die Fließeigenschaften wurde in Kapitel 5.8 beschrieben.

Als Vergleichssystem (Basisemulsion) wurde eine Emulsion aus Montmorillonit M40a (Natrium als Zwischenschichtkation, Südchemie), dem kommerziellen Hydrotalkit Pural Mg50 der Firma Sasol (carbonathaltig, Verhältnis $\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+} = 50$ %), Wasser und Sonnenblumenöl herangezogen.

Die Emulsionen wurden mit unterschiedlichen Dispergierapparaten (Kap. 4.1.2) hergestellt und wiesen unterschiedliche Tröpfchengrößen auf. Der Einfluss der Dispergierung auf die Stabilität und Fließeigenschaften der Emulsionen wurde in Kap. 5.9 beschrieben

Die Herstellung der Pickering-Emulsionen erfolgte durch Abwiegen der vier Grundkomponenten (Gesamteinwaage betrug 10 g), die in der Reihenfolge Wasser, Öl, Feststoffe nacheinander in ein Schnappdeckelglas gegeben und mit der jeweiligen Dispergierungsmethode (Ultra-Turrax 24000 U/min oder U-Pin) 3 min lang homogenisiert wurden.

5.3 Einfluss des Montmorillonit/LDH-Verhältnisses auf die Stabilität und die Fließeigenschaften der Basisemulsion (Montmorillonit/Pural/Sonnenblumenöl)

In diesem Abschnitt wurde die Basisemulsion aus 38 % v/v Sonnenblumenöl, destilliertem Wasser, dem natriumhaltigen Montmorillonit M40a und dem Hydrotalkit Pural Mg50 (carbonathaltig) charakterisiert. Der Feststoffgehalt lag konstant bei 3 %, χ wurde von $\chi = 0$ bis $\chi = 1$ variiert. Die Emulsionen wurden durch Ultra-Turrax-Homogenisierung hergestellt.

5.3.1 Stabilitätsbeurteilung

Die Stabilität der feststoffstabilisierten Emulsionen wurde durch verschiedene Methoden erfasst. Es wurden visuelle Langzeitstabilitätsbeurteilungen unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt sowie eine Stresstabilitätscharakteristik durch Zentrifugentests ermittelt (Kapitel 3.2.1). Die Langzeitstabilitätstests der Basisemulsion wurden unter verschiedenen Aspekten untersucht.

Mit einem alleinigen Anteil an Bentonit (Montmorillonit M40a) und bei einem Überschuss an M40a ($\chi = 0,2$ und $\chi = 0,4$) entstand nach der Beobachtungszeit von 24 h ein festes

Gel mit thixotropen Eigenschaften und hoher Stabilität. Mit Zunahme an LDH (HT Pural Mg50) in den Feststoffanteilen wurde die Konsistenz der Proben flüssiger. Es begann eine Destabilisierung der homogenen Emulsionen und Trennung in zwei bzw. drei Phasen. Bei der Zusammensetzung $\chi = 0,6$ war ein cremiges, thixotropes Gel mit beginnender Zweiphasenbildung zu beobachten. Die Proben mit $\chi = 0,8$ und $\chi = 1$ waren flüssig, und es konnte eine Trennung in drei Phasen erkannt werden.

Beim Zentrifugentest (Abb. 5.3.1) trat bei $\chi = 0$ bis $\chi = 0,6$ keine Koaleszenz auf, bei $\chi = 0,8$ bis $\chi = 1$ wurde zunehmend Öl separiert.

Die Rahmphase besaß bei der Zusammensetzung $\chi = 0,2$ ein Maximum mit 23 % v/v. Bei reinem Montmorillonit M40a als Emulgator ($\chi = 0$) entwickelte sich in den Sedimentvolumenphasen ein Maximum. In dem Bereich $\chi = 0,2$ bis $\chi = 0,4$ war nahezu kein Sediment vorhanden, erst ab $\chi = 0,5$ stieg die Sedimentfraktion auf 6 % v/v an und fiel dann mit zunehmendem Überschuss an Hydrotalkit ab.

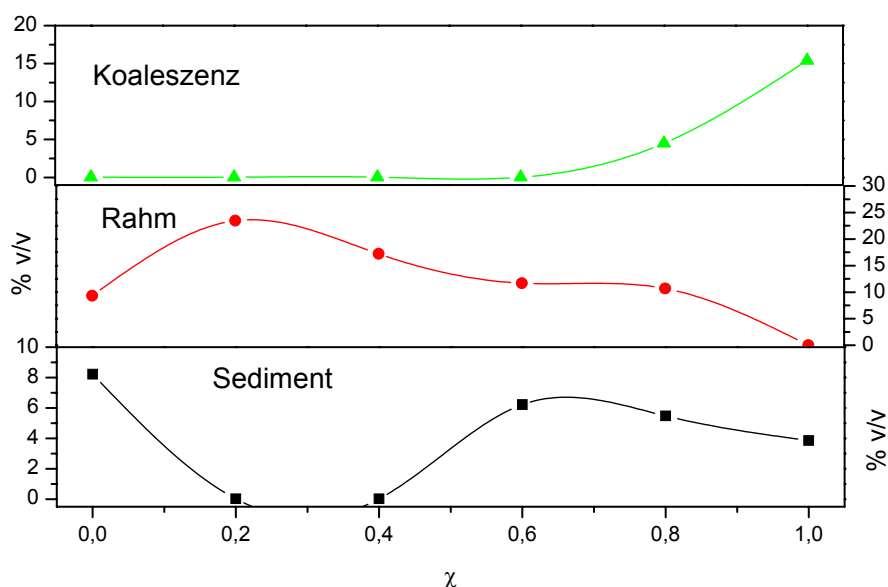


Abb. 5.3.1 Stresstabilitätsbeurteilung der Basisemulsion bei unterschiedlichen Feststoffzusammensetzungen χ

Die Stabilitätsbeurteilung der Emulsionen durch Einwirkung von Temperatur wurde nach vier Methoden ermittelt. Die Basisemulsion wurde dazu drei Monate in einem handelsüblichen Kühlschrank gelagert und nach Erwärmung auf Raumtemperatur beurteilt. Die Proben $\chi = 0$ bis $\chi = 0,6$ bildeten feste bis zähflüssige Gele und waren stabil. Die Emulsion mit $\chi = 0,8$ war

flüssig, jedoch noch stabil. Bei reinem Pural Mg50 ($\chi = 1$) fand eine Trennung in eine Öl-Phase und eine domänendurchsetzte Phase aus Emulsion und Wasser statt.

Die Emulsionen wurden weiterhin drei Monate in einen Gefrierschrank bei -18 °C aufbewahrt. Alle Emulsionen waren gleichmäßig ausgefroren und keine Trennung in Öl- und Wasserphase sichtbar. Nach der Erwärmung auf Raumtemperatur zeigte sich allerdings, dass die Emulsionen nicht mehr stabil waren. Die Systeme zeigten jeweils domänendurchzogene (Abb. 5.3.2) mehr oder weniger feste Massen mit eingeschlossenen Öltröpfchen und einer geringen Ölschicht darüber.

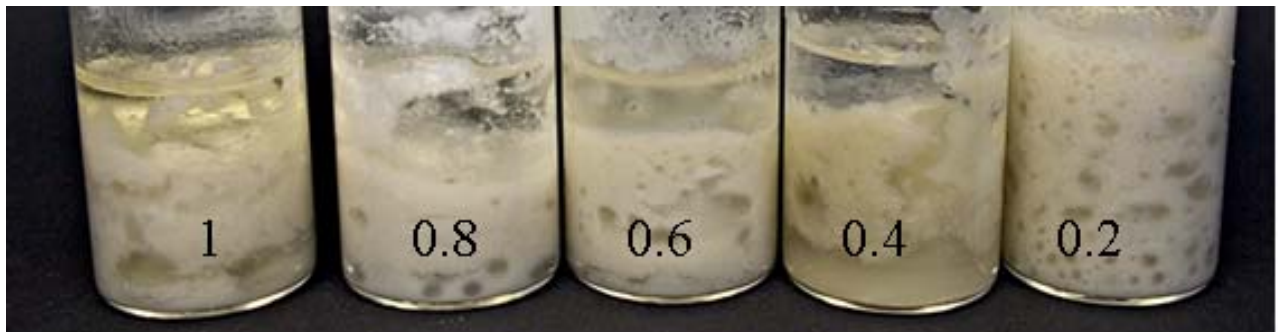


Abb. 5.3.2 Basisemulsion Stabilitätsbeurteilung nach dem Auftauen aus -18 °C ($\chi = 1$ bis $\chi = 0,2$)

Zur Stabilitätsuntersuchung oberhalb der Raumtemperatur wurden die Emulsionen in einem Wärmeschrank einem Temperaturprogramm von 20 °C bis 80 °C unterworfen. Die Temperatur wurde täglich um 5 °C erhöht und die Veränderung der Emulsionen beschrieben. Bis 60 °C blieben die Emulsionen homogen und stabil, ab 70 °C begann bei $\chi = 0,6$ bis $\chi = 1$ eine Separation in die einzelnen Phasen. Bei einem Überschuss ($\chi < 0,6$) an Tonmineral (Montmorillonit M40a) wurden die Emulsionen bei 80 °C instabil, und eine anfängliche Trennung in die Öl-, Emulsions- und Wasserphase begann. Nach drei Tagen bei dieser Temperatur hatten die Emulsionen immer noch eine Reststabilität, eine vollständige Trennung in zwei Phasen (Wasser und Öl) wurde nicht erkannt.

Beim Lagern der Proben über drei Monate bei 40 °C im Wärmeschrank blieb die Stabilität bis auf $\chi = 0,8$ und $\chi = 1$ erhalten.

Ein interessanter Aspekt war die Wirkung der Wasserhärte auf die Stabilität der untersuchten Emulsionen. Dazu wurde statt deionisiertem Wasser Kieler Leitungswasser (Tabelle 5.1.3) verwendet. Die Umstellung auf Leitungswasser hatte keinen Einfluss auf die Stabilität, wohl aber auf die Konsistenz der Emulsionen, denn diese schwankten zwischen zähflüssig bis flüssig.

Neben der Wasserhärte sollte explizit der Elektrolyteinfluss verschiedener Salze in Betracht gezogen werden. Hierzu wurden Na_2CO_3 , K_2CO_3 und CaCO_3 in unterschiedlichen Konzentrationen gewählt; die Durchführung wurde in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Die stabile Basisemulsion mit $\chi = 0,4$ wurde ausgewählt, den Einfluss der genannten Salzlösungen zu untersuchen. Die Konzentration der Salzlösungen betrug 0,01 mol/L, 0,1 mol/L und 1 mol/L. Die Stabilität wurde visuell nach je einem Tag beurteilt. Weiterhin wurde auch der Zentrifugentest durchgeführt (Abb. 5.3.3 bis 5.3.5). Bei Zugabe von 1-3 mL Natriumcarbonat-Lösung der Konzentration 0,01 mol/l änderte sich die Konsistenz der fest-gelförmigen Emulsion zu zähflüssig. Bei weiterer Zugabe von 1 mL Lösung wurde diese Emulsion flüssig, und bei einer Gesamtzugabe von 5 ml Elektrolyt begann eine Trennung in zwei Phasen. Die gleichen Beobachtungen wurden mit 0,1 mol/L Natriumcarbonatlösung gemacht. Die 1 M Sodalösung führte bei Zugabe von 2 mL zur Verflüssigung der Probe, ab 3 mL begann eine Separierung der homogenen Emulsion in die einzelnen Phasen, die bei weiterer Zugabe immer deutlicher wurde (Abb. 5.3.3).

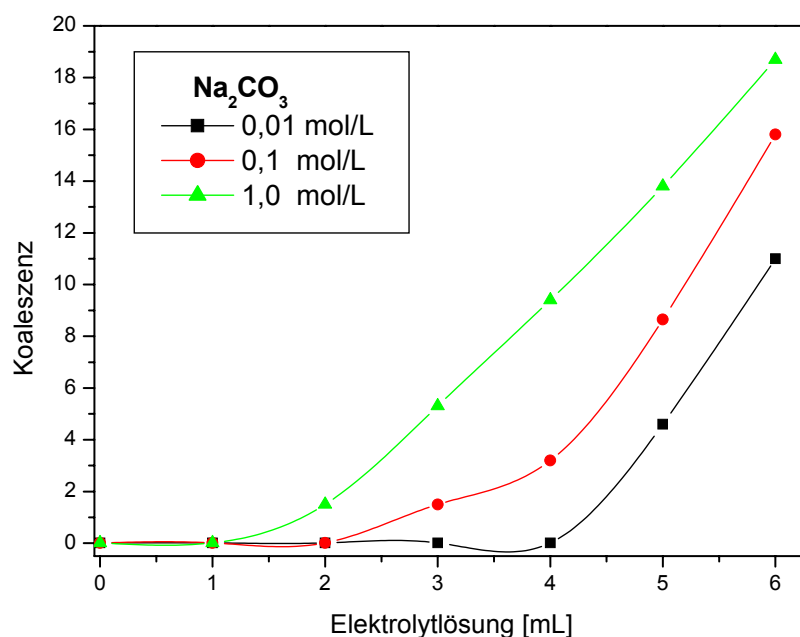


Abb.5.3.3 Stabilität der Basisemulsion mit der Feststoffzusammensetzung $\chi = 0,4$ gegenüber Natriumcarbonatlösung der Konzentration 0,01 mol/L, 0,1 mol/L und 1 mol/L

Mit 0,01 M Kaliumcarbonatlösung wandelten sich die Emulsionen von ihrer festen thixotropen Gelkonsistenz bei Zugabe von 2 mL in eine zähflüssige bis flüssige Masse um,

blieben jedoch homogen und stabil. Der Beginn der Phasentrennung erfolgte ab der Gesamtzugabe von 5 mL (Abb. 5.3.4).

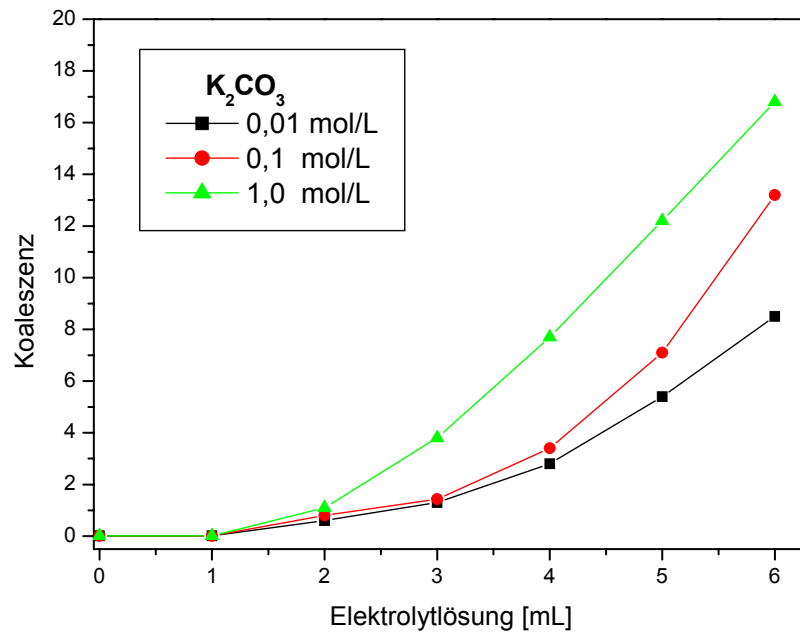


Abb. 5.3.4 Stabilität der Basisemulsion mit der Feststoffzusammensetzung $\chi = 0,4$ gegenüber Kaliumcarbonatlösung der Konzentration 0,01 mol/L, 0,1 mol/L und 1 mol/L

Die Zugabe von 1-3 mL 0,01 M Calciumcarbonatlösung zu dem Basissystem reichte aus, um die Konsistenz in eine homogene zähflüssige Masse zu ändern. Ab 4 mL wurde die Emulsion flüssig und ab 5 mL setzte eine Phasentrennung ein, die sich bei weiterer Zugabe verstärkte (Abb. 5.3.5). Recht ähnlich verhielten sich die höher konzentrierten Calciumcarbonatlösungen.

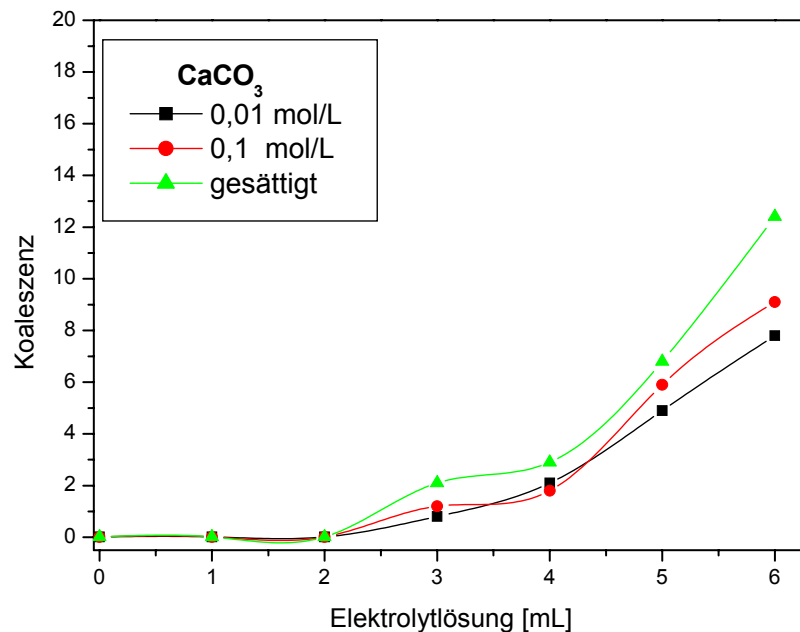


Abb. 5.3.5 Stabilität der Basisemulsion mit der Feststoffzusammensetzung $\chi = 0,4$ gegenüber Calciumcarbonatlösung der Konzentration 0,01 mol/L, 0,1 mol/L und 1 mol/L

5.3.2 Rheologische Untersuchungen

Die Rheologie eignet sich nicht nur zur Charakterisierung von Emulsionen. Sie gibt auch Hinweise auf Veränderungen durch stabilitätsbeeinflussende Systemgrößen (YAN ET AL., 1991; BARNES, 1994; ABEND ET AL., 1998; LAGALY ET AL., 1999B; WEISS, 2000; ABEND UND LAGALY, 2001). Rheologische Untersuchungen von Emulsionen und deren Interpretationen wurden in zahlreichen Übersichtsartikeln behandelt (SHERMAN, 1968 UND 1983; TADROS, 1994). Die speziellen Fließ- und Deformationsverhalten von Pickering-Emulsionen wurden in den Artikeln von Tsugita et al. (1983), Tambe und Sharma (1994, 1995) sowie Abend (1999), Li et al. (2003) und Lagaly et al. (1999) diskutiert.

Dieser Abschnitt fasst den Einfluss der Feststoffemulgator-Zusammensetzung ($\chi = 0$ bis 1) auf das Fließ- und Deformationsverhalten der Basisemulsion zusammen. In den Abbildungen 5.3.6 bis 5.3.7 sind Fließkurven, in Abb. 5.3.8 und 5.3.9 Viskositätsverläufe für verschiedene χ gezeigt.

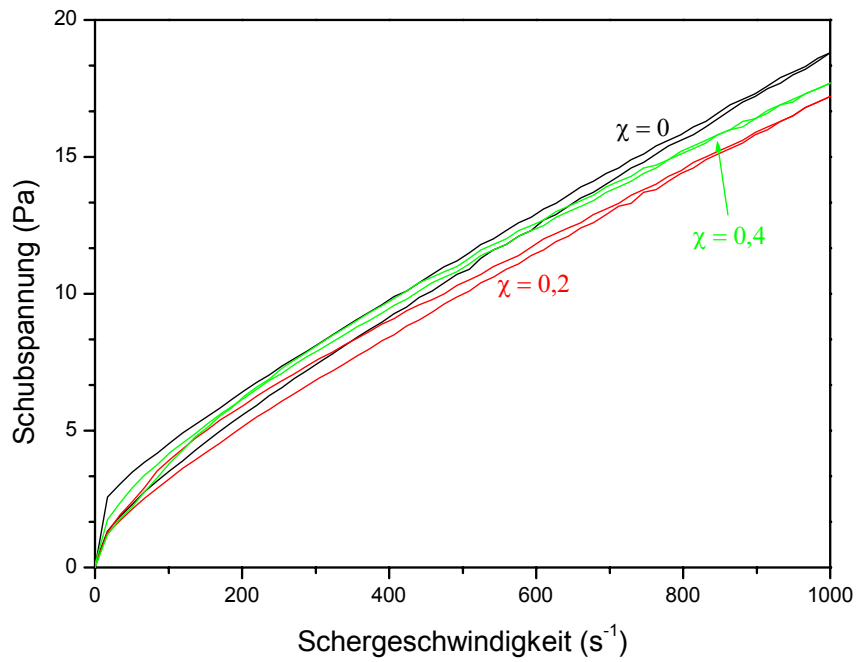


Abb. 5.3.6 Fließkurven der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0, 0,2, 0,4$)

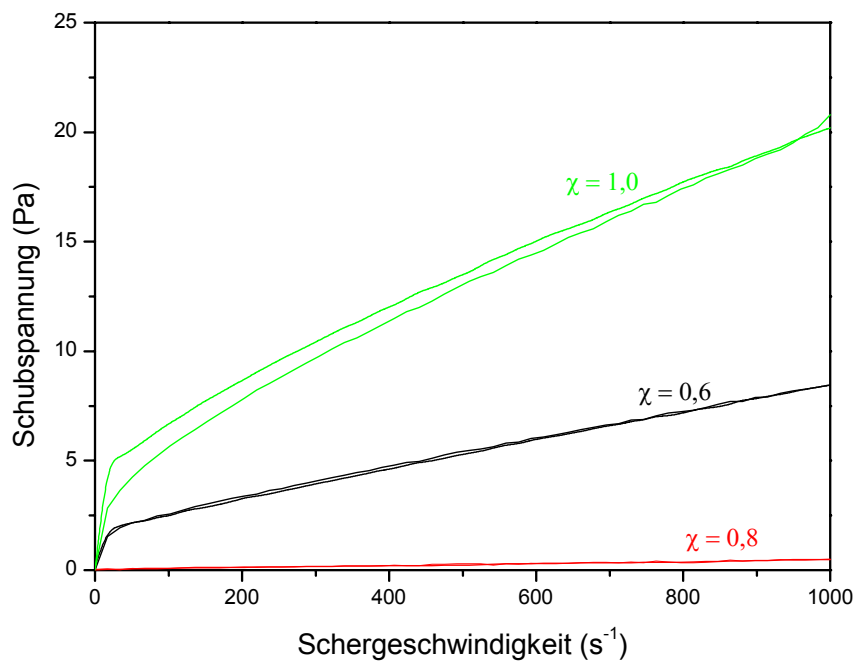


Abb. 5.3.7 Fließkurven der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,6, 0,8, 1,0$).

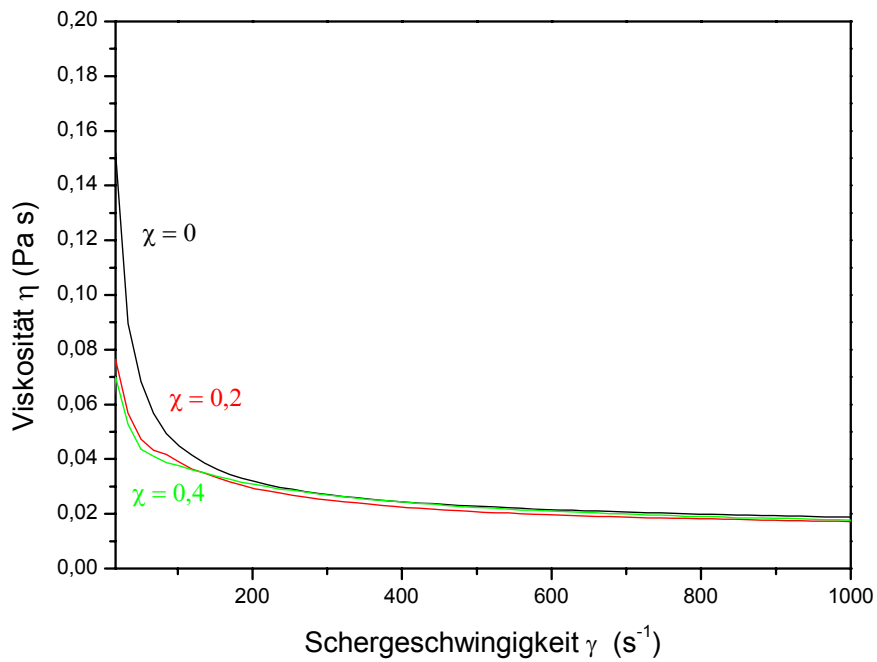


Abb. 5.3.8 Viskositätskurven der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0, 0,2, 0,4$)

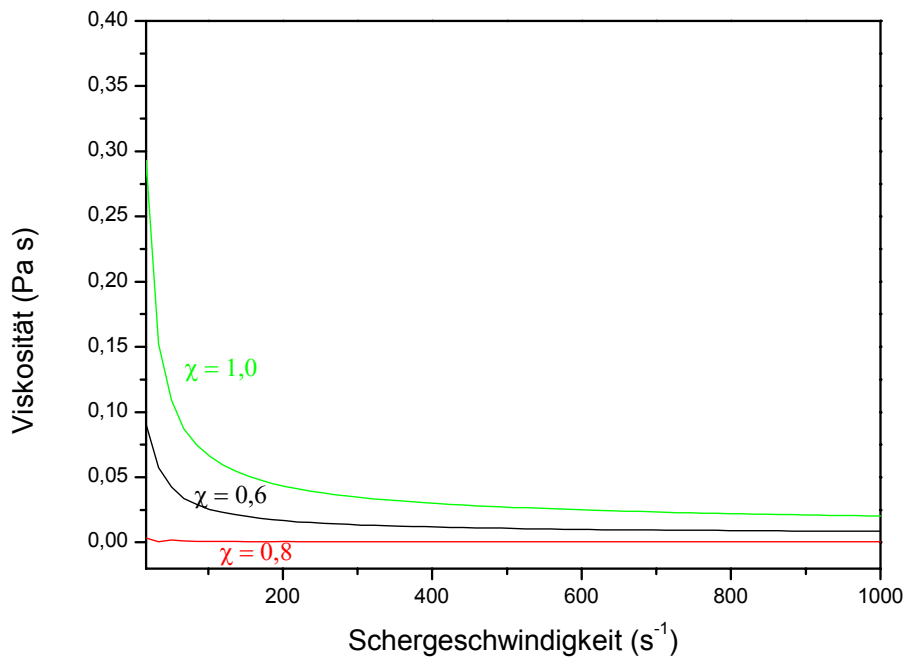


Abb.5.3.9 Viskositätskurven der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,6, 0,8, 1,0$)

Die Basisemulsion verhielt sich bei $\chi = 0, 0,2, 0,4, 0,6$ und $1,0$ scherverflüssigend, d.h. die Viskosität sank mit steigender Scherrate. Die Probe mit $\chi = 0,8$ dagegen floss nahezu Newtonisch, wies also keine Scherratenabhängigkeit der Viskosität auf. Die Emulsion mit nur Hydrotalkit ($\chi = 1$) hatte bei niedrigen Scherraten die größte Viskosität, gefolgt von den Proben mit $\chi = 0,2, 0,4, 0,6$. Die Newtonisch fließende Emulsion mit $\chi = 0,8$ hatte die kleinste Viskosität. Bei keinem der untersuchten Systeme war eine ausgeprägte Fließgrenze feststellbar. Ab Scherraten von 200 s^{-1} lag sank die Viskosität der Proben mit $\chi = 0, \chi = 0,2$ und $\chi = 0,4$ von 30 mPas auf 20 mPas bei 900 s^{-1} und blieb bei höherer Scherbelastung konstant. Die Viskosität der Emulsion mit $\chi = 1$ lag vor allem bei niedrigen Scherbelastungen deutlich über den anderen Systemen. Bei hohen Scherraten näherte sie sich einem Wert von etwa 25 mPas . Die Viskosität der Probe mit $\chi = 0,6$ war ebenfalls stark scherratenabhängig, fiel mit steigender Beanspruchung ab, lag aber deutlich unterhalb der Viskositätskurve für das System mit höchstem HT-Gehalt.

Die Abbildungen 5.3.10 und 5.3.11 zeigen die Bingham-Fließgrenze und Fließkoeffizienten der untersuchten Systeme in Abhängigkeit der Feststoffzusammensetzung χ .

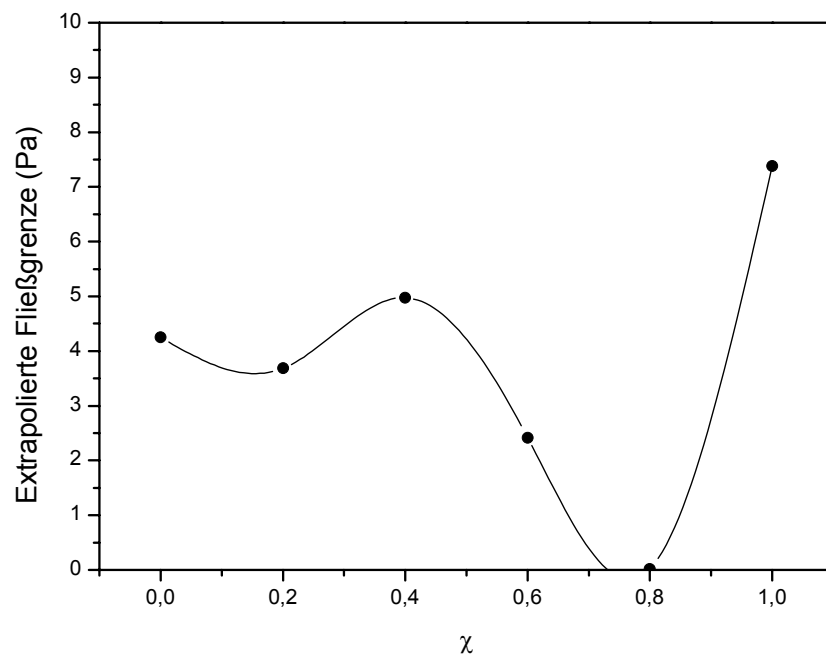


Abb. 5.3.10 Extrapolierte Fließgrenzen der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50)

Die extrapolierte Fließgrenze lag bei $\chi = 0$ bis $\chi = 0,4$ bei etwa 4,5 Pa, sank bei $\chi = 0,6$ auf 2,5 Pa, verschwand bei mit $\chi = 0,8$ nahezu und lag bei der Emulsion mit dem höchsten HT-Anteil bei etwa 7,5 Pa.

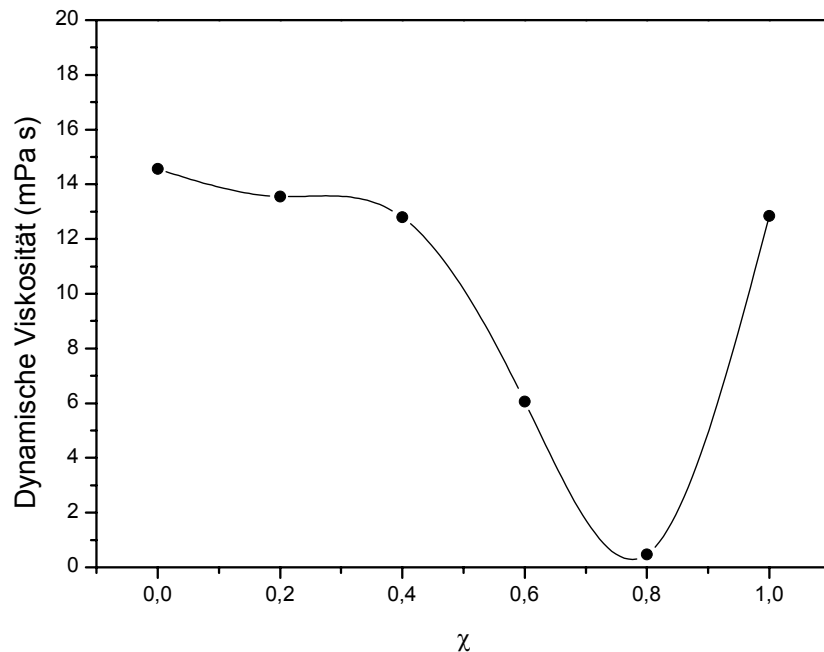


Abb. 5.3.11 Dynamische Viskosität der O/W Basisemulsion und Emulgatorkonzentration von 3 % Massenanteil Montmorillonit M40a und Pural Mg50

Der Bingham-Viskositätskoeffizient (Abb. 5.3.11) der Systeme mit $\chi = 0$ bis $\chi = 0,4$ lag zwischen 15 und 13 mPas. Mit steigendem χ sank die dynamische Viskosität bis auf ein Minimum bei $\chi = 0,8$ und stieg bei $\chi = 1$ wieder auf 13 mPas an.

In Abbildung 5.3.12 sind die Hysteresefflächen gegen χ aufgetragen. Alle Emulsionen bis auf $\chi = 0,8$ wiesen eine kleine positive Hystereseffläche zwischen Auf- und Abwärtskurve auf (thixotropes Verhalten).

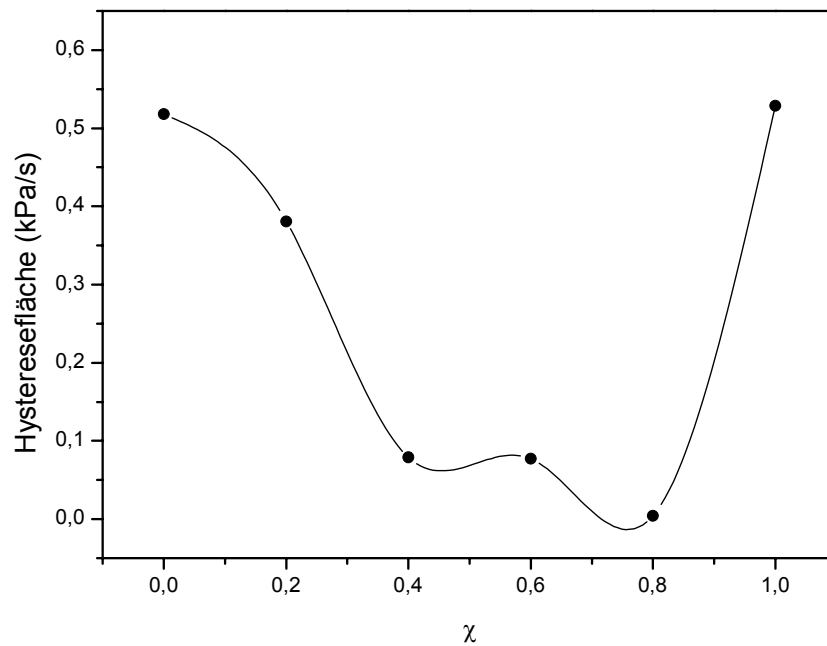


Abb. 5.3.12 Hysteresefläche der CR-Fließkurven der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50)

Der Verlauf der Hysteresefläche zwischen Auf- und Abwärtsfließkurve ähnelt Abb. 5.3.7 dahingehend, dass die Kurve bei $\chi = 0,8$ keine Hysterese und bei den Emulsionen mit $\chi = 0$ bzw. mit $\chi = 1$ die größten Werte aufweist.

Die Abbildungen 5.3.13 und 5.3.14 zeigen den reversiblen Elastizitätsmodul (Speichermodul G') und den reversiblen newtonischen Anteil (Verlustmodul G'') in Abhängigkeit von der Feststoffzusammensetzung χ .

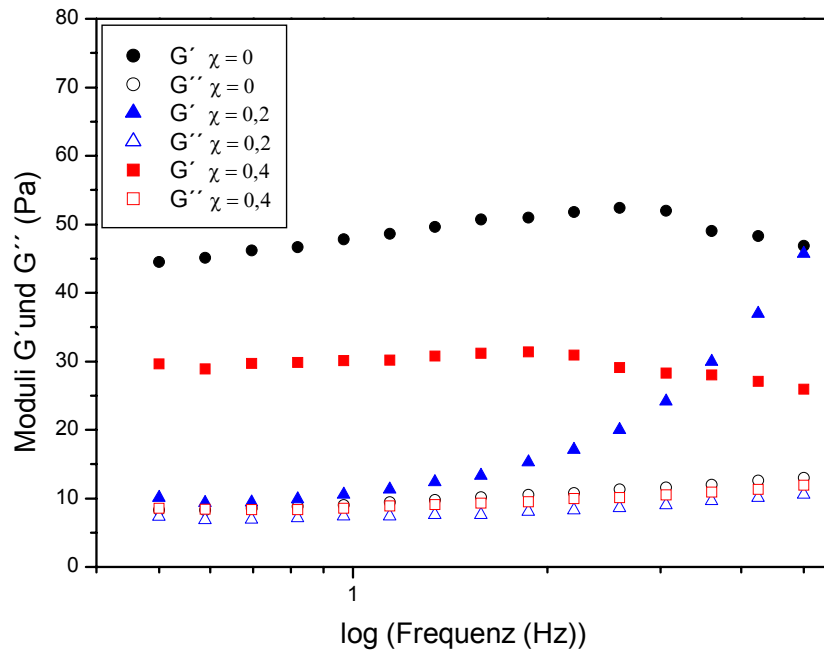


Abb. 5.3.13

Oszillationsversuche der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0, 0,2, 0,4$)

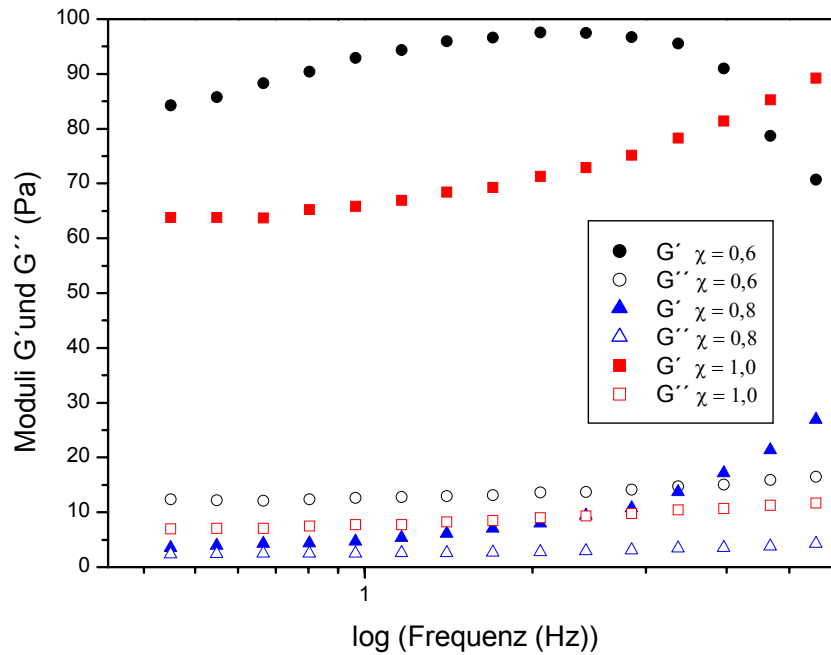


Abb. 5.3.14

Oszillationsversuche der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,6$ bis $1,0$)

Die Systeme mit $\chi = 0, 0,4, 0,6$ und $1,0$ zeigten ein nahezu frequenzunabhängiges Verhalten, das auf ein viskoelastisches Gel mit einer hohen Ruhestrukturstärke hinweist. Bei den Emulsionen mit den Zusammensetzungen $\chi = 0,2$ und $0,8$ war die Differenz zwischen Speicher- und Verlustmodul bei niedrigen Frequenzen niedriger als bei den anderen Systemen. Ab einer Frequenz von etwa 1 Hz stieg der Speichermodul mit zunehmender Oszillationsfrequenz deutlich an, ein Hinweis auf eine weniger ausgeprägte Strukturbildung. In diesem Falle ließe sich auf ein viskoses Sol mit einer frequenzabhängigen Gelbildung schließen. Der Anstieg G' bei $\chi = 0,8$ verriet, dass diese Emulsion nicht rein Newtonisch floss.

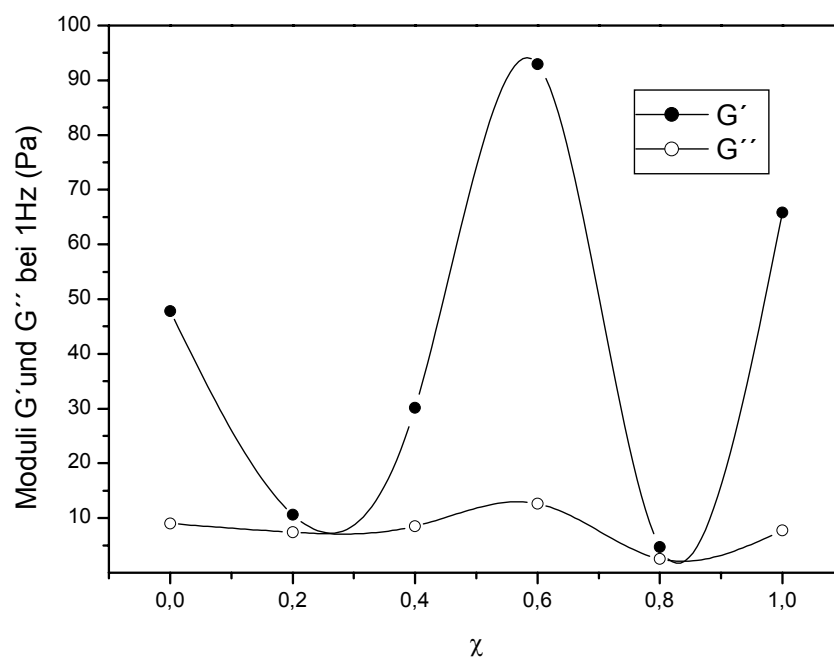


Abb.5.3.15 Speichermoduli G' und Verlustmoduli G'' bei einer Frequenz von 1 Hz der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0$ bis $1,0$).

Bei der Gegenüberstellung der Moduli G' und G'' bei einer Frequenz von 1 Hz (Abb. 5.3.15) waren die hohen Speichermoduli G' bei den Zusammensetzungen $\chi = 0, 0,6$ und $1,0$ auffällig. Bei $\chi = 0,4$ war die Differenz zwischen G' und G'' etwa 22 Pa. Bei den Systemen mit $\chi = 0,2$ und $\chi = 0,8$ ging sie gegen Null. Auffallend war, dass die Änderung von G' mit χ nicht exakt parallel mit der extrapolierten Fließgrenze verlief (Abb. 5.3.10). Das Maximum von G' war gegenüber des Maximums bei $\chi = 0,6$ von der Fließgrenze bei $\chi = 0,4$ verschoben. Dies bestätigte wiederum, dass die extrapolierte Fließgrenze gerade bei pseudoplastischem Verhalten die Bedingungen für eine ausgeprägte Strukturbildung nur näherungsweise wiedergab.

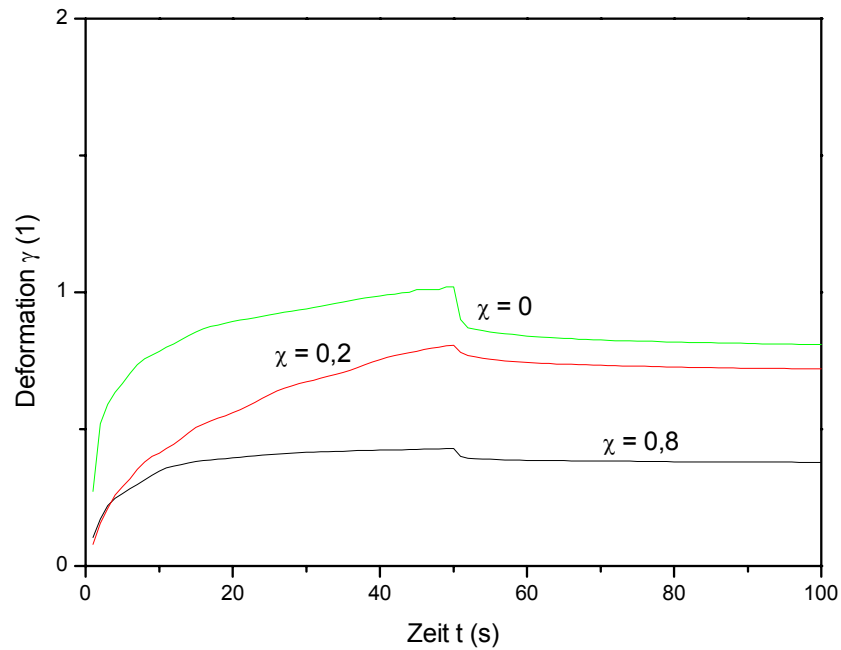


Abb. 5.3.16

Kriechkurven der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0, 0,2, 0,8$)

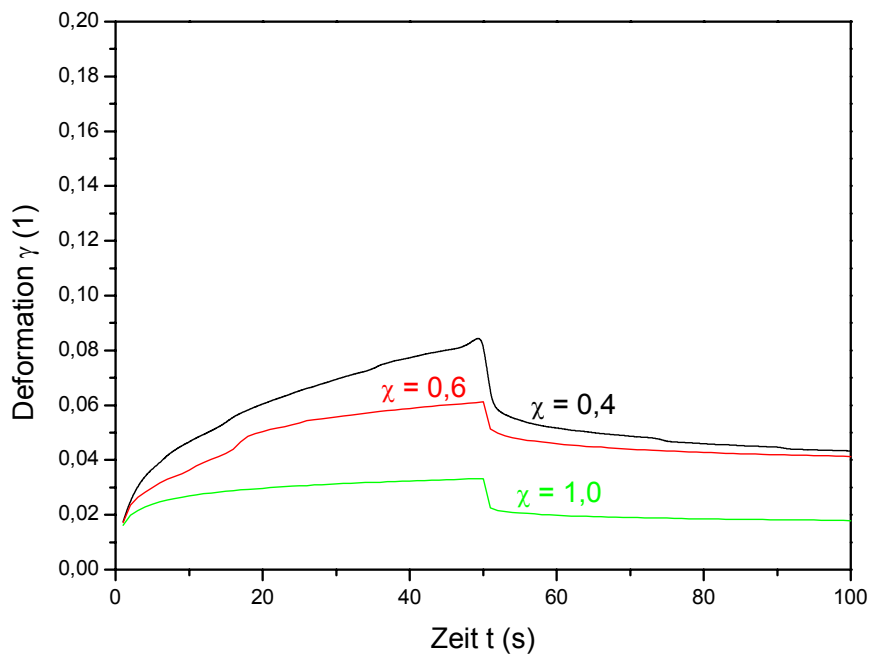


Abb. 5.3.17

Kriechkurven der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4, 0,6, 1,0$)

Anhand der Kriechversuche (Abb. 5.3.16 und 5.3.17) wurde deutlich, dass alle Systeme viskoelastisches Verhalten zeigten. Der Sprungverlauf zwischen Belastungs- und Erholungsphase war bei den Systemen mit $\chi = 0,2$ und $0,8$ am kleinsten. Die Deformation in der Belastungsphase stieg in der Reihenfolge $\chi = 1, \chi = 0,6, \chi = 0,4, \chi = 0,8, \chi = 0,2, \chi = 0$ an.

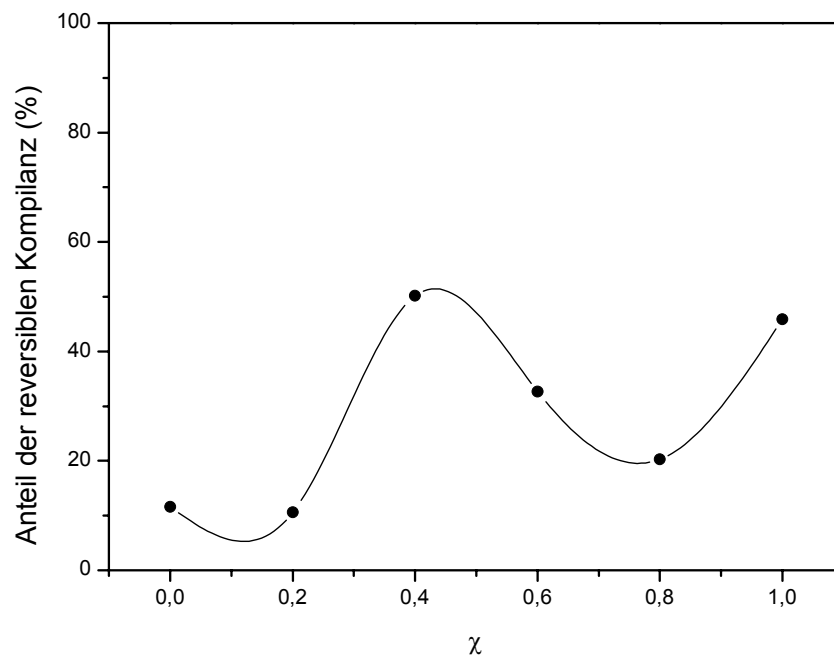


Abb. 5.3.18 Anteil der reversiblen Nachgiebigkeit der O/W Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50)

Die höchsten elastischen Anteile von nahezu 50 % zeigten die Systeme $\chi = 0,4$ und $\chi = 1,0$ (Abb. 5.3.18). Die Proben mit $\chi = 0$ bzw. $\chi = 0,2$ wiesen einen Anteil an der reversiblen Komplianz von etwa 10 % auf, das System mit $\chi = 0,8$ 20 % und das mit $\chi = 0,6$ 30 %. Das zeigte wiederum, dass die Emulsion mit $\chi = 0,8$ in der Tat nicht rein Newtonisch floss.

5.3.3 Phasenlagenbestimmung

Die Durchführung der Phasenlagenbestimmung nach der Farbstoff- und Verdünnungsmethode wurde in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Alle Pickering-Emulsionen waren Öl-in-Wasser Emulsionen.

5.3.4 Mikroskopische Untersuchungen

Die mikroskopischen Betrachtungen der Basisemulsion in Hellfeld-Aufnahmen ließen Schlüsse auf die mittleren Tröpfchengrößen zu und weitere Indizien für die Stabilitätsbeurteilung bei der Variation der Feststoffzusammensetzung. Alle Aufnahmen in Abb. 5.3.19 hatten den gleichen Maßstab und waren gleich groß abgebildet.

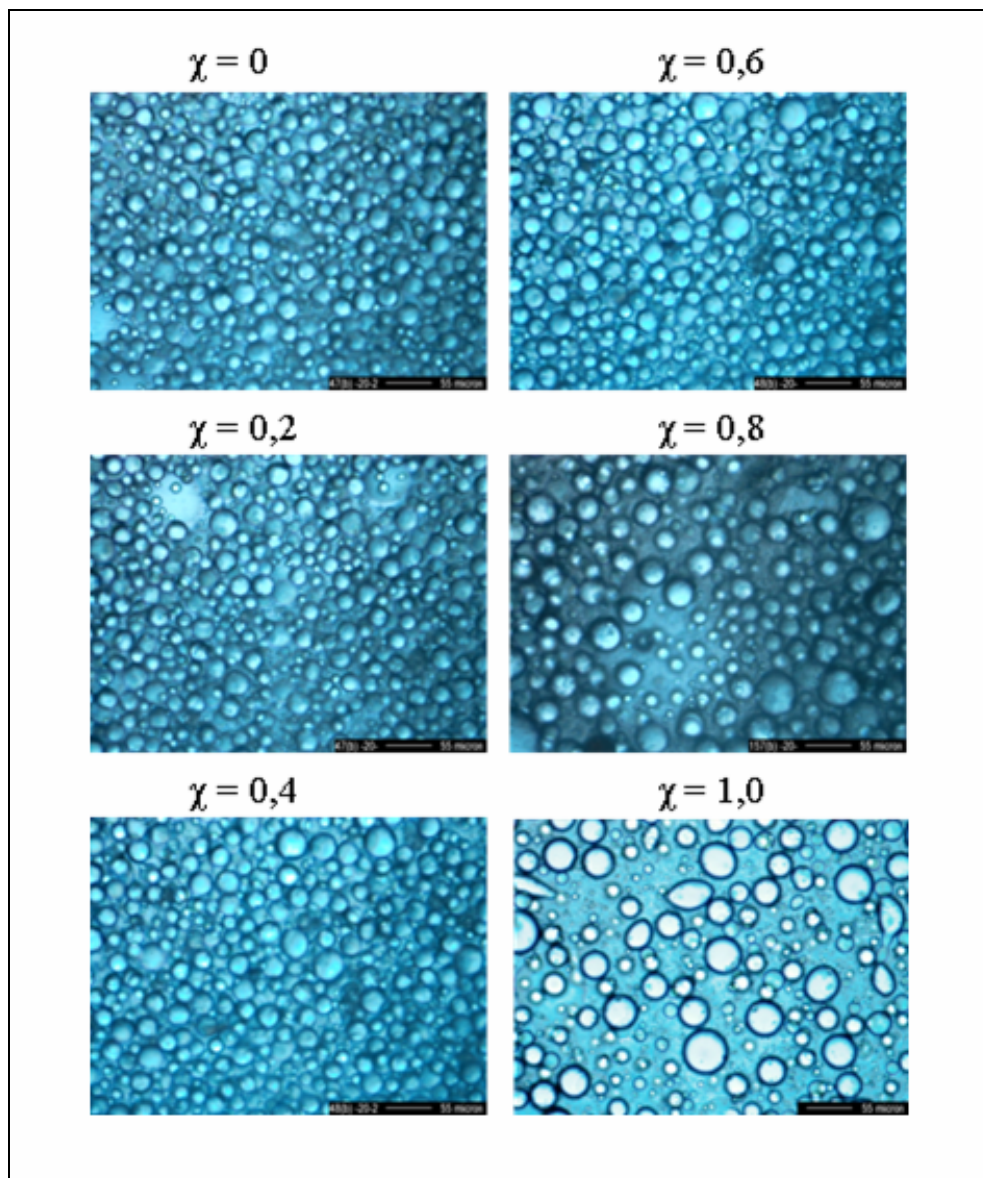


Abb. 5.3.19 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Basisemulsion bei unterschiedlichen Feststoffzusammensetzungen

Die Mikroskopaufnahmen ließen erkennen, dass die Tröpfchengrößenverteilungen bei $\chi = 0$ bis $\chi = 0,6$ recht ähnlich waren. Die Zusammensetzungen der Heterokoagulate mit einem Überschuss Pural $\chi = 0,8$ und $\chi = 1$ zeichneten sich hingegen durch eine sehr große Polydispersität aus. Die durch die elektronische Bildbearbeitung festgestellten mittleren Tröpfchendurchmesser (Abb. 5.3.20) bestätigen einen Anstieg mit zunehmendem LDH-Anteil.

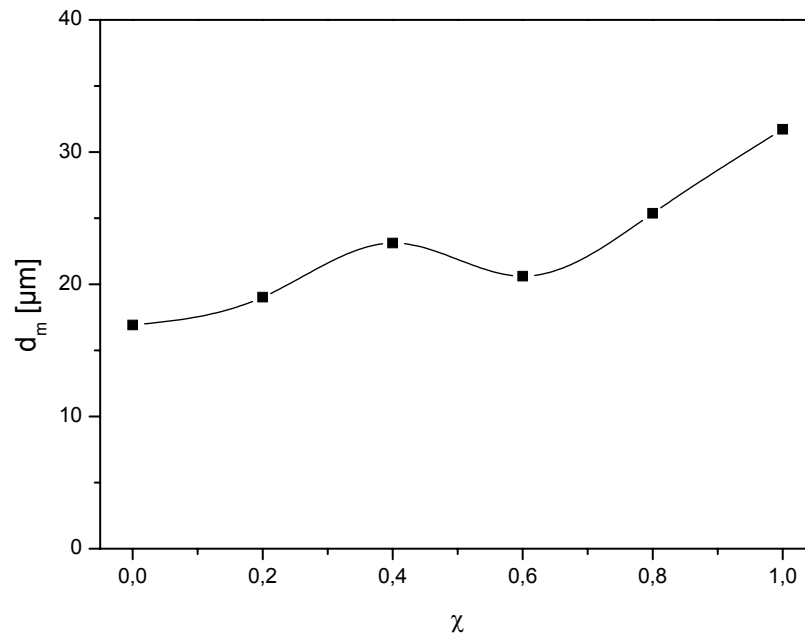


Abb. 5.3.20 Mittlere Tröpfchengröße bei Variation der Feststoffzusammensetzung der Basisemulsion

5.3.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Charakterisierung des Basisemulsionssystems bestehend aus 38 % v/v Sonnenblumenöl und dem Feststoffemulgatorsystem LDH (Hydrotalkit Pural Mg50) und Natriummontmorillonit (M40a) mit einem Gesamtfeststoffanteil von 3 % und variierenden Zusammensetzungen von $\chi = 0$ bis $\chi = 1$ ergaben folgende Zusammenhänge:

Die Temperaturtests der Stabilitätsbeurteilungen zeigten, dass die Pickering-Emulsionen mit einem Überschuss an Hydrotalkit ($\chi = 0,8$ und $1,0$) schneller koaleszierten als die mit einem höheren Anteil an Bentonit. Bei Temperaturerhöhung wurde die innere Energie des Systems erhöht (RENG, 1984). Dadurch liefen viele Reaktionen schneller ab (Kapitel 3.2.1). Bei Erhöhung

der Temperatur um 10 °C, folgte eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 2 bis 4-fache (nach der Regel von Van't Hoff) (VOIGT, 1993). Der Langzeittest (24 Monate bei RT) und Stabilitätstest bei Temperaturerhöhung (40 °C bei drei Monaten und Temperaturprofil 20-80 °C) führten zu gleichen Ergebnissen. Durch den Einfluss von Wärme wurde die Viskosität der kohärenten Phase erniedrigt und somit das Verteilungsgleichgewicht der Komponenten der Emulsionen verändert, so dass es zu Diskontinuitäten der schützenden Feststoffbarriere kam. Die Proben veränderten ab einer Feststoffzusammensetzung von $\chi = 0,6$ die Konsistenz von fest-gelartig zu flüssig mit der Folge beginnender Koaleszenz.

Die Stabilitätsuntersuchungen bei niederen Temperaturen (ROEHL, 1972; GRIMM, 1993) gaben keinen Aufschluss, da es infolge der Eisbildung und wachsenden Eiskristallen zur Deformierung der Wasserphase und zu einer Oberflächen- und Volumenvergrößerung kam (MIELCK, 1975). Die gebildeten Heterokoagulat-Aggregate wurden zerstört und die Anordnung der Feststoffe in der Grenzfläche um Öltröpfchen wurde durchlässig, so dass nach dem Auftauen domänendurchzogene Emulsionen entstanden.

Die Stabilitätsbeurteilungen durch den Zentrifugentest festigten das oben erwähnte Ergebnis. Auffällig war ein Maximum des Rahmvolumenanteils bei $\chi = 0,2$ und ein Sedimentsmaximum bei reinem Montmorillonitzusatz ($\chi = 0$). Kaum Sediment war bei $\chi = 0,2$ bis 0,5 vorhanden, was darauf zurückschließt, dass für die Stabilisierung ein erhöhter Bedarf an Feststoff von Nöten war. Dieses konnte man gut durch das Modell von Abend (ABEND, 1999) erklären (Abb. 5.3.21). Je weniger Bentonitplättchen zum Gerüststrukturaufbau vorhanden waren, desto mehr Hydrotalkit musste in der Grenzfläche um das Öltröpfchen adsorbiert werden und desto kleiner wurde das Sedimentvolumen.

Durch Salzzusatz (Natrium-, Kalium- und Calciumcarbonatlösungen unterschiedlicher Konzentration) wurde die Emulsion mit steigendem Elektrolytgehalt zunehmender destabilisiert. Dieses war in den Zentrifugentests (Abb. 5.3.3 bis 5.3.5) gut zu erkennen und konnte mit der DLVO-Theorie (LAGALY ET AL., 1997) erklärt werden. Infolge der Kompression der diffusen Ionenhüllen konnten sich die Feststoffteilchen besser bewegen. Dadurch nahm die Viskosität des Emulsionensystems ab und die Koaleszenz wurde begünstigt, d.h. die Konsistenz der feststoffstabilisierten Systeme wandelte sich von einem Gelzustand in einen flüssigen. Dieser sekundäre elektroviskose Effekt (ABEND, 1999; LAGALY ET AL., 1997) war besonders bei den Montmorillonitplättchen ausgeprägt und hatte eine große Bedeutung für die Stabilität von Pickering-Emulsionen. Des Weiteren war im Vergleich der drei Salze zu erkennen, dass es Unterschiede zwischen den Koaleszenzprofilen gab (Abb. 5.3.3 bis 5.3.5). Die Phasenseparation trat trotz gleicher Konzentration an Elektrolytlösung zuerst bei Calciumcarbonatlösung auf.

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

Erklärbar war dieses Ergebnis mit der nach Schulze und Hardy benannten Regel über den Einfluss der Gegenionenwertigkeit auf die Koagulation (SONNTAG, 1977; MYERS, 1991, EVERETT, 1992, LAGALY ET AL. 1997).

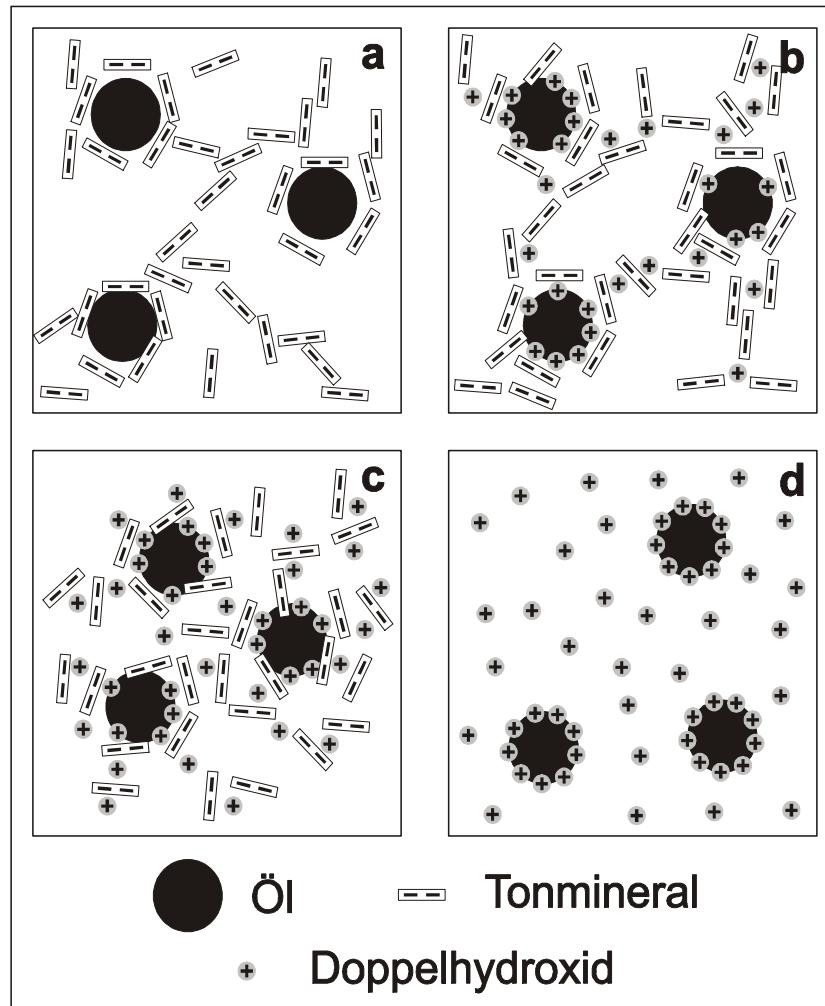


Abb. 5.5.21 Modellvorstellung zur Aggregation von Tonmineral und Doppelhydroxid in O/W Emulsionen. (a) Nur Tonminerals Emulgator, (b) Tonmineralüberschuß $\chi = 0,1$ bis $0,4$, (c) Doppelhydroxidüberschuß $\chi = 0,5$ bis $0,8$, (d) nur Doppelhydroxid als Emulgator (aus Abend (1999))

Die rheologischen Eigenschaften des Basisemulsionssystems variierten in Abhängigkeit von χ . Die Emulsion mit $\chi = 0$ (nur Bentonit) verhielt sich pseudoplastisch, hatte eine relativ hohe Ruhescherviskosität, die Bingham-Fließgrenze lag bei 4 Pa. Mit 14,4 mPas hatte dieses System die höchste dynamische Viskosität und ebenfalls die größte Hysteresefläche. Der Speichermodul lag über dem Verlustmodul, ohne dass eine Frequenzabhängigkeit beobachtet werden konnte. Im Kriechversuch ließ sie sich stärker deformieren als die Proben mit Hydrotalkitzusatz. Sie wies einen elastischen Anteil von 10 % auf. Unter Scherbelastung fand ein Strukturabbau statt, d.h. die Öltröpfen wurden zu Ellipsoiden deformiert. Damit wurde ein

geringerer Fließwiderstand erreicht. Ebenso wurden die Bentonitplättchen im Scherfeld ausgerichtet und erniedrigten den Fließwiderstand. Im Ruhezustand begann die Ausbildung einer ausgeprägten Gelstruktur mit hoher Ruheviskosität. Unter der Belastung des Kriechversuchs wurde diese Struktur zerstört (große Deformation) und wies nur geringe elastische Eigenschaften auf. Die Struktur regenerierte sich, wie das thixotrope Verhalten anzeigte.

Das Emulsionssystem mit $\chi = 0,2$ verhielt sich scherverdünnend, hatte eine Ruhescherviskosität, die halb so groß war wie die der HT-freien Probe. Die Bingham-Fließgrenze und der Bingham-Koeffizient waren vergleichbar groß wie bei $\chi = 0$. Die Hysteresefläche war aber etwa 80 % kleiner. Die Probe ließ sich weniger stark deformieren als mit $\chi = 0$. Dennoch betrug der elastische Anteil auch 10 %. Es konnte davon ausgegangen werden, dass die Anwesenheit von Doppelhydroxid den Aufbau eines Gels aus Bentonitplättchen (geringere Ruhescherviskosität, kein frequenzunabhängiges Verhalten, kleinere Hysteresefläche) störte. Im Frequenztest wurde ein Aufbau einer Struktur bei höheren Frequenzen beobachtet.

Die Probe mit $\chi = 0,4$ verhielt sich in ihren rheologischen Eigenschaften sehr ähnlich wie die mit $\chi = 0,2$. Sie floss scherverdünnend, hatte eine vergleichbare Ruhescherviskosität und Bingham-Parameter, bildete mit steigenden Frequenzen ein Gel, das aber bei schnelleren Oszillationen wieder zerstört wurde. Trotz einer ähnlichen Deformation während der Belastungsphase wie die $\chi = 0,2$ -Emulsion, die Emulsion mit dem höherem HT-Anteil wies eine elastische Komplianz von 50 % auf, die Hysteresefläche ging gegen Null. Diese Ergebnisse entsprachen den Modellannahmen von Abend (Abb. 5.5.21). Es wurde davon ausgegangen, dass es zur Aggregatbildung an der Tröpfchenoberfläche und in der Umgebung kam, wobei zunehmender die Doppelhydroxide mitwirkten (ABEND, 1999).

Bei der Feststoffzusammensetzung $\chi = 0,6$ verhielt sich die Emulsion ebenfalls pseudoplastisch, hatte eine ähnliche Ruheviskosität wie bei $\chi = 0,2$ und $\chi = 0,4$. Die Bingham-Fließgrenze lag mit 2,5 Pa unterhalb der Werte für $\chi = 0$ und $\chi = 0,4$, auch die dynamische Viskosität war kleiner. Die Hysteresefläche war minimal. Bis zu einer Frequenz von 2,5 Hz war ein deutlicher frequenzabhängiger Strukturaufbau anhand des steigenden Speichermoduls G' erkennbar. Bei höheren Frequenzen wurde die gebildete Struktur wieder zerstört (G' sinkt). Die Deformation im Kriechversuch war klein, der elastische Anteil lag bei 30 %. Die Stabilität der Gelstruktur war also geringer als bei $\chi = 0,4$, wie auch die Stabilitätstests zeigten.

Die Emulsion mit $\chi = 0,8$ verhielt sich nahezu Newtonisch, hatte keine Bingham-Fließgrenze, keine Hysteresefläche und eine sehr kleine dynamische Viskosität. Die Probe zeigte einen frequenzabhängigen Strukturaufbau. Der Kriechversuch (20 % elastischer Anteil) stand im Widerspruch zu den anderen rheologischen Beobachtungen. Er zeigte aber, dass das System

eben nicht Newtonisch war. Nach den Stabilitätstests der Langzeituntersuchung und den Zentrifugentests wurden die Emulsionen ab der Zusammensetzung $\chi = 0,8$ flüssig und instabil. Die Mikroskopbilder aus Abbildung 5.3.19 ließen eine anfängliche Vergrößerung von Öltröpfchen (Ostwald Reifung) und eine kontinuierliche Vergrößerung der mittleren Tröpfchendurchmesser erkennen (Abb. 5.3.20), die ebenfalls auf eine Destabilisierung des Systems hinwiesen. Es scheint hier der seltene Fall aufzutreten, dass durch eine beginnende Destabilisierung der Pickering-Emulsionen ein fast Newtonisches Fließverhalten vorgetäuscht wird.

Bei $\chi = 1$ enthielt das System ausschließlich HT. Es verhielt sich pseudoplastisch und hatte eine Ruheviskosität, die etwa doppelt so hoch war wie bei $\chi = 0$. Die Bingham-Fließgrenze war mit 7,5 Pa maximal, die dynamische Viskosität mit 13 mPas mit den Proben $\chi = 0,2$ und $\chi = 0,4$ vergleichbar. Die Hysterese fläche war mit 500 Pa/s so groß wie die des Systems mit ausschließlich Tonmineral als Feststoff. Ab 0,5 Hz begann beim System mit $\chi = 1$ eine frequenzabhängige Verfestigung. Die Deformation im Kriechversuch war am geringsten, der elastische Anteil mit 45% relativ hoch. Die Emulsion mit rein Hydrotalkitanteil zeigte eine vergleichbare Rheologie wie die des Systems mit nur Bentonit. Die Ladung der Plättchen schien keinen Effekt auf die Fließeigenschaften des Gesamtsystems zu haben. Auch die positiv geladenen HT-Plättchen könnten ein Gel ausbilden, das thixotrop war. Nach dem Modell von Abend umhüllten die Plättchen die Tropfen, jedoch wurde hierbei von einem Newtonischen Fließverhalten ausgegangen. Die durchgeführten Stabilitätstests und Mikroskopbilder wiesen auf ein instabiles Verhalten hin, wie die Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung zeigte. Die Thixotropie bei $\chi = 1$ war hierbei vielleicht erklärbar durch die Annahme, dass nach Albiston et al. (1996) ein Zusammenhang zwischen der LDH Partikelgröße und dem Aggregatverhalten bestand, das wiederum Auswirkungen auf das rheologische Verhalten hatte. Es war nicht auszuschließen, dass die Hydrotalkitplättchen ab einer gewissen Konzentration Flächen-Flächen-Aggregate bildeten.

Auffällig war die mit steigendem χ bis $\chi = 0,8$ fallende dynamische Viskosität. Die Feststoffpartikel und Tropfen schienen sich bei diesen Gemischen besser im Scherfeld orientieren zu können. Der Grund könnte dabei in der Störung der festen Gelnetzwerke des Bentonits durch Hydrotalkitplättchen liegen. Bei der ausschließlich mit Hydrotalkit veränderten Emulsion ($\chi = 1$) setzte sich dieser Trend nicht fort, obwohl die Stabilitätsbeurteilungen und Mikroskopuntersuchungen eine Destabilisierung mit Zunahme an Hydrotalkitanteil anzeigten.

5.4 Einfluss des Feststoffgehaltes auf das Basisemulsionssystem

In diesem Abschnitt wurden die Eigenschaften des Basisemulsionssystems in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt σ (2, 3 und 4 %) untersucht.

5.4.1. Stabilitätsbeurteilung

Die Beurteilung der Stabilität der Emulsionen bei verschiedenen Feststoffgehalten wurde mittels Langzeittests visuell und mit dem Zentrifugentest untersucht.

Nach der makroskopischen Langzeitmessung wiesen alle Pickering-Emulsionen mit $\sigma = 2$ flüssige Konsistenz auf. Ab einer Feststoffzusammensetzung von $\chi = 0,2$ war eine beginnende Phasenseparation zu erkennen, die sich mit ansteigendem Doppelhydroxidanteil verstärkte. Die Versuchsreihe von $\sigma = 3$ wurde in Kapitel 5.3 näher erläutert: Die Konsistenz der Proben änderte sich bei $\chi = 0,6$ von einem festen thixotropen Gel in eine thixotrop reagierende Cremeform, die ab $\chi = 0,8$ flüssig wurde. Die Phasentrennung begann ab $\chi = 0,4$. Die feststoffstabilisierten Systeme mit $\sigma = 4$ zeigten ein festes Gel bis $\chi = 0,6$, das sich dann in eine flüssige Emulsion umwandelte. Die Phasentrennung begann ab $\chi = 0,8$ und ergab bei $\chi = 1$ große, in Wasser eingeschlossene Öltröpfchen. Die Zubereitungen mit 4 % Feststoffgehalt hatten bei $\chi = 0$ und 0,2 plastische Eigenschaften und zeigten bei $\chi = 0,4$ und 0,6 Thixotropie.

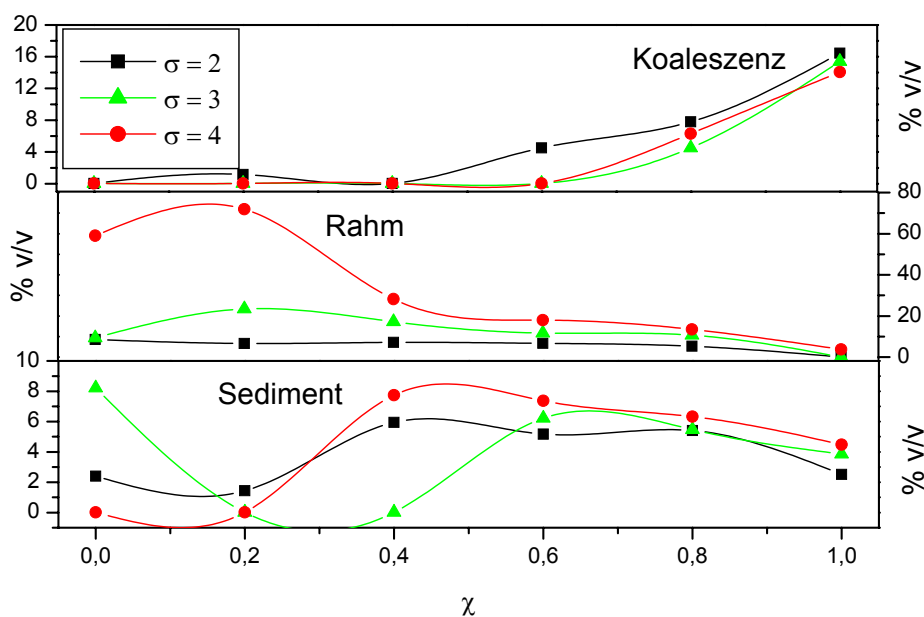


Abb. 5.4.1 Zentrifugentests der Basisemulsion bei 2, 3 und 4 % Feststoffgehalt

Bei den Zentrifugenstabilitätstests war der Koaleszenzgrad bei $\sigma = 2$ und $\chi = 0$ bis $\chi = 0,4$ nahezu Null und stieg ab $\chi = 0,6$ an. Das Rahmvolumen verblieb bei einem Überschuss an Bentonit bei ungefähr 7 % v/v und fiel ab $\chi = 0,6$ noch weiter ab. Die Sedimentvolumina hatten die höchsten Werte von $\chi = 0,4$ bis $\chi = 0,8$.

Das Basisemulsionssystem mit $\sigma = 3$ wurde in Kapitel 5.3 ausführlich diskutiert, der Koaleszenzgrad zwischen $\chi = 0$ und $\chi = 0,6$ war annähernd Null, ab $\chi = 0,8$ begann die Separation in die einzelnen Phasen.

Die Emulsionsversuchsreihe mit dem höchsten Feststoffgehalt $\sigma = 4$ zeigte ebenfalls einen sehr niederen Koaleszenzgrad, der erst ab $\chi = 0,6$ anstieg. Das Rahmvolumen erreichte bei $\chi = 0$ und $\chi = 0,2$ etwa 70 % v/v und fiel dann stark ab. Die Sedimentanteile bei einem hohen Bentonitanteil ($\chi = 0$ und 0,2) waren niedrig, stiegen bei $\chi = 0,4$ zum Maximalwert und fielen bei $\chi > 0,4$ leicht ab.

5.4.2 Rheologische Untersuchungen

Die Abbildungen 5.4.2 bis 5.4.6 zeigen den Einfluss des Feststoffgehalts σ auf die Fließeigenschaften des Basisemulsionssystems mit $\chi = 0,4$.

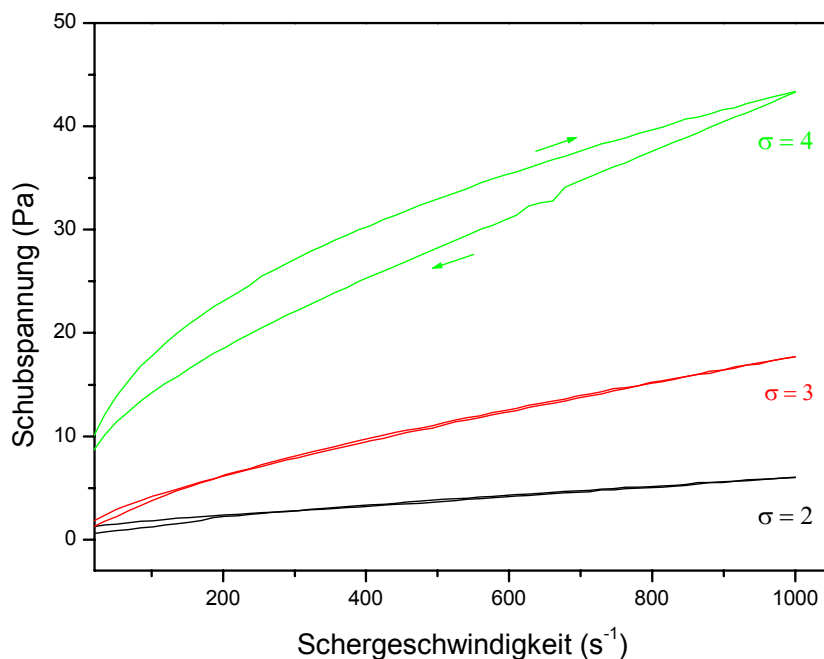


Abb. 5.4.2 Fließkurven der Basisemulsion Montmorillonit und Pural ($\chi = 0,4$), Emulgatorgehalt 2, 3, 4 % Massenanteil

Die Emulsionen verhielten sich pseudoplastisch. Die Fließkurven verschoben sich mit steigendem Feststoffgehalt zu höheren Werten. Die Systeme mit $\sigma = 2\%$ bzw. 3% wiesen keine ausgeprägte Fließgrenze und nur eine minimale Hysterese auf. Die Emulsion mit $\sigma = 4\%$ zeigte dagegen eine hohe Fließgrenze und ausgeprägte Hysterese.

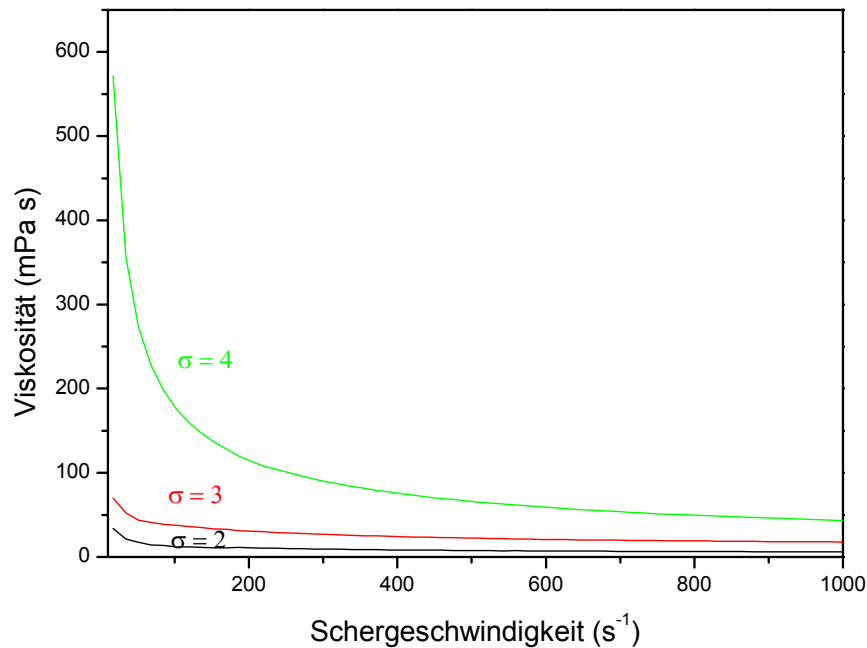


Abb. 5.4.3. Viskositätskurven der Basisemulsion Montmorillonit und Pural ($\chi = 0,4$), Emulgatorgehalt 2, 3, 4 % Massenanteil

Die Viskosität aller Emulsionen sank mit steigender Scherbelastung stark ab und strebte einem konstanten Wert bei hohen Scherraten zu. Die Probe mit dem größten Feststoffanteil wies bei niedrigen Scherraten eine besonders hohe Viskosität auf.

Die Bingham-Fließgrenze der Emulsionen mit $\chi = 0,2$ und $0,4$ (bei $\sigma = 4\%$) und $\chi = 1$ (bei $\sigma = 3\%$) (Abb. 5.4.4) war deutlich höher als bei allen anderen Systemen. Mit 7, 23 bzw. 6,5 Pa war die extrapolierte Fließgrenze größer als die der Vergleichsproben, die zwischen 0 und 5 Pa lag. Außer diesen genannten Fällen war keine Systematik in der Abhängigkeit der Bingham-Fließgrenze von χ und σ erkennbar.

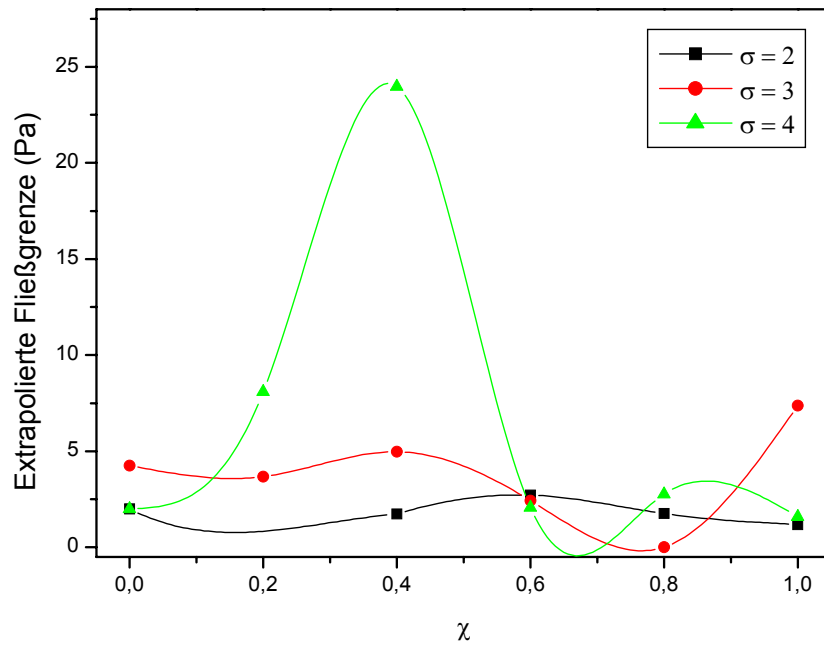


Abb. 5.4.4 Extrapolierte Fließgrenzen der Basisemulsion Montmorillonit und Pural, Emulgatorgehalt 2, 3, 4 % Massenanteil

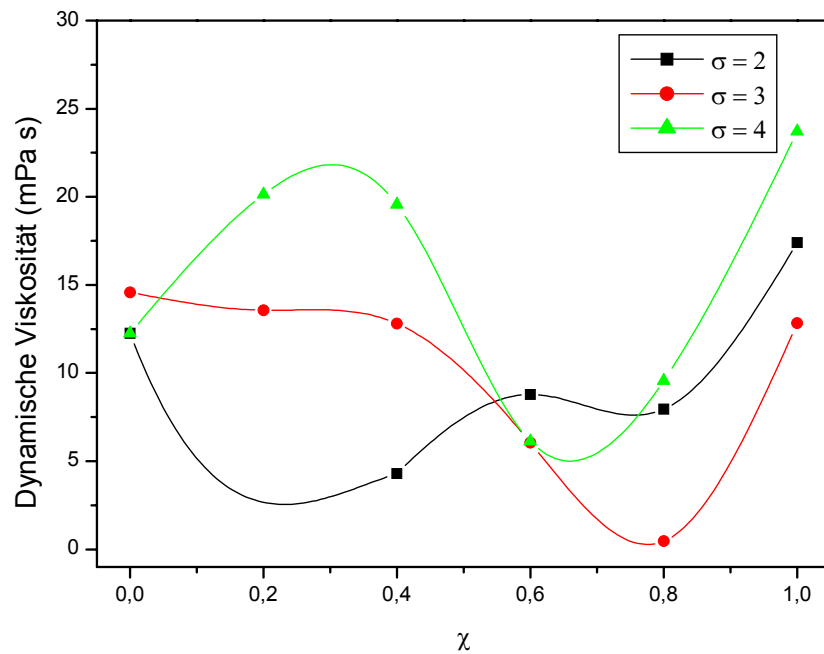


Abb. 5.4.5 Dynamische Viskositäten der Basisemulsion Montmorillonit und Pural, Emulgatorgehalt 2, 3, 4 % Massenanteil

Die Bingham-Viskositätskoeffizienten der Emulsionen mit $\chi = 0,2, 0,4$ und 1 (bei $\sigma = 4 \%$) waren mit 20 bzw. 25 mPas größer als die aller Vergleichsproben, welche zwischen 17 und 1 mPas lagen.

Mit Ausnahme der Probe mit $\chi = 0,4$ (bei $\sigma = 4 \%$), die mit $3500 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ einen Maximalwert aufwies, unterschieden sich die Hystereseflächen aller anderen Emulsionssysteme kaum voneinander. Die Werte lagen zwischen $-200 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ und $750 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$.

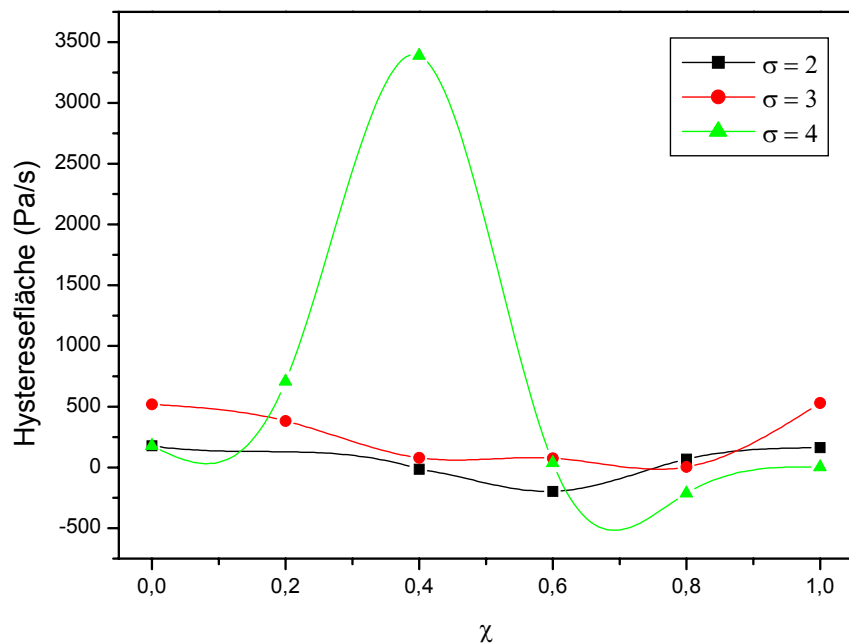


Abb. 5.4.6 Hysteresefläche der CR-Fließkurven der Basisemulsion Montmorillonit und Pural, Emulgatorgehalt 2, 3, 4 % Massenanteil

Die Ergebnisse der Frequenztests wurden in Abbildungen 5.4.7 und 5.4.8 zusammengefasst.

Die Moduli waren weitgehend frequenzunabhängig. Mit sinkendem Feststoffgehalt nahm die Differenz zwischen Speicher- und Verlustmodul ab.

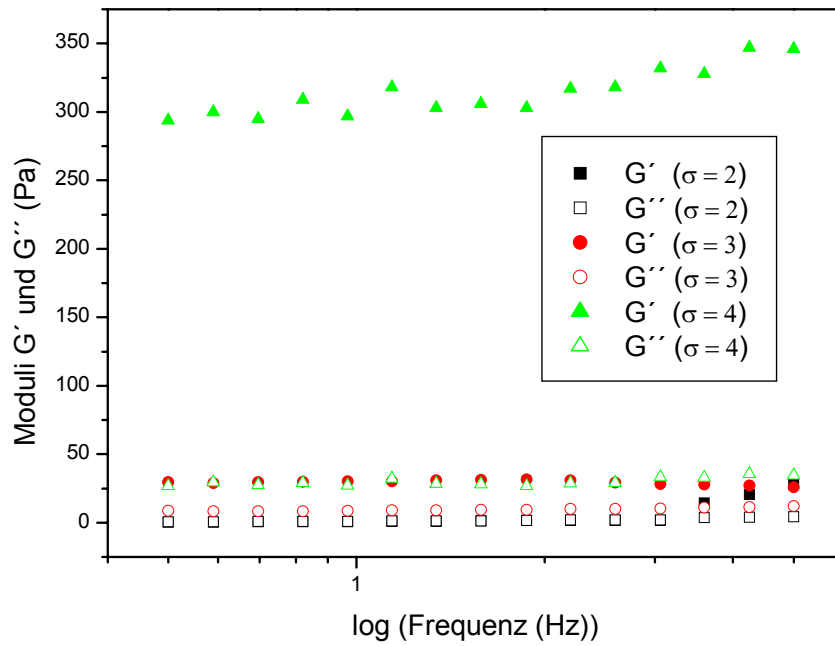


Abb. 5.4.7 Oszillationsversuche der Basisemulsion Montmorillonit und Pural ($\chi = 0,4$), Emulgatorgehalt 2, 3, 4 % Massenanteil

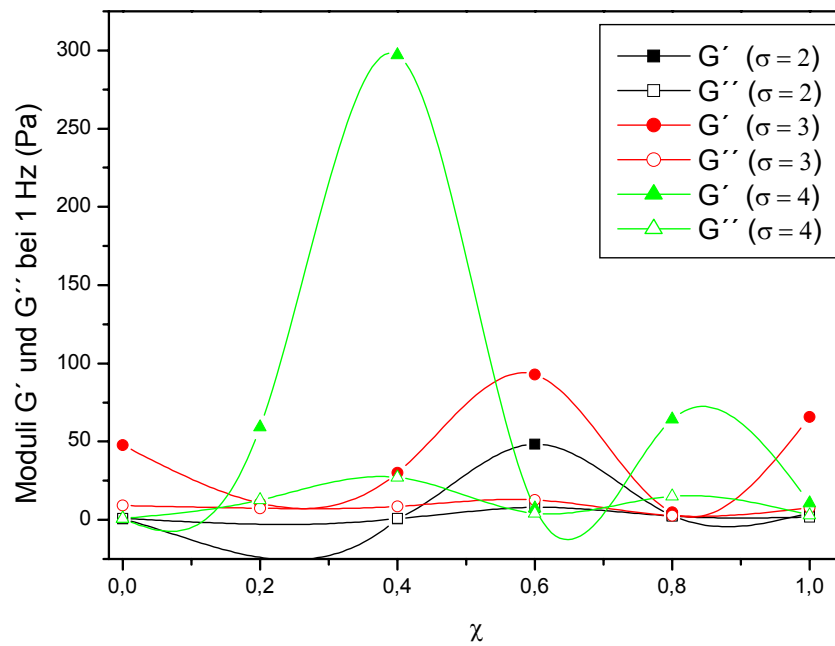


Abb. 5.4.8 Speichermodul G' und Verlustmodul G'' bei einer Frequenz von 1 Hz der Basisemulsion Montmorillonit und Pural ($\chi = 0,4$), Emulgatorgehalt 2, 3, 4 % Massenanteil

Die Abbildung 5.4.8 zeigt die Abhängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls der Emulsionen mit $\sigma = 2\%$, 3% und 4% bei einer Frequenz von 1 Hz von χ . Bei $\sigma = 4\%$ und $\chi = 0,2, 0,4$ und $0,8$ war die Differenz zwischen Speicher- und Verlustmodul größer als 50 Pa , ebenso wie bei den Proben mit $\sigma = 3\%$ und $\chi = 0, 0,6$ und 1 . Auch das System mit $\sigma = 2\%$ und $\chi = 0,6$ wies eine deutliche Differenz zwischen G' und G'' auf. Bei allen anderen Systemen waren die Unterschiede nicht signifikant. Die größte Differenz zwischen Speicher- und Verlustmodul mit etwa 275 Pa zeigte die Probe mit $\sigma = 4\%$ und $\chi = 0,4$.

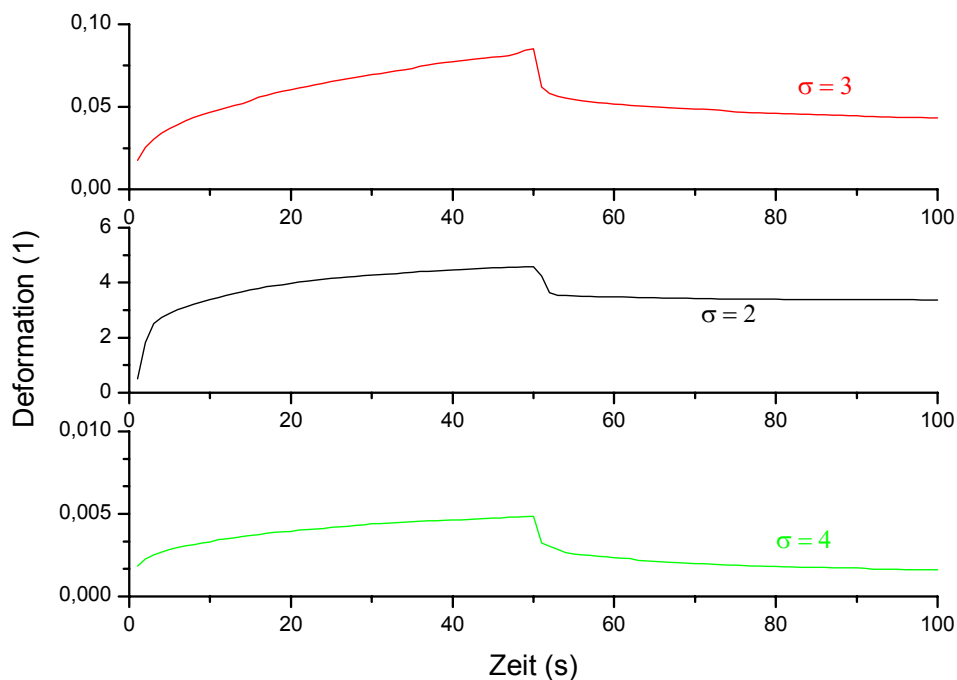


Abb. 5.4.9 Kriechkurven der Basisemulsion Montmorillonit und Pural ($\chi = 0,4$), Emulgatorgehalt 2, 3, 4 % Massenanteil

Die Deformation in der Belastungsphase stieg mit abnehmendem Feststoffgehalt an. Die Emulsion mit $\sigma = 2\%$ ließ sich in der Belastungsphase am deutlichsten deformieren.

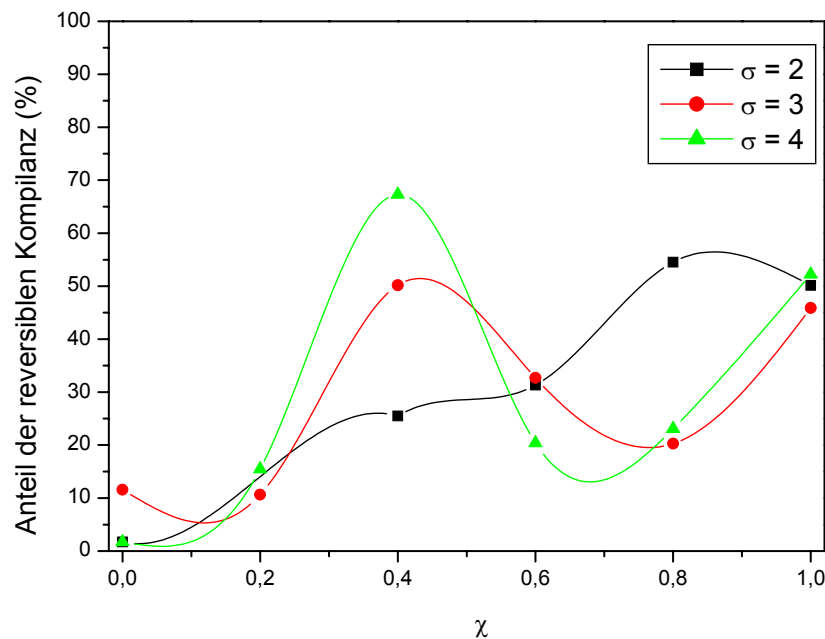


Abb. 5.4.10 Anteil der reversiblen Nachgiebigkeit der Basisemulsion Montmorillonit und Pural, Emulgatorgehalt 2, 3, 4 % Massenanteil

Beim System mit $\sigma = 2 \%$ stieg die Nachgiebigkeit mit zunehmendem χ von 0 auf etwa 50 % an. Die Emulsionen mit höherem Feststoffhalt zeigten jeweils das System mit $\chi = 0,4$ eine maximale Nachgiebigkeit von 50 % (bei $\sigma = 3 \%$) bzw. 65 % (bei $\sigma = 4 \%$). Auffällig war, dass der Anteil der reversiblen Komplianz der Systeme mit $\chi = 1$ nahezu unabhängig vom Feststoffgehalt blieb, die Nachgiebigkeit lag zwischen 45 und 50 %. Dasselbe traf für die Proben mit $\chi = 0,2$ zu, wobei die reversible Komplianz zwischen 10 und 15 % lag.

5.4.3 Phasenlagenbestimmung

Die Bestimmung der Phasenlage durch die zwei in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Methoden ergab für alle untersuchten Proben einen Öl-in-Wasser-Emulsionstyp. Die Proben mit einem Feststoffgehalt von 2 und 4 % bei reinem Hydrotalkitanteil ($\chi = 1$) erwiesen sich als Mehrfachemulsionen.

5.4.4 Mikroskopische Untersuchungen

In der Abbildung 5.4.11 sind Emulsionen mit gleicher Feststoffzusammensetzung $\chi = 0,4$, aber unterschiedlicher Feststoffgehalte $\sigma = 2, 3$ und 4% aufgeführt. Alle Mikroskopbilder hatten den gleichen Maßstab und die gleiche Abbildungsgröße. Die Emulsion mit dem kleinsten Feststoffgehalt (A) wies gering verteilten Feststoff auf, dafür jedoch Öltröpfchen, die sich annährten und einige große Öltröpfchen. Die Emulsion war instabil, die Tropfen nährten sich und liefen ineinander über, es entstanden weitere große Tropfen. Es fehlte eine ausreichende Feststoffbarriere um die Tröpfchen. Die mittlere Tröpfchengröße (ohne den koaleszieren Tropfen mit einem gemittelten Durchmesser von $60 \mu\text{m}$) betrug $23,2 \mu\text{m}$, die Tropfengrößenverteilung lag zwischen $20 - 26 \mu\text{m}$.

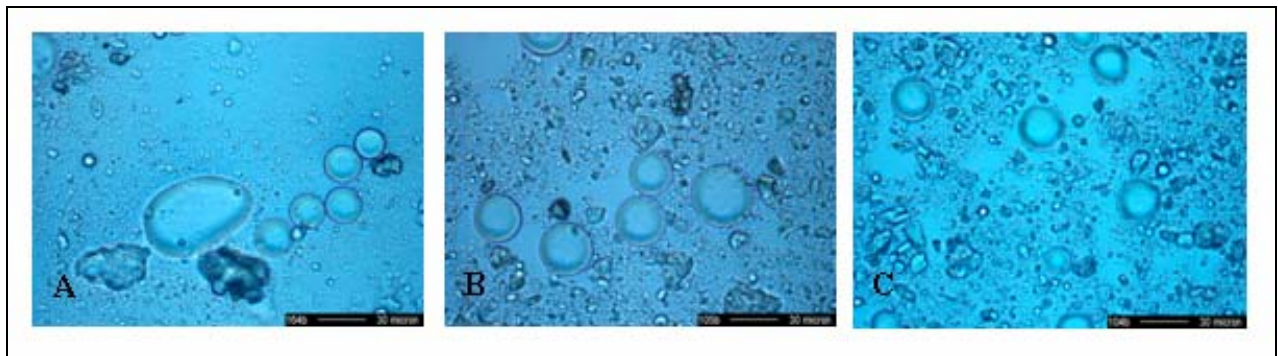


Abb. 5.4.11 Basisemulsion mit unterschiedlichen Feststoffgehalt (A) $\sigma = 2 \%$, (B) $\sigma = 3 \%$ und (C) $\sigma = 4 \%$ bei $\chi = 0,4$ (Montmorillonit und Pural).

Bei einem Feststoffgehalt von 3% erkennt man mehr Feststoff und isolierte Öltröpfchen. Die mittlere Tröpfchengröße lag bei $26 \mu\text{m}$, die Tröpfchenverteilung im Bereich von $13 - 28 \mu\text{m}$.

Bei $\chi = 0,4$ (c) wurde der Abstand zwischen den Öltröpfchen größer, der Raum zwischen den Öltröpfchen war mit Feststoff unterschiedlicher Größe gefüllt. Die mittlere Tröpfchengröße hatte den höchsten Wert ($30,5 \mu\text{m}$, Teilchengrößenverteilung von $26 - 38 \mu\text{m}$).

5.4.5 Zusammenfassung und Diskussion

Aus den Stabilitätsbeurteilungen konnte der allgemeine Trend ablesen, dass die Konsistenz der Proben mit den unterschiedlichen Feststoffgehalten schwankte. Bei den untersuchten Systemen mit dem geringsten Feststoffgehalt von 2 % kamen flüssige Emulsionen vor, die in den Zusammensetzungen $\chi = 0$ und 0,2 stabil waren. Ab der Zusammensetzung $\chi = 0,4$ bis reinem Hydrotalkitanteil wurden diese Systeme zunehmend instabil. Die Mikroskopaufnahme bestätigte diesen Zustand; es bildeten sich keine erkennbaren stabilisierenden Agglomerate zwischen den Öltröpfchen aus. Das System floss pseudoplastisch und hatte eine geringe Ruhescherviskosität. In Abhängigkeit von χ schwankte die Bingham-Fließgrenze zwischen 2 und 3 Pa, die dynamische Viskosität zwischen 5 und 15 mPas. Die Hysterese war gering. Bis zu einer Frequenz von 2 Hz war der Verlust- größer als der Speichermodul. Bei schnelleren Oszillationen begann ein Strukturaufbau, der sich darin äußerte, dass G' größer wurde als G'' . Die Probe mit $\chi = 0,4$ zeigte eine starke Deformation. Mit steigendem HT-Gehalt nahm der elastische Anteil der Proben zu. Bei $\chi = 0,4$ lag eine Emulsion mit Sol-Charakter vor, da keine Ruheviskosität, keine Fließgrenze, keine Hysterese auftrat, die Oszillationsversuche jedoch anzeigten, dass G'' zum Teil größer als G' war. Bei höheren Frequenzen fand ein Netzwerkaufbau bzw. eine Agglomeratbildung statt, indem die Feststoffplättchen bzw. kleineren Aggregate zu größeren Gebilden verhakten.

Das Basisemulsionssystem mit $\sigma = 3$ % wurde in Kapitel 5.3. ausführlich betrachtet und diskutiert. Ich möchte mich in diesem Kapitel auf die Emulsion mit $\chi = 0,4$ beschränken. Aus den Stabilitätsbeurteilungen folgte, dass eine Gelstruktur mit thixotropen Eigenschaften gebildet wurde. Allerdings war auch eine leichte Phasentrennung zu erkennen. Die Mikroskopieaufnahme bestätigte die Stabilität und ließ Netzstrukturen aus den Feststoffen erkennen. Die Viskosität und die Ruhescherviskosität waren höher als bei $\sigma = 2$. Die extrapolierte Bingham-Fließgrenze lag bei 5 Pa. Die dynamische Viskosität hatte hohe Werte, die Hysterese (Thixotropie) war gering. Die Emulsion zeigte Frequenzunabhängigkeit und die Moduli bei 1 Hz ließen den Rückschluss auf eine Gelstruktur zu. Der Kriechtest bestätigte Viskoelastizität mit einem hohen Elastizitätsanteil von 50 %. Sowohl die Stabilitätstests als auch die rheologischen Messungen zeigten eine Gelstruktur an, die aber keine große Stabilität besaß und leicht zerstört werden konnte.

Bei dem Feststoffgehalt von 4 % ergaben die Stabilitätstests, dass bis zu $\chi = 0,6$ eine stabile Gelstruktur vorlag mit plastischen ($\chi = 0$ und 0,2) oder plastisch-thixotropen ($\chi = 0,4$ und 0,6) Eigenschaften. Ab $\chi = 0,8$ war die Emulsion flüssig und nicht mehr stabil. Die Mikroskopauswertung bei $\chi = 0,4$ zeigte ein stabiles System, indem die Öltröpfchen weit

voneinander entfernt und durch Feststoff in dem Zwischenraum gesichert waren. Die rheologischen Daten bestätigten diese Aussagen. Bei $\chi = 0,4$ besaß die Emulsion mit 4 % Feststoff im Vergleich zu den anderen Feststoffgehalten die größten rheologischen Werte, d. h. plastisches Verhalten, höchste Fließgrenze und Viskosität, eine extrapolierte Fließgrenze bei 25 Pa und hohe, dynamische Viskosität (20 mPas). Die Hysterese war sehr ausgeprägt (Thixotropie) und die Frequenzversuche bei 1 Hz wiesen ebenfalls auf Thixotropie hin. Die Kriechkurven zeigten nur geringe Viskoelastizität, obwohl die elastischen Anteile bei 67 % lagen. Es lag ein Gel mit einer starken Struktur vor, das der Emulsion eine solide Stabilität verlieh, da bei 4 % Feststoffgehalt ein stabiles Netzwerk aus festen Teilchen ausgebildet werden konnte.

5.5 Einfluss des Ölgehaltes auf das Basisemulsionssystem

Im Folgenden wurde der Einfluss des Ölgehalts Φ auf die Eigenschaften der Emulsionen des Basissystems Montmorillonit und Pural ($\chi = 0,4$ und $\sigma = 3 \%$) untersucht.

5.5.1 Stabilitätsbeurteilung

Nach den Langzeittests wiesen die Emulsionen mit einem Ölgehalt von 0 bis 0,1 eine flüssige Konsistenz auf, waren homogen und stabil. Alle Systeme mit $\Phi = 0,38$ bis 0,9 waren gelartig. Bei dem Gehalt $\Phi = 0,38$ und 0,5 waren die Emulsionen stabil, thixotrop und schieden kaum Sediment ab. Die Proben mit höheren Ölgehalten $\Phi \geq 0,7$ zeigten Instabilität, und es bildete sich ein voluminöser Niederschlag aus Öl-Feststoff am Boden (Abb. 5.5.1).

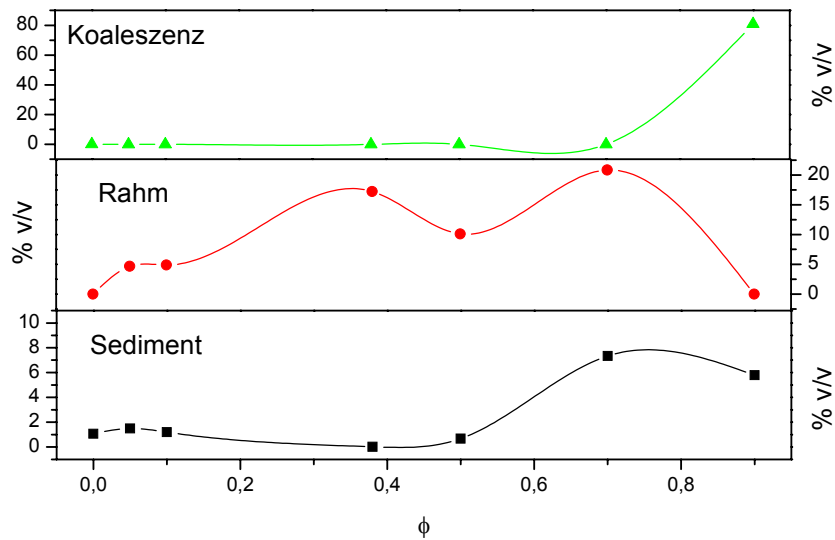


Abb. 5.5.1 Zentrifugentests der Basisemulsion ($\chi = 0,4$, $\sigma = 3\%$) bei unterschiedlichen Ölgehalten Φ

5.5.2 Rheologische Untersuchungen

In den Abbildungen 5.5.2 bis 5.5.4 wurden die Fließ- bzw. Viskositätskurven der untersuchten Systeme bei unterschiedlichen Ölgehalten zusammengefasst.

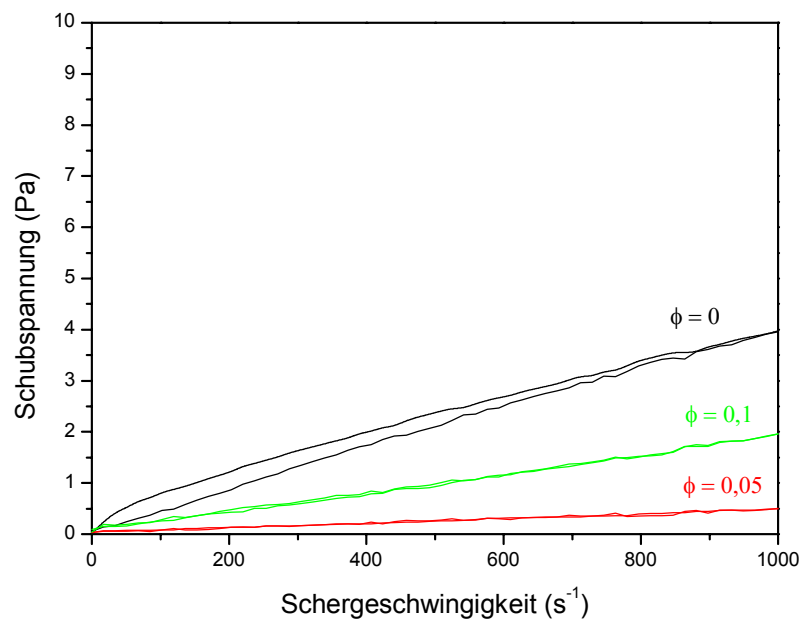


Abb. 5.5.2 Fließkurven der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes (0 - 0,1) ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

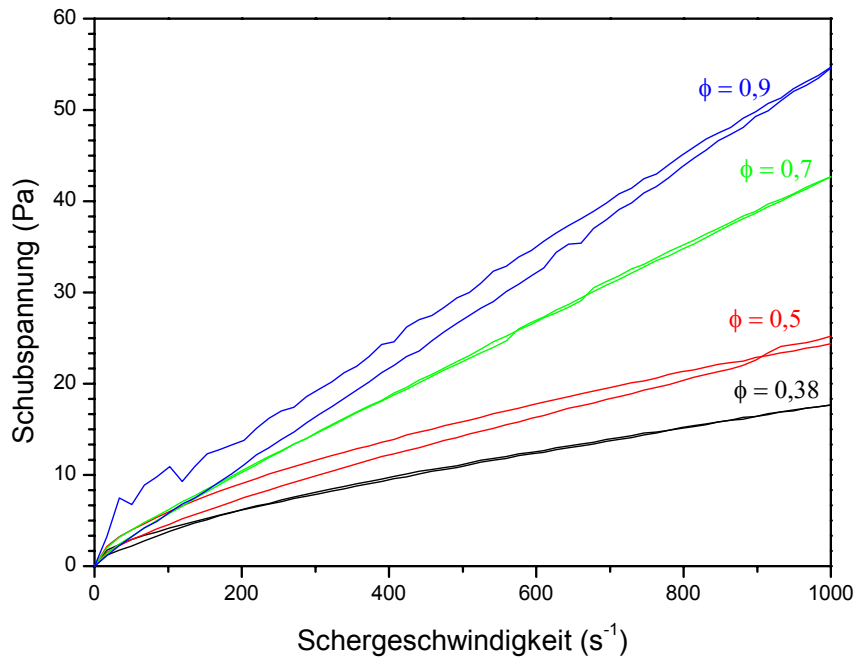


Abb. 5.5.3 Fließkurven der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes (0,38 - 0,9) ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

Mit steigendem Ölgehalt verschoben sich die Fließkurven (Abb. 5.5.2 und 5.5.3) zu höheren Werten. Die Systeme mit $\Phi = 0,5$ und $0,9$ zeigten eine deutliche Hysterese, nicht aber mit $\Phi = 0,1$, $0,38$ und $0,7$.

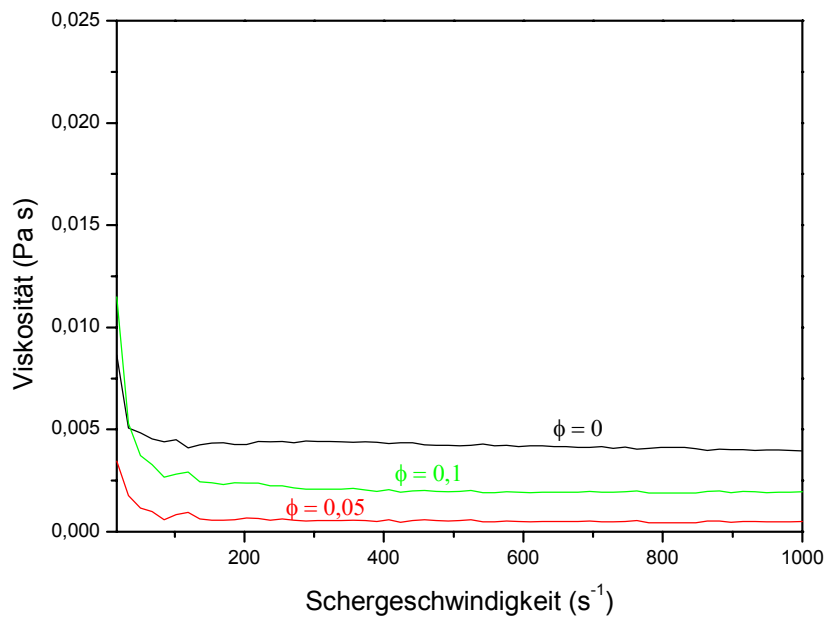


Abb. 5.5.4 Viskositätskurven der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes (0 - 0,1) ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

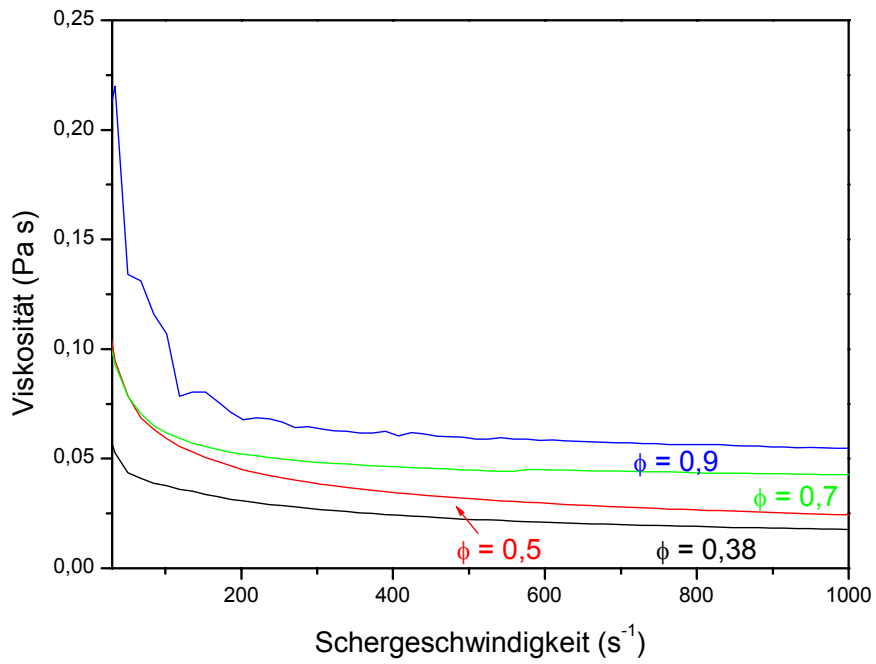


Abb. 5.5.5 Viskositätskurven der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes (0,38 - 0,9) ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

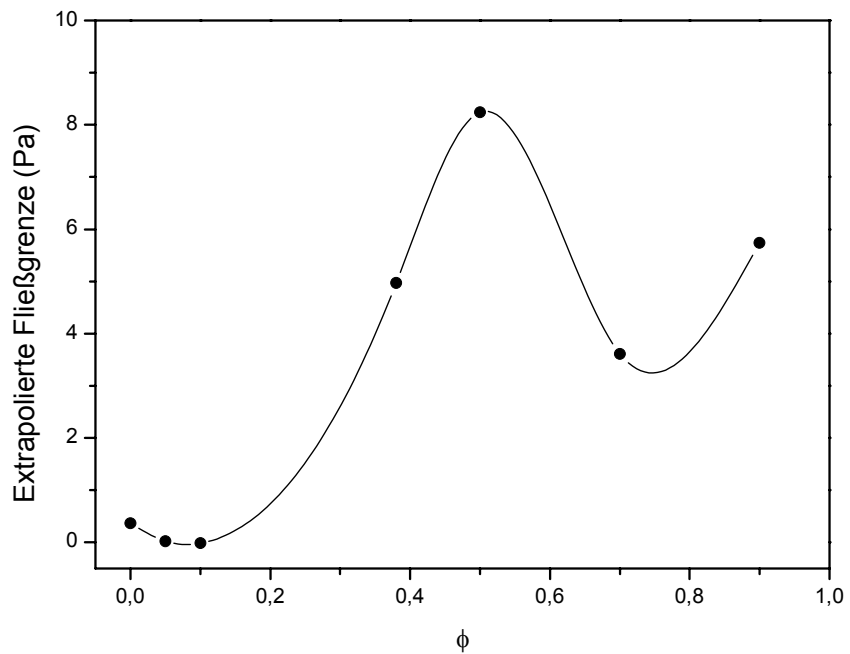


Abb. 5.5.6 Extrapolierte Fließgrenzen der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

Alle Systeme verhielten sich scherverdünnend (Abb. 5.5.4 und 5.5.5). Diejenigen mit geringem Ölgehalt von $\Phi = 0$ bis $\Phi = 0,1$ zeigten ab 100 s^{-1} aufwärts keine Scherratenabhängigkeit mehr. Die Viskosität bei geringen Scherbelastungen stieg mit zunehmendem Ölanteil an und war bei $\Phi = 0,9$ maximal. Auch bei den dynamischen Viskositäten (bei $\dot{\gamma} > 400 \text{ s}^{-1}$) stiegen die Werte mit zunehmendem Ölgehalt an (Abb. 5.5.7).

Die Bingham-Fließgrenze (Abb. 5.5.6) war bei $\Phi = 0,5$ maximal (8 Pa), bei $\Phi = 0$ bis $\Phi = 0,1$ kleiner als 1 Pa und lag bei $\Phi > 0,5$ zwischen 3,7 und 5 Pa.

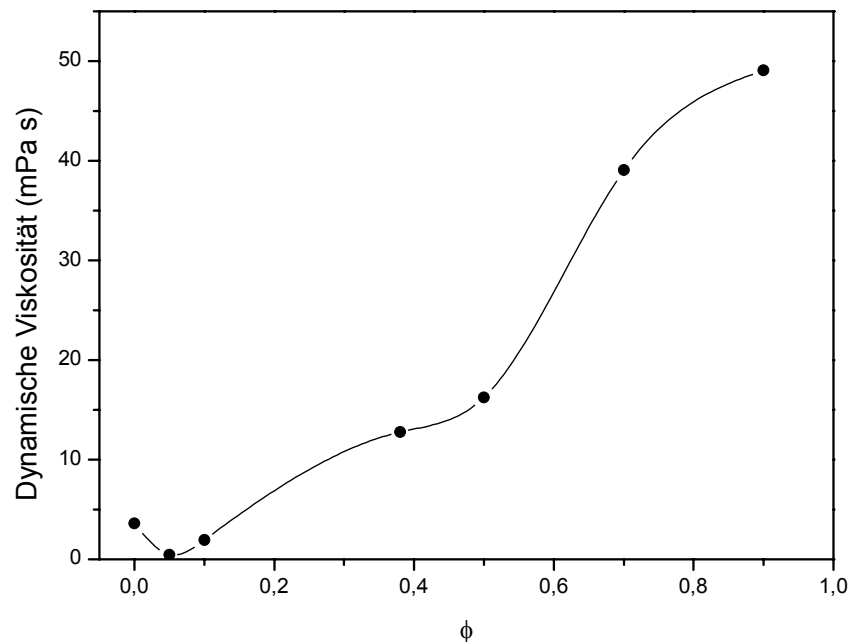


Abb. 5.5.7 Dynamische Viskosität der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

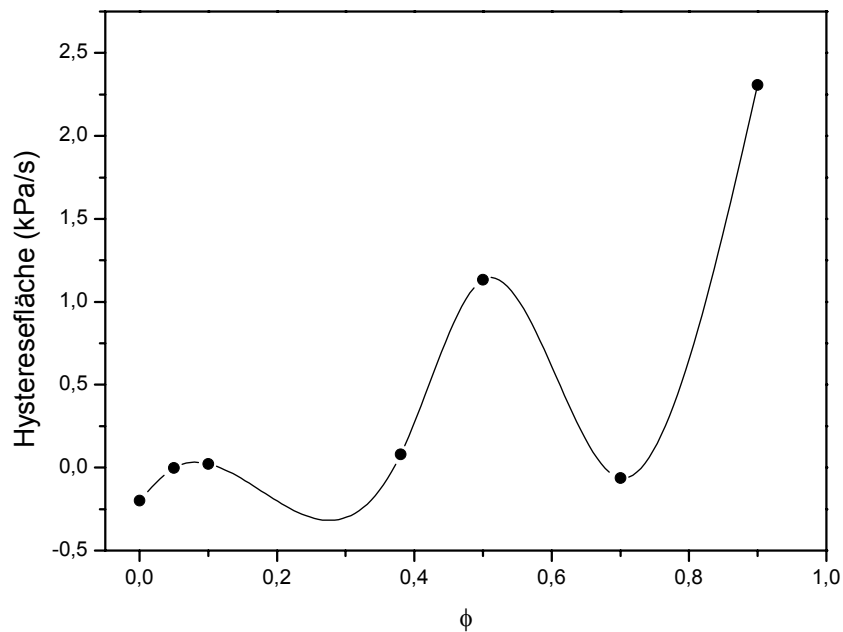


Abb. 5.5.8 Hysteresefläche der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes ($\sigma = 3, \chi = 0,4$)

Die Hysterese der untersuchten Systeme war mit Ausnahme der Proben mit $\Phi = 0,5$ und $\Phi = 0,9$ vernachlässigbar klein (Abb. 5.5.8).

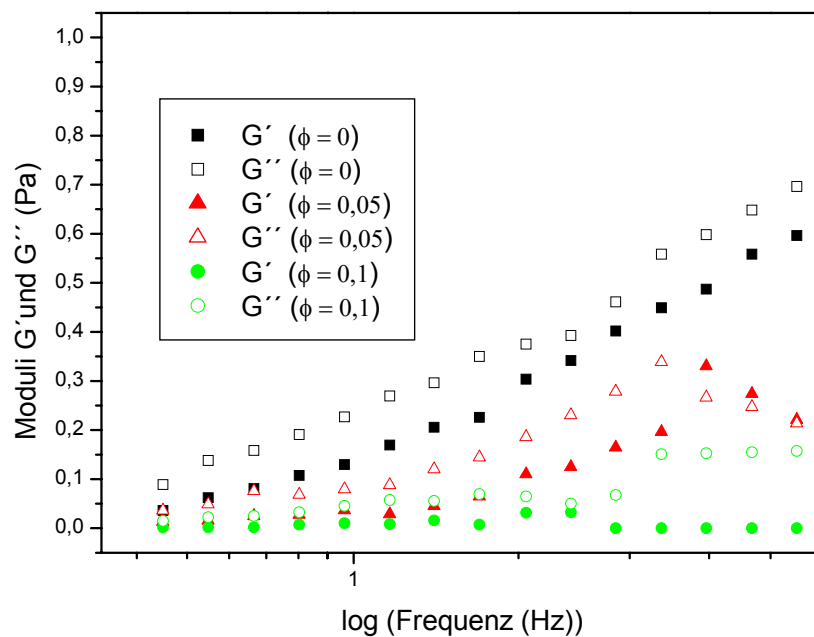


Abb. 5.5.9 Oszillationsversuche der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes (0 - 0,1) ($\sigma = 3, \chi = 0,4$)

Bei den Emulsionen mit $\Phi \leq 0,1$ lag der Verlustmodul oberhalb des Speichermoduls (Abb. 5.5.9). Bei $\Phi = 0,05$ stieg ab einer Frequenz von 3 Hz der Speicher- leicht über den Verlustmodul und die Kurve sank mit zunehmender Oszillationsfrequenz.

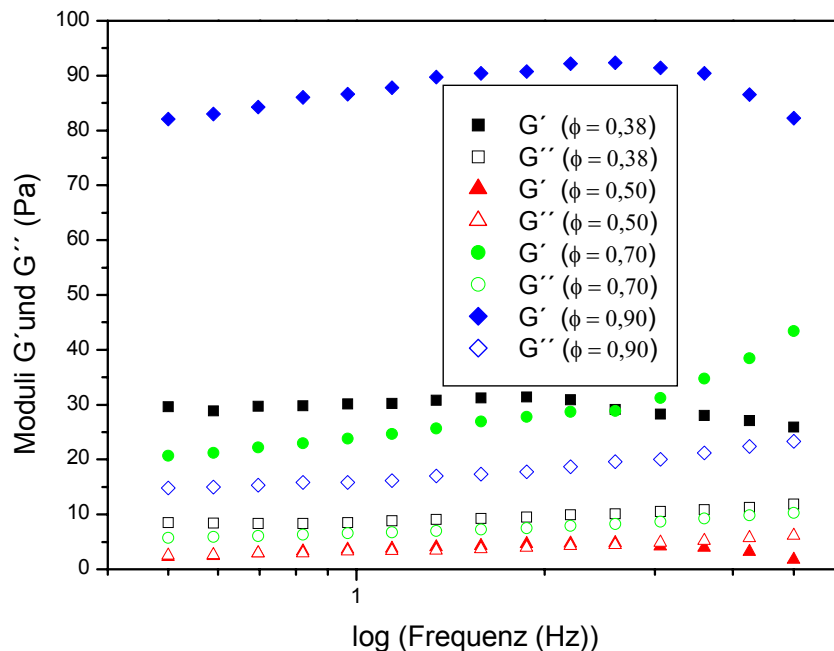


Abb. 5.5.10 Oszillationsversuche der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes (0,38 - 0,9) ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

Beim System mit $\Phi = 0,5$ waren G' und G'' bis 3 Hz identisch. Bei den anderen Emulsionen lag G' im gesamten Frequenzbereich oberhalb von G'' (Abb. 5.5.10). Bei $\Phi = 0,7$ stieg der Speichermodul ab 2 Hz an, der Verlustmodul blieb konstant. Die größte Differenz zwischen G' und G'' war bei $\Phi = 0,9$ festzustellen.

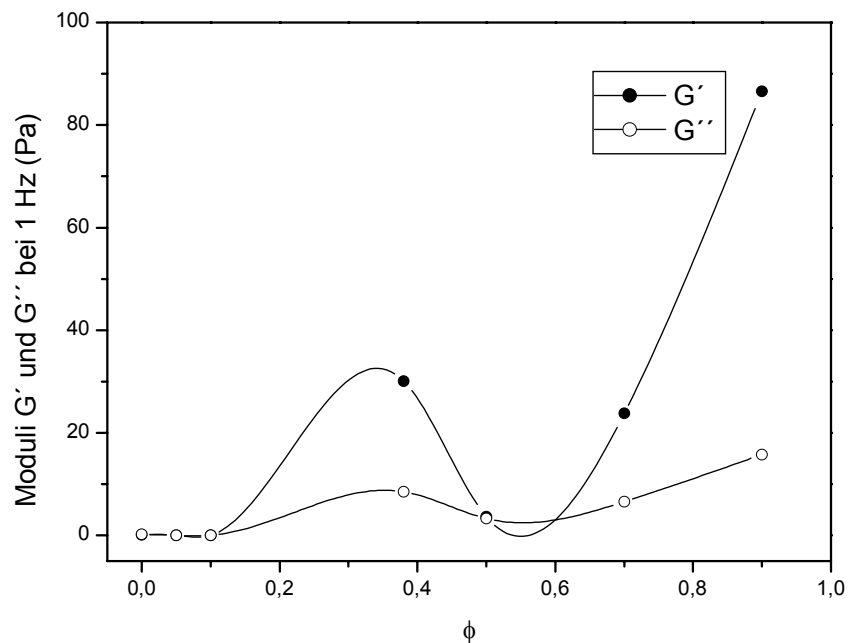


Abb. 5.5.11 Speichermodule G' und Verlustmodule G'' bei einer Frequenz von 1 Hz der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

Nur bei den Emulsionen mit $\Phi = 0,38$, $\Phi = 0,7$ und $\Phi = 0,9$ war bei einer Oszillationsfrequenz von 1 Hz eine deutliche Differenz zwischen G' und G'' zu erkennen (Abb. 5.5.11).

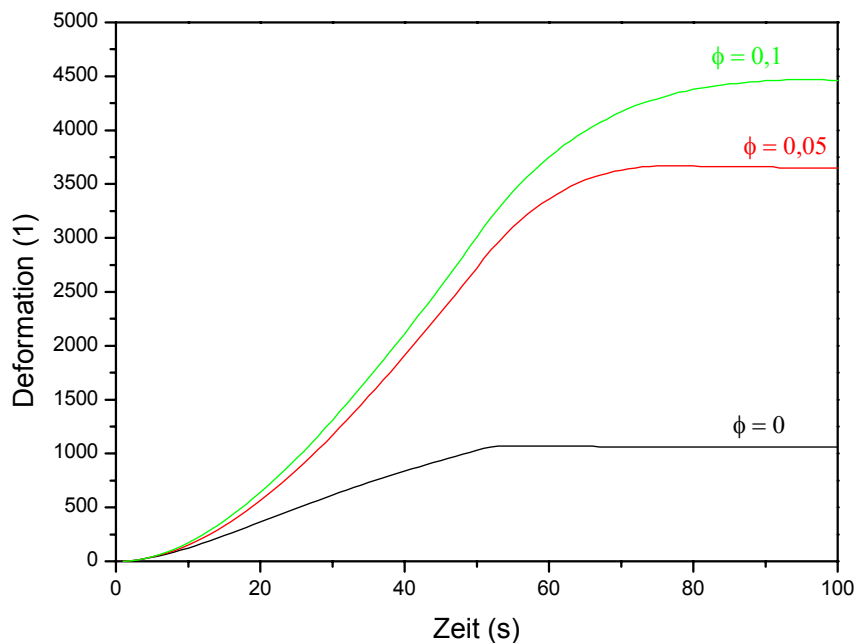


Abb. 5.5.12 Kriechkurven der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes (0 - 0,1) ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

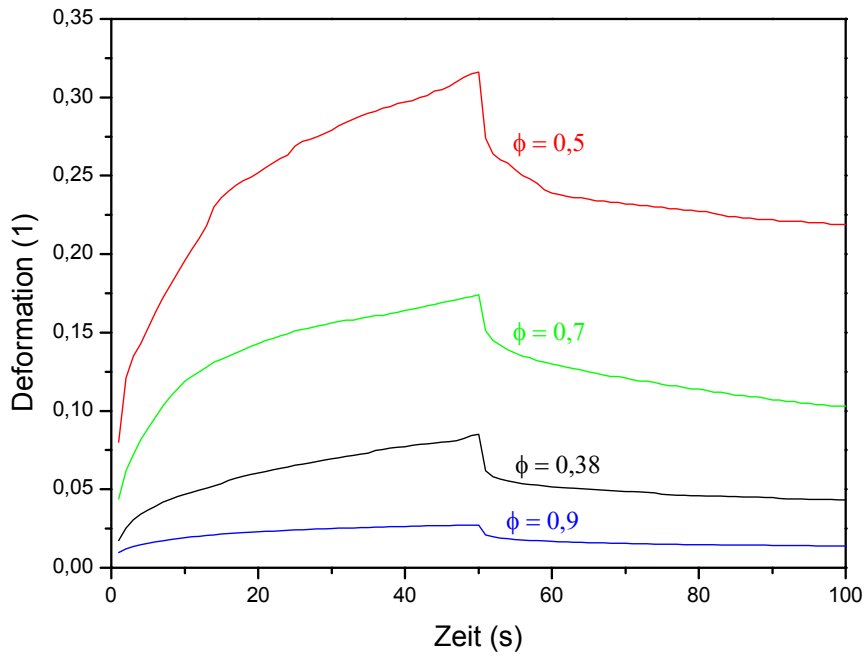


Abb. 5.5.13 Kriechkurven der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes (0,38 - 0,9) ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

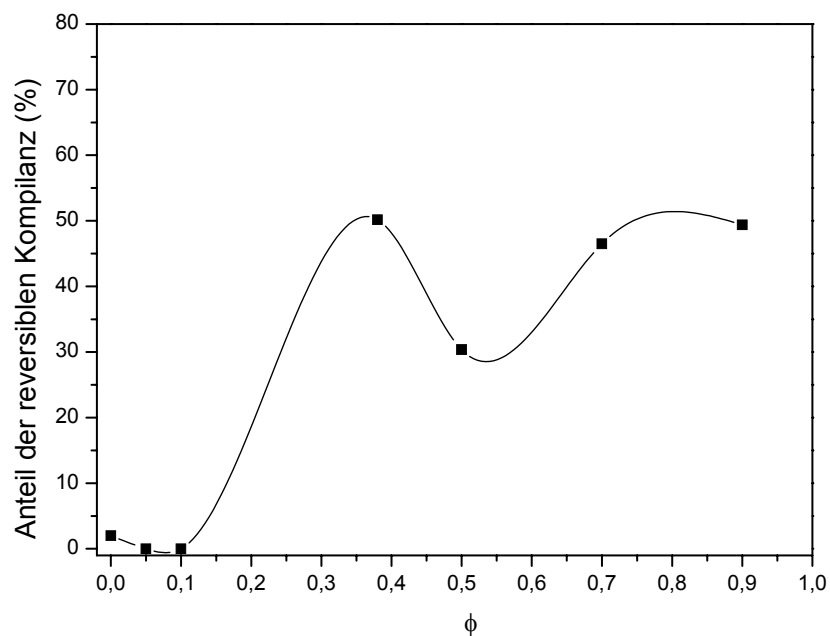


Abb. 5.5.14 Anteil der reversiblen Nachgiebigkeit der Basisemulsion in Abhängigkeit des Ölgehaltes ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$)

Die Systeme mit $\Phi = 0,05$ bzw. $0,1$ waren nicht elastisch. Sie flossen nach der Belastungsphase von 50 s weiter. Die Emulsion mit $\Phi = 0$ zeigte nur eine leichte Rückdeformation (Abb. 5.5.12). Mit steigendem Ölgehalt $\Phi > 0,1$ sank die Deformation der Emulsionen in der Belastungsphase. Die kleinste Deformation wies das System mit $\Phi = 0,9$ auf (Abb. 5.5.13).

Wie bereits aus Abb. 5.5.12 deutlich wurde, zeigten die Emulsionen mit $\Phi = 0,05$ bzw. $\Phi = 0,1$ keinen elastischen Anteil. Das ölfreie System mit $\Phi = 0$ hatte einen minimalen, die Proben mit $\Phi > 0,1$ elastischen Anteil zwischen 30 und 50% (Abb. 5.5.14).

5.5.3 Phasenlagenbestimmung

Die Untersuchung des Emulsionstyps ergab mit Hilfe der Verdünnungs- und Farbstoffmethode bei den Emulsionen mit einem Ölgehalt von 0 bis $\Phi = 0,5$ Öl-in-Wasser-Emulsionen. Bei den Systemen mit Öl im Überschuss lag eine Wasser-in-Öl-Emulsion vor.

5.5.4 Mikroskopische Untersuchungen

Die Abbildung 5.5.15 zeigte die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Basisemulsion mit verschiedenen Ölgehalten. Mit steigendem Ölgehalt nahm die Anzahl der Öltröpfchen im Bild zu. Die W/O-Emulsionen bei $\Phi \geq 0,5$ waren deutlich zu erkennen.

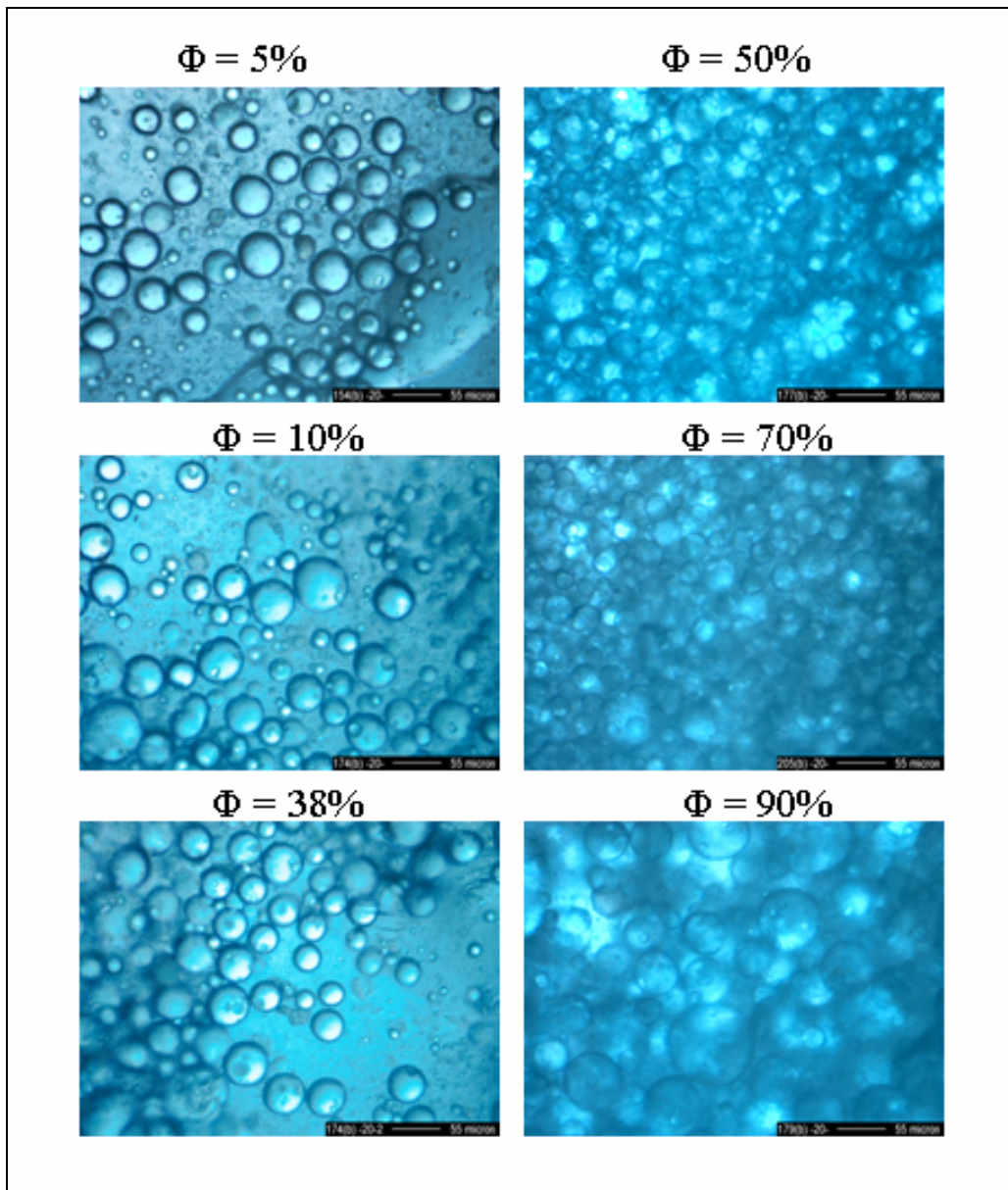


Abb. 5.5.15 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Basisemulsion bei unterschiedlichen Ölgehalten

5.5.5 Zusammenfassung und Diskussion

Der Ölgehalt hatte einen wesentlichen Einfluss auf die Emulsionseigenschaften. Bei einem Überschuss an Wasser ($\Phi = 0$ bis $0,1$) waren die Zubereitungen flüssig und stabil. Wurde der Ölgehalt auf 38 bzw. 50 % erhöht, fand man Proben in einem thixotropen, stabilen Gelzustand vor. Ab einem Überschuss an Öl in den Systemen traten W/O-Emulsionen auf. Die Stresstabilitätsuntersuchungen zeigten gleiches Verhalten, so dass dies als eine Bestätigung der Langzeitstabilität gesehen werden kann. Die Phasenlagenbestimmungen zeigten bei hohem Ölgehalt den erwarteten Wasser-in-Öl-Typ, wie im Verlauf der Mikroskopbilder nachverfolgt

werden kann. Die Emulsionen können in drei Gruppen unterteilt werden: 1. stabile Emulsionen mit Newtonischen Fließeigenschaften ($\Phi = 0, 0,05$ und $0,1$), 2. stabile Emulsionen mit Gelstruktur ($\Phi = 0,38$ und $0,5$), 3. W/O-Emulsionen mit einem Ölgehalt von $\Phi = 0,7$ und $0,9$.

Bei $\Phi = 0$ lag pseudoplastisches Fließverhalten vor, mit geringer Ruheviskosität, einer Bingham-Fließgrenze von $0,4$ Pa und der dynamischen Viskosität von 4 mPas. Es trat keine Hysterese auf, die Moduli zeigten $G'' > G'$ mit frequenzabhängiger Steigung und minimalem elastischen Anteil. Bei dem Ölgehalt von $\Phi = 0,05$ floss die Emulsion Newtonisch, die dynamische Viskosität lag bei 1 mPas. Es war $G'' > G'$, verhielt sich die Emulsion rein viskos. Das System mit $\Phi = 0,1$ zeigte ein sehr ähnliches Verhalten mit Newtonischem Fließen. Die dynamische Viskosität wurde mit 2 mPas ermittelt, bei 1 Hz war $G'' > G'$ und die Kriechkurven ließen ein rein viskoses Fließen nach Abschalten der Deformation erkennen.

Von den Emulsionen der zweiten Gruppe wurde bei $\Phi = 0,38$ pseudoplastisches Fließen ohne Hysterese und eine Bingham-Fließgrenze von 5 Pa gemessen. Die dynamische Viskosität lag bei 12 mPas. Es war $G' > G''$ (bei 1 Hz) und die Emulsion hatte 50% elastischen Anteil. Bei $\Phi = 0,5$ lag pseudoplastisches thixotropes Fließverhalten vor mit einer Bingham-Fließgrenze von 8 Pa; die dynamische Viskosität hatte einen Wert von 15 mPas. Bei 1 Hz war $G' > G''$, der elastische Anteil betrug 30% .

Aus der dritten Gruppe der Emulsionen mit beginnender Instabilität war das System $\Phi = 0,7$ pseudoplastisch (ohne Hysterese) mit einer Bingham-Fließgrenze von 4 Pa, der dynamischen Viskosität von 40 mPas. Die Oszillationsversuche ergaben $G' > G''$ und einen elastischen Anteil von 50% . Die Emulsion mit $\Phi = 0,9$ war pseudoplastisch und thixotrop mit einer Fließgrenze von 6 Pa und einer Viskosität von 50 mPas. Wiederum war der elastische Anteil 50% .

Es war auffällig, dass sich das Sonnenblumenöl analog den von Abend (1999) untersuchten Paraffinölen verhielt. Sven Abend hatte herausgearbeitet, dass feststoffstabilisierte Systeme mit Paraffinöl ($\eta = 150$ mPas) ab $\Phi = 0,3$ ähnliches Fließverhalten haben und die rheologischen Daten etwa proportional zum Anstieg der Ölgehalte lagen, allerdings nicht in Bezug auf die Hysterese.

Die O/W-Emulsionen mit $0,1 < \Phi \leq 0,5$ besaßen Raumnetzstrukturen, die bei höheren Scherraten aufgebrochen werden, aber nur bis $\Phi = 0,5$ thixotrop verfestigt wurden (zumindest in den Zeiträumen der Messung). Die Emulsionen mit geringem Ölgehalt ($\Phi = 0,1$ und $0,05$) verhielten sich bei den Messungen wie Newtonisch fließende Systeme und ließen auf keinerlei stabilitätsfördernde Gerüststrukturbildung schließen.

5.6 Einfluss der Montmorillonite auf das Basisemulsionssystem

In diesem Kapitel soll der Einfluss der eingesetzten Montmorillonite auf die Fließeigenschaften und Stabilitäten der Emulsionssysteme untersucht werden. Verglichen wurde der Montmorillonit M40a mit dem Montmorillonit M48. Die Tonmineralien unterscheiden sich zur Hauptsache nur in der Art des Zwischenschichtkations. Die mittleren Schichtladungen und Oberflächenladungsdichten sind nahezu gleich (Tab. 5.1).

5.6.1 Stabilitätsbeurteilung

Die Langzeitstabilitätsbeobachtungen über 24 Monate ergaben, dass alle Emulsionen (38 % Sonnenblumenöl, 3 % Feststoff mit $\chi = 0$ bis $\chi = 1$ Pural Mg50 und Calciumbentonit M48) flüssige Konsistenz aufwiesen. Die Stabilität nahm ab der Zusammensetzung $\chi = 0,4$ ab bis hin zu einer vollständigen Koaleszenz. Mit Natriumbentonit M40a waren dagegen die Proben bis $\chi = 0,6$ stabil und bildeten bis $\chi = 0,4$ feste thixotrope Gele.

Ebenso zeigten die Versuche zur Stresstabilität (Abb. 5.6.1), dass alle Pickering-Emulsionen mit M48 flüssig waren und einen Koaleszenzgrad zwischen 10-20 % aufwiesen. Auffällig zeigten durchweg hohe Sedimentvolumina mit M48 (Abb. 5.6.1).

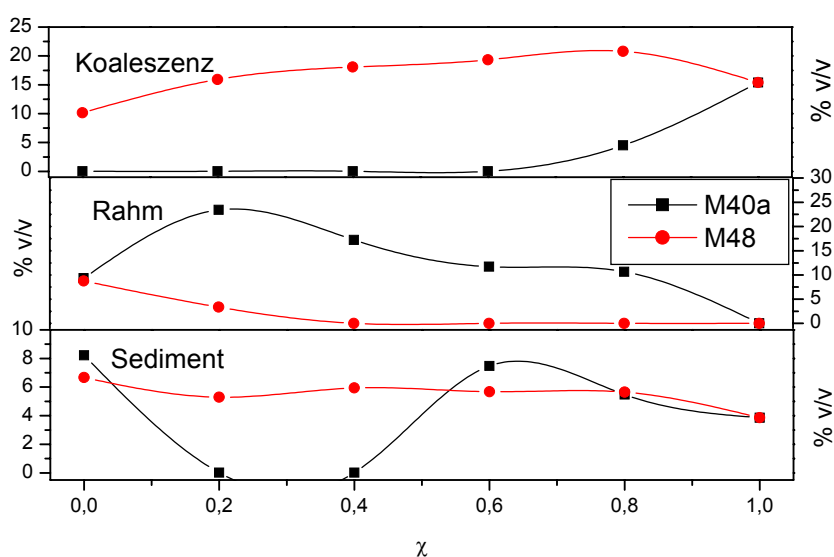


Abb. 5.6.1 Zentrifugentestergebnisse der Basisemulsion Montmorillonit M40a und M48

5.6.2 Rheologische Untersuchungen

Der Effekt der unterschiedlichen Bentonite auf die Emulsionsstabilität und die Fließeigenschaften wurde jeweils in der Basisemulsion aus 38 % v/v Sonnenblumenöl, Wasser bei einer Feststoffzusammensetzung von $\chi = 0,4$ und einem Feststoffgehalt von 3 % bestimmt.

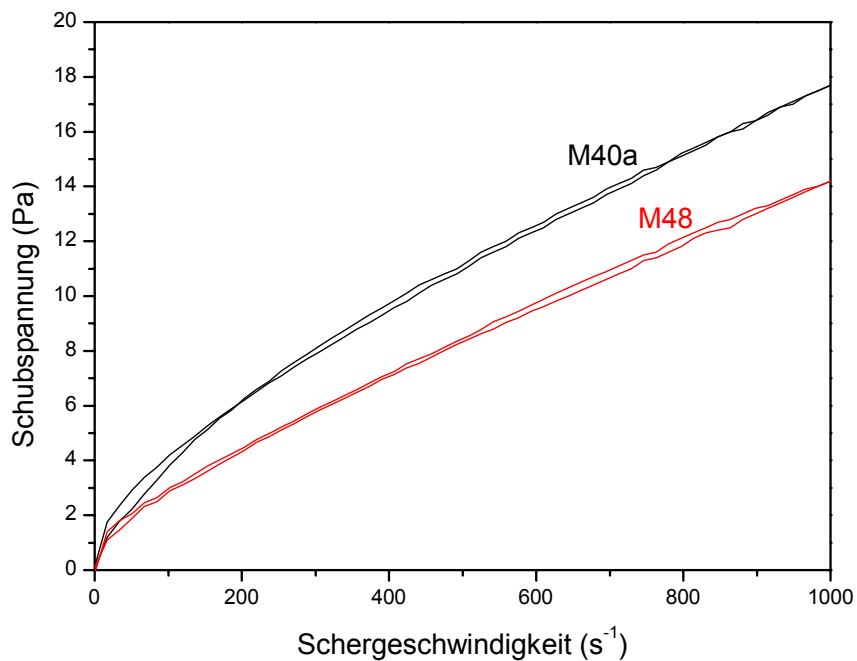


Abb. 5.6.2 Fließkurven der O/W Emulsionen mit Montmorillonit M40a / M48 ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

Die Emulsion, welche M40a enthielt, war viskoser. Beide Proben flossen scherverdünnend und hatten keine Fließgrenze (Abb. 5.6.2 und 5.6.3).

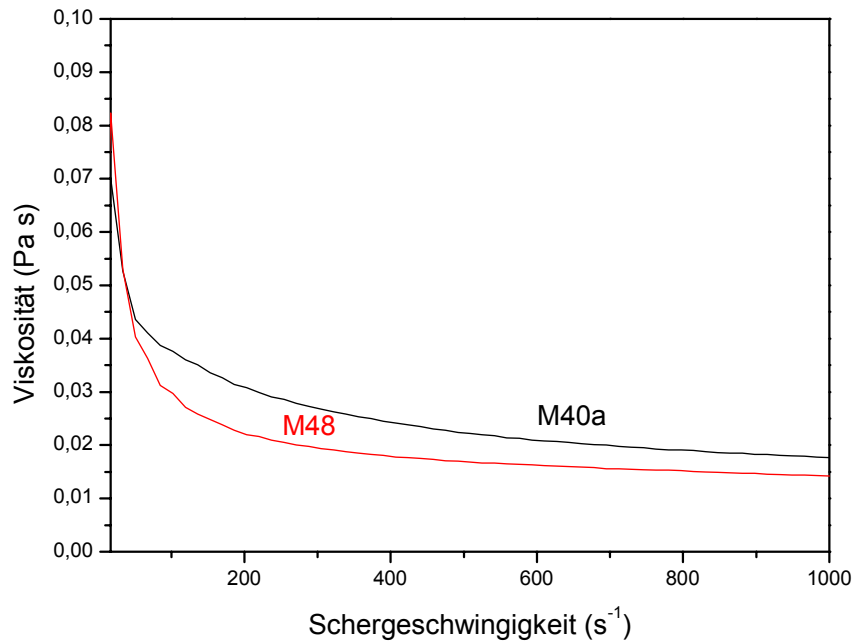


Abb. 5.6.3 Viskositätskurven der O/W Emulsionen mit Montmorillonit M40a / M48 ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

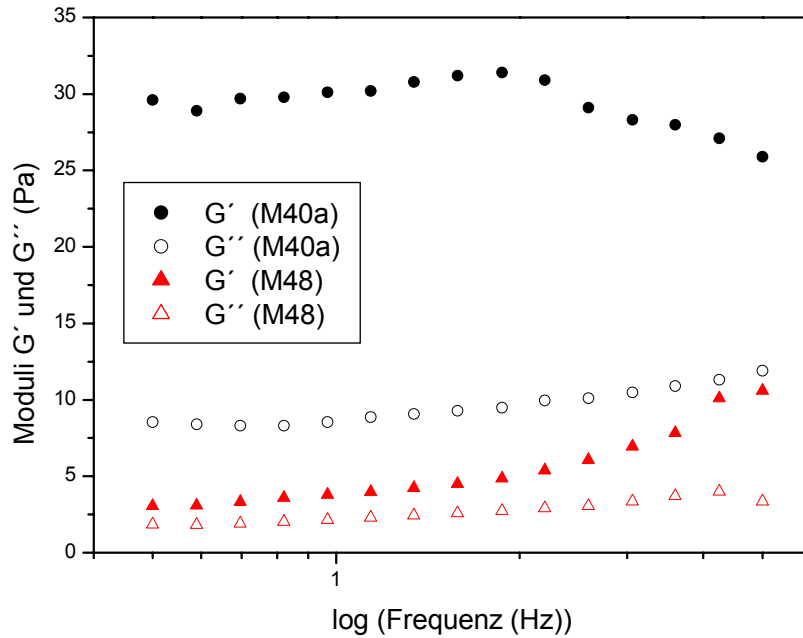


Abb. 5.6.4 Oszillationsversuche der O/W Emulsionen mit Montmorillonit M40a / M48 ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

Bei beiden Systemen lag der Speicher- oberhalb des Verlustmoduls mit einer deutlich größeren Differenz bei M40a (Abb. 5.6.4).

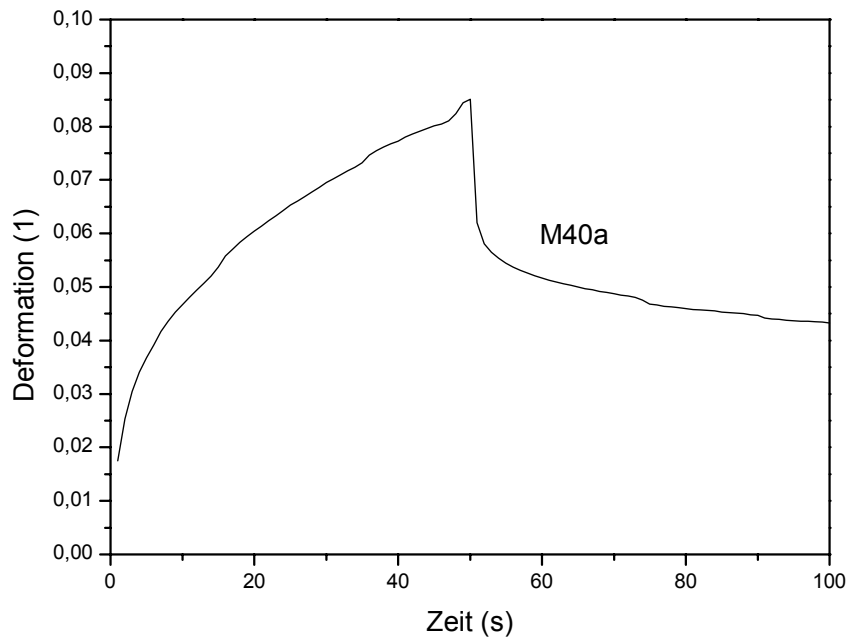


Abb. 5.6.5 Kriechversuch der O/W Emulsion mit Montmorillonit M40a ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

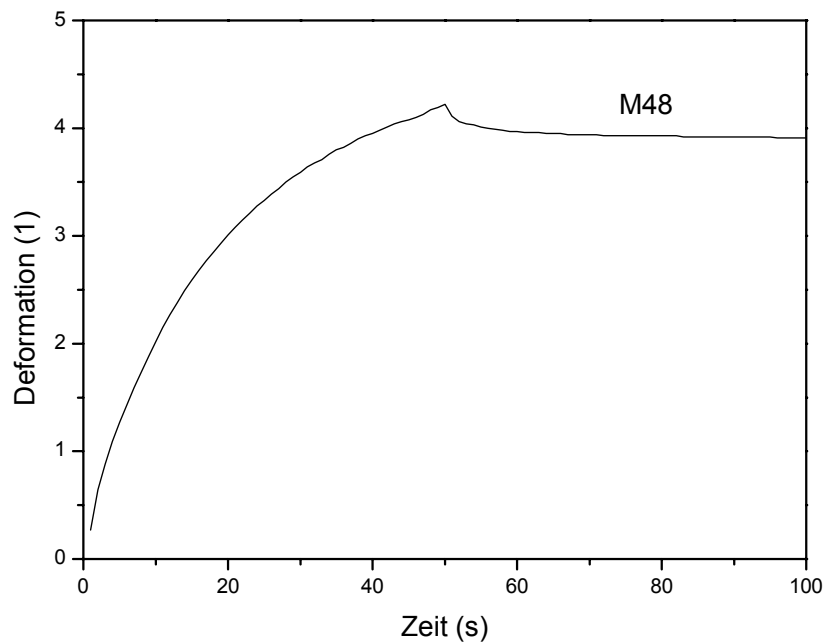


Abb. 5.6.6 Kriechversuch der O/W Emulsion mit Montmorillonit M48 ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

Die Emulsion mit M40a wurde in der Belastungsphase deutlich weniger deformiert als die M48- Probe. Die reversible Komplianz war mit 50 % um ein mehrfaches höher als 7 % bei M48.

Tab. 5.6.1 Rheologische Daten der O/W Emulsionen mit Montmorillonit M40a / M48
($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

Parameter	M40a	M48
Fließgrenze (Bingham) (Pa)	5,0	3,2
Viskosität (Bingham) (mPa s)	12,8	11,0
Hysterese fläche (Pa/s)	78,8	163,2
Rev. Kompilanz (%)	50,2	7,0
Speichermodul G' (Pa) bei 1 Hz	30,1	3,8
Verlustmodul G'' (Pa) bei 1 Hz	8,5	2,2

Im Folgenden soll der Einfluss der beiden Bentonite auf das rheologische Verhalten bei verschiedenen Feststoffzusammensetzungen untersucht werden.

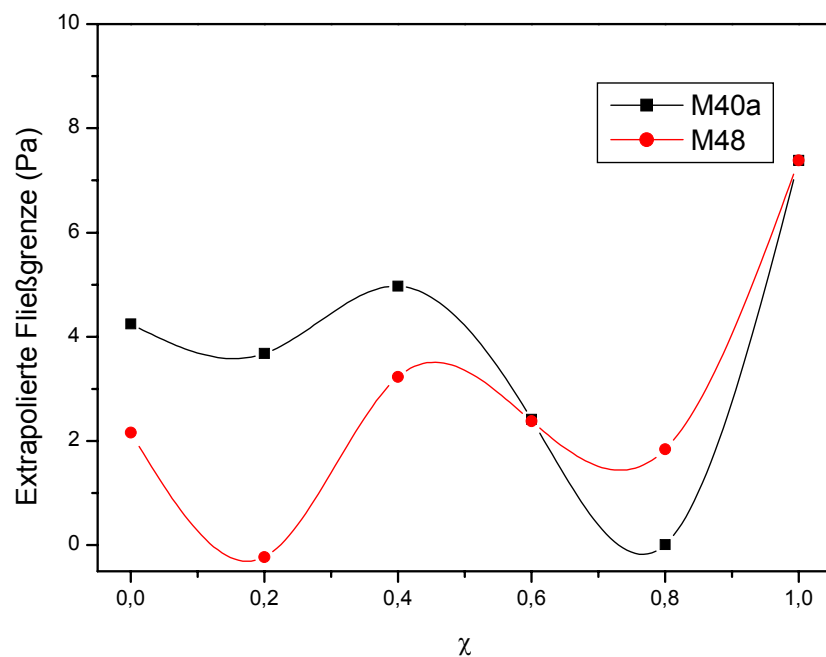


Abb. 5.6.7 Extrapolierte Fließgrenzen der O/W Emulsionen mit Montmorillonit M40a / M48
($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

Die Bingham-Fließgrenze der Emulsion mit M40a lag bei $\chi < 0,6$ oberhalb der Werte für die M48-Probe. Bei $\chi = 0,6$ waren die Fließgrenzen beider Systeme gleich, bei $\chi = 0,8$ lag τ_B für das System mit M48 höher. Die höchste Fließgrenze wiesen die Proben nur mit Hydrotalkit ($\chi = 1$) auf.

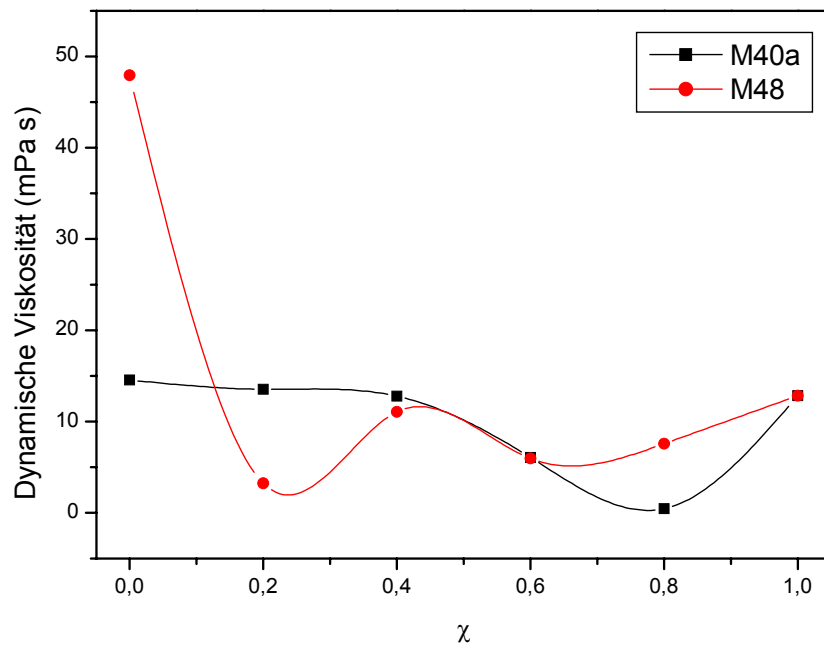


Abb. 5.6.8 Dynamische Viskosität der O/W Emulsionen mit Montmorillonit M40a / M48 ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

Die Bingham-Fließkoeffizienten aller Proben mit Ausnahme $\chi = 0$, $\chi = 0,2$ und $\chi = 0,8$ waren vergleichbar. Die M48-Emulsion hatte bei $\chi = 0$ mit etwa 50 mPas die höchste Viskosität aller untersuchten Systeme.

Die Hysterese (Abb. 5.6.9) war bei $\chi = 0$ und $\chi = 0,2$ sehr unterschiedlich. Die M40a-Emulsion war thixotrop (positive Hysteresefläche), die M48-Probe zeigte keine Hysterese ($\chi = 0$) bzw. antithixotropes Verhalten ($\chi = 0,2$).

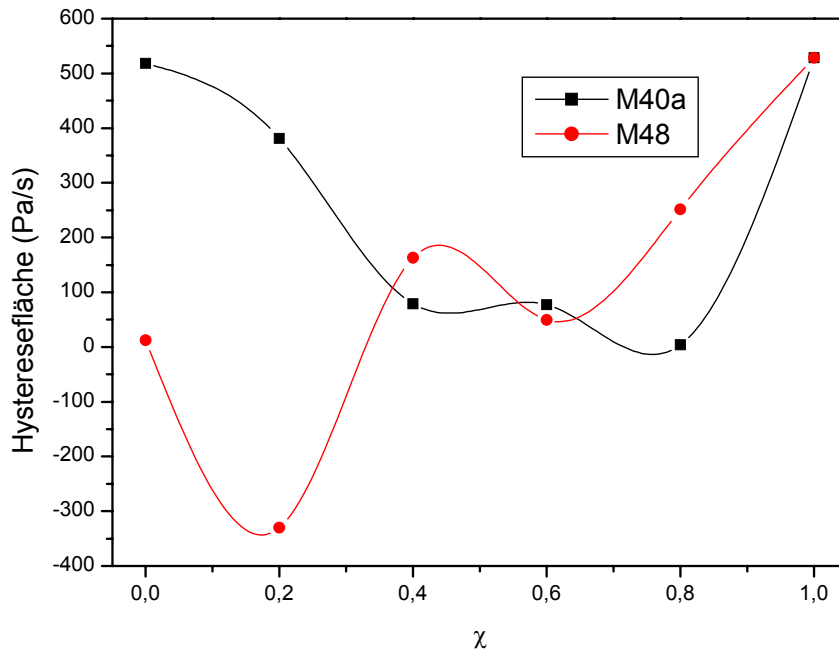


Abb. 5.6.9 Hystereseflächen der O/W Emulsionen mit Montmorillonit M40a / M48 ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

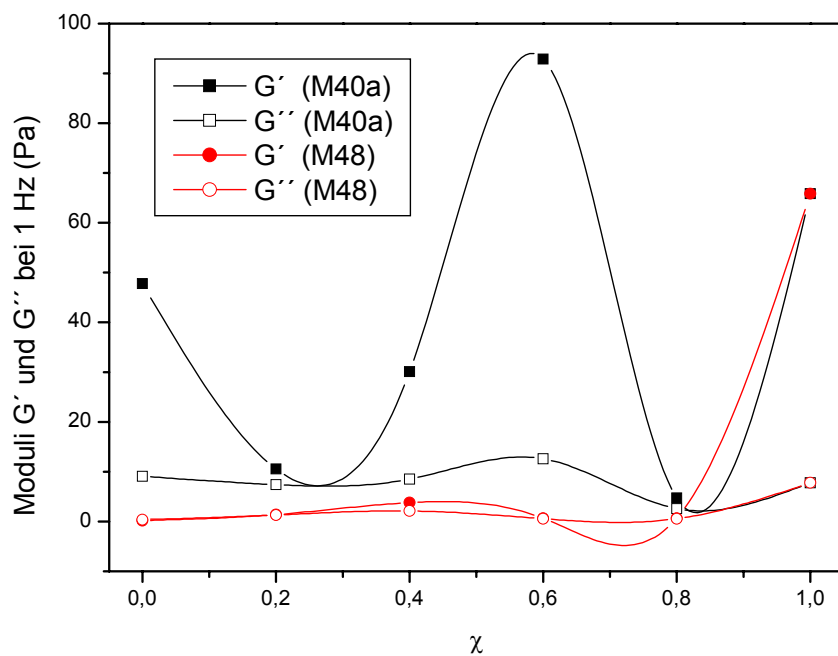


Abb. 5.6.10 Vergleich der Speicher G' - und Verlustmodule G'' bei 1 Hz der O/W Emulsionen mit Montmorillonit M40a / M48 ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

Mit Ausnahme von $\chi = 0,2$ und $\chi = 0,8$ lag der Speichermodul der M40a enthaltenden Proben deutlich über dem Verlustmodul. Bei $\chi = 0,6$ war die Differenz zwischen G' und G'' maximal. Die Emulsionen mit M48 wiesen keine signifikante Differenz der Moduli auf.

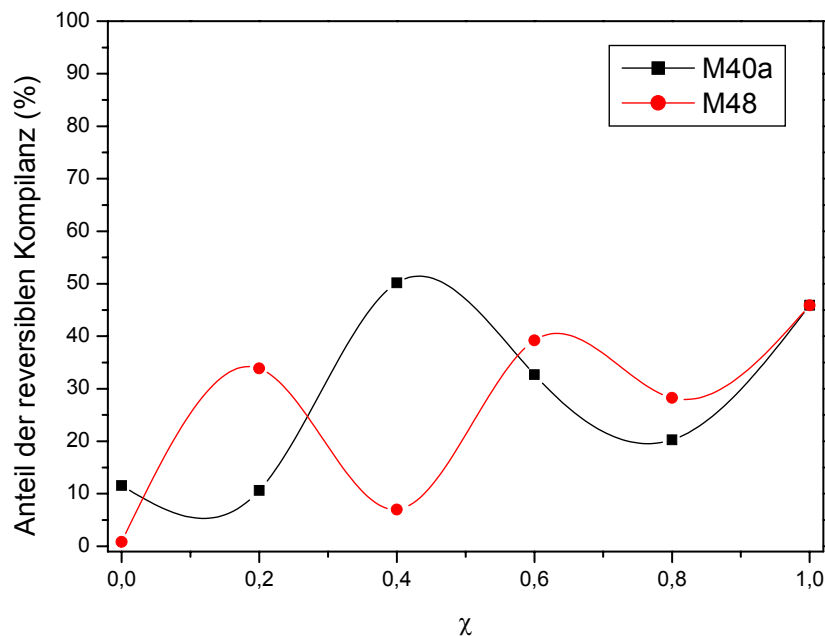


Abb. 5.6.11 Anteil der reversiblen Nachgiebigkeit der O/W Emulsionen mit Montmorillonit M40a / M48 ($\sigma = 3$, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$)

Die reversiblen Kompilanzen aller Emulsionen, ob mit M40a- oder mit M48-Anteil, zeigten keine systematische Abhängigkeit von der Feststoffzusammensetzung χ .

Das rheologische Verhalten der Emulsionen mit ausschließlich Calciumbentonit M48 soll im Folgenden näher untersucht werden.

Die Fließkurven der Emulsionen mit M48 (Abb. 5.6.12) sanken in der Reihenfolge $\chi = 1,0, 0,4, 0,8, 0,6, 0, 0,2$, also nicht parallel zum Montmorillonitgehalt. Alle Proben flossen pseudoplastisch mit kleiner Fließgrenze. Die Proben mit $\chi = 1$ und $\chi = 0,2$ waren etwas thixotrop.

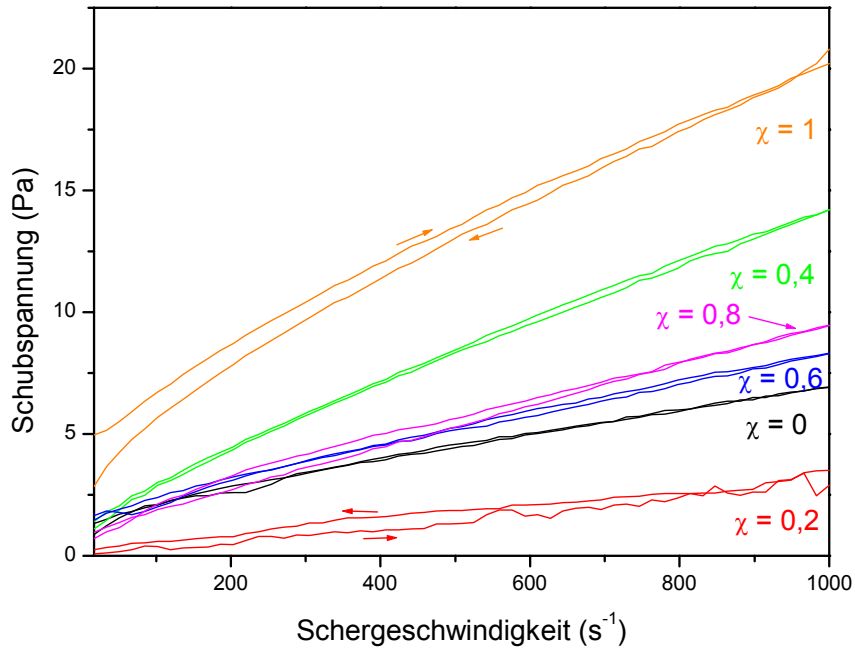


Abb. 5.6.12 Fließkurven der O/W-Emulsionen Montmorillonit M48 und Pural ($\chi = 0-1$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

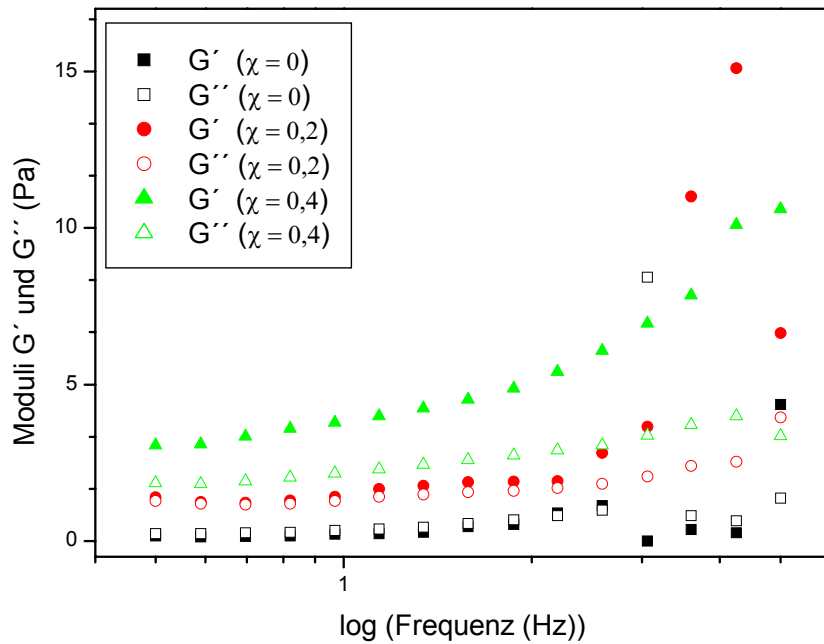


Abb. 5.6.13 Oszillationsversuche der O/W-Emulsionen Montmorillonit M48 und Pural ($\chi = 0-0,4$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

Bei $\chi = 0,2$ und $\chi = 0,4$ lag der Speicher- oberhalb des Verlustmoduls. Beide stiegen mit zunehmender Oszillationsfrequenz an. Bei den Proben mit ausschließlich Bentonit als Feststoffkomponente ($\chi = 0$) lag G'' oberhalb von G' . Ab 2 Hz schwankten die Module stark.

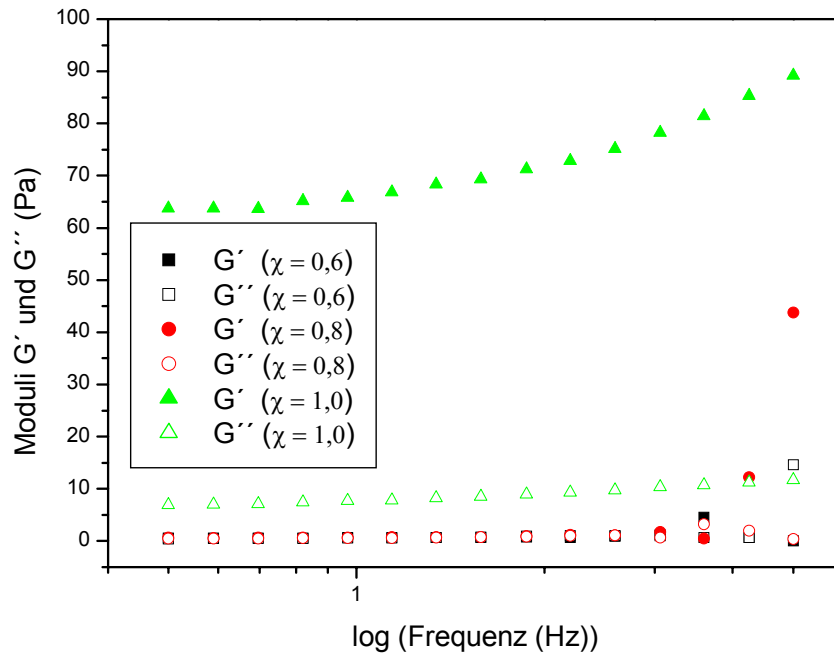


Abb. 5.6.14 Oszillationsversuche der O/W-Emulsionen Montmorillonit M48 und Pural ($\chi = 0,6-1, \sigma = 3, \Phi = 0,38$)

Die größten Differenzen zwischen G' und G'' waren bei $\chi = 1$ festzustellen. Der Unterschied zwischen Speicher- und Verlustmodul betrug 60 Pa.

Die Kriechversuche (Abb. 5.6.15, 5.6.16) zeigten, dass alle Emulsionen einen elastischen Anteil besaßen, der besonders bei $\chi = 1$ und $\chi = 0$ anhand der geringen Deformation in der Belastungsphase auffiel.

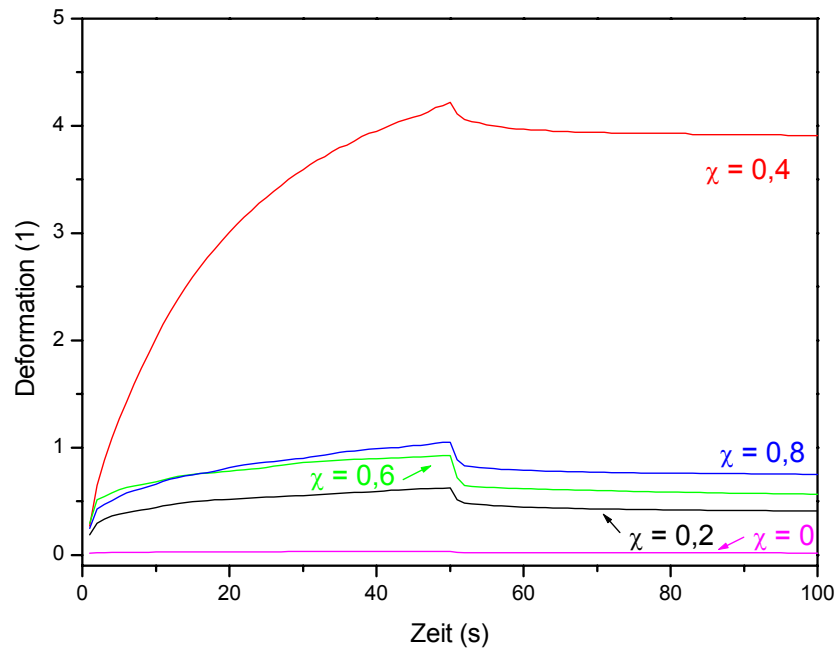


Abb. 5.6.15 Kriechversuche der O/W-Emulsionen Montmorillonit M48 und Pural ($\chi = 0-0,8$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

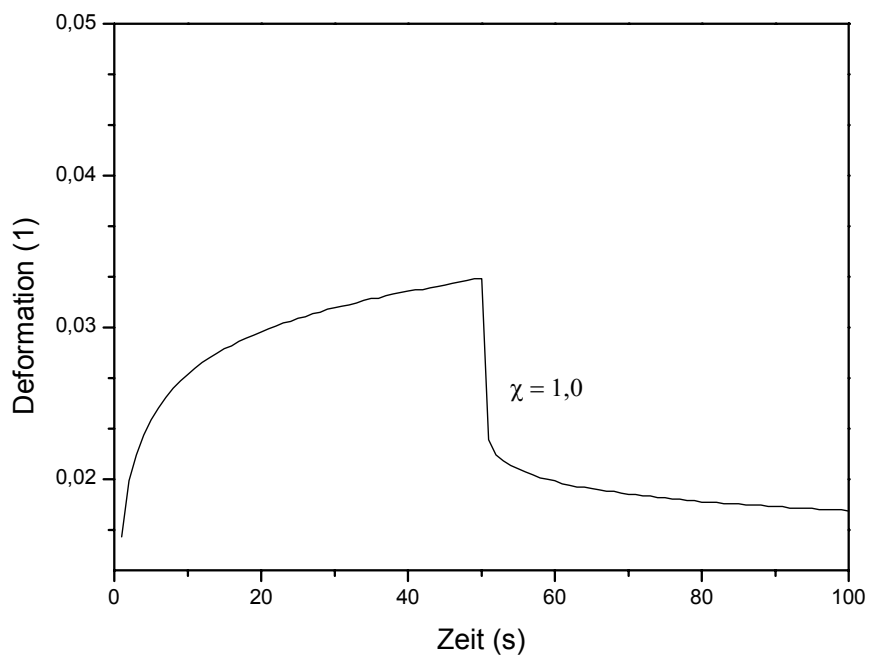


Abb. 5.6.16 Kriechversuch der O/W-Emulsion Montmorillonit M48 und Pural ($\chi = 1$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

5.6.3 Phasenlagenbestimmung

Die Untersuchung des Einflusses der Änderung der Bentonitart auf den Emulsionstyp ergab, dass alle vorliegenden Emulsionen mit unterschiedlichen Feststoffverhältnissen aus M48 und Pural Mg50 bei $\Phi = 0,38$ dem Emulsionstyp Öl-in-Wasser-Emulsion entsprachen.

5.6.4 Mikroskopische Untersuchungen

Die Durchlicht-Hellfeld-Aufnahmen der ausgewählten Emulsionen mit Calciumbentonit haben alle den gleichen Maßstab und sind gleich groß abgebildet. Bei der Emulsion nur mit Bentonit ($\chi = 0$; Abb. 5.6.17.A) war der Abstand zwischen den Öltröpfchen gering und einige Ansammlungen von Feststoff waren zu erkennen. Die mittleren Öltröpfchengrößen lagen bei $38 \mu\text{m}$ bei einer Verteilung zwischen 25 und $75 \mu\text{m}$. Bei $\chi = 0,2$ war der mittlere Öltröpfchendurchmesser auf $48 \mu\text{m}$ verschoben (Abb. 5.6.17 (B)), die Tröpfchengrößenverteilung lag zwischen 18 und $57 \mu\text{m}$, war jedoch in der Anzahlverteilung ebenfalls verschoben. Erheblich größere Tröpfchen der mittleren Größe von $52 \mu\text{m}$ und eine Verteilung 22 - $92 \mu\text{m}$ waren bei $\chi = 0,4$ zu erkennen (Abb. 5.6.17 (C)). Dabei lagerten sich kleinere Tröpfchen um größere und schienen diese zu speisen, d. h. die Bildung von größeren Tröpfchen erfolgte zu Lasten der kleineren (Ostwald Reifung). Die Emulsion koaleszierte und zeigte sich instabil.

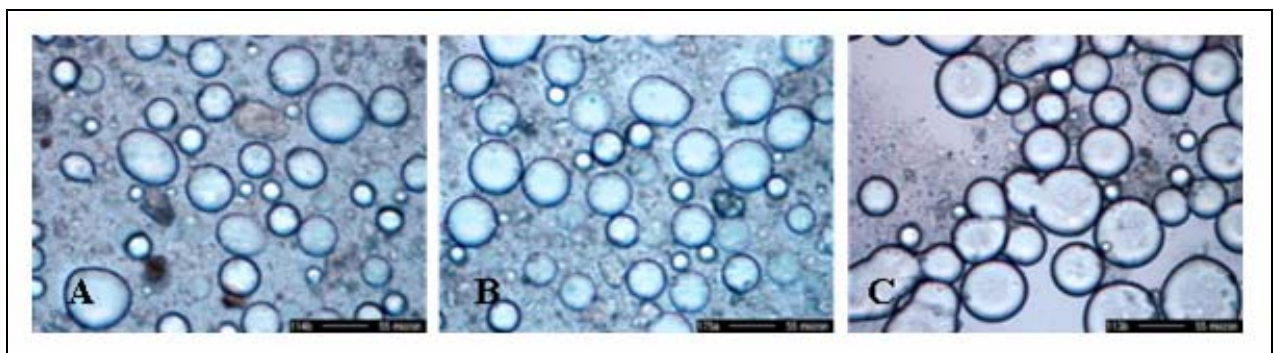


Abb. 5.6.17 Lichtmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Emulsionen mit Montmorillonit M48 und Pural ($\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$) (A) $\chi = 0$ (B) $\chi = 0,2$ und (C) $\chi = 0,4$

5.6.5 Zusammenfassung und Diskussion

Zur Erinnerung aus Kapitel 5.3: die Natriumbentonitdispersionen M40a war pseudoplastisch, der Speichermodul G' war größer als der Verlustmodul G'' , bis 2 Hz zeigten sich die Moduli als frequenzunabhängig. Die Probe zeigte nur eine kleine Deformation beim Kriechversuch und einen elastischen Anteil von 50 %. Die extrapolierte Bingham-Fließgrenze lag bei 5 Pa, die dynamische Viskosität bei 13 mPas und eine Hysterese fläche von 79 Pa/s (Thixotropie) wurde verzeichnet.

Die Calciumbentonitdispersion M48 war ebenfalls pseudoplastisch, zeigte eine geringe Modulidifferenz $G' > G''$ und ebenso bei 2 Hz konstante Moduli. Der Kriechversuch zeigte eine höhere Deformation als bei M40a und einen 7%igen elastischen Anteil. Die Bingham-Fließgrenze lag bei 3 Pa, die dynamische Viskosität bei 11 mPas und eine hatte Hysterese fläche von 163 Pa/s (Thixotropie).

In Abhängigkeiten von χ traten Unterschiede in der Bingham-Fließgrenze auf. Bei $\chi = 0,4$ war die Fließgrenze mit M40a größer als mit M48. Bei $\chi = 0,6$ waren beide Fließgrenzen gleich und bei $\chi = 0,8$ hatte M48 die größere extrapolierte Fließgrenze. Die dynamische Viskosität war bei M40a mit $\chi = 0$ viel größer als bei allen anderen Systemen mit recht ähnlichen Werten. Die Hysterese zeigte interessante Veränderungen bei M48, da im Bereich von Calciumbentonitüberschuss ($\chi = 0, 0,2$ und $0,3$) antithixotropes Verhalten vorlag. Die Erklärung könnte mit der Umordnung der starken Calciummontmorillonitplättchenstapel zu einer stabilisierenden Struktur zu tun haben. Überraschend und unerklärlich waren die hohen Hysterese werte bei ausschließlichem Hydrotalkitzusatz.

Die Stabilitätsbeurteilungen und Mikroskopaufnahmen zeigten, dass mit dem Calciumbentonit als Feststoffkomponente die Stabilisierung der Emulsionen gering war und im Vergleich mit dem Natriummontmorillonit die Eigenschaften als Pickering-Emulgator ganz schlecht im Resümee abschnitten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass für die Stabilisierung von Pickering-Emulsionen eine Gelnetzstruktur von Vorteil zusätzlich zu der Filmbildung bzw. mechanische Barriere an der Öltröpfchen-Wasser-Grenzfläche war und der untersuchte Calciumbentonit genügend stabile Gerüststrukturen in den Emulsionen aufbaute. Mit steigendem χ nahm der Anteil an M40 ab, so dass weniger stabilisierende Strukturen durch Montmorillonit aufgebaut werden konnten und es zu einem fast Newtonischem Fließverhalten kam. Da Calciumbentonit nicht delaminiert und stark sedimentiert, wurde die Stabilisierung durch die Sedimentation beeinflusst. Da bei M48 und $\chi = 0,4$ Thixotropie angezeigt wurde, deren Hysterese fläche 163 Pa/s doppelt so groß wie die

der entsprechenden Natriummontmorillonitemulsion war, obwohl dort eine Gelnetzwerkstruktur ausgebildet wurde, muss es sich um Agglomerate von Calciumbentonitstapeln unter Wirkung der Doppelhydroxid-Teilchen in der Bulkphase handeln, die die Fließgrenze und Viskosität der Emulsion ähnlich den Werten des M40a ausmachten. Auffallend war das Verhalten der Emulsion mit nur M48 als Emulgator. Diese hatte eine enorme dynamische Viskosität trotz Sol-Charakter, aber keine Hysterese, was die Abwesenheit einer Netzwerkstruktur widerspiegelte. Da M48 keine raumerfüllenden Netzwerke ausgebildet hatte und dadurch die Bewegungen innerhalb des Emulsionsystems nicht gehemmt wurden (Abnahme der Entropie), war die Eignung zur Stabilisierung von Emulsionen gering. Der frequenzabhängige Strukturaufbau ab 2 Hz von M48 Emulsionen konnte durch Bildung Bänderstrukturen über Flächen- Ca^{2+} -Ionen-Kontakte entstehen.

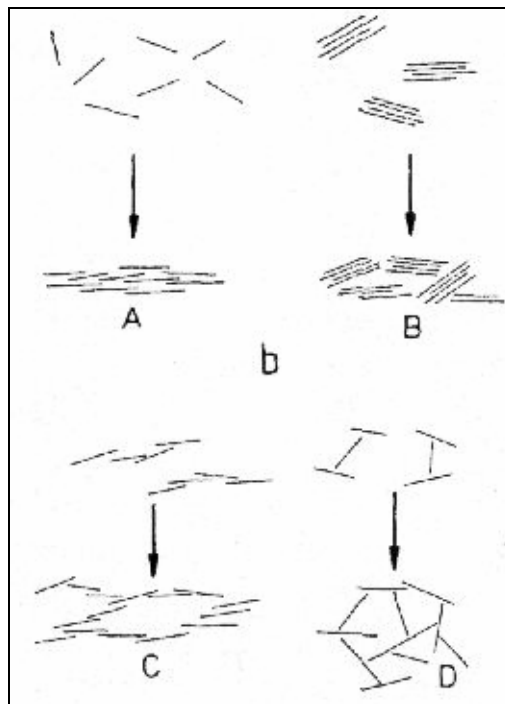


Abb. 5.6.18 Die Struktur der Sedimente plättchenförmiger Teilchen in Abhängigkeit von der Aggregation in der Lösung. (aus LAGALY UND KÖSTER, (1993))

In Abbildung 5.6.18 sind die unterschiedlichen Arten von Sedimenten plättchenförmiger Teilchen in Abhängigkeit der Aggregation in Lösung aufgeführt. Das Sediment A zeigt hierbei dichte Sedimente aus parallel gelagerten Teilchen bei einer optimalen Dispergierung, wie bei delaminiertem Natriummontmorillonit. Das Beispiel B stellt Sedimente aus plättchenförmigen Stapeln (Flächen/Flächen-Aggregation) mit einem lockeren Sediment, das auch der

Calciumbentonit bildet. Die Beispiele C und D verdeutlichen die lockeren, voluminösen Sedimente bei Bänder- und Katrenhausstrukturen, die der Natriumbentonit unter Umständen bildet (LAGALY UND KÖSTER 1993, SCHRAMM UND KWAK 1982).

Ein weiteres Defizit des Calciumbentoniten als Feststoffemulgator kam durch die Teilchengröße hinzu. Für die Stabilisierungsmechanismen der Pickering-Emulsionen (Kapitel 2.2) sind die Größe der Feststoffteilchen und deren Adsorption in die Öl-Wasser-Grenzfläche von Bedeutung. Durch das zweiwertige Zwischenschichtkation wurden die M48 Montmorillonitplättchen zu Stapeln verbrückt, so dass diese eher zur Sedimentbildung neigten statt Stabilisierung der Öltröpfchen hervorzurufen. (LAGALY, 1997; SULLIVAN UND KILPATRICK, 2002).

5.7 Einfluss der Art des Doppelhydroxides auf das Basisemulsionssystem

In diesem Kapitel wird der Einfluss eines weiteren Doppelhydroxids auf die Pickering-Emulsionen betrachtet. Das Basisemulsionssystem aus 5.3 enthielt das käufliche LDH Pural Mg50 der Firma Sasol mit Carbonat als Zwischenschichtanion und einer mittleren Teilchengröße von 25 μm (Kapitel 5.1). Das selbst hergestellte nitrathaltige Doppelhydroxid HT-NO₃ (HT 804) hatte die mittlere Teilchengröße von 2,8 μm , weitere Daten sind in Kapitel 5.1.1.2 zusammengefasst.

5.7.1. Stabilitätsbeurteilung

Bei den Langzeitstabilitätstests von 24 Monaten wurden eine orangene Verfärbung der Emulsionen mit dem nitrathaltigen Doppelhydroxid festgestellt. Die Systeme mit einem Überschuss an Natriumbentonit ($\chi = 0$ und 0,2) wiesen eine Gelstruktur auf, die restlichen Emulsionen ($\chi = 0,4$ bis 1) waren flüssig. Die Proben waren homogen bis $\chi = 0,6$, danach begann die Koaleszenz in die einzelnen Phasen.

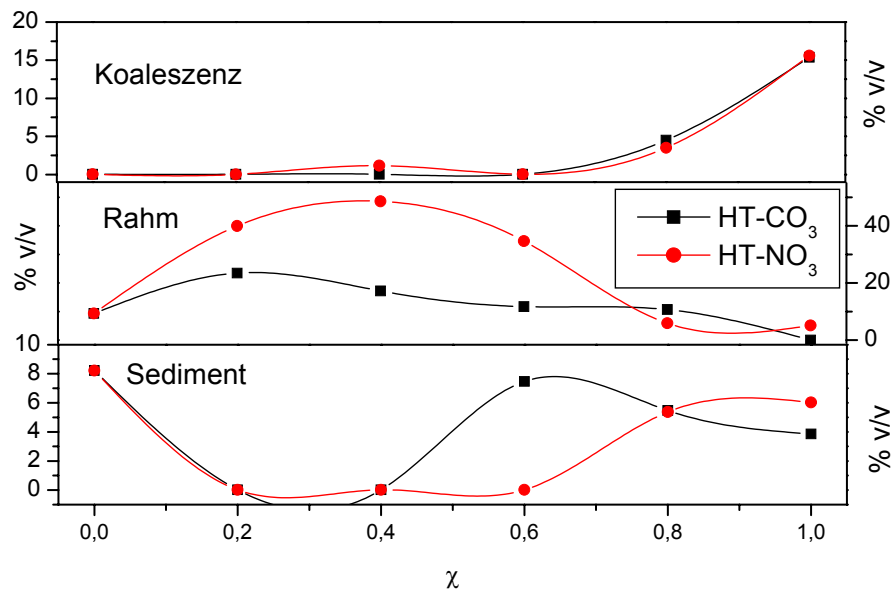


Abb. 5.7.1 Zentrifugentestergebnisse der Variation der Hydrotalkitart auf die Basisemulsion

Auch der Zentrifugentest ergab, dass die Systeme mit der Zusammensetzung $\chi = 0$ bis $0,6$ keine Koaleszenz zeigten. Ab $\chi = 0,6$ war wie bei der Emulsionsreihe des Carbonat-LDH ein Anstieg der Koaleszenz zu erkennen. Die Rahmvolumina im Bereich $\chi = 0$ bis $0,8$ mit einem Maximum bei $\chi = 0,4$ (50% v/v) waren größer als bei Pural Mg50 Proben. Die Sedimentvolumina von den Nitrat-Hydrotalkiten zeigten im Bereich $\chi = 0,2$ bis $0,6$ geringe Anteile, ab $\chi = 0,6$ stiegen diese dann erwartungsgemäß an.

5.7.2 Rheologische Untersuchungen

Zuerst wurde das Fließverhalten bei einer Feststoffzusammensetzung $\chi = 0,4$ und einem Feststoff- bzw. Ölgehalt von $\sigma = 3\%$ und $\Phi = 0,38$ gemessen.

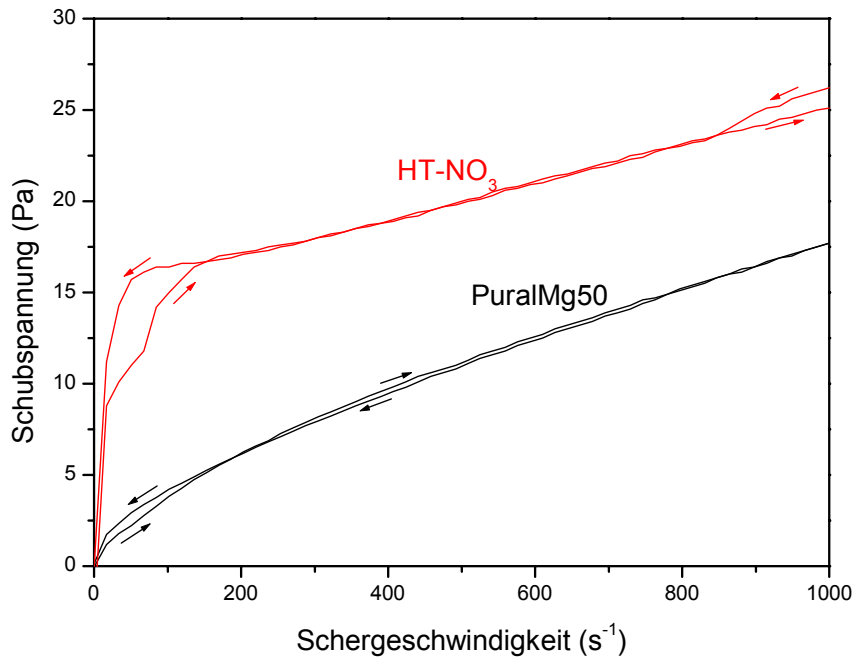


Abb. 5.7.2 Fließkurven der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO₃ ($\chi=0,4$, $\sigma=3$, $\Phi=0,38$)

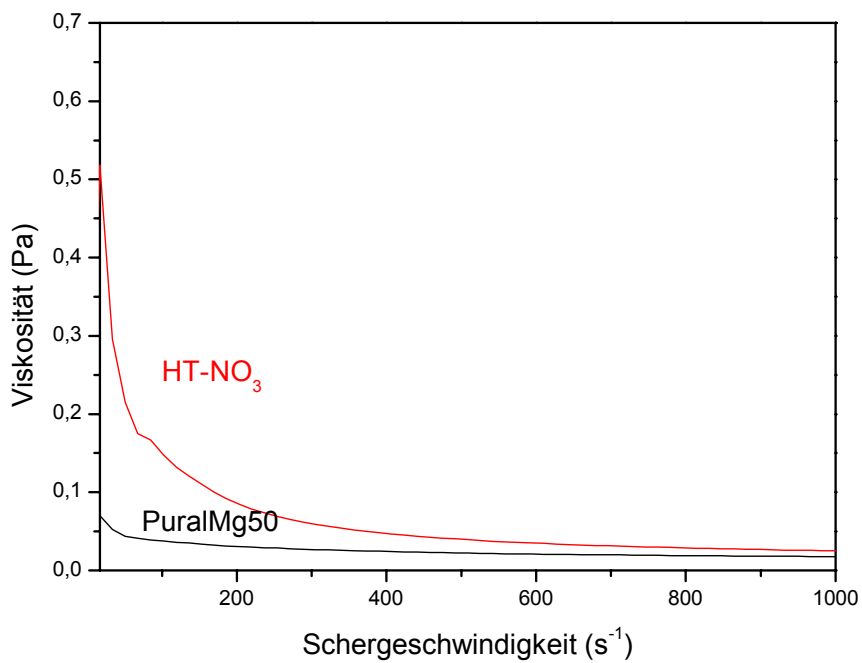


Abb. 5.7.3 Viskositätskurven der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO₃ ($\chi=0,4$, $\sigma=3$, $\Phi=0,38$)

Die Fließkurven in Abb. 5.7.2 zeigten für den nitrathaltigen LDH bei Scherraten kleiner 200 s^{-1} eine ausgeprägte Hysterese (Antithixotropie) mit einem antithixotropen und steilem pseudoplastischen Kurvenverlauf. Eine geringe Hysterese (Thixotropie) bei kleinen Scherraten war auch mit Pural zu erkennen. Die Viskosität (Abb. 5.7.3) nahm bis zu einer Schergeschwindigkeit von 200 s^{-1} ab. Mit HT-NO₃ trat eine dreifach größere Bingham-Fließgrenze gegenüber Pural auf, allerdings waren die Viskositäten (Tab. 5.7.1) ähnlich.

Die Oszillations- und Kriechversuche zeigten für beide Systeme bei $\chi = 0,4$ eine starke Gelbildung an (Abb. 5.7.4 und 5.7.5). Der Speichermodul (Tab. 5.7.1) lag mit HT-NO₃ um 650 Pa enorm höher. Die Abbildung 5.7.6 wies für Pural Mg50 eine stark ausgebildete Viskoelastizität mit einem elastischen reversiblen Anteil von 50% aus. Mit HT-NO₃ war die Deformation entsprechend dem hohen Speichermodul gering, die reversible Kompilanz betrug 47% (Tab. 5.7.1).

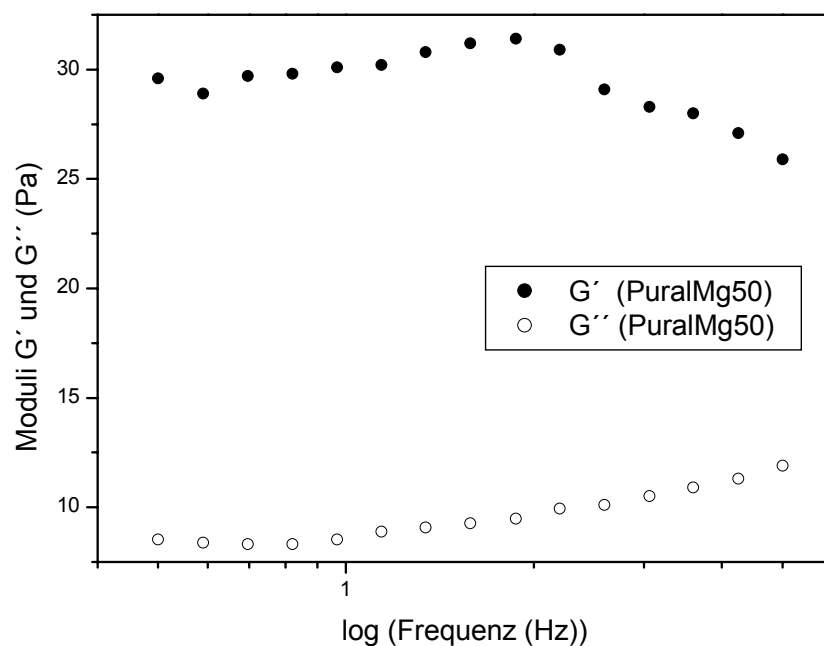


Abb. 5.7.4 Speicher- G' und Verlustmoduli G'' bei 1 Hz der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 ($\chi=0,4$, $\sigma=3$, $\Phi=0,38$)

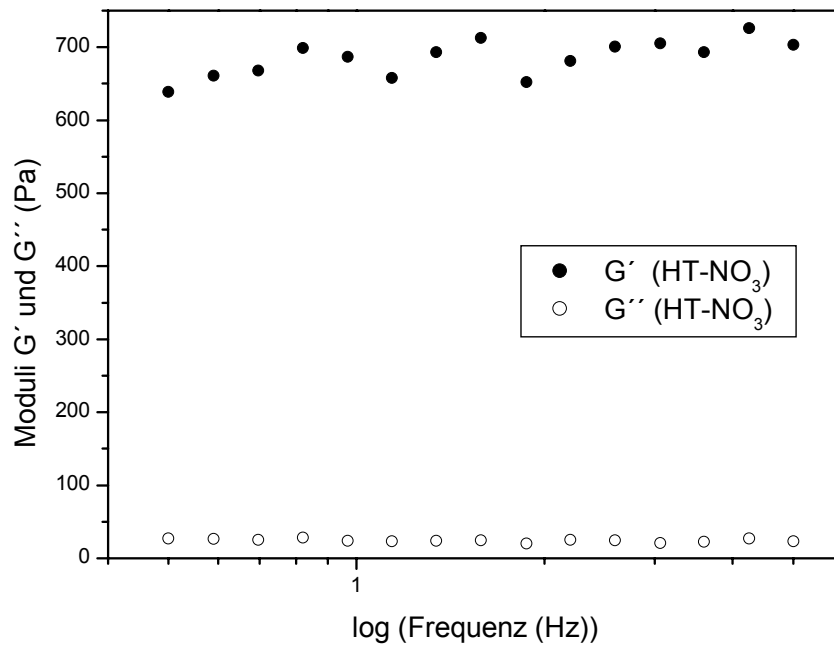


Abb. 5.7.5 Speicher- G' und Verlustmoduli G'' bei 1 Hz der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und HT- NO_3 ($\chi=0,4$, $\sigma=3$, $\Phi=0,38$)

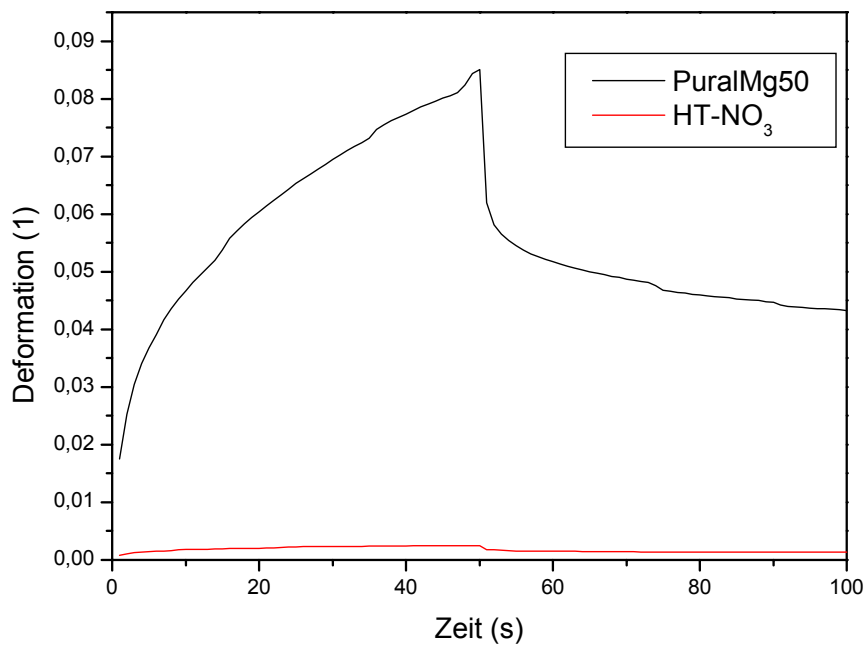


Abb. 5.7.6 Kriechkurven der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO_3 ($\chi=0,4$, $\sigma=3$, $\Phi=0,38$)

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

Tab. 5.7.1 Rheologische Daten der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO₃ ($\chi=0,4$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

	PuralMg50	HT-NO₃
Fließgrenze (Bingham) (Pa)	4,97	14,65
Dynamische Viskosität (mPa s)	12,79	10,51
Hysteresefläche (Pa/s)	78,78 (thixotrop)	-424,28 (antithixotrop)
Rev. Kompilanz (%)	50,16	47,08
Speichermodul G' (Pa) bei 1 Hz	30,1	687
Verlustmodul G'' (Pa) bei 1 Hz	8,53	23,9

Die Messung bei einem Feststoffverhältnis von $\chi = 0,4$ zeigte wesentliche Unterschiede in dem Fließverhalten beim Einsatz der beiden Doppelhydroxide. Nun ist es von wesentlicher Bedeutung, wie und ob sich die rheologischen Eigenschaften der Systeme mit Änderung der Feststoffzusammensetzung verhalten.

Die extrapolierten Fließgrenzen (Abb. 5.7.7) variierten für Pural bei $\chi = 0 - 0,6$ zwischen 2,5-5 Pa und sanken ab $\chi = 0,8$ zu einem bis 15 Pa Minimum. Mit HT-NO₃ ergab sich ein breites Maximum zwischen $\chi = 0,2$ und $0,6$ und ein erneutes Minimum bei $\chi = 0,8$. Interessant war, dass beide Emulsionssysteme bei $\chi = 0,8$ keine bzw. kaum messbare Fließgrenzen aufwiesen. Die dynamische Viskosität (Abb. 5.7.8) stieg mit steigendem HT-NO₃-Anteil an, im Gegensatz zu den Emulsionen mit Pural Mg50.

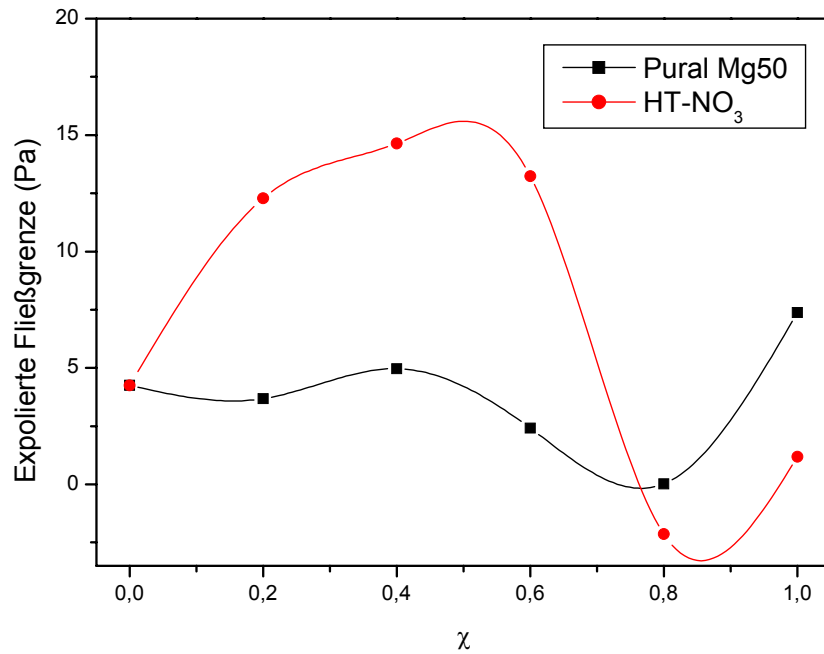


Abb. 5.7.7 Extrapolierte Fließgrenzen der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO₃ ($\chi=0-1$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

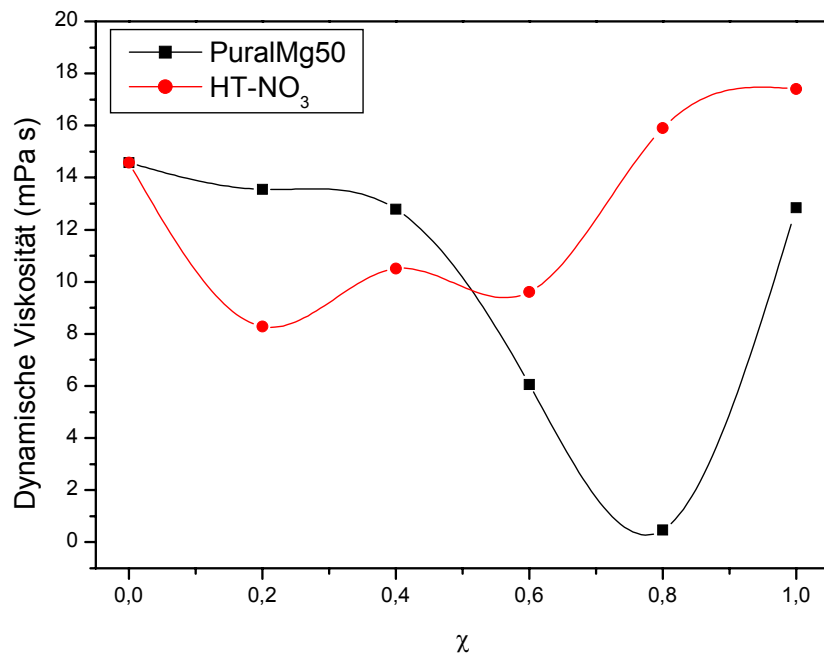


Abb. 5.7.8 Dynamische Viskosität der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO₃ ($\chi=0-1$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

Bei Pural Mg50 sank das Ausmaß der Thixotropie (Abb. 5.7.9) mit steigendem LDH-Gehalt bis hin zu $\chi = 0,8$ (keine Hysterese) ab. Die Pickering-Emulsionen mit HT-NO₃ verhielten sich immer antithixotrop. Besonders stark war diese Eigenschaft bei $\chi = 0,8$.

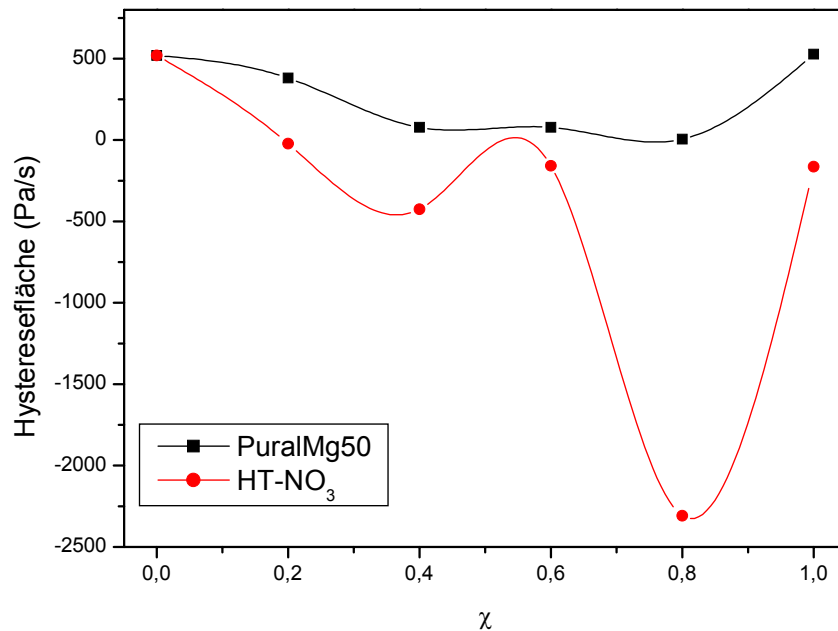


Abb. 5.7.9 Hysteresefläche der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO₃ ($\chi=0-1$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

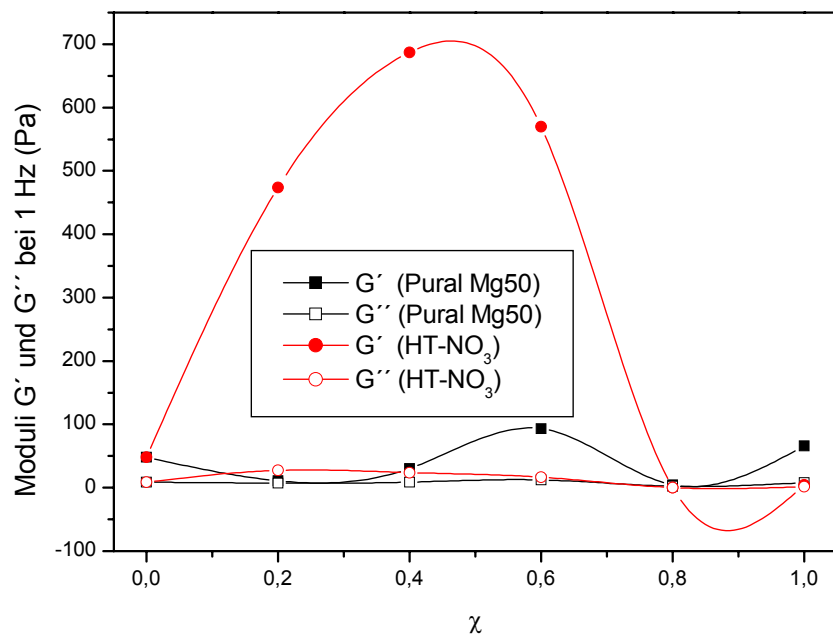


Abb. 5.7.10 Speicher- G' und Verlustmoduli G'' bei 1 Hz der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO₃ ($\chi=0-1$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

Die Oszillationsmessungen (Abb. 5.7.10) zeigten einen enormen Anstieg des Speichermoduls in Gegenwart von HT-NO₃ bei $\chi = 0,2 - 0,6$.

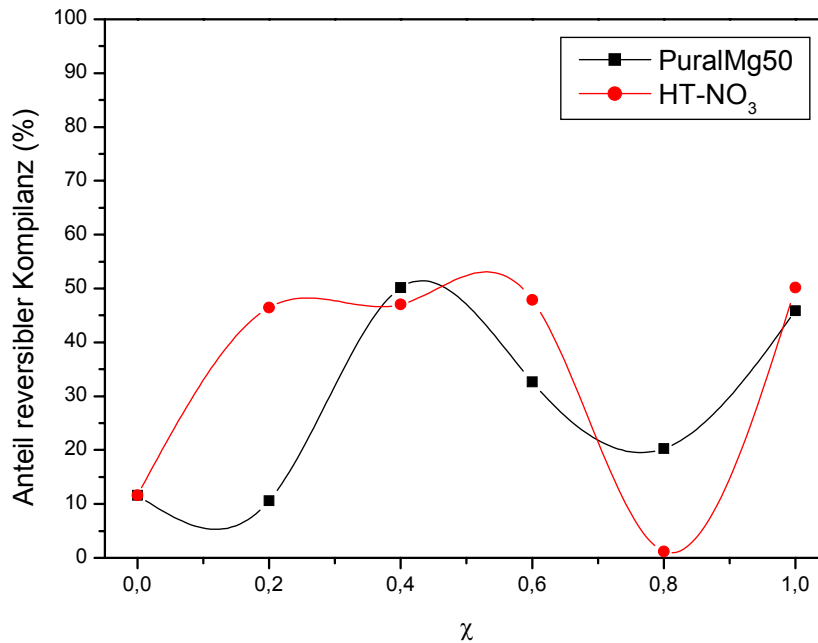


Abb. 5.7.11 Anteil der reversiblen Nachgiebigkeit der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO₃ ($\chi= 0-1$, $\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$)

Die reversiblen Kompilanz aus den Kriechversuchen (Abb. 5.7.11) zeigten bei den nitrathaltigen LDH-Emulsionen einen annähernd konstanten Elastizitätsanteil von 50%, bei $\chi = 0,2$ bis $\chi = 0,6$. Mit $\chi = 0,8$ wurde nur reines viskoses Verhalten gemessen. Die Pural Mg50 Mischungen erreichten nur bei $\chi = 0,4$ und $\chi = 1$ eine reversible elastische Kompilanz von 50%.

5.7.3 Phasenlagenbestimmung

Bei Verwendung von HT-NO₃ traten bei allen Werten von χ eindeutig Öl-in-Wasser-Emulsionen auf gleichermaßen bei den Pural-Zusammensetzungen.

5.7.4 Mikroskopische Untersuchungen

Die Hellfeldaufnahmen der nitrathaltigen Emulsionen mit $\chi = 0,2$ und $\chi = 0,4$ sind in Abb. 5.7.12 dargestellt. Bei 100-facher Vergrößerung kann man gut die direkte Umgebung der Öltröpfchen erkennen. Diese enthalten unterschiedlich dicke Ränder aus Feststoffen.

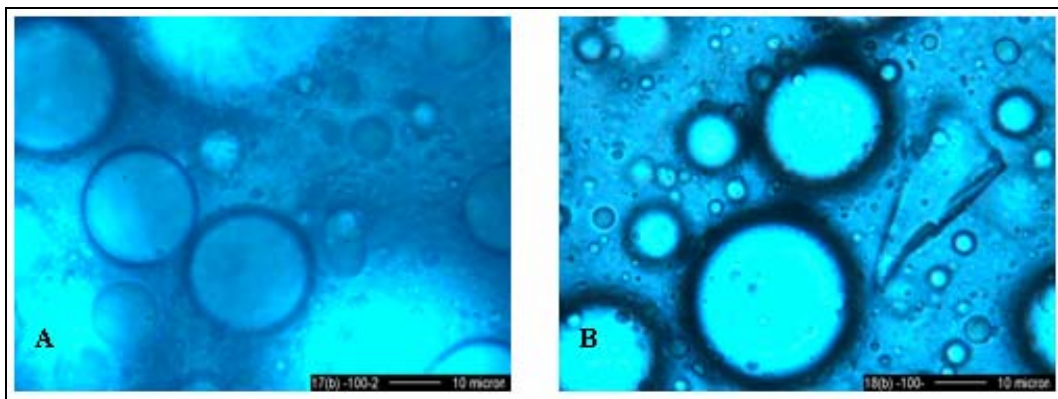


Abb.5.7.12 Lichtmikroskopische Aufnahmen der O/W-Emulsionen Montmorillonit M40a und Pural Mg50 bzw. HT- NO₃ ($\sigma = 3$, $\Phi = 0,38$) bei 100 facher Vergrößerung (A) $\chi = 0,2$ und (B) $\chi = 0,4$

5.7.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die O/W-Emulsionen, stabilisiert mit Natriumbentonit (M40a) und HT-NO₃ waren stabil bis $\chi = 0,6$, danach begann die Phasenseparation. Die Mikroskopbilder zeigten, weshalb die Emulsionen stabil waren. Die Hydrotalkitplättchen wurden sehr gut in der Grenzphase zwischen Öl-Wasser adsorbiert und stabilisierten diese als feste mechanische Barriere. Dies stimmte mit der Modellvorstellung der Stabilisierung von Bentonit/Hydrotalkit-Heterokoagulaten von Abend (ABEND, 1999; ABEND ET AL., 1998; ABEND UND LAGALY, 2001) überein. Die Emulsionen waren im Vergleich zu dem Basistemulsionssystem schon ab $\chi = 0,4$ flüssig (mit Pural erst bei $\chi = 0,8$).

Die O/W-Emulsionen mit nitrathaltigem Hydrotalkit bei $\chi = 0,4$ ergab plastisches und scherverdünnendes Verhalten. Es war $G' > G''$ und frequenzunabhängig. Der elastastische Anteil betrug 50 %. Die Bingham-Fließgrenze lag bei 15 Pa, die dynamische Viskosität bei 10,5 mPas. Die Emulsion war antithixotrop.

In Abhängigkeit zu χ lag die Bingham-Fließgrenze bei dem nitrathaltigen System bis $\chi = 0,6$ höher als mit dem Pural (Carbonat-HT), ab $\chi = 0,8$ umgekehrt. Die dynamische Viskosität war mit HT-NO₃ bis $\chi = 0,4$ kleiner als mit Pural, ab $\chi = 0,6$ war es wieder umgekehrt. Die Hysterese bei HT-NO₃ zeigte sich geringer als mit Pural. Bei $\chi = 0,8$ war das System ausgeprägt

antithixotrop. Der Speichermodul von HT-NO₃-Emulsion lag von $\chi = 0,2$ bis 0,6 sehr weit über G' der Pural-Emulsion. Der elastische Anteil erreichte bei beiden Emulsionssystemen maximal 50%.

Die Eigenschaften der Pickering-Emulsionen verändern sich erheblich mit der Art des Doppelhydroxids (aber auch mit der Art des Montmorillonits, Kap.5.6). Sicher ist eher der Unterschied auf die Eigenschaften der Emulsion durch den Einfluss des Anions des LDH (Nitrat und Carbonat). Aber auch die Teilchen- bzw. Aggregatgröße der Doppelhydroxide wird eine Rolle spielen. Je kleiner und feinverteilter die Feststoffpartikel sind, desto dichter und damit stabiler können sich die mechanischen Barrieren um die Öltröpfchen ausbilden. Der Mittelwert der Teilchengrößen von Pural Mg50 lag bei 24,5 μm und dem eigensynthetisiertem HT 804 bei 2,8 μm .

5.8 Einfluss der Ölart im Basisemulsionssystem

In den vorigen Kapiteln wurde der Einfluss der verschiedenen Feststoffe auf Stabilitäts- und rheologisches Verhalten der Pickering-Emulsionen untersucht. In diesem Abschnitt wurde die Abhängigkeit der Fließeigenschaft von der Ölart diskutiert. Es wurden neun Naturöle und zum Vergleich ein Silikonöl (Polymethylsiloxan) bei einem Feststoffgehalt von 3 % und einem Ölvolumenanteil von 38 % v/v untersucht.

5.8.1 Stabilitätsbeurteilung

Die Langzeitstabilität der Emulsionen mit zehn verschiedenen Ölen bei unterschiedlichen Feststoffzusammensetzungen χ sind in Tabelle 5.8.1 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Tabelle 5.8.1 wurden in Abbildung 5.8.1 verdeutlicht. Nach dem Langzeitstabilitätstest waren die Emulsionen mit Rapsöl am stabilsten.

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

Tab. 5.8.1 Langzeitstabilitätstest mit verschiedenen Ölen

		$\chi = 0$	$\chi = 0,2$	$\chi = 0,4$	$\chi = 0,6$	$\chi = 0,8$	$\chi = 1,0$
Sonnenblumenöl	Stabilität	stabil	stabil	stabil	Beginn PS ¹	instabil	instabil
	Konsistenz	gelartig ³	gelartig ³	gelartig ³	Creinig ³	flüssig	flüssig
Sojaöl	Stabilität	stabil	stabil	stabil	Beginn PS ¹	instabil	instabil
	Konsistenz	gelartig ²	gelartig ²	gelartig ²	gelartig ²	cremig	flüssig
Rapsöl	Stabilität	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil
	Konsistenz	gelartig	gelartig	gelartig	gelartig	gelartig	gelartig
Rizinusöl	Stabilität	stabil	stabil	stabil	Beginn PS ¹	instabil	instabil
	Konsistenz	gelartig	gelartig	gelartig	cremig	flüssig	flüssig
Jojobaöl kaltgepr.	Stabilität	stabil	stabil	stabil	stabil	Beginn PS ¹	instabil
	Konsistenz	gelartig	gelartig	gelartig	gelartig	cremig	flüssig
Jojobaöl raffiniert	Stabilität	stabil	stabil	Beginn PS ¹	instabil	instabil	instabil
	Konsistenz	gelartig ³	gelartig ³	gelartig ³	gelartig ³	cremig	flüssig
Avocadoöl	Stabilität	stabil	stabil	Beginn PS ¹	instabil	instabil	instabil
	Konsistenz	gelartig	gelartig	gelartig	gelartig	cremig	flüssig
Mandelöl	Stabilität	stabil	stabil	stabil	Beginn PS ¹	instabil	instabil
	Konsistenz	gelartig	gelartig	gelartig	gelartig	cremig	Flüssig
Olivenöl	Stabilität	stabil	stabil	stabil	stabil	Beginn PS ¹	instabil
	Konsistenz	gelartig ³	gelartig ³	gelartig ³	gelartig ³	cremig	flüssig
Silikonöl	Stabilität	stabil	stabil	stabil	stabil	Beginn PS ¹	instabil
	Konsistenz	gelartig ³	gelartig ³	gelartig ³	gelartig ³	cremig	flüssig

¹ Phasentrennung ² Färbung nach orange ³ thixotrop

Emulsionen mit Ölart	Stabilität
Rapsöl	
Jojobaöl kaltgepresst	
Silikonöl	
Olivenöl	
Mandelöl	
Sojaöl	
Rizinusöl	
Sonnenblumenöl	
Avocadoöl	
Jojobaöl raffiniert	

Abb.5.8.1 Langzeitstabilisationstest in Abhängigkeit vom Öl

Die Zentrifugentests der unterschiedlichen Emulsionen sollen die visuell erbrachten Ergebnisse der Stabilitätstests (Tab.5.8.1.) festigen (Abb. 5.8.2 bis 5.8.4). Der Einfluss des Öls wurde bestätigt.

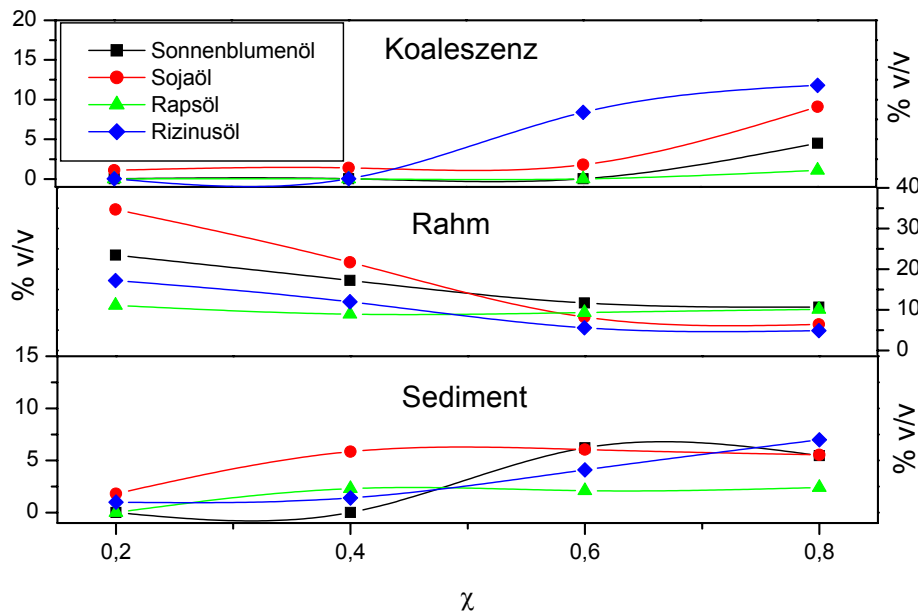


Abb. 5.8.2 Stresstabilität (Zentrifugentests) bei verschiedenen Ölarten ($\Phi = 0,38, \sigma = 3\%$)

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

Sonnenblumenöl hatte im Bereich $\chi = 0,2-0,6$ niedere Koaleszenzgrade, danach ansteigend auf 4,8 bei $\chi = 0,8$. Das Rahmvolumen war von $\chi = 0,2$ nach $\chi = 0,8$ abnehmend und der Sedimentanteil lag bei $\chi = 0,2$ und $\chi = 0,4$ bei annähernd Null, dann weitergehend zu höheren Werten. Der Koaleszenzgrad von Sojaöl lag im Bereich $\chi = 0,2$ bis 0,6 konstant nahe Null, dann ansteigend. Ein entgegengesätzlicher Verlauf des Rahmvolumen konnte beobachtet werden, das bei $\chi = 0,2$ den größten Wert mit ca. 40 % v/v hatte. Die Sedimentsanteile steigen ab $\chi = 0,2$ mit 2,4 % v/v auf 6 % v/v bei $\chi = 0,4$ und verblieben in diesem Bereich trotz weiterer Erhöhung des Hydrotalkitanteils. Das Rapsöl zeigte bei allen Zusammensetzungen konstante Werte (Koaleszenzgrad bei Null, Rahmvolumen bei 10 % v/v und Sedimentvolumen etwa 2,5% v/v). Das Rizinusöl zeigte bis $\chi = 0,4$ keine Koaleszenz, die dann aber auf 12 % anstieg (Abb. 5.8.2).

Das kaltgepresste Jojobaöl zeigte im Bereich $\chi = 0,2$ bis 0,6 niedere Koaleszenzgrade, diese stiegen ab $\chi = 0,6$ steil an (Abb. 5.8.3). Der Rahmanteil der Emulsion hatte bei $\chi = 0,2$ ihren Höchstwert mit 27,6 % v/v und sanken nach und nach auf 1,8% v/v ab. Das Sedimentvolumen nahm ab $\chi = 0,4$ einen konstanten Wert bei 5,6 % v/v ein. Jojobaöl raffiniert und Avocadoöl (Abb. 5.8.3) zeigten nahezu keine Koaleszenz bis $\chi = 0,4$. Das Rahmvolumen fiel mit Zunahme von χ ab. Die Sedimentanteile erreichten mit allen drei Ölen die $\chi \geq 0,4$ einen konstanten Wert von etwa 5,4 %.

Die Koaleszenz stieg bei Mandelöl, Olivenöl und Siliconöl (Abb. 5.8.4) ab $\chi = 0,4$ in ähnlicher Weise an. Im Vergleich zu den beiden anderen Ölen ergab das Mandelöl bei $\chi = 0,2$ ein hohes Rahmvolumen, aber kein Sediment.

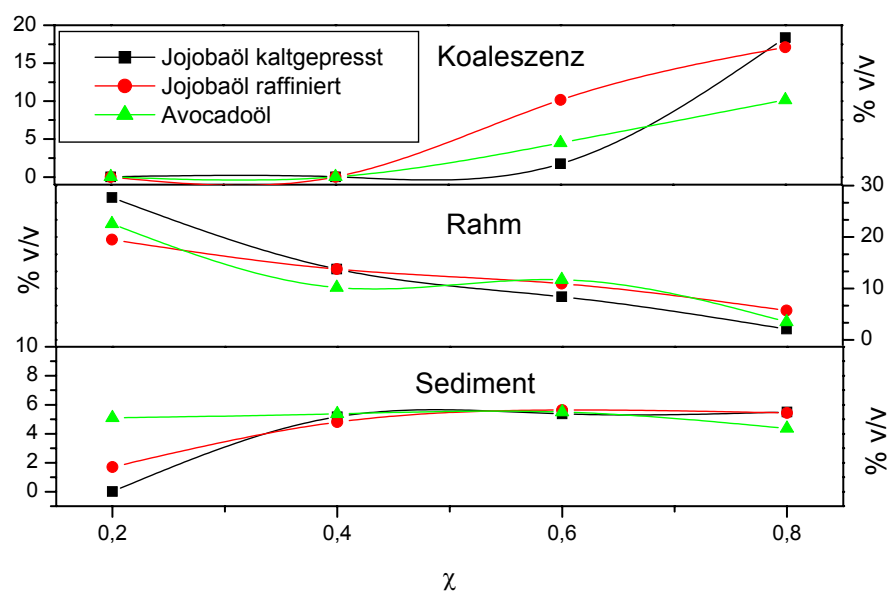


Abb. 5.8.3 Stresstabilität (Zentrifugentests) bei verschiedenen Ölarten ($\Phi = 0,38$, $\sigma = 3\%$)

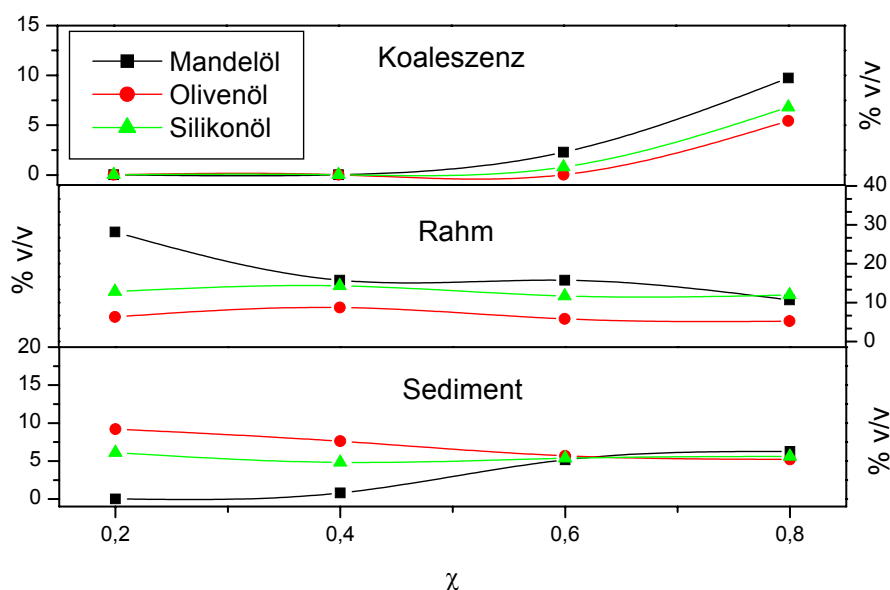


Abb. 5.8.4 Stresstabilität (Zentrifugentests) bei verschiedenen Öarten ($\Phi = 0,38$, $\sigma = 3\%$)

5.8.2 Rheologische Untersuchungen

Die Fließkurven (Abb. 5.8.5 und 5.8.6) zeigen durchweg pseudoplastisches Verhalten und auffällig unterschiedlich große Hystereseflächen. Mit Hilfe der Fließkurven und der Hystereseflächen (Tab. 5.8.2) kann man die Öl-Emulsionssysteme in verschiedene Gruppen unterteilen. Mit Jojobaöl (Hysteresefläche von kaltgepresst 13963 Pa/s und raffiniert 6078 Pa/s), Olivenöl (2142 Pa/s) sowie dem Silikonöl (17634 Pa/s), wurde starke Thixotropie beobachtet. Das in dieser Arbeit im Basisemulsionssystem verwendete Sonnenblumenöl zeigte geringeres thixotropes Verhalten. Die zweite Gruppe umfasst Öle mit antithixotropen Verhalten; auch hier traten enorme Hystereseflächen bei Sojaöl (-4834 Pa/s), Mandelöl (-1707 Pa/s) und Avocadoöl (-844 Pa/s) auf, weniger ausgeprägt bei Raps- und Rizinusöl.

Die höchsten Bingham Fließgrenzen lagen bei 60 Pa (Silikonöl) und 50 Pa (kaltgepresstes Jojobaöl). Die geringsten Fließgrenzen fanden sich bei Avocadoöl mit 1,38 Pa und Mandel- sowie Rapsöl.

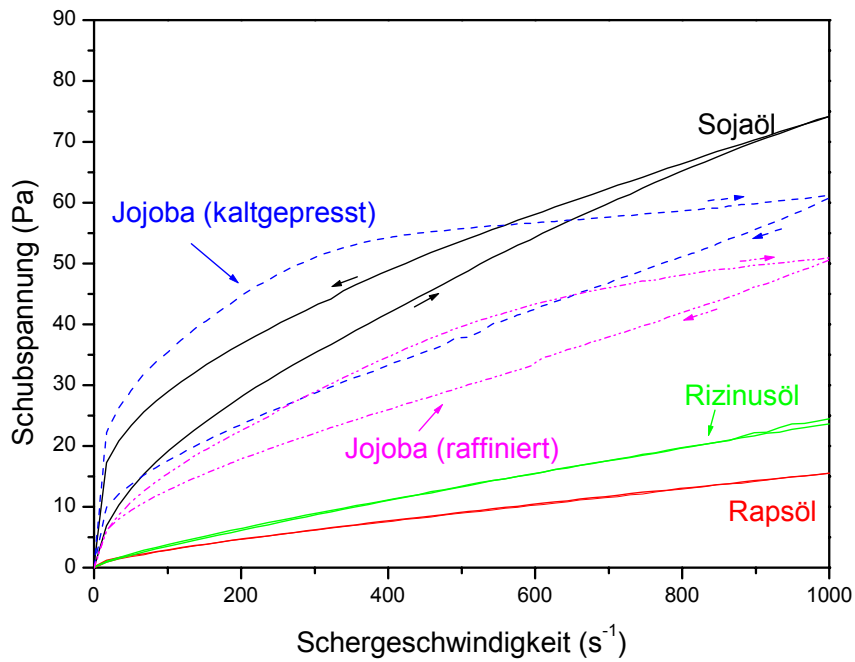


Abb. 5.8.5 Fließkurven der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölarten

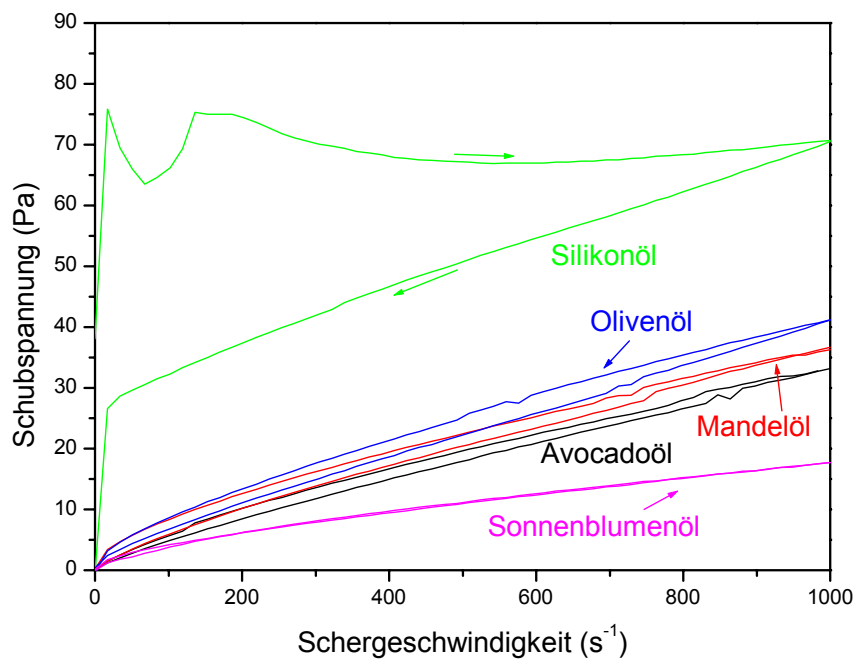


Abb. 5.8.6 Fließkurven der O/W-Emulsionen (3% Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölarten

Tab. 5.8.2 Rheologische Daten der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölartern

	Fließgrenze (Pa)	dynamische Viskosität (mPa s)	Hysteresefläche (Pa/s)
Avocadoöl	1,38	31,86	-845
Mandelöl	2,18	34,95	-1707
Rapsöl	2,31	13,24	-114
Rizinusöl	3,53	20,17	-179
Sonnenblumenöl	4,97	12,79	79
Olivenöl	11,30	30,04	2142
Sojaöl	25,79	48,95	-4834
Jojobaöl (raffiniert)	34,12	17,17	6078
Jojobaöl (kaltgepresst)	49,43	11,63	13964
Silikonöl	60,16	10,38	17634

Die dynamischen Viskositätswerte lagen zwischen 10 bis 49 mPa s (Abb. 5.8.10, Tab. 5.8.2). Die höchste Viskosität verzeichnete Sojaöl mit 48,95 Pa s und der niedrigste Wert besaß Silikonöl mit 10,38 mPa s.

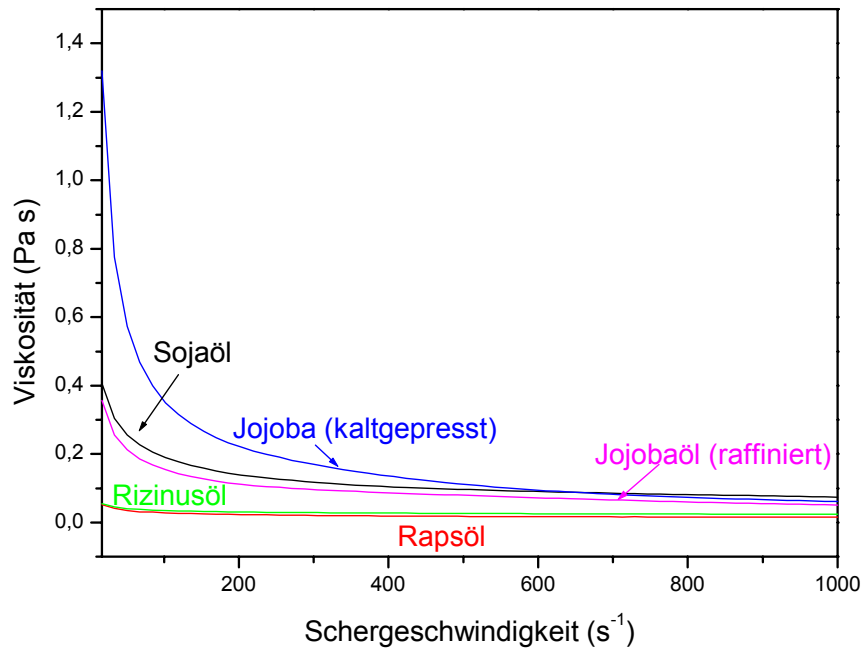


Abb. 5.8.7 Viskositätskurve der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölarten

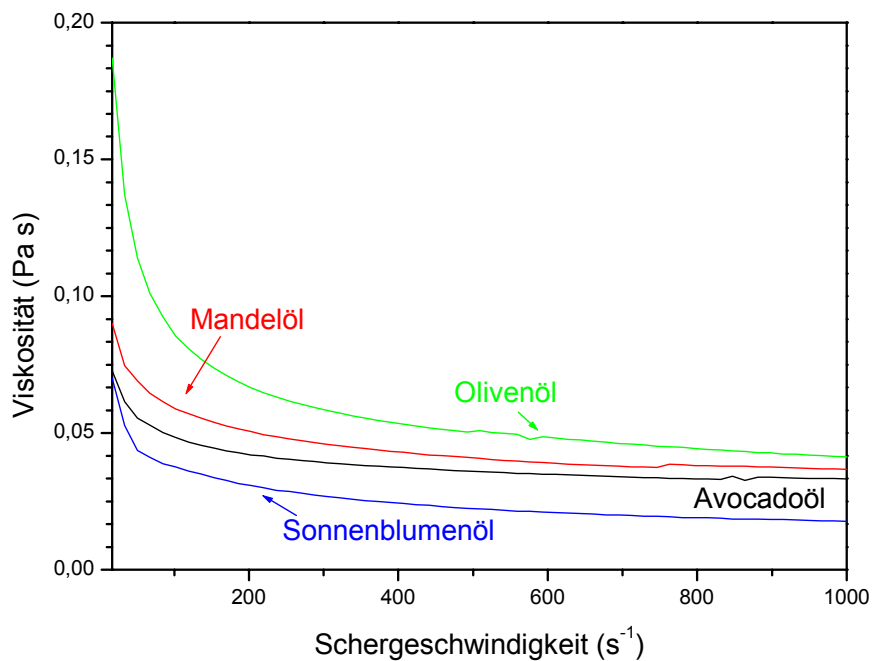


Abb. 5.8.8 Viskositätskurve der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölarten

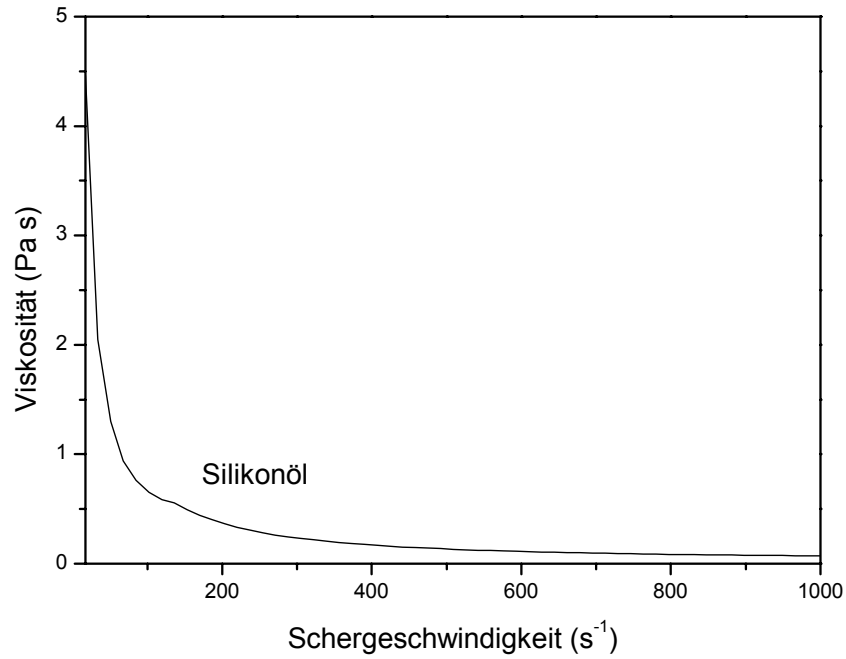


Abb. 5.8.9. Viskositätskurve der O/W-Emulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) von Silikonöl

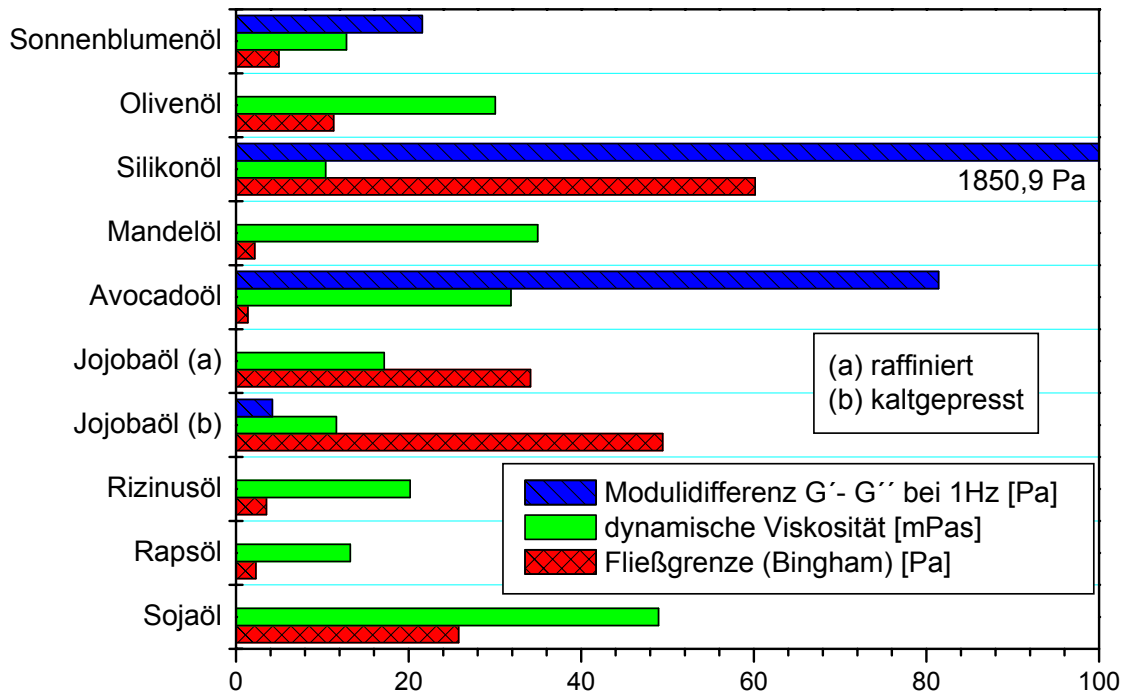


Abb. 5.8.10 Moduldifferenz bei 1 Hz, dynamische Viskosität und extrapolierte Fließgrenze der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölarten

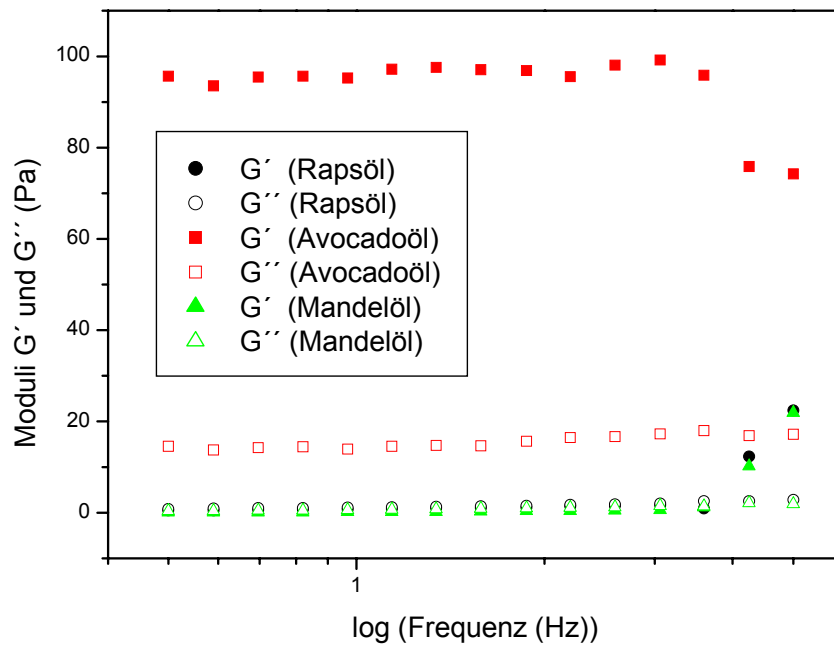


Abb. 5.8.11 Speicher- G' und Verlustmodul G'' bei 1 Hz der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölartern

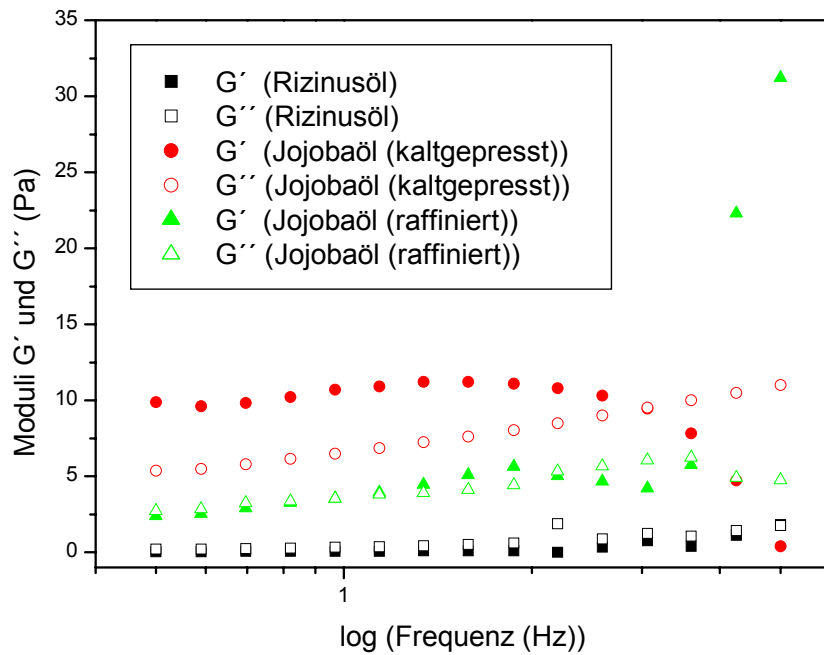


Abb. 5.8.12 Speicher- G' und Verlustmodul G'' bei 1 Hz der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölartern

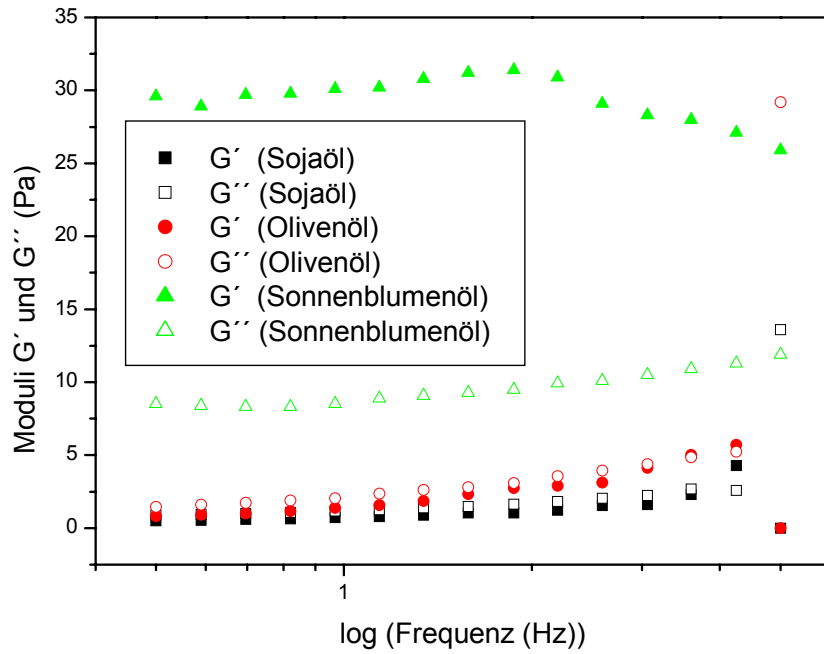


Abb. 5.8.13 Speicher- G' und Verlustmodul G'' bei 1 Hz der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Öarten

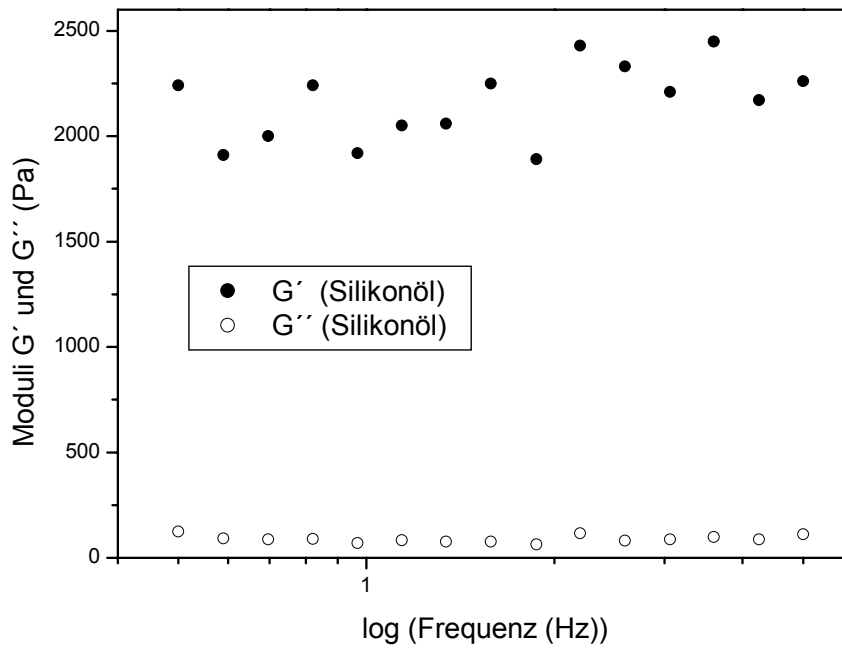


Abb. 5.8.14 Speicher- G' und Verlustmodul G'' bei 1 Hz der O/W-Emulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) von Silikonöl

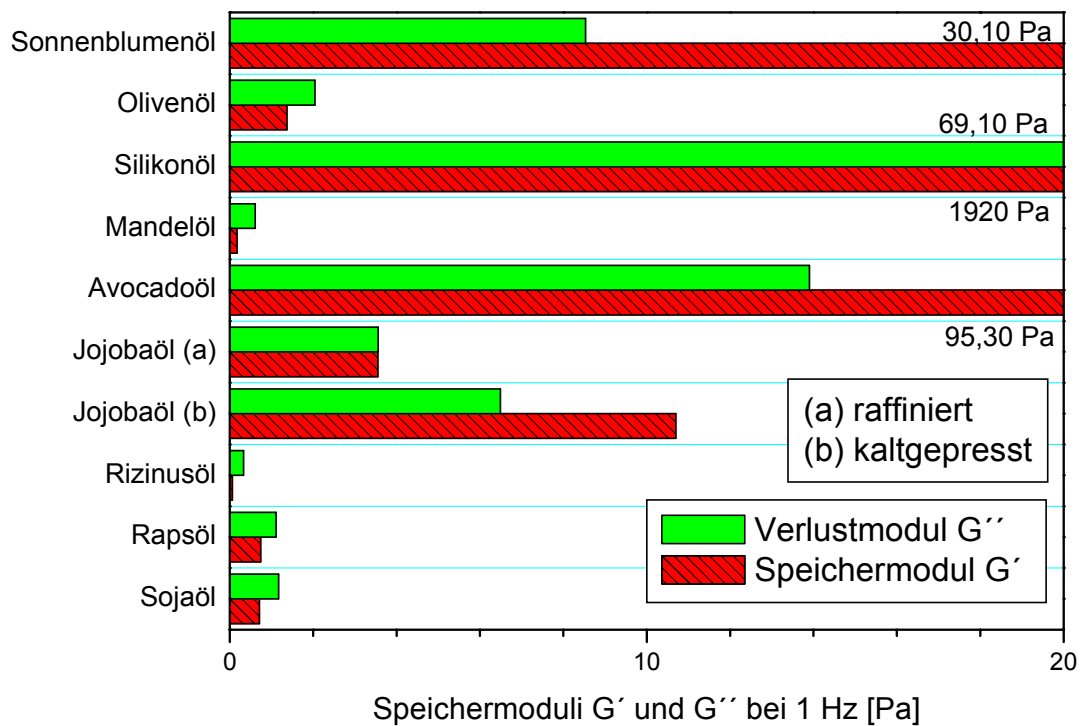


Abb. 5.8.15 Speicher- G' und Verlustmodul G'' bei 1 Hz der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölarten

In den Abbildungen 5.8.16 bis 5.8.19 sind die Deformationskurven der Kriechversuche dargestellt. Die unterschiedliche Viskoelastizität der verschiedenen Ölproben ist gut feststellbar. Benutzt man zur Unterscheidung die ermittelten elastisch-reversiblen Kompilanzen (Tab. 5.8.3), wird deutlich, dass Rizinusöl rein Newtonisches Fließverhalten hat (Abb. 5.8.16). Alle anderen Öle haben viskoelastische Eigenschaften. Silikonöl, Sonnenblumenöl und Avocadoöl zeigten hohe elastische Anteile (Tab. 5.8.3). Die Elastizität lag in den Systemen mit Soja-, Raps-, Mandel- und Jojobaöl (raffiniert) unter 10 %. Interessant ist der Unterschied der reversiblen elastischen Kompilanzen zwischen raffinierten Jojobaöl (6,9 %) und kaltgepressten Jojobaöl (40,9 %).

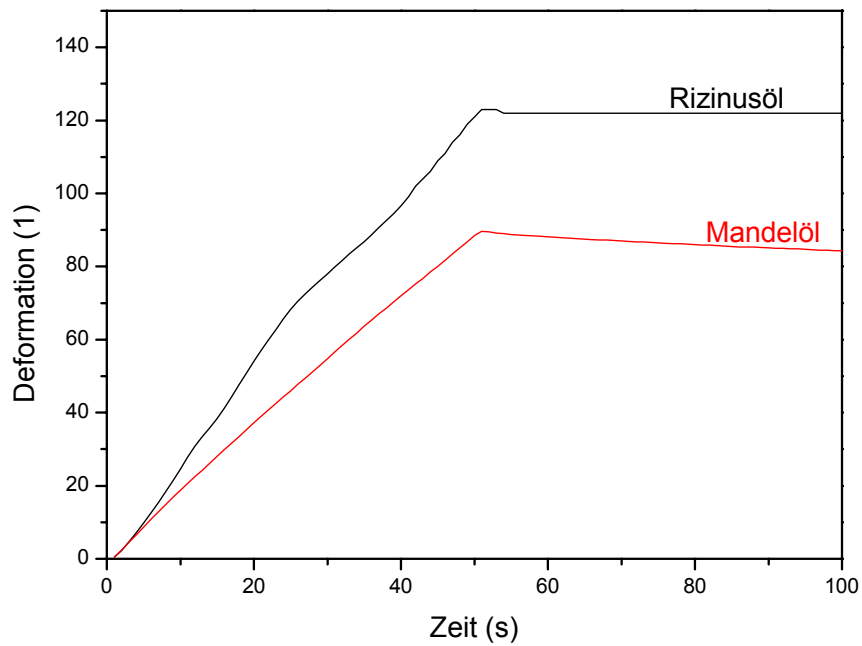


Abb. 5.8.16 Kriechkurve der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Öarten

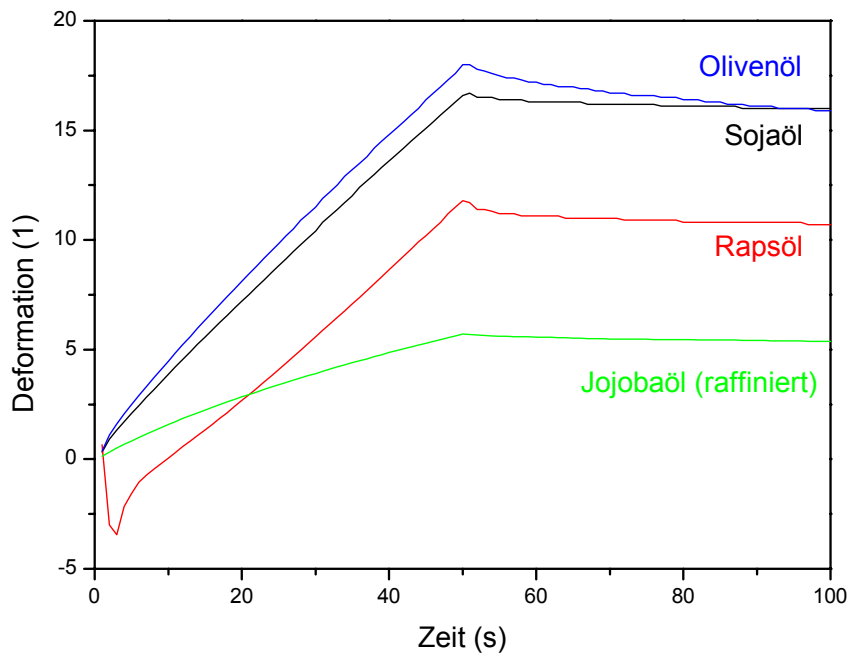


Abb. 5.8.17 Kriechkurve der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Öarten

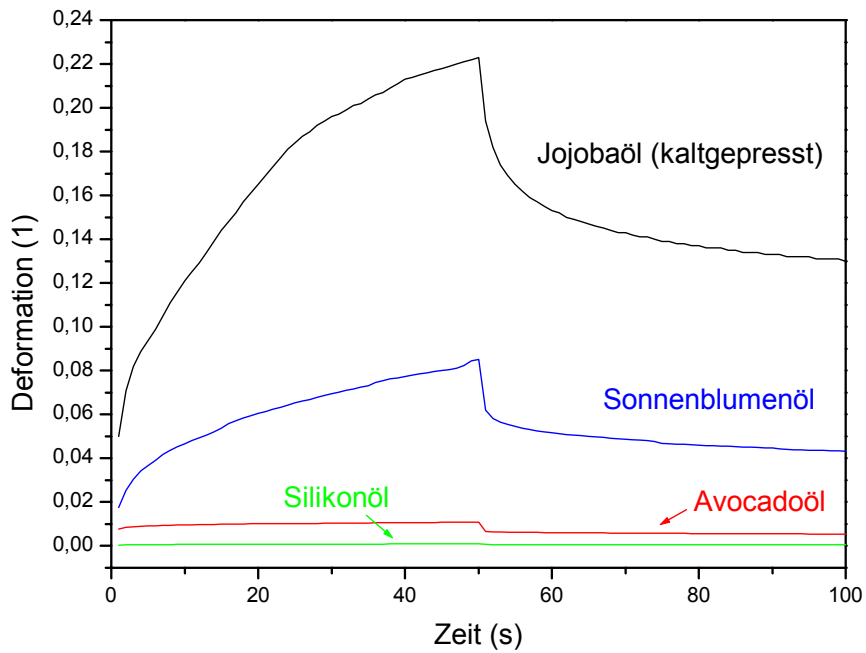


Abb. 5.8.18 Kriechkurve der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Öarten

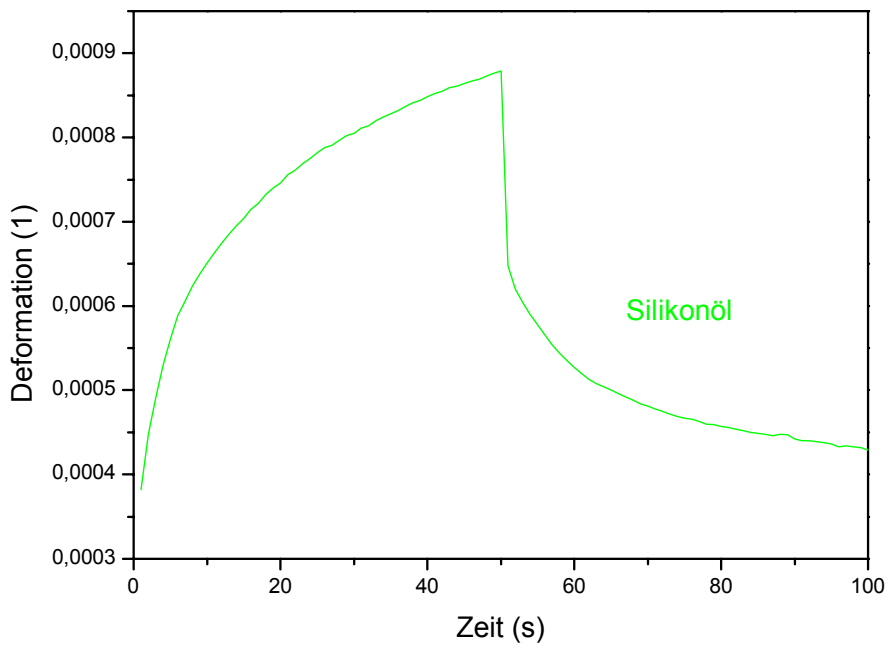


Abb. 5.8.19 Kriechkurve der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) von Silikonöl

Tab. 5.8.3 Rheologische Daten der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölartern

	Rev. Kompilanz (%)	Speichermodul G' (Pa)	Verlustmodul G'' (Pa)
Sojaöl	4,2	0,7	1,2
Rapsöl	8,6	0,7	1,1
Rizinusöl	0	0,1	0,3
Jojobaöl (kaltgepresst)	40,9	10,7	6,5
Jojobaöl (raffiniert)	6,9	3,6	3,6
Avocadoöl	51,5	95,3	13,9
Mandelöl	9,4	0,2	0,6
Silikonöl	50,9	1920	69,1
Olivenöl	14,3	1,4	2,0
Sonnenblumenöl	50,2	30,1	8,5

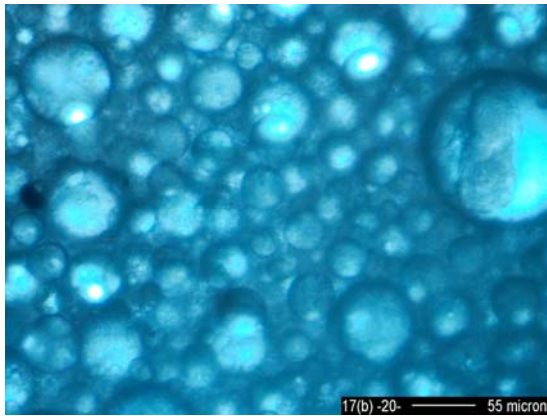
5.8.3 Phasenlagenbestimmung

Unabhängig von der Ölarart und der Feststoffzusammensetzung waren alle Systeme O/W-Emulsionen.

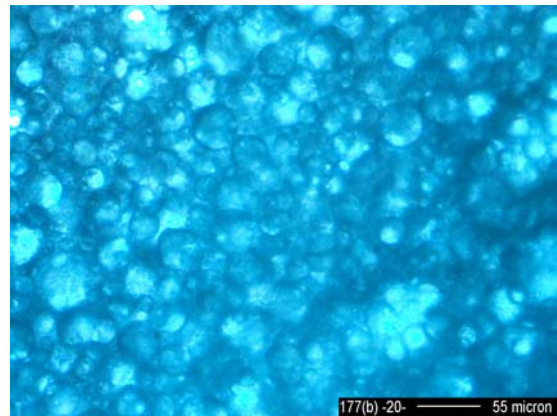
5.8.4 Mikroskopische Untersuchungen

In Abbildung 5.8.20 sind ausgewählte Emulsionen bei $\chi = 0,4$ mit unterschiedlichen Ölen zusammengefasst. Alle Bilder haben gleichen Maßstab und Abbildungsgröße.

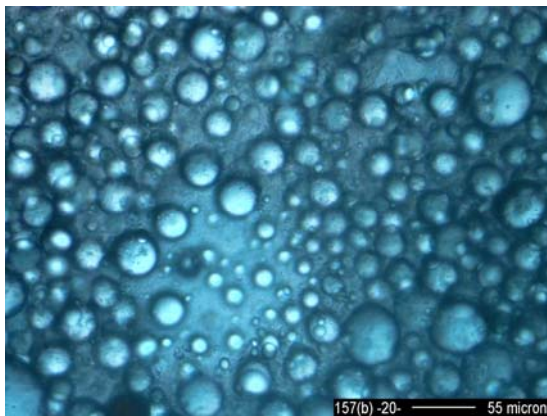
Sojaöl



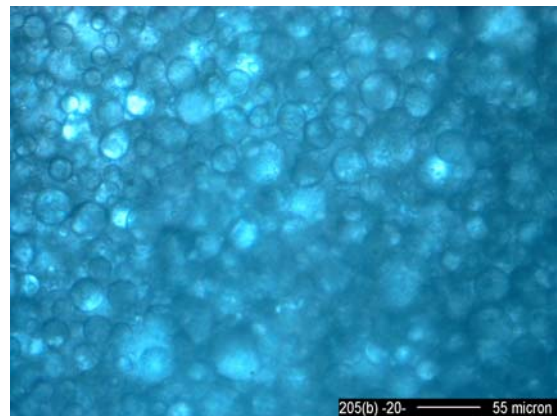
Rapsöl



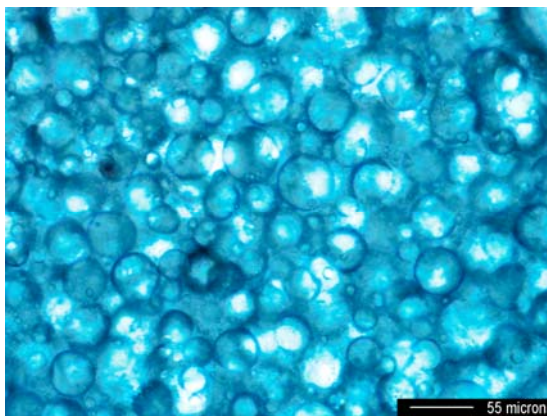
Sonnenblumenöl



Mandelöl



Olivenöl



Silikonöl

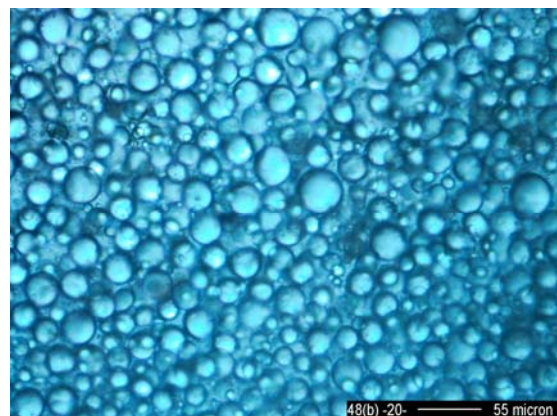


Abb. 5.8.20 Lichtmikroskopische Aufnahmen der O/W-Emulsionen (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei verschiedenen Ölartern

Die Emulsionen zeigten deutlich unterschiedliche Tröpfchendurchmesser und Tröpfchengrößenverteilungen (Tab. 5.8.4).

Tab. 5.8.4 Teilchengrößenverteilung und mittlere Teilchendurchmesser ausgewählter Emulsionen

Ölart	mittlerer Tröpfchendurchmesser [μm]	Tröpfchengrößenverteilung [μm]
Sojaöl	51,8	29,6 - 76,2
Silikonöl	20,6	8,5 - 33,8
Olivenöl	33,8	25,4 - 42,3
Sonnenblumenöl	25,4	12,7 - 33,8
Rapsöl	33,8	21,2 - 46,5
Mandelöl	21,2	12,7 - 29,6

In Bezug auf den mittleren Tröpfchendurchmesser der Emulsionen, kann man O/W-Emulsionen in drei Gruppen aufteilen: mittlere Tröpfchengröße im Bereich 20-30 μm (Mandel-, Sonnenblumen- und Silikonöl), bei 34 μm (Oliven- und Rapsöl) und bei 51 μm (Sojaöl).

5.8.5 Zusammenfassung und Diskussion

Interessant ist, dass mit allen Ölen bis etwa $\chi = 0,6$ stabile gelartige O/W-Emulsionen auftraten. Die rheologischen Unterschiede durch die Öle müssen auf Zusammensetzung an Fettsäuren zurückgehen (Tabelle 5.4). Jedoch konnte eine Tendenz zwischen den rheologischen Eigenschaften und der Anteile an ungesättigten zu gesättigten Fettsäuren nicht erkannt werden. Sonderfälle waren einmal Rizinusöl mit rein Newtonischen und stark antithixotropen Verhalten. Im Vergleich zu den anderen Ölarten enthält Rizinusöl 87 % Recinolsäure. Das Silikonöl sollte dem Vergleich zwischen Naturölen mit hohen ungesättigten Fettsäureanteilen und den in der Industrie weit verbreiteten Paraffin- bzw. Silikonölen bieten. Das eingesetzte Silikonöl (Decamethyltetrasiloxan) führte zu einem stark ausgeprägtem thixotropes Gelgerüst mit einem hohen Anteil an Elastizität und großer Fließgrenze.

Die Stabilitätsbeurteilungen konnten nicht mit der mittleren Tröpfchengröße korreliert werden, da die Trends sehr unterschiedlich waren. Man kann davon ausgehen, dass die Tröpfchengrößenverteilung bzw. mittlere Tröpfchengröße keinen bedeutenden Einfluss auf die Stabilität

der Emulsionen hat. Die eigentlichen Stabilitätsursachen müssen, wie auch aus den rheologischen Erkenntnissen folgt, mit der Fettsäure-Zusammensetzung der Naturöle (z. B. Verhältnis der ungesättigten zu gesättigten Fettsäuren, die Kettenlänge der Fettsäuren sowie Verunreinigungen der Naturöle) zusammenhängen. Auch die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden verschiedenartig behandelten Jojobaöle (kaltgepresst und raffiniert) sind weitere Untersuchungen wert. Die Wahl des Öls hat also großen Einfluss auf die Eigenschaften der Pickering-Emulsionen.

5.9 Einfluss der Dispergierung auf das Basisemulsionssystem

Dieses Kapitel soll klären, ob die verschiedenen Dispergiermethoden einen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften haben. Die Homogenisation mit dem Ultra-Turrax Gerät wurde mit der Emulgierwirkung des Ultraschallpins verglichen an der Basisemulsion (Montmorillonit M40a und Pural Mg50 $\chi = 0,4$, $\sigma = 3$, mit Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$).

5.9.1 Stabilitätsbeurteilung

Beide Emulsionen waren thixotrop-gelartig und über den untersuchten Zeitrahmen von 24 Monaten stabil.

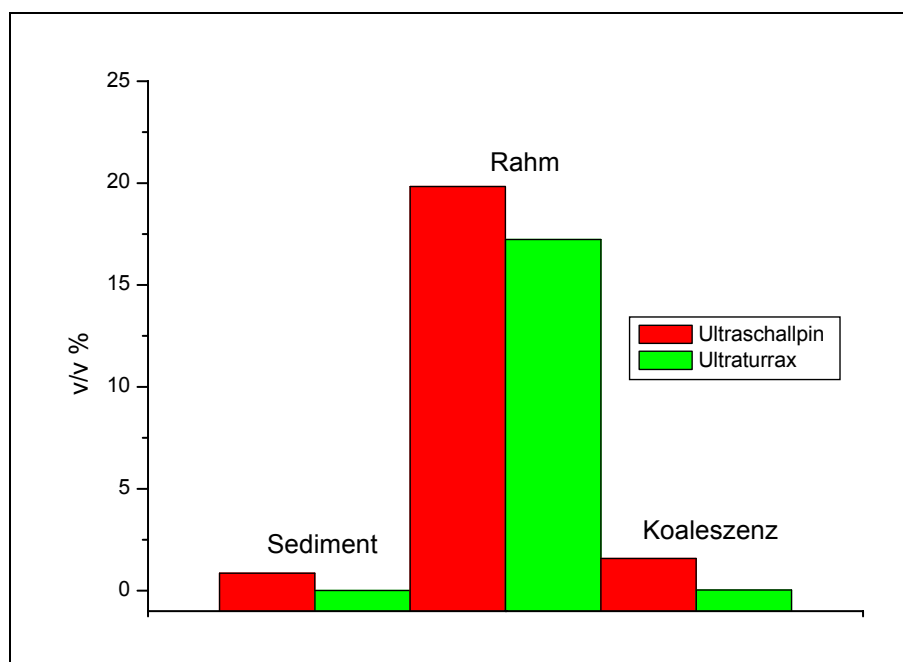


Abb. 5.9.1 Stresstabilitätsbeurteilung der Basisemulsion bei $\chi = 0,4$ mit verschiedenen Dispergierverfahren

Die Zentrifugentests (Abb. 5.9.1) belegen, dass die Ultra-Turrax-Dispergierung einen niedrigeren Koaleszenzgrad besaß. Die mit dem Prinzip der Kavitation bearbeitete Probe hatte ein größeres Rahmvolumen und größeren Sedimentanteil als die mit dem Turrax homogenisierte Emulsion.

5.9.2 Rheologische Untersuchungen

Die mit dem Ultraschallpin hergestellte Emulsion wies eine deutliche Hysterese auf, die eine ausgeprägte Thixotropie anzeigte (Abb. 5.9.2, Tab. 5.9.1). Auch die Fließgrenze und dynamische Viskosität lagen wesentlich höher (Tab. 5.9.1) als die Turrax dispergierte Emulsion.

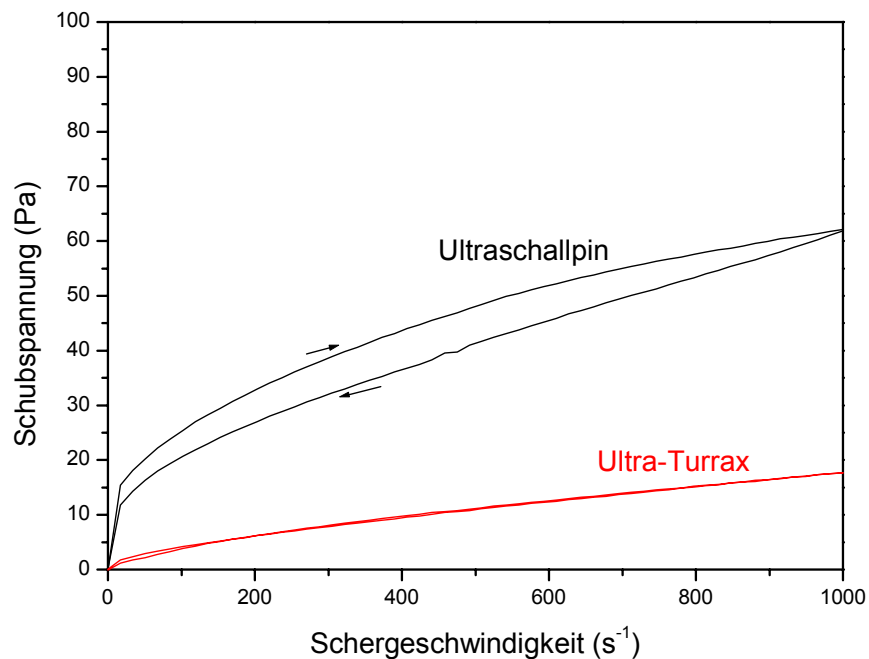


Abb. 5.9.2 Fließkurven der Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei unterschiedlichen Dispergierarten (Ultra-Turrax bzw. Ultraschallpin)

Die Oszillationsmessungen (Abb. 5.9.4) zeigten für die „U-Pin Emulsion“ ein frequenzunabhängiges viskoelastisches Gel mit hoher Ruhestrukturstärke und lag weit über dem Speichermodul der „Ultra-Turrax Emulsion“ (Tab. 5.9.1).

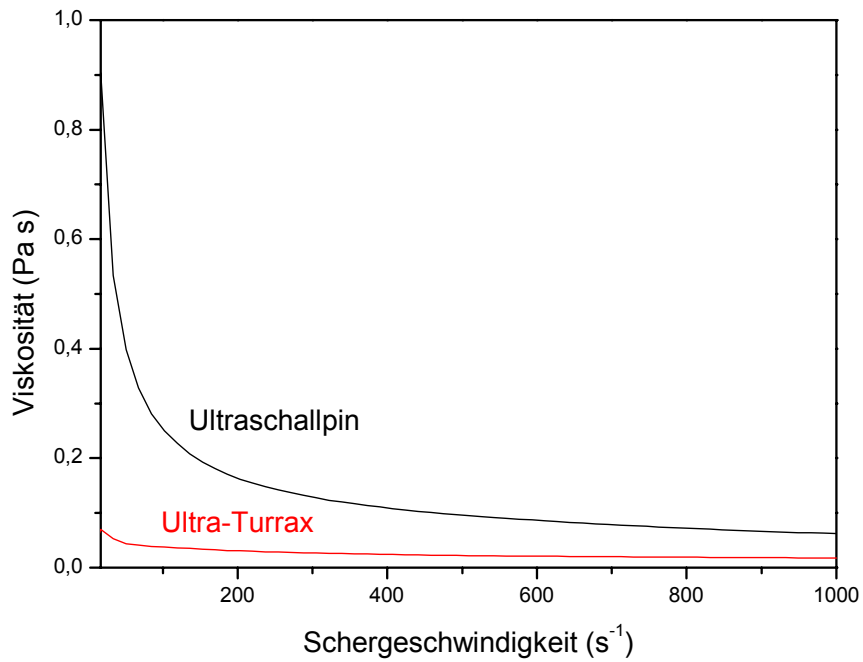


Abb. 5.9.3 Viskositätskurven der Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei unterschiedlichen Dispergierarten (Ultra-Turrax bzw. Ultraschallpin)

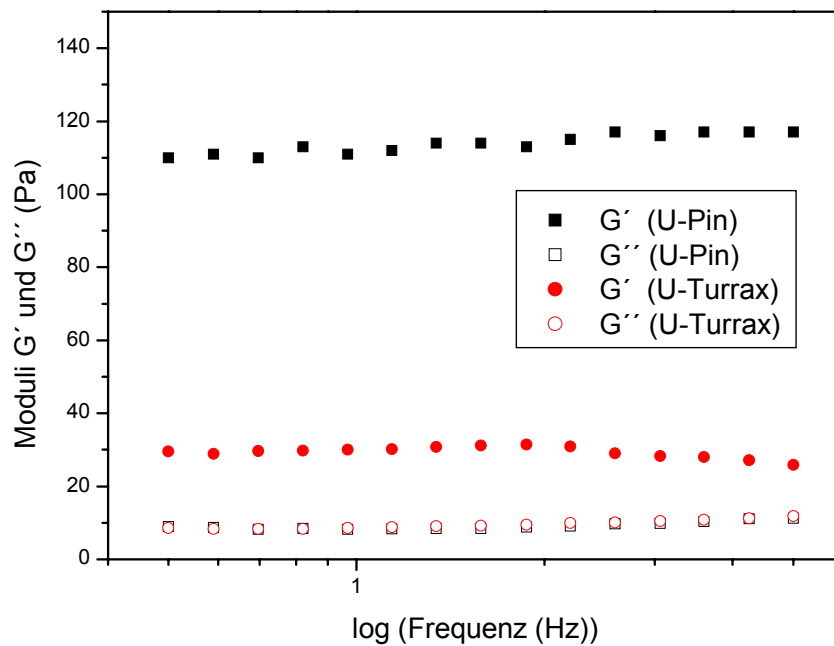


Abb. 5.9.4 Oszillationsversuche der Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei unterschiedlichen Dispergierarten (Ultra-urax bzw. Ultraschallpin)

Die Emulsionen waren viskoelastisch, die mit Ultraschallpin dispergierte Emulsion besaß einen geringeren Elastizitätsanteil als das mit dem Turrax homogenisierte System, das einen erheblichen Deformationsprung mit einem elastischen Anteil von 50 % zeigte (Abb. 5.9.5, Tab. 5.9.1).

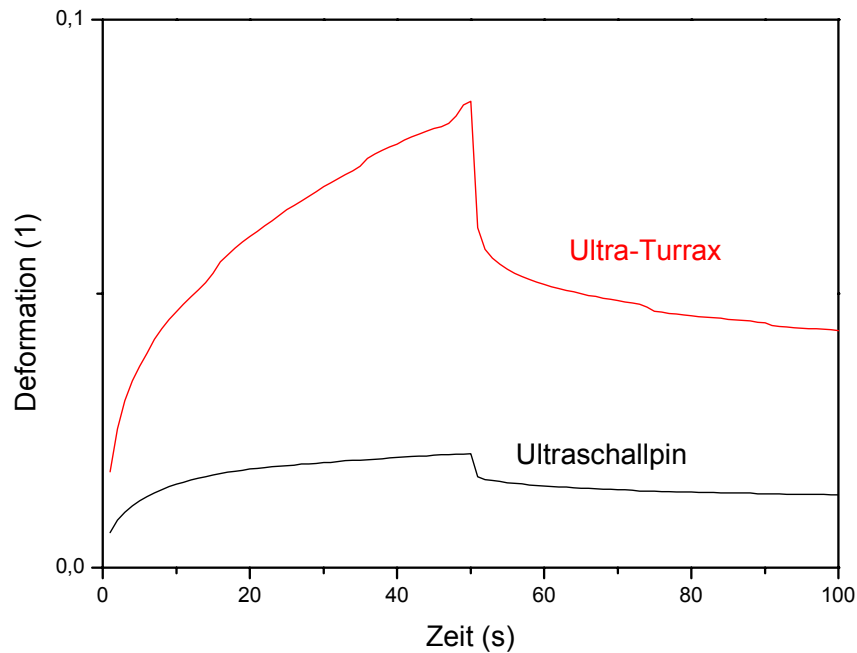


Abb. 5.9.5 Kriechversuche der Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei unterschiedlichen Dispergierarten (Ultra-Turrax bzw. Ultraschallpin)

Tab. 5.9.1 Rheologische Daten der Basisemulsion (3 % Montmorillonit M40a und Pural Mg50, $\chi = 0,4$, $\Phi = 0,38$) bei unterschiedlichen Dispergierarten (Ultra-Turrax bzw. Ultraschallpin)

Parameter	Ultraschallpin	Ultra-Turrax
Fließgrenze (Bingham) (Pa)	38,1	5,0
Viskosität (Bingham) (mPa s)	24,2	12,8
Hysteresefläche (Pa/s)	5062	78,8
Speichermodul G' 1 Hz (Pa)	111	30,1
Verlustmodul G'' 1 Hz (Pa)	8,2	8,5
Rev. Kompilanz (%)	36,4	50,2

5.9.3 Phasenlagenbestimmung

Beide Emulsionen waren Öl-in-Wasser-Emulsionen.

5.9.4 Mikroskopische Untersuchungen

Mit der U-Pin-Dispergierung ergab die Basisemulsion (Abb. 5.9.5A) viel kleinere Tröpfchen. Der mittlere Tröpfchendurchmesser lag bei 12,5 μm und die größte Verteilung reichte von 8,5 μm bis 25,4 μm . Die „Ultra-Turrax Emulsion“ bestand aus größeren Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser von 25,4 μm und einer Verteilung von 12,7 bis 33,8 μm .

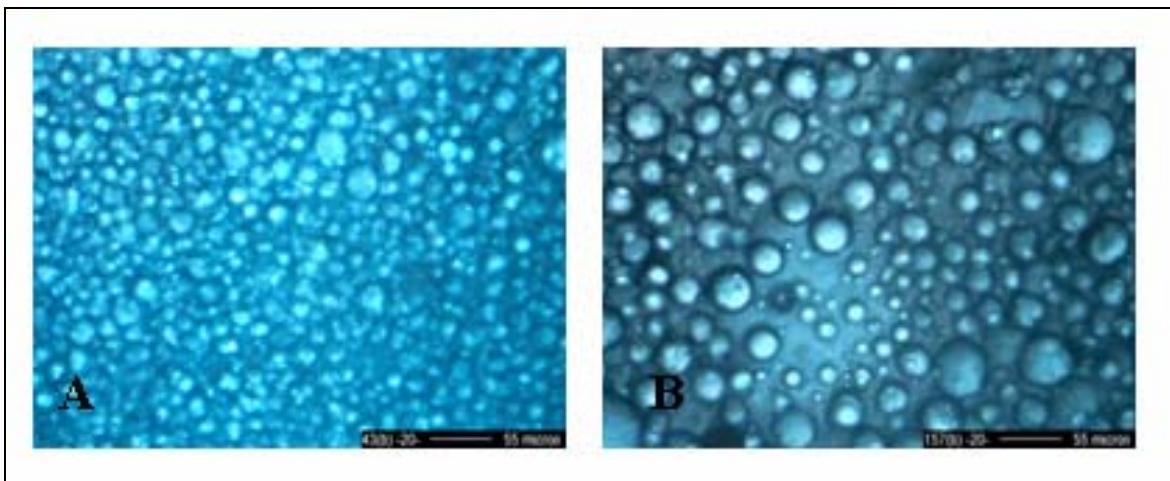


Abb. 5.9.5 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Basisemulsion bei $\chi = 0,4$ mit verschieden Dispergierv Verfahren (A Ultraschall-Pin und B Ultra-Turrax)

5.9.5 Zusammenfassung

Die mit dem Ultraschall-Pin hergestellten Systeme wiesen größere Rahmvolumen auf, zeigten jedoch einen größeren Koaleszenzgrad als die mit Turrax homogenisierten Emulsionen. Die Unterschiede zwischen den Emulgierungsarten sind auch in den Mikroskopbildern erkennbar. Das durch Sonochemie (U-Pin) homogenisierte System bildete ein stabiles Gel mit hoher Ruhestuktur, thixotropem Verhalten und einem weniger elastischen Anteil als bei der Turrax-Emulsion. Die Gelstruktur der Turrax-Emulsion hielt den Belastungen nicht so gut stand. Da die Zusammensetzungen der Emulsionen gleich waren, muss sich der oben erwähnte Unterschied

durch die physikalischen Parameter der Emulgierung ergeben. Die Unterschiede der beiden Emulgiermethoden wurden in Kapitel 4.1.2 beschrieben. In vielen Literaturstellen (ABEND, 1999; MADIEDO UND GALLEGOS, 1995; MANDAC et al.; MELIK UND FOGLER 1998) wurde das unterschiedlich rheologische Verhalten mit der Tröpfchengröße der Emulsionen in Bezug gebracht. Kleinere Tröpfchen ergaben stabilere Gelnetzwerke. In der Tat bildete die mit Ultraschall homogenisierte Basisemulsion mit kleineren Tröpfchen ein Gel mit hoher Ruhestruktur, allerdings mit einem höheren Koaleszenzgrad als das Turrax dispergierte System. Die Ursache dürfte nicht vollständige Homogenisierung gewesen sein.

5.10 Emulgierung mit Titandioxid und Montmorillonit

In diesem Kapitel wird die Emulgierung von Sonnenblumenöl ($\Phi = 0,38$) und Wasser durch Montmorillonit M40a und Titandioxid (P25, Degussa) untersucht. Der Gesamtfeststoffanteil lag bei 3 %. Das Feststoffmischungsverhältnis bei $\chi = 0$ beinhaltete nur Montmorillonit und bei $\chi = 1$ nur Titandioxid.

5.10.1 Stabilitätsbeurteilung

Bei einem Überschuss an Natriumbentonit M40a ($\chi = 0$ bis 0,4) entstand eine stabile festgelartige Emulsion mit thixotropen Eigenschaften. Bei $\chi = 0,6$ wurde die Emulsion cremig und eine beginnende Phasentrennung wurde beobachtet. Bei weiterer Erhöhung des Titandioxidanteils ($\chi = 0,8$) war eine flüssige, instabile Probe vorhanden, die sich in drei Phasen (Öl-, Wasser-, und Sediment) getrennt hatte. Die Zentrifugentests (Abb. 5.10.1) zeigten, dass die Emulsionen mit der Feststoffzusammensetzung von $\chi = 0$ bis 0,4 einen Koaleszenzgrad nahe Null besaßen, die maximalen Rahmanteile von 18 % lagen bei $\chi = 0,2$ und 0,4 und hatte die niedrigsten Sedimentvolumina. Ab $\chi = 0,6$ stiegen der Koaleszenzgrad und das Sedimentvolumen an, das Rahmvolumen sank ab.

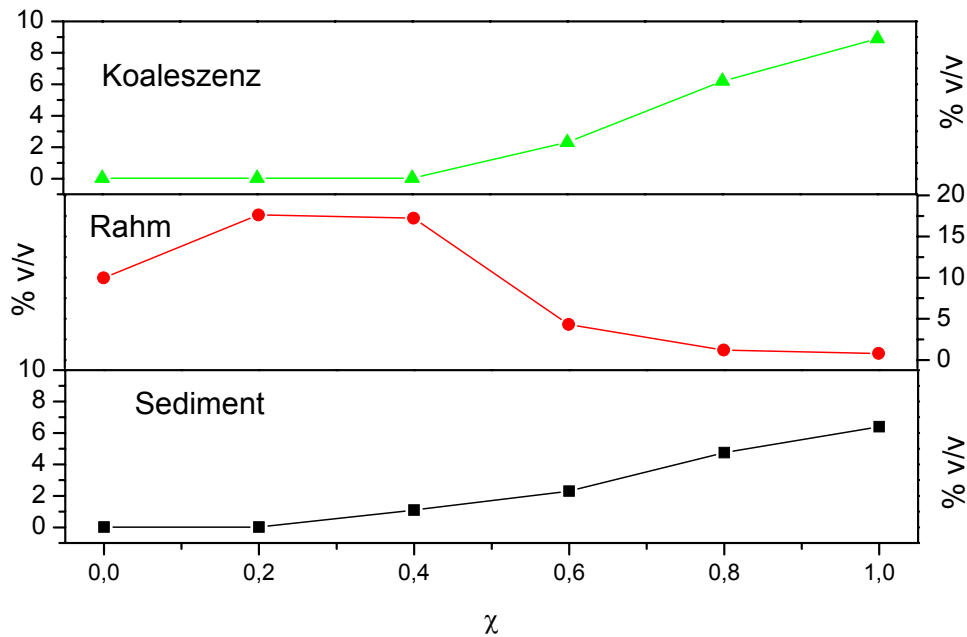


Abb.5.10.1 Stresstabilität der Emulsion aus Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 ($\sigma = 3\%$, Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$)

Zur Untersuchung der alleinigen Emulgatoreigenschaften von Titandioxid P25 wurde der Feststoffgehalt σ und der Ölanteil Φ variiert. Zwischen $\sigma = 0,5$ und 5 traten drei Phasen (Öl-, Wasser- und Sedimentphase) auf (Abb. 5.10.2). Ab 7,5% Titandioxid-Gehalt wurden die Emulsionen stabiler und cremig. Die Zentrifugentests zeigten von $\sigma = 0,5$ bis 5 hohe Koaleszenzgrade mit leicht abfallender Tendenz. Die Rahmvolumina stiegen dann an, bis sie 43 % v/v bei $\sigma = 10\%$ erreichten. Die Sedimentvolumina wurden erwartungsgemäß mit Zunahme des Feststoffgehalts größer, bis sie sich ab 5 % bei einem konstanten Wert von etwa 6 % einpendelten.

Bei 3 % TiO_2 (Abb. 5.10.3) war auch bei unterschiedlichen Ölgehalten keinerlei Langzeitstabilität der Emulsionen (Raumtemperatur, über 24 Monate) zu beobachten. Es zeigte sich erwartungsgemäß eine ansteigende Ölphase bei zunehmenden Ölgehalt (Abb. 5.10.3).

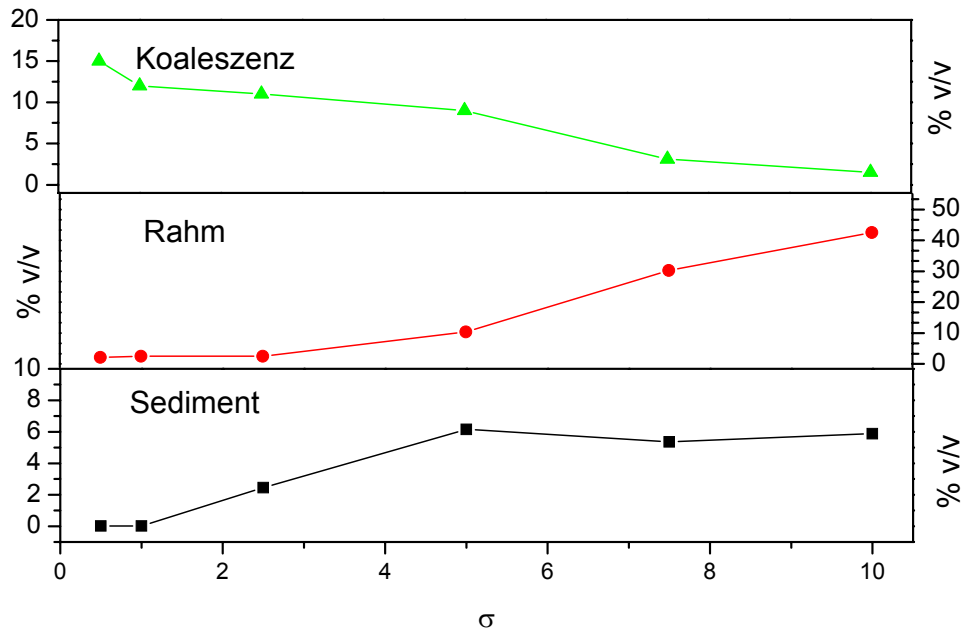


Abb.5.10.2 Stresstabilität der Emulsion Sonnenblumenöl ($\Phi = 0,38$) und Titandioxid P25 bei verschiedenen Feststoffgehalten σ

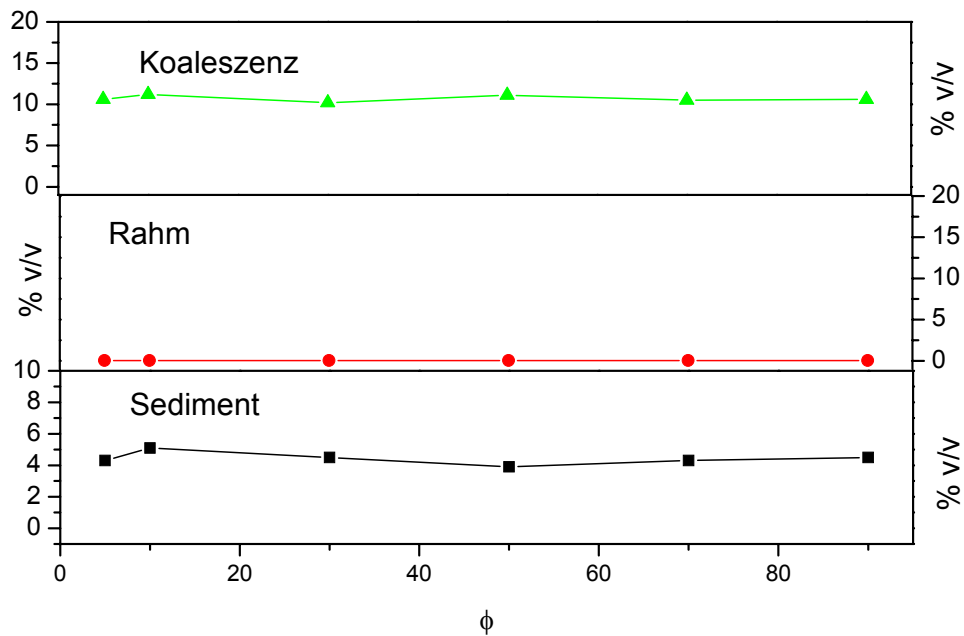


Abb. 5.10.3 Stresstabilität der Emulsion aus Sonnenblumenöl und Titandioxid P25 ($\sigma = 3 \%$) bei verschiedenen Ölgehalten Φ

5.10.2 Rheologische Untersuchungen

Mit zunehmendem Titandioxid-Anteil nahmen die pseudoplastischen Fließeigenschaften ab (Abb. 5.10.4 bis 5.10.6), die dynamische Viskosität (Abb. 5.10.8) und die Bingham Fließgrenze (Abb. 5.10.7) sanken. Ebenso nahm das thixotrope Verhalten ab (Abb. 5.10.9).

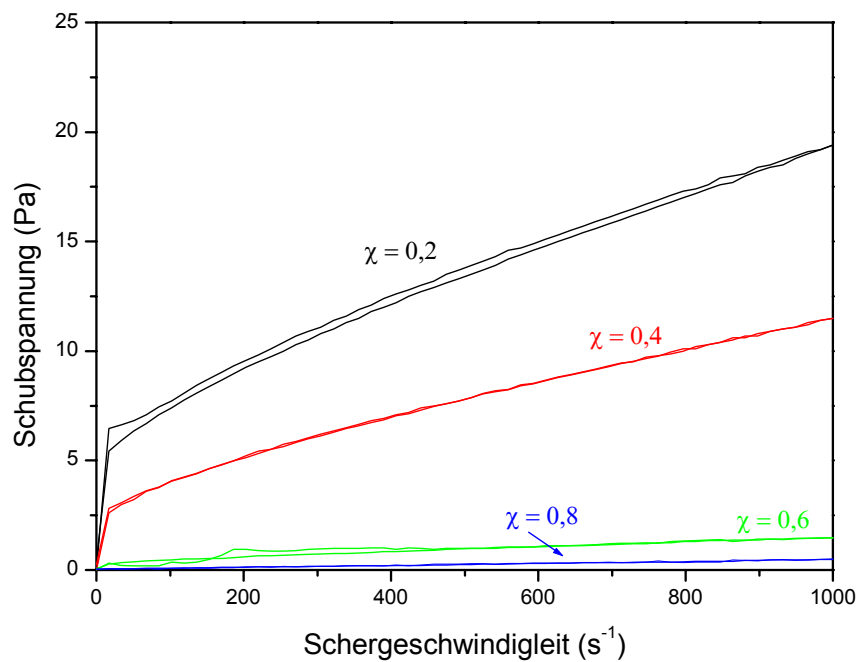


Abb. 5.10.4 Fließkurven von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3\%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$

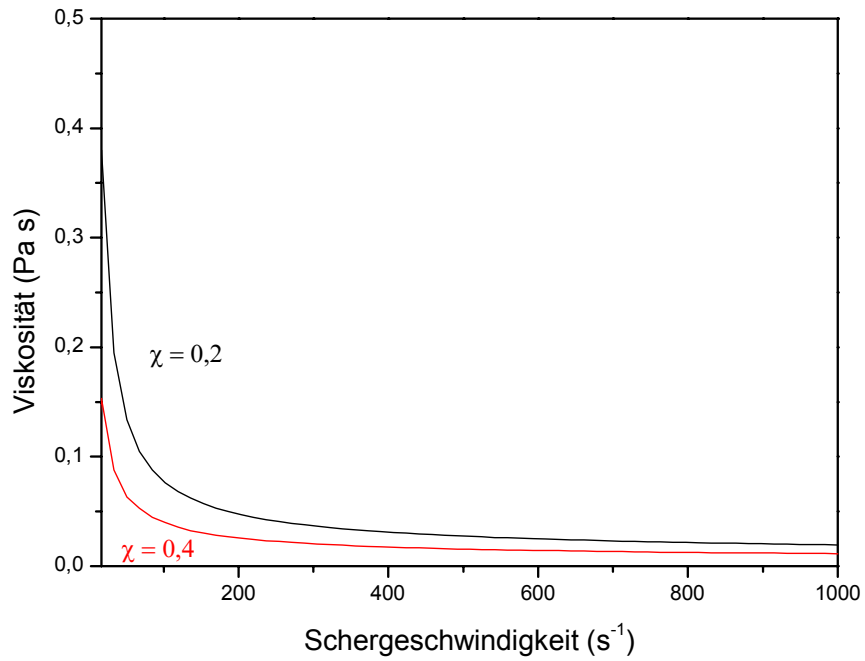


Abb. 5.10.5 Viskositätskurven von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3\%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0,2, 0,4$

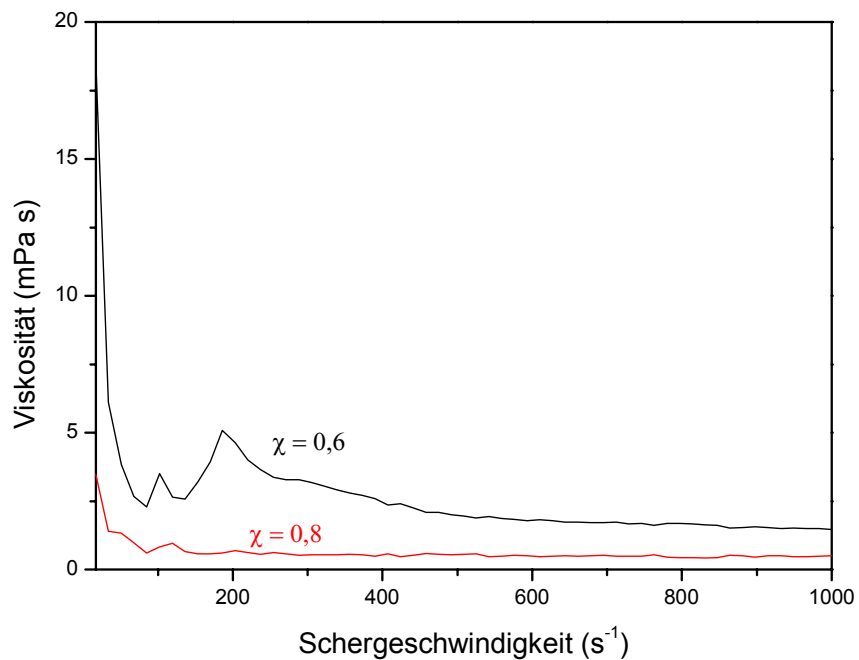


Abb. 5.10.6 Viskositätskurven von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3\%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0,6, 0,8$

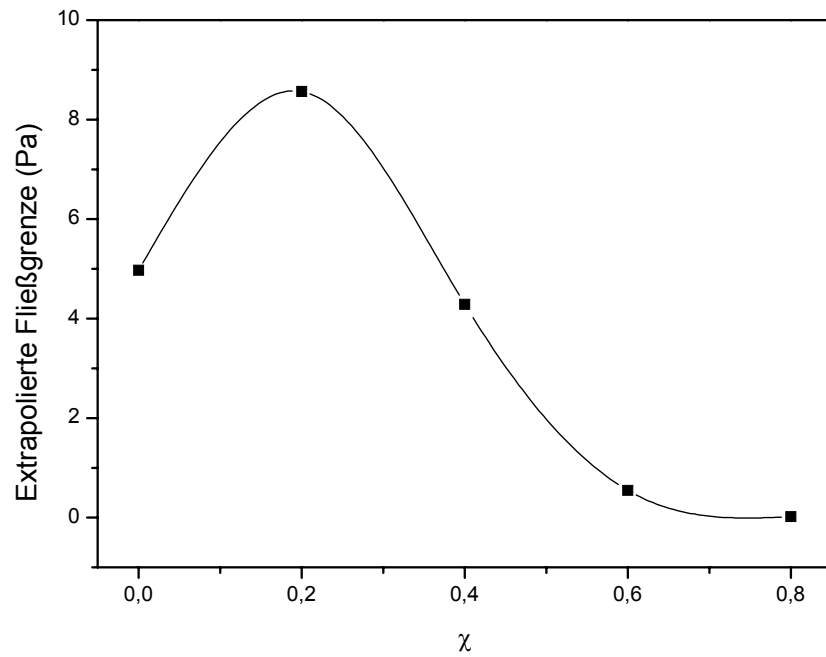


Abb. 5.10.7 Extrapolierte Fließgrenze von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25

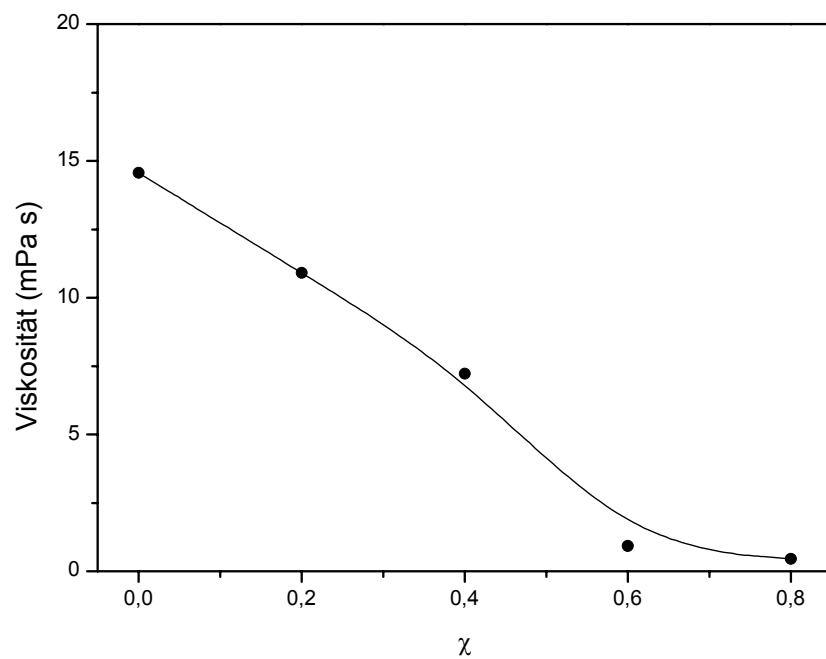


Abb. 5.10.8 Dynamische Viskosität von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0$ bis 0,8

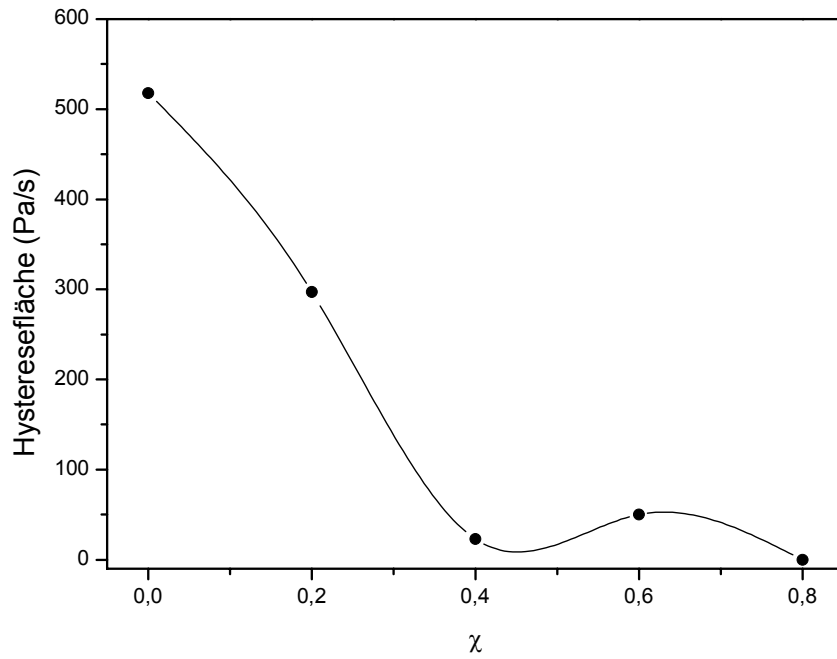


Abb. 5.10.9 Hystereseflächen von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0$ bis 0,8

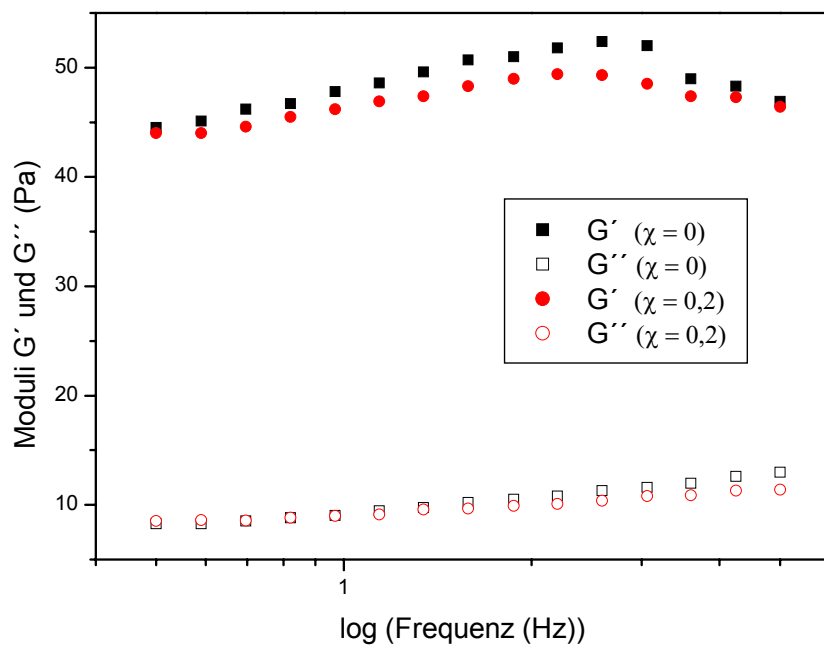


Abb. 5.10.10 Oszillationskurven von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0$ und 0,2

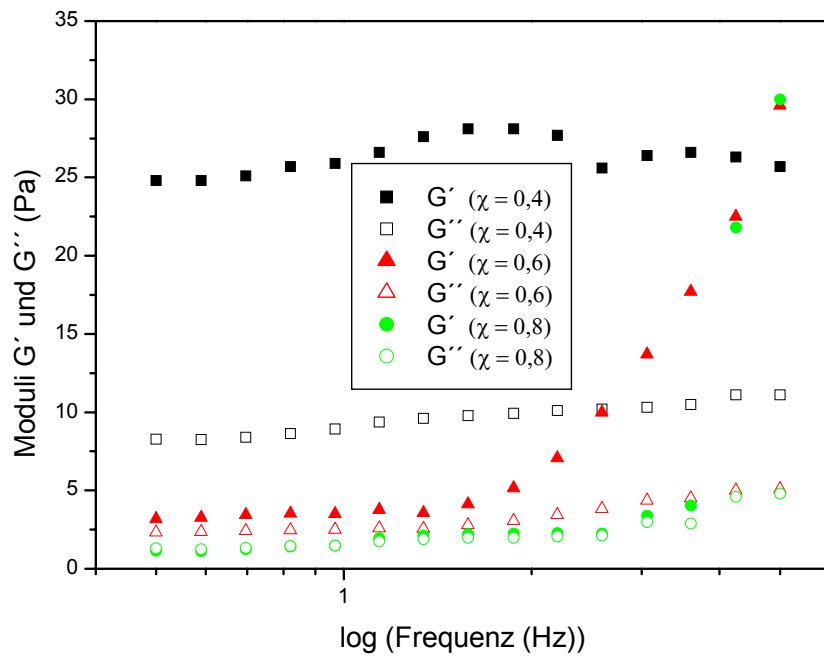


Abb. 5.10.11 Oszillationskurven von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0,4, 0,6, 0,8$

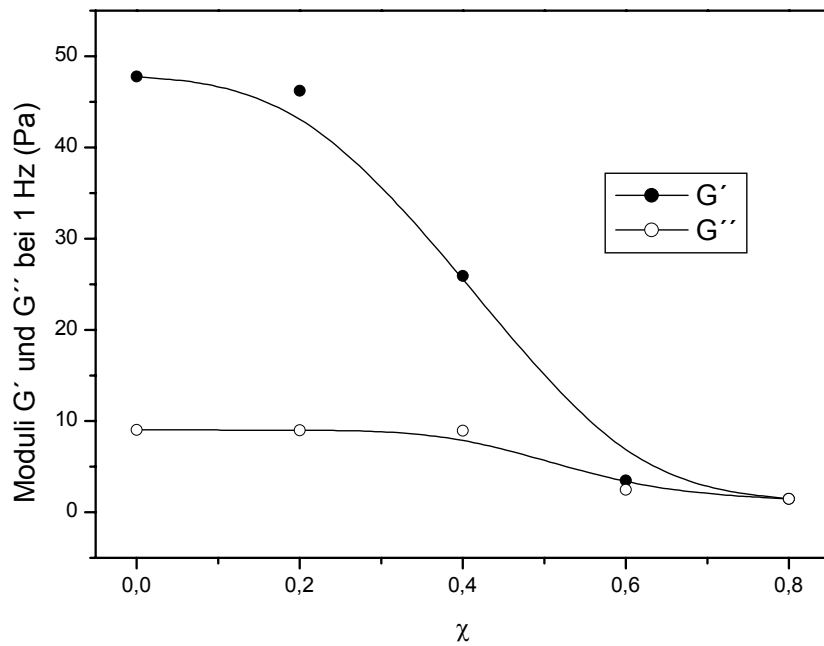


Abb. 5.10.12 Speicher- G' und Verlustmoduli G'' bei 1 Hz von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0$ bis 0,8

Die Ergebnisse der Oszillationsversuche in Abbildung 5.10.10 und 5.10.11 zeigten, dass bei einem Überschuss an Tonmineral ($\chi = 0-0,4$) ein frequenzunabhängiges Gel mit hohen Speicher- bzw. Verlustmoduln (Abb. 5.10.12) vorlag. Mit zunehmendem Titandioxidanteil, lag ein Solverhalten vor, obwohl $\chi = 0,6$ bei erhöhten Frequenzen ein stabileres Netzwerk aufgebaut wurde.

Die Kriechkurven zeigten durchweg viskoelastisches Verhalten der Emulsionen, jedoch mit unterschiedlich großen Deformationssprüngen (Abb. 5.10.13 und 5.10.14). Der elastische Anteil durchlief mit der Zunahme des TiO_2 -Gehalt ein Maximum bei $\chi = 0,2$ (Abb. 5.10.15).

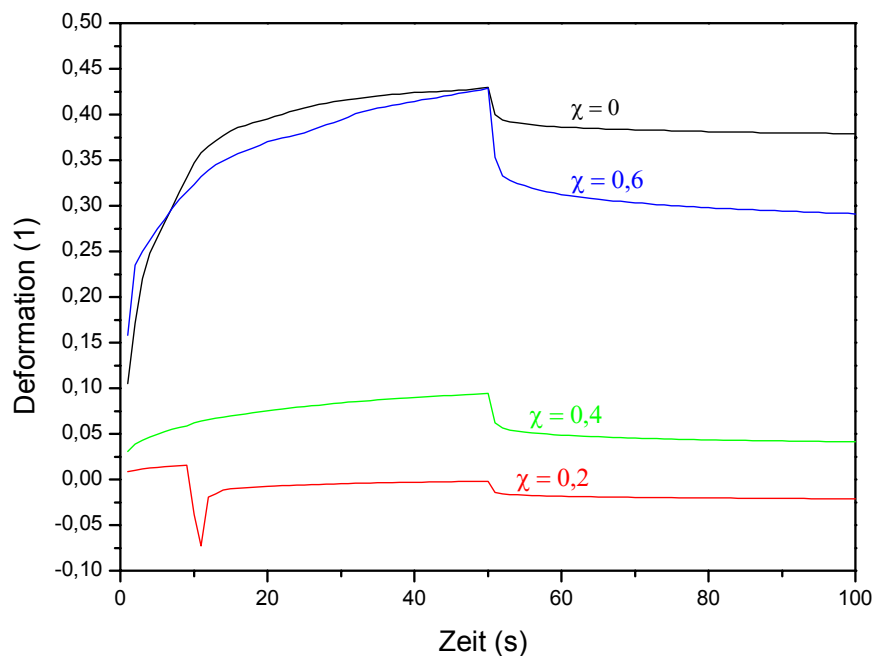


Abb. 5.10.13 Kriechkurven von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3$ % Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0$ bis 0,6

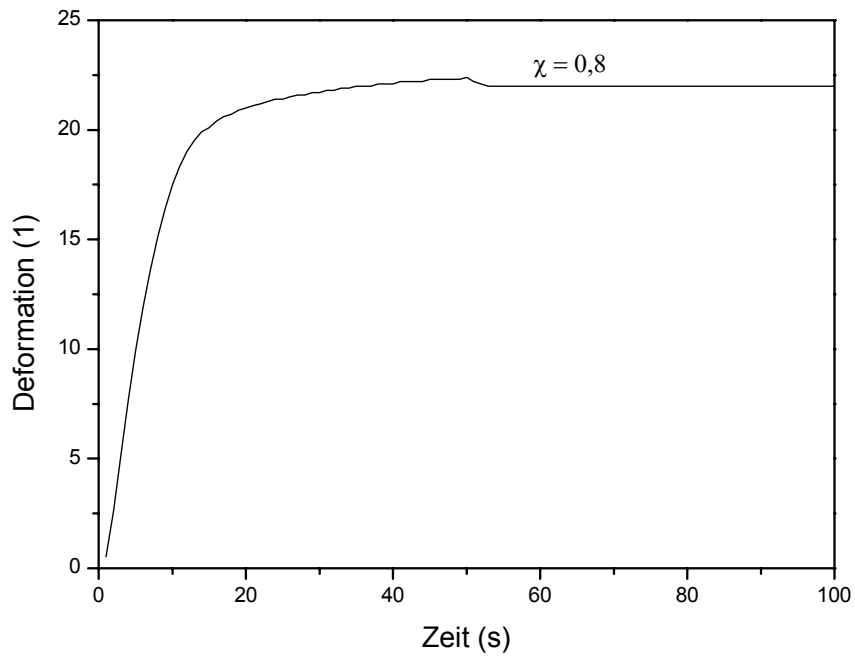


Abb. 5.10.14 Kriechkurve von O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0,8$

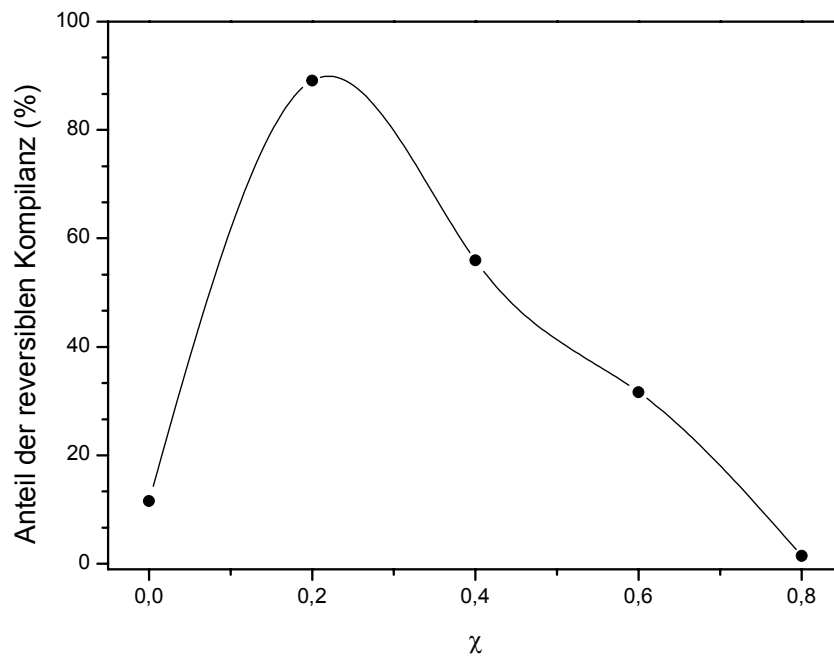


Abb. 5.10.15 Anteil der reversiblen Nachgiebigkeit von O/W Systemen aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Titandioxid P25 mit $\chi = 0$ bis 0,8

5.10.3 Phasenlagenbestimmung

Die Bestimmung des Emulsionstyps ergab einen Öl-in-Wasser-Typ. Auch die Emulgierung durch Titandioxid als alleiniger Feststoffemulgator bei unterschiedlichen Feststoffgehalten führte zu Öl-in-Wasser-Systemen. Bei der Variation des Ölgehaltes (nur TiO_2 , $\sigma = 3\%$) war eine Phaseninversion ab 70 % Ölgehalt in Wasser-in-Öl-Emulsion zu verzeichnen.

5.10.4 Mikroskopische Untersuchungen

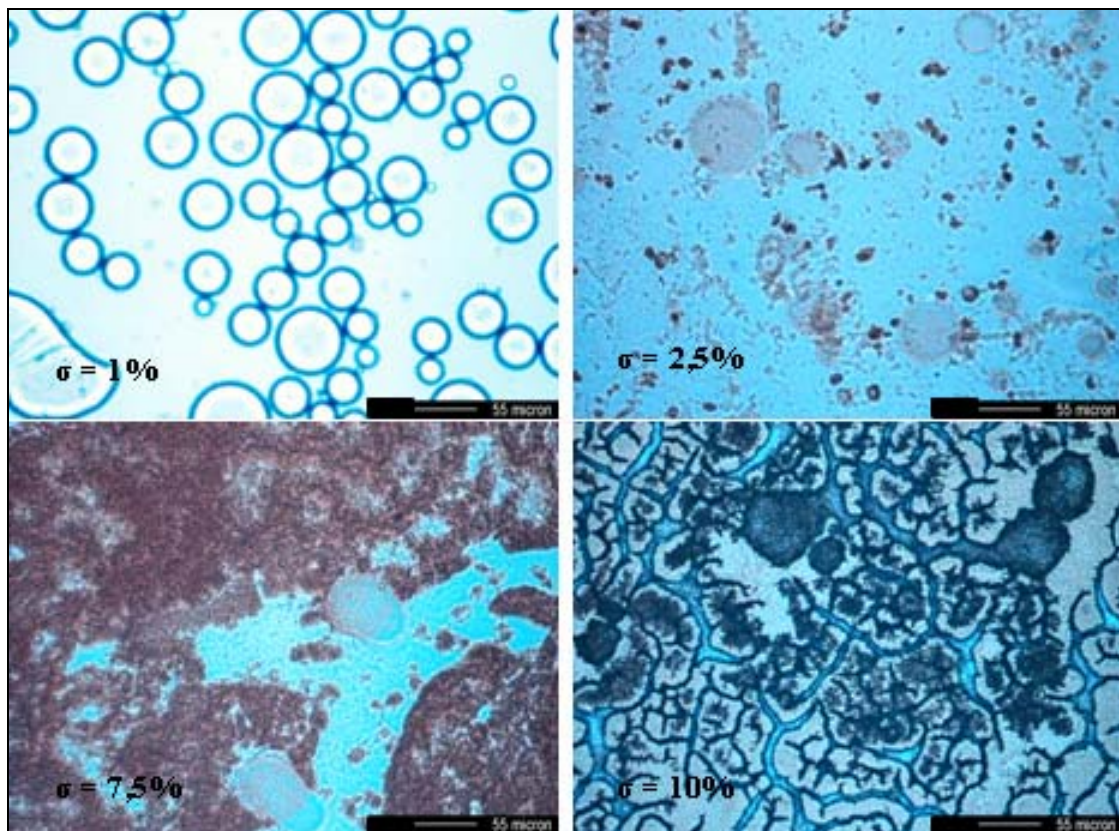


Abb. 5.10.16 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Emulsionen mit Titandioxid als Feststoffemulgator ($\Phi = 0,38$ Sonnenblumenöl) mit den Feststoffgehalten 1 %, 2,5 %, 7,5 % und 10 %.

Die Mikroskopaufnahmen (Abb. 5.10.16) lassen erkennen, dass bei einem Feststoffgehalt von 1 % Titandioxid die Öltröpfchen ungehindert koaleszieren konnten. Die kleinen Tröpfchen sammelten sich um die größeren und es fand eine Ostwald-Reifung statt, bis zur vollkommenen Phasentrennung. Bei einem Feststoffgehalt von 2,5 % konnte man nur Feststoffansammlungen (Agglomerate) erkennen. Ab einem Titandioxidgehalt von 7,5 % hatte die Agglomeration der Titandioxidteilchen zugenommen und hatte die diskontinuierliche Ölphase umschlossen.

5.10.5 Zusammenfassung und Diskussion

Mit Montmorillonit M40a und feinteiligem Titandioxid P25 entstand bei einem Montmorillonitüberschuss ($\chi = 0-0,4$) ein festes Gel mit der höchsten Viskosität und pseudoplastischem Fließverhalten. Das System mit der Feststoffzusammensetzung $\chi = 0,2$ hatte die größte extrapolierte Fließgrenze mit 9 Pa und nach der reinen Montmorillonitemulsion die größte Thixotropie und dynamische Viskosität (12 mPas). Die Moduldifferenzen waren im Bereich $\chi = 0-0,4$ ebenfalls am größten nur frequenzunabhängig. Die Deformationskurven zeigten viskoelastisches Verhalten mit einer reversiblen elastischen Kompilanz bei von 90 % ($\chi = 0,2$) und 56 % ($\chi = 0,4$). Alle rheologischen Daten und die Stabilitätstests lassen auf eine thixotrope Gelstruktur schließen, die diese Emulsionssysteme sehr gut stabilisiert.

Mit erhöhtem Titandioxid-Anteil veränderte sich das Fließverhalten. Es war kaum noch pseudoplastisch, die Bingham-Fließgrenze nahm im Vergleich zu den Systemen $\chi = 0-0,4$ rapide ab bis auf 0,54 Pa. Die dynamische Viskosität fiel ebenso ab wie die Thixotropie. Die Deformationsversuche verzeichneten für $\chi = 0,6$ den größten Sprung in der Kriechkurve von allen untersuchten Titandioxid-Systemen und ein viskoelastisches Verhalten mit einem elastischen Anteil von 30 %. Diese Erkenntnisse aus den rheologischen Messungen lassen auf ein Gelsystem schließen, das nicht sehr stabil ist, aber eine hohe Viskosität besitzt, obwohl die dynamische Bingham-Viskosität sehr niedrig verläuft. Bei $\chi > 0,6$ wandelte sich die gelartige Emulsion in ein flüssiges System um, das sich in die drei Phasen (Öl, Wasser und Sediment) trennte. Titandioxid war allein nicht in der Lage, Pickering-Emulsionen zu stabilisieren, es fehlte die Ausbildung von Netzwerkstrukturen. Dies ist ein Beweis, dass die Aggregation (Kartenhaus- oder Bandstruktur) des Montmorillonit eine wichtige Voraussetzung die Stabilität der Emulsionen darstellt.

Auch bei geringer Partikelgröße der Titandioxidnanopigmente (etwa 25 nm) ist infolge der hohen spezifischen Dichte die Tendenz zur Sedimentation groß (BENNAT 1999).

Ein weiterer Einfluss auf die Konsistenzen bzw. das Fließverhalten der Proben bei Variation der Feststoffzusammensetzung könnte mit der Veränderung des pH-Wertes zusammenhängen. Titandioxid in Wasser dispergiert besitzt einen pH-Wert von 3,5 - 4,5. Die Titanionen in der Titandioxidoberfläche sind nicht koordinativ abgesättigt, wodurch es zur Adsorption von Wasser kommt. Die dadurch entstandenen reaktionsfähigen Hydroxylgruppen („Titanolgruppen“, entweder direkt an Titanionen oder indirekt über Wassermoleküle), weisen sowohl sauren als auch basischen Charakter auf (RUPPRECHT 1976, STILLER 2003). In Abhängigkeit vom resultierendem pH-Wert der Emulsion, können die Titandioxidpartikel

positive oder negative Oberflächenladungen besitzen (amphoterer Reaktionspartner) und so unterschiedliche Reaktionseigenschaften ausführen (Abb. 5.10.17). Der isoelektrische Punkt (IEP) von reinem Titandioxid liegt bei pH-Wert 6,0 (DEGUSSA, 2000).

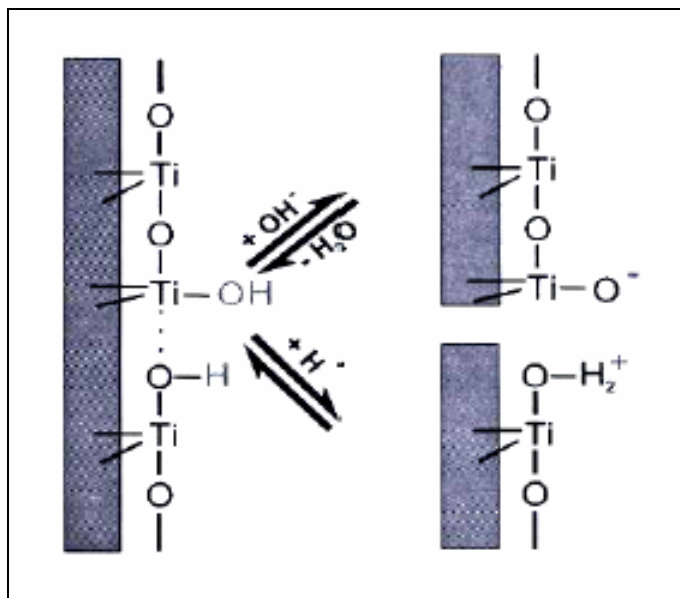


Abb. 5.10.17 Funktionelle Gruppen auf der TiO₂-Oberfläche (aus STILLER (2003))

Bei Montmorilloniten wirkt sich der pH-Wert auf die Oberflächenladungen und damit auf die Fließeigenschaften aus. Der Grund liegt im Vorhandensein der Randladungen (Abb. 5.10.18) (VAN OLPHEN, 1977; LAGALY, 1986; BENNA et al., 1999). Im sauren pH-Wert-Bereich bilden sich Kanten-Flächen-Wechselwirkungen zwischen den Montmorillonitplättchen (Kartenhausstrukturen), aus denen eine hohe Viskosität und eine vorhandene Fließgrenze resultieren (HOFMANN UND HAUSDORF, 1952; HOFMANN et al., 1957; PERMIEN UND LAGALY, 1995). Die Umladung der Ränder geschieht am IEP der bei einem pH-Wert von 5-6 für den Natriumbentonit liegen mag. Durch diese Umladung der Ränder bilden sich Bänderstrukturen aus, die mittels Flächen-Flächen-Kontakte Agglomerate bewirken, die die Fließeigenschaften und Stabilität verändern. Bei extrem niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 3$) kann es zur Bildung instabiler protonierter Montmorillonite kommen (in Abb. 5.10.18. gezeigt), die zur Zerstörung des Schichtminerals führt (PAVER UND MARSCHALL, 1934). Diese Kenntnis der Feststoffemulgatoren zeigt auf, dass der pH-Wert der Emulsionen eine wichtige Beeinflussung auf die Systeme ausmacht.

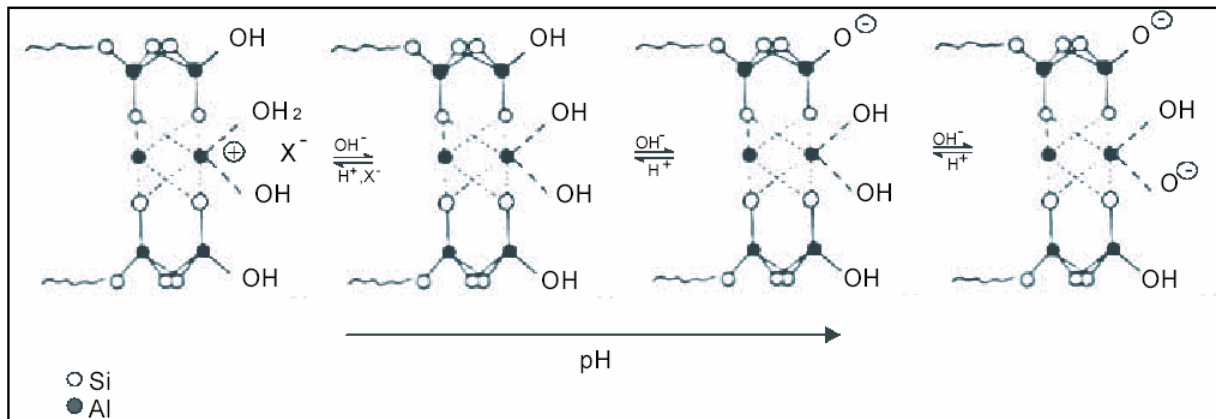


Abb.5.10.18 pH-Abhängigkeit der Randladung im Montmorillonit (aus LAGALY UND KÖSTER (1993))

Um Titandioxid als alleinigen Feststoffemulgator für Pickering-Emulsionen zu benutzen, muss man einen Feststoffgehalt von mindestens 7,5 % Titandioxid P25 einsetzen, wie die Zentrifugen-, Langzeittests, und Mikroskopaufnahmen bestätigen. Diese stimmten mit STILLER et al. (2004) überein, dass sich ab 7 % Feststoffgehalt Monoschichten von Titandioxid um die Öltröpfchen bilden.

5.11 Emulgierung mit Chitosan und Montmorillonit

In diesem Kapitel wurde das Biopolymer Chitosan (N6, Firma Kraeber GmbH & Co) zusammen mit Montmorillonite M40a als Feststoffemulgator eingesetzt. Die verwendete Emulsion enthielt wie schon in den vorigen Kapiteln 38 % Sonnenblumenöl.

5.11.1 Stabilitätsbeurteilung

Nach dem Langzeitstabilisationstest waren die Systeme mit $\sigma = 3 \%$ und $\chi = 0,1$ und $0,3$ zähflüssig und stabile Emulsionen. Bei Erhöhung des Chitosan-Anteils ($\chi = 0,5$ und $0,6$) wurden die Emulsionen cremig-flüssig und waren weiterhin homogen. Ab $\chi = 0,8$ lag ein stark versteiftes Gel vor mit beginnender Phasentrennung (Abb. 5.11.1). Der Koaleszenzgrad war bis $\chi = 0,7$ konstant annähernd Null und stieg dann langsam an. Die Rahmvolumina lagen in dem Bereich

$\chi = 0 - 0,7$ konstant bei 60 % v/v und sanken ab $\chi = 0,8$ auf 50 % v/v ab. Die Sedimentanteile lagen bei 4 % v/v ($\chi = 0$ bis 0,6) und stiegen ab $\chi = 0,7$ auf 6 % v/v an.

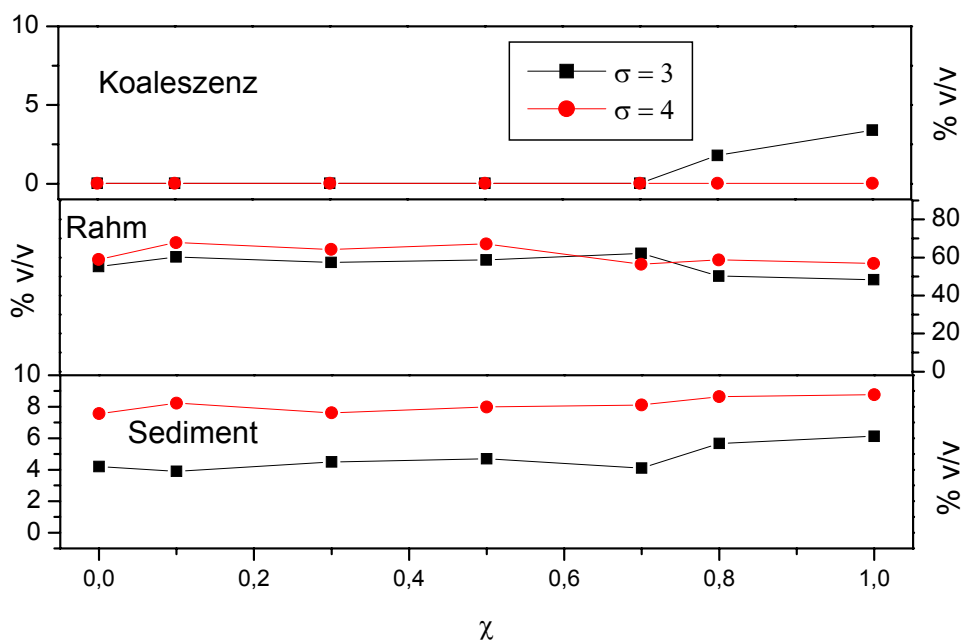


Abb.5.11.1 Stresstabilität der Emulsion aus Montmorillonit M40a und Chitosan N6 ($\sigma = 3$ % und 4 %, Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$)

Bei $\sigma = 4$ % waren die Proben mit $\chi = 0,1$ und $0,3$ zähflüssige, homogene Emulsionen. Bei $\chi = 0,5$ und $0,7$ lagen gelartig-flüssige stabile Systeme vor. Ab der Zusammensetzung $\chi = 0,8$ bis $1,0$ bildeten sich starre, feste Gele, die weiterhin stabil waren. Die Stresstabilitätsbeurteilung (Abb. 5.11.1) zeigt, dass die Zusammensetzung des Feststoffemulgators keinen Einfluss auf den Koaleszenzgrad hatte, ebenso lag das Rahmvolumen in einem konstanten Bereich um 60 % v/v und die Sedimentanteile verblieben konstant bei 8 % v/v.

5.11.2 Rheologische Untersuchungen

Die Fließkurven (Abb. 5.11.2 bis 5.11.8) ließen auf pseudoplastisches Fließen mit Hysterese schließen. Allerdings war in keinem Fall die Gleichgewichtseinstellung während der Messungen schnell genug, besonders ausgeprägt bei $\chi = 0,8$ und $1,0$, wo auch die Oszillationsmessungen höhere Werte des Speichermoduls anzeigten. Die Bingham Fließgrenze, dynamische Viskosität

5. Formulierung feststoffstabilisierter Emulsionen

und Hysterese äußerten sich wellenförmig mit χ , wobei allen drei Größen nur das Maximum bei $\chi \sim 0,4$ gemeinsam war.

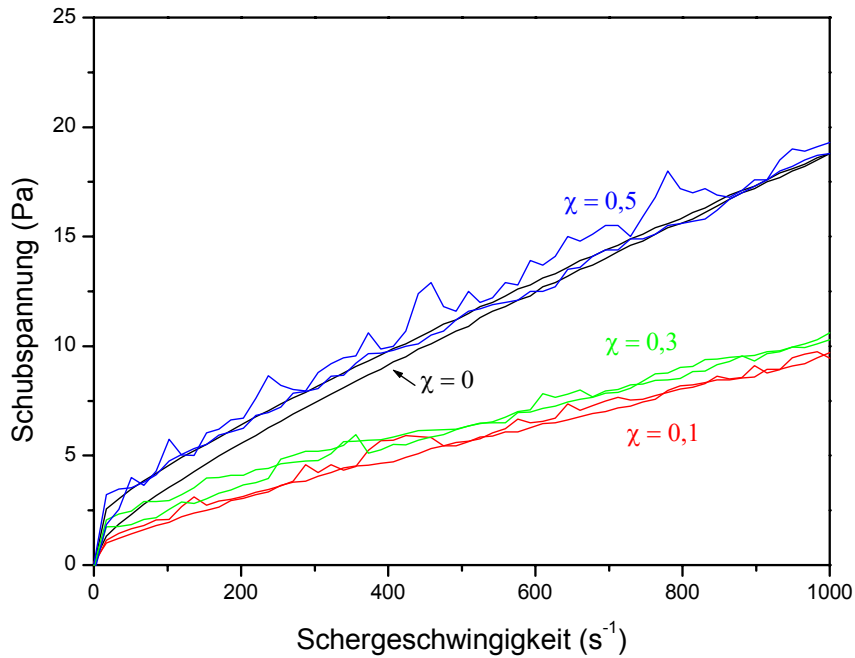


Abb. 5.11.2 Fließkurven des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3\%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6 mit $\chi = 0 - 0,5$

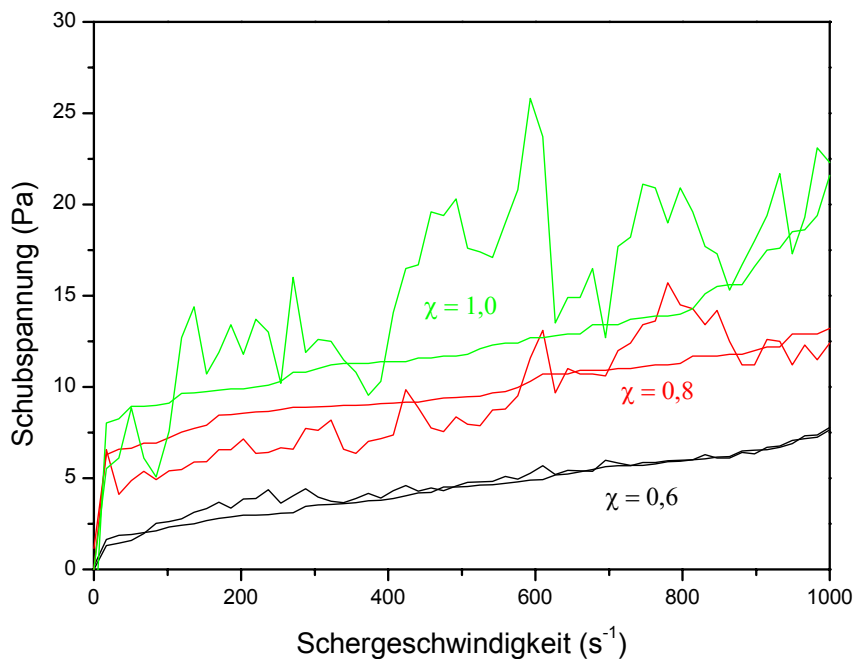


Abb. 5.11.3 Fließkurven des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3\%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6 mit $\chi = 0,6 - 1,0$

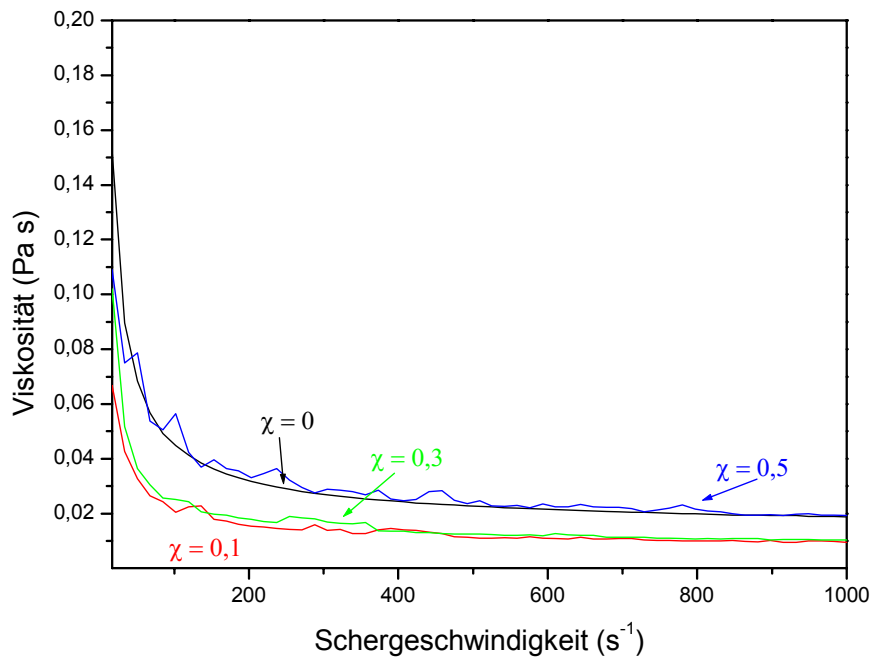


Abb. 5.11.4 Viskositätskurven des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6 mit $\chi = 0 - 0,5$

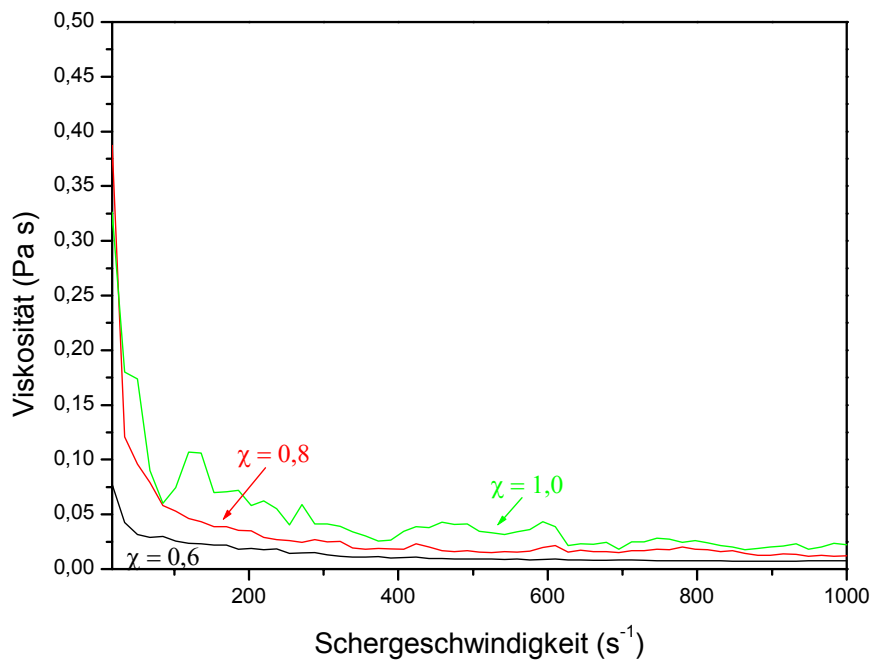


Abb. 5.11.5 Viskositätskurven des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6 mit $\chi = 0,6 - 1,0$

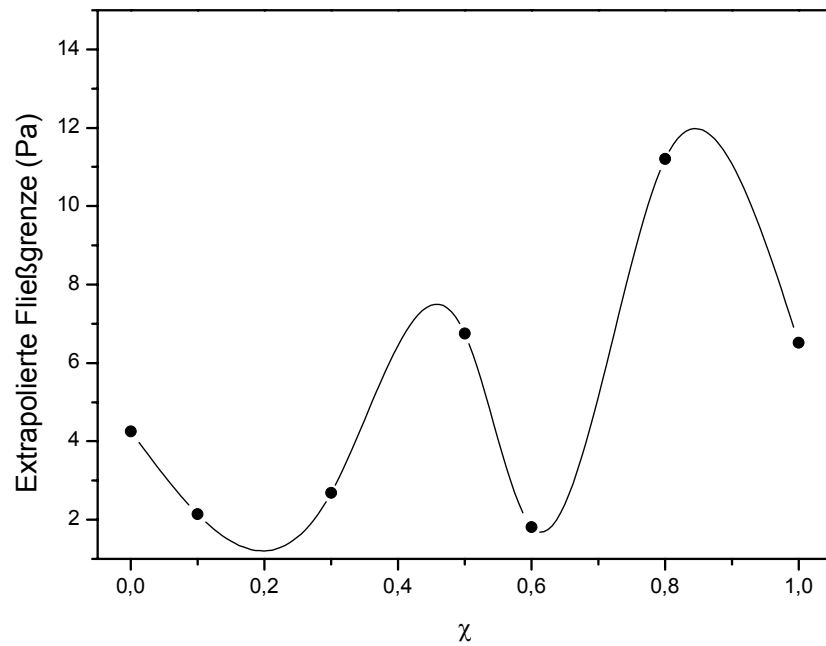


Abb. 5.11.6 Extrapolierte Fließgrenzen des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3$ % Montmorillonit M40a und Chitosan N6

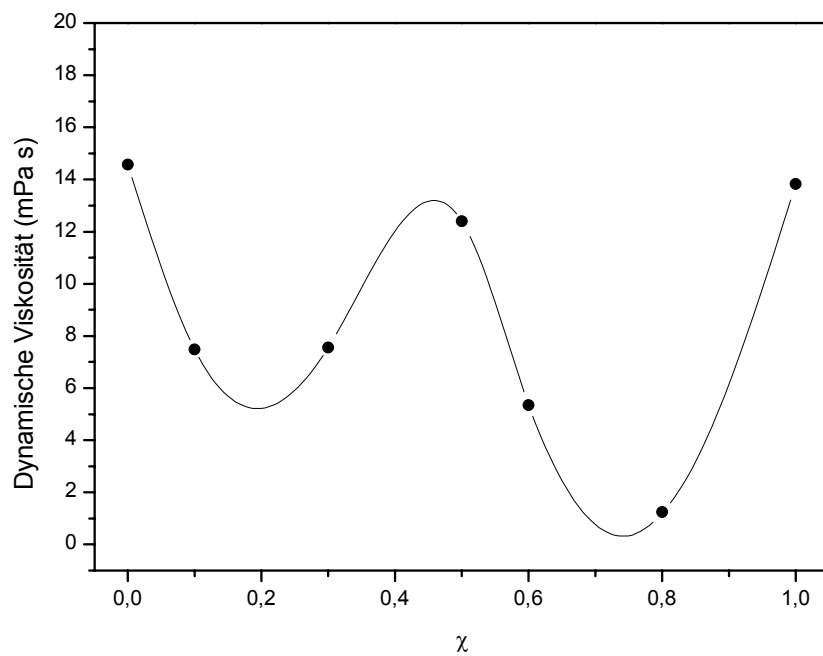


Abb. 5.11.7 Dynamische Viskosität des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3$ % Montmorillonit M40a und Chitosan N6

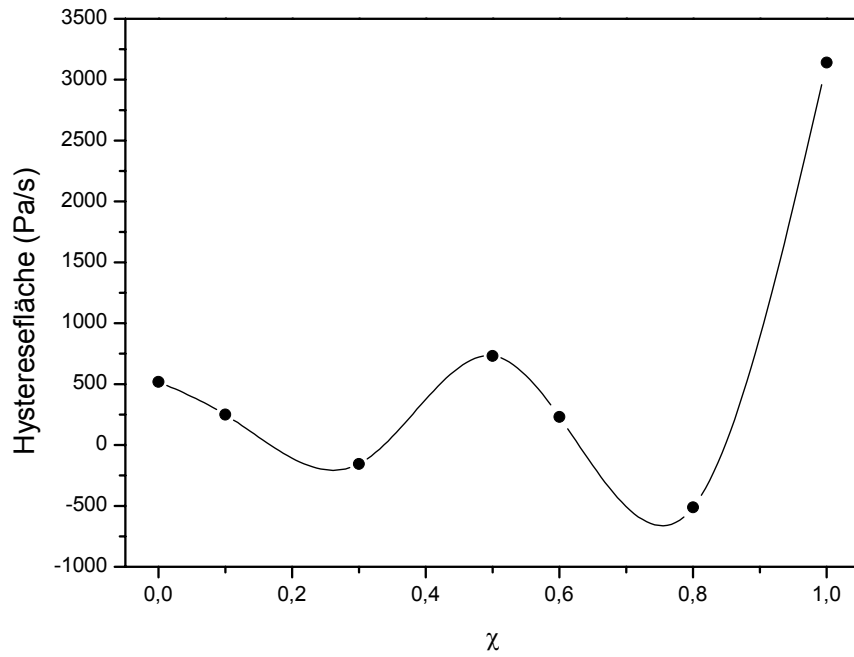


Abb. 5.11.8 Hystereseflächen des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3\%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6

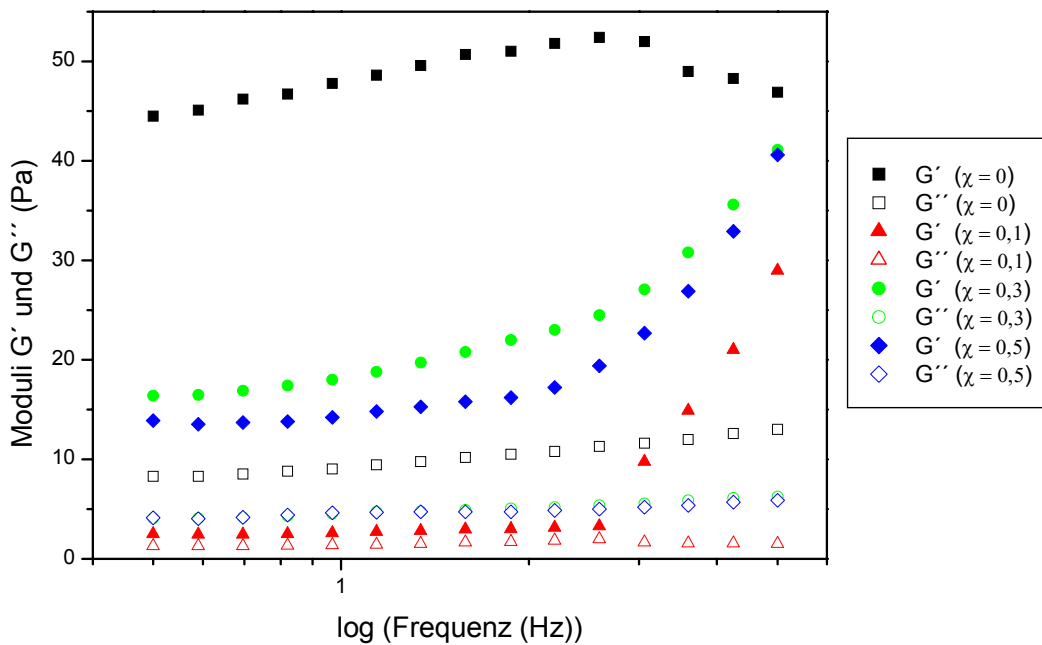


Abb. 5.11.9 Oszillationskurven des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3\%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6 mit $\chi = 0 - 0,5$

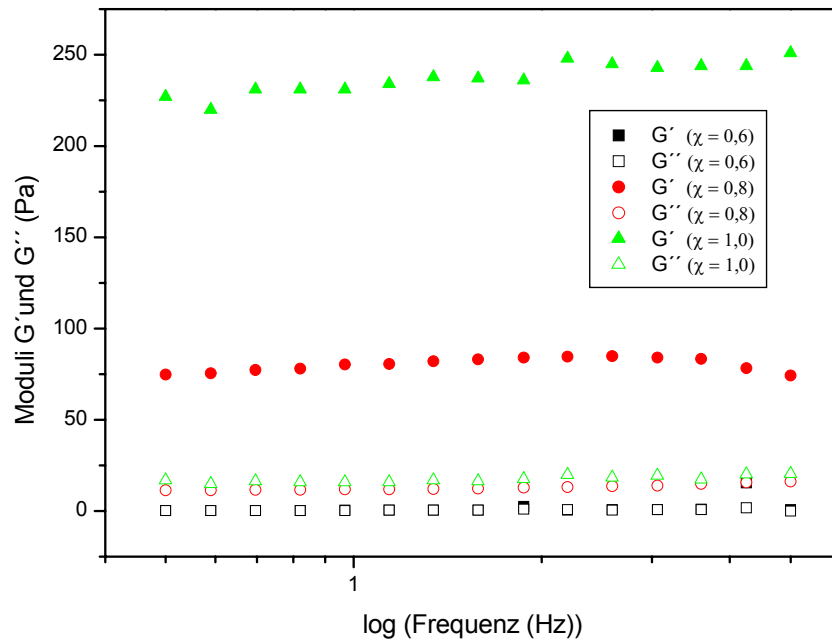


Abb. 5.11.10 Oszillationskurven des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6 mit $\chi = 0,6 - 1,0$

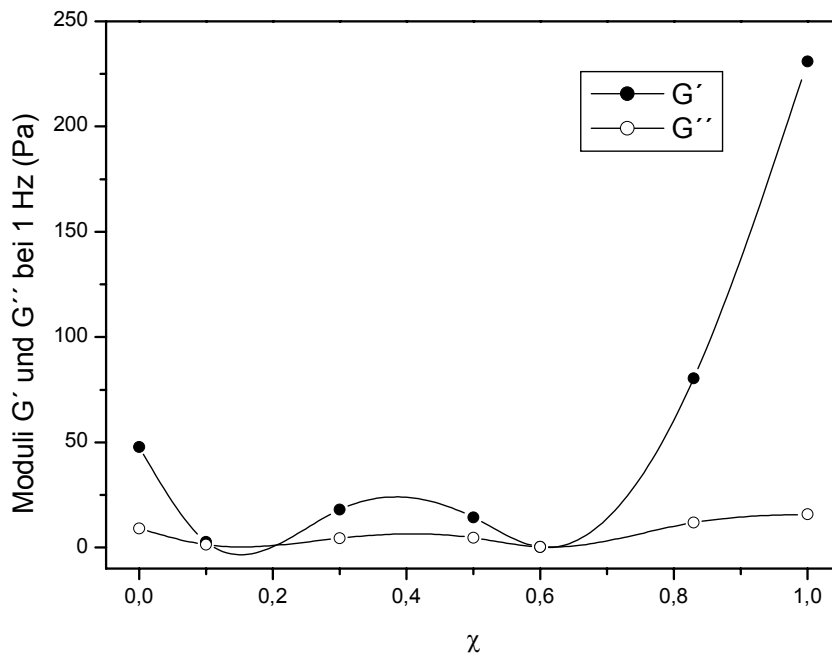


Abb. 5.11.11 Speicher- G' und Verlustmoduli G'' bei 1 Hz des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6

Die Oszillationsversuche (Abb. 5.11.9 bis 5.11.11) zeigten einen hohen Wert des Speichermoduls (steife Gelstruktur) für $\chi = 0$ (reiner Montmorillonitgehalt), $\chi = 0,8$ und für $\chi = 1$, also reines Chitosan. Ein Sol, das mit Frequenzzunahme eine Gelstruktur aufbaut und bei 1 Hz $G' = G''$ hat, liegt bei $\chi = 0,1$ und $0,7$ vor.

Alle Kriechkurven (Abb. 5.11.12 und 5.11.13) zeigten viskoelastisches Verhalten an, jedoch nahm die Deformation zu höheren Chitosananteilen hin ab. Ein großer Deformationsprung zwischen Belastungs- und Entlastungsphase lag bei $\chi = 0,1$ und $0,7$ vor.

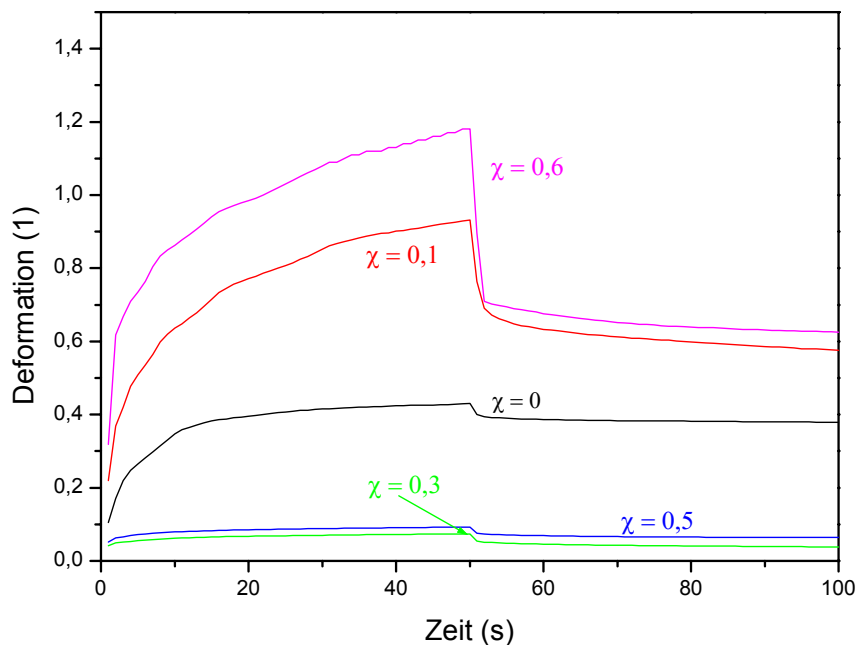


Abb. 5.11.12 Kriechkurven des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6 mit $\chi = 0 - 0,6$

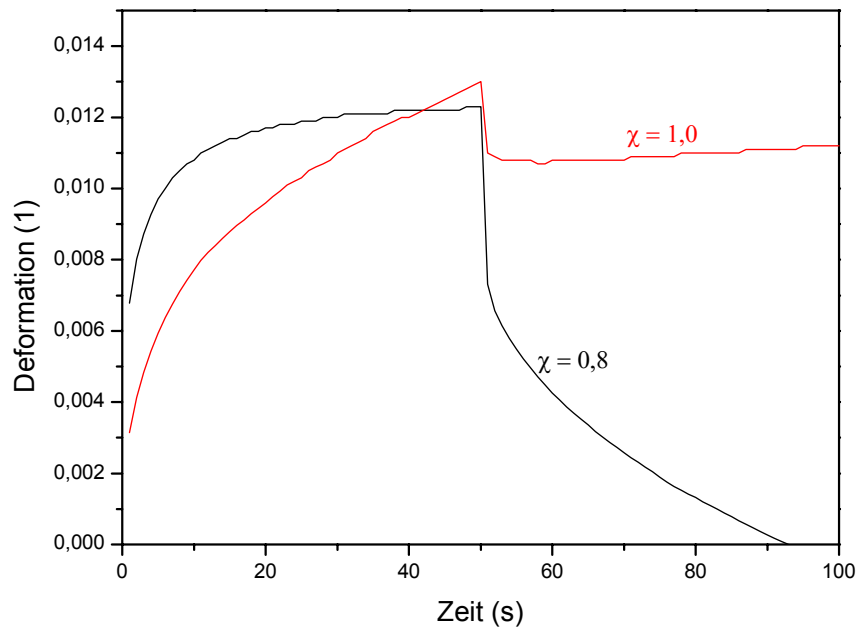


Abb. 5.11.13 Kriechkurven des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6 mit $\chi = 0,8$ und $1,0$

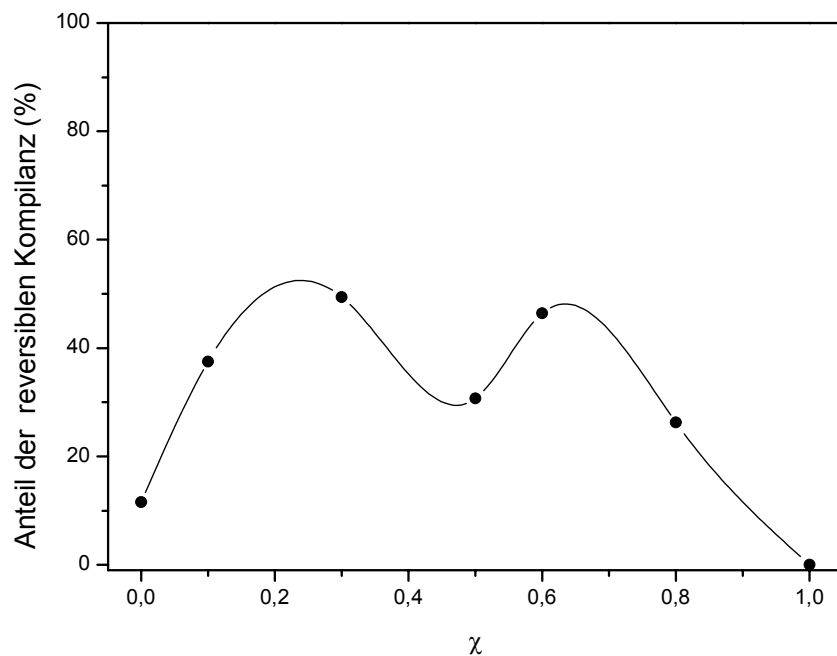


Abb. 5.11.11 Anteil der reversiblen, elastischen Nachgiebigkeit des O/W System aus Sonnenblumenöl $\Phi = 0,38$, $\sigma = 3 \%$ Montmorillonit M40a und Chitosan N6

Die Anteile der reversiblen elastischen Nachgiebigkeiten (Abb. 5.11.14) zeigten zwei Maximas bei $\chi = 0,2 - 0,3$ und $\chi = 0,6 - 0,8$. Bei $\chi = 1$ (nur Chitosan) zeigte das System keinen reversiblen elastischen Anteil.

5.11.3 Phasenlagenbestimmung

Die Bestimmung der Phasenlage bzw. des Emulsionstyps ergab für die verschiedenen Feststoffemulgatorzusammensetzungen für 3 % und 4 % Gesamtmassengehalt jeweils einen Öl-in-Wasser Typ.

5.11.4 Mikroskopische Untersuchungen

In der Abbildung 5.11.15 sind ausgewählte Aufnahmen mit 3 % Feststoffgehalt (Sonnenblumenölgehalt $\Phi = 0,38$) bei 10- und 50-facher Vergrößerung zusammengestellt. Bei $\chi = 0,1$ und $0,3$ lag überwiegend eine fast monodisperse Tröpfchenverteilung vor mit einer großen Anzahl an Tröpfchen. Bei höherem Anteil an Chitosan (mit $\chi = 0,7$ und $0,8$) veränderte sich diese Verteilung durch Koaleszenz (Ostwald Reifung) zur Polydispersität.

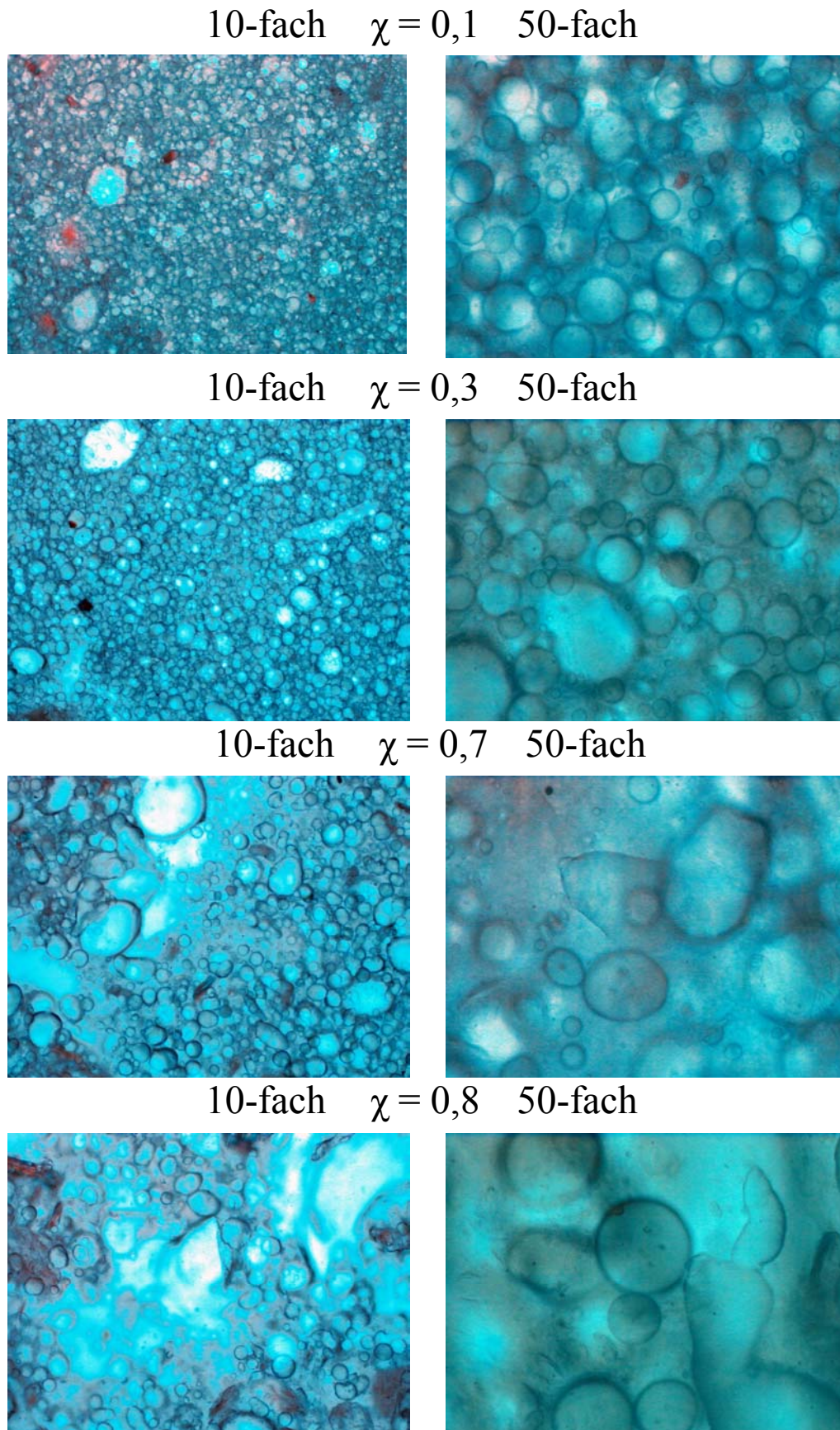


Abb. 5.11.15 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Emulsionen mit Montmorillonit M40a und Chitosan N6 als Feststoffemulgator bei verschiedenen Zusammensetzungen χ mit dem Feststoffgehalt 3 % ($\Phi = 0,38$ Sonnenblumenöl)

5.11.5 Zusammenfassung und Diskussion

Mit Montmorillonit-Chitosan-Feststoffemulgatoren änderte sich der Zustand des Öl-Wasser-Systems ($\sigma = 3$ bzw. 4%) von zähflüssig ($\chi \leq 0,3$) über cremig ($\chi = 0,5$ und $0,6$) zu gelartig mit beginnender Phasentrennung. In allen Fällen wurden Öl-in-Wasser-Emulsionen gebildet.

Die rheologischen Auswertungen ergaben für $\chi = 0,1$ und $\chi = 0,3$ bei 3% Feststoffgehalt pseudoplastisches Fließverhalten mit leichter Thixotropie bei $\chi = 0,1$ und Antithixotropie bei $\chi = 0,3$ mit niedrigen Modulen, aber immerhin einen reversiblen Elastizitätsanteil zwischen 30 und 50% . Auch das System mit $\chi = 0,8$ floss ebenfalls pseudoplastisch, die O/W-Emulsion hatte die höchste extrapolierte Fließgrenze mit 11 Pa und die kleinste dynamische Viskosität mit $1,5\text{ mPas}$. Die Hysterese zeigte deutliche Antithixotropie (Hysterese fläche von -500 Pa/s) an.

Das System mit einem alleinigen Chitosananteil ($\chi = 1,0$) zeigte pseudoplastisches Verhalten und die Fließ- und Viskositätskurve lag über aller anderen Zusammensetzungen. Die Differenz Speicher- zu Verlustmodul von 215 Pa war maximal. Auffallend war daher, dass der elastische Anteil der Kompilanz bei annähernd Null lag. Die mit Chitosan stabilisierte Emulsion ($\chi = 1$) enthält daher nicht ein starkes Gelgerüst, sondern wird versteift durch die geknäuelten Biopolymere. Die Stabilität dieses Systems war nach den Erkenntnissen der Langzeit- sowie Zentrifugationsversuche nicht sehr groß, da eine beginnende Phasentrennung zu erkennen war. Die Systeme mit Chitosan als Biopolymere in O/W-Emulsionen untersuchen AUBRY et al. (1999), BARTKOWIAK UND HUNKELER (1999) und CHEN et al. (2003) das rheologische Verhalten von Chitosan und Aerosil.

Chitosan bildet in Wasser stabile Komplexe mit Anionen und kann so als ein Polykation mit hoher Adsorptionsaffinität gesehen werden (OGAWA, 1991; NIEDERHOFER, 2003). Für die Diskussion der vorliegenden Systeme bedeutet dies, dass bei $\chi = 0,1$ und $0,3$ der Natriumbentonit beim Aufbau der sonst gewohnten (Kapitel 5.3) Netzwerkstrukturen gehindert wird, so dass ein stabiles Sol mit leicht zerstörbarer Struktur entsteht, aber mit der vom Montmorillonit gewohnten Elastizität. Das Chitosanmolekül muss sich durch die hohe Adsorptionseigenschaft als Polykation an die Tonmineralplättchen geheftet haben und so einen durchgehenden starken Gelstrukturaufbau verhindern haben. Die Antithixotropie bei einem Verhältnis der Feststoffe von $\chi = 0,3$ kann dadurch erklärt werden, dass bei der Bewegung der Teilchen die Chitosanmoleküle weitere Flächen- bzw. Kantenkontakte der Montmorillonitplättchen erzeugen. Andererseits können auch Montmorillonit-Chitosan-Montmorillonit-Kontakte aufgerissen werden. Dies sollte bei höheren Chitosegehalten bevorzugt sein. In der Tat zeigten die O/W-Emulsionen mit

höheren Chitosangehalt ($\chi = 0,5$ und $0,6$) thixotropes Verhalten. Interessant wäre auch zu wissen, in wie weit sich die Chitosanpolymere an die Grenzfläche Wasser/Öl binden und so eine direkte „Umhüllung“ der Öltröpfchen begünstigen. Meine Annahme ist, dass sich nur die Montmorillonitplättchen an der Grenzfläche befinden und die Biopolymere durch Knäuelbildung die Bulkphase stabilisieren. Das wäre die Erklärung, warum die extrapolierte Fließgrenze, die dynamische Viskosität sowie die Hysterese fläche bei $\chi = 0,6$ absinkt. Bei der Zusammensetzung von $\chi = 0,8$ präsentiert sich ein rheopexes Emulsionssystem mit einer starken Gelstruktur, aber beginnender Separation der Wasser- und Ölphase. Die Instabilität der Emulsion in Bezug auf die Ölphase kann bedeuten, dass der Gehalt an Montmorillonit nicht mehr ausreicht, um eine mechanisch-schützende Barriere um die Öltröpfchen zu formen und so die Koaleszenz zu verhindern. Das gelartige Verhalten wird nur noch durch die Gelbildung des Polyelektrolyten in der kohärenten Phase bedingt. Die Systeme mit Chitosan N6 und Natriumbentonit M40a zeigten ein Zusammenspiel verschiedener Arten von Stabilisierungsmechanismen durch Feststoffe.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Teilen. Im ersten Block wurden die Synthesemöglichkeiten nitrathaltiger schichtförmiger Doppelhydroxide (LDH) untersucht. Ziel war, nitrathaltige, möglichst monodisperse und im Nanometerbereich liegende Doppelhydroxide (LDH) über einfache Synthesewege herzustellen. Es wurden mehrere Parameter variiert: die Dispergierung (Zeitdauer, Technik), die Alterung der Kristallkeime (Zeit, Temperatur, Technik) und Art der Trocknung. Es wurde gezeigt, wie LDHs mit einem hohen Anteil an Nitrationen in der Zwischenschicht und mit Teilchengrößen, im Nanometerbereich hergestellt werden können. Ohne Schutzgasatmosphäre konnten keine carbonatfreien Doppelhydroxide gewonnen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Emulgierung von Naturöl/Wasser-Systemen durch Feststoffe (Pickering-Emulsionen) untersucht. Es wurde der Einfluss zweier Montmorillonite (Natriummontmorillonit von Wyoming, Calciummontmorillonit aus Griechenland), zweier Doppelhydroxide (Pural Mg50 carbonathaltig, nitrathaltiger Mg-Al-LDH, HT 804) und neun Naturölen sowie ein Silikonöl auf die Phasenlage, Stabilität und die rheologischen Eigenschaften aufgeklärt. Weiterhin wurde der Einfluss der Dispergierung (Ultra-Turrax und Ultraschall-Pin) untersucht. Neben Montmorillonit (Bentonit) und LDH wurden auch die Eigenschaften von Montmorillonit/Titandioxid und Montmorillonit/Chitosan als Feststoffemulgatoren studiert. Die Eigenschaften der Emulsionen wie die Stabilität, die Konsistenz (flüssig, cremig, gelartig), die Phasenlage und das Fließverhalten änderten sich deutlich mit der Variation des Feststoffgehaltes σ , dem Feststoffmischungsverhältnis χ und dem Ölanteil Φ . Es wurden zahlreiche stabile Kombinationen gefunden, die für praktische Zwecke brauchbar sind.

7. Literaturverzeichnis

ABELLÓ S., MEDINA F., TICHIT D., PÉREZ-RAMÍREZ J., GROEN J. C., SUEIRAS J. E., SALAGRE P., CESTEROS Y. (2005)

Aldol condensations over reconstructed Mg-Al-hydrotalcites: structure-activity relationships related to the rehydration method. *Chem Eur J*, **11**, 728-739.

ABEND S. (1999)

Die Aggregation von Tonmineralien und ihr Einfluß auf feststoffstabilisierte Emulsionen, *Dissertation*, Universität Kiel.

ABEND S., BONNEKE N., GUTSCHNER U., LAGALY G. (1998)

Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides, *Coll Polym Sci*, **276**, 730-737.

ABEND S., LAGALY G. (2001)

Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents, *Clay Min*, **36**, 557-570.

ADACHI-PAGANO M., FORANO C., BESSE J. P. (2003)

Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. *J Mater Chem*, **13**, 1988-1993.

AISAWA S., HIRAHARA H., ISHIYAMA K., OGASAWARA W., UMETSU Y., NARITA E. (2003)

Sugar-anionic clay composite materials: intercalation of pentoses in layered double hydroxide. *J Solid State Chem*, **174**, 342-348.

ALBISTON L., FRANKLIN K. R., LEE E., SMEULDERS J. B. A. F. (1996)

Rheology and microstructure of aqueous layered double hydroxide dispersions. *J Mater Chem*, **6** (5), 871-877.

ALLADA R. K., PLESS J. D., NENOFF T. M., NAVROTSKY A. (2005)

Thermochemistry of hydrotalcite-like phases intercalated with CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , I^- and ReO_4^- . *Chem Mater*, **17**, 2455-2459.

ALLMANN R. (1970)

Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[\text{Me(II)}_{1-x}\text{Me(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}$. *Chimia*, **24**, 99-108.

ATKINS P. (1993)

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford.

AUBRY T., LARGENTON B., MOAN M. (1999)

Rheological study of fumed silica suspensions in chitosan solutions. *Langmuir*, **15**, 2380-2383.

BANCROFT W.D. (1912)

The theory of emulsification I, *J Phys Chem*, **16**, 177-233.

BANCROFT W. D. (1913)

The theory of emulsification V. *J Phys Chem*, **17**, 501-519.

BARNES H. A. (1994)

Rheology of emulsions - a review. *Colloids Surfaces*, **91**, 89-95.

BARNES H. A., HUTTON J. F., WALTERS K. (1989)

An Introduction to rheology. In: Barnes, H. A. (Hrsg.), Rheology Series Bd. 3. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 199-251.

BARRY B. W. (1974)

Rheology of pharmaceutical and cosmetic semisolids. *Advanc Pharm Sci*, **4**, 1-72.

BARTKOWIAK A., HUNKELER D. (1999)

Alginate-Oligochitosan microcapsules: a mechanistic study relating membrane and capsule properties to reaction conditions. *Chem Mater*, **11**, 2486-2492.

BAUER, K. H., FRÖMMING, K. H., FÜHRER, C. (1997)

Pharmazeutische Technologie. 5. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm, Govi-Verlag, Frankfurt a.M..

BECHHOLD H., DEDE L., REINER L. (1921)

Dreiphasige Emulsionen. *Kolloid-Z*, **28**, 6-19.

BENEKE K., KRUSE H. H., LAGALY G. (1984)

Eine kristalline Kieselsäure mit hoher Einlagerungsfähigkeit. *Z anorg allg Chem*, **518**, 65-76.

BENNA M., KBIR-ARIGUEB N., MAGNIN A., BERGAYA F. (1999)

Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *J Colloid Interf Sci*, **218**, 442-455.

BENNAT C. (1999)

Lichtschutz mit Mikropigmenten. Beitrag zur physikochemischen Charakterisierung, galenischen Stabilisierung und Untersuchung des Penetrationsverhaltens von mikrofeinem Titandioxid und Zinkoxid. *Dissertation*, Universität Braunschweig.

BERGAYA F., THENG B. K. G., LAGALY G. (2006)

Handbook of clay science. *Developments in Clay Science*, **1**, Elsevier, Amsterdam.

BERGMANN L. (1954)

Der Ultraschall und seine Anwendungen in der Wissenschaft und Technik. Hirzel Verlag, Stuttgart.

BINKS B. P. (2002)

Particles as surfactants-similarities and differences. *Current opinion in Colloid & Interface Science*, **7**, 21-41.

BINKS B. P., CLINT J. H. (2002)

Solid wettability from surface energy components: relevance to Pickering emulsions. *Langmuir*, **18**, 1270-1273.

BINKS B. P., CLINT J. H., WHITBY C. P. (2005)

Rheological behavior of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic bentonite particles. *Langmuir*, **21**, 5307-5316.

BINKS B. P., KIRKLAND, M. (2002)

Pickering emulsions studied by low temperature field emission scanning electron microscopy. *Phys Chem Chem Phys*, **4**, 3727-3733.

BINKS B. P., LUMSDON S. O. (1999)

Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles. *Phys Chem Chem Phys*, **1**, 3007-3016.

BINKS B. P., LUMSDON S. O. (2000a)

Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, **16**, 8622-8631.

BINKS B. P., LUMSDON S. O. (2000b)

Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. *Phys Chem Chem Phys*, **2**, 2959-2967.

BINKS B. P., LUMSDON S. O. (2000c)

Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles. *Phys Chem Chem Phys*, **2**, 5640-5646.

BINKS B. P., LUMSDON S. O. (2001)

Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size. *Langmuir*, **17**, 4540-4547.

BLUM T. (2001)

Charakterisierung und Quantifizierung von Bentoniten. *Diplomarbeit*; Universität Kiel

BRATERMANN P. S., XU Z. P., YARBERRY F. (2004)

Layered Double Hydroxides (LDHs). In Auerbach A. M., Carrado K. A., Dutta P. K. (eds) *Handbook of Layered Materials*. Marcel Dekker, New York, 373-475.

BRIGGS T. R. (1921)

Emulsions with finely divided solids. *Ind Eng Chem*, **13**, 1008-1012.

CARR D. S., HARRIS B. L. (1949)

Solutions for maintaining constant relative humidity. *Ind Eng Chem*, **41**, 2014-2015.

CAVANI F., TRIFIRO F., VACCARI A. (1991)

Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, **11(2)**, 73-301.

CHEN X. G., LEE C. M., PARK H. J. (2003)

O/W emulsification fort he self-aggregation and nanoparticle formation of linoleic acid-modified Chitosan in the aqueous system. *J Agric Food Chem*, **51**, 3135-3139.

CHO M. S., SHIN B., CHOI S. D., LEE Y., SONG K. G. (2004)

Gel polymer electrolyte nanocomposites PEGDA with Mg-Al layered double hydroxides. *Electrochimica Acta*, **50**, 331-334.

CHOUDARY B. M., KANTAM M. L., REDDY CH. V., ARANGANATHAN S., SANTHI P. L., FIGUERAS F. (2000)

Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. *J of Molecular Catalysis A: Chemical*, **159**, 411-416.

DAHMS G. H. (1992)

Formulating with a physical sun block. *Cosmetics & Toiletries*, **107**, 87-92.

DANIELS R. (2004)

Emulsionen. In: Raab W., Kindl U. *Pflegekosmetik - Ein Leitfaden*. 4.Aufl. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 142-172.

DARBY R. (1984)

Emulsion Rheology. In *Emulsions and Emulsion Technology*, Surfactant Science Series, Part 3, Vol 6, Marcel Dekker, New York.

DEGUSSA (2000)

Schriftenreihe Pigmente Nr. 80: Aerosil, Titandioxid. P25 - Herstellung - Eigenschaften - Anwendungen.

DEL ARCO M., GUTIERREZ S., MARTIN C., RIVES V., ROCHA J. (2004)

Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID). *J Solid State Chem*, **177**, 3954-3962.

DENKOV N. D., IVANOV I. B., KRALCHEVSKY P. A., WASAN D. T. (1992)

A possible mechanism of stabilization of emulsions by solid particles. *J Colloid Interf Sci*, **150**, 589-593.

DOSCH W. (1967)

Die innerkristalline Sorption von Wasser und organischen Substanzen an Tetracalciumaluminathydrat. *N Jb Min Abh*, **106**, 200-239.

DÖRFLER H.D. (2002)

Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Springer Verlag, Berlin.

ECCLESTON G.M. (1976)

The structure and rheology of pharmaceutical and cosmetic creams. *J Colloid Interf Sci*, **57**, 66-74.

EVERETT D. H. (1992)

Grundzüge der Kolloidchemie. Steinkopff Verlag, Darmstadt.

FEITKNECHT W. (1938)

Über die α -Form der Hydroxide zweiwertiger Metalle. *Helv Chim Acta*, **21**, 766-784.

FEITKNECHT W. (1942)

Über die Bildung von Doppelhydroxiden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen. *Helv Chim Acta*, **25**, 555-569.

FEITKNECHT W., GERBER M. (1941)

Zur Kenntnis der Doppelhydroxide und basischen Doppelsalze III: über Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxid. *Helv Chim Acta*, **25**, 131-137.

FENG Y., LI D., LI C., WANG Z., EVANS D. G., DUAN X. (2003)

Synthesis of Cu-containing layered double hydroxides with a narrow crystallite-size distribution. *Clays Clay Min*, **51(5)**, 566-569.

FIEDLER, H. P. (1989)

Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete. 3. Aufl. Edition Cantor Aulendorf Verlag.

FINKLE P., DRAPER H. D., HILDEBRAND J. H. (1923)

The theory of emulsification. *J Am Chem Soc*, **45**, 2780-2788.

FIRMA BRESSMER UND FRANCKE

Daten-Sicherheitsblätter

FIRMA SASOL

Daten-Sicherheitsblätter

FRAHM H. (2005)

Eigenschaften und Rheologie von Siliciumdioxid- und Zeolithdispersionen. *Dissertation*, Universität Kiel.

FRANKLIN K. R., LEE E., NUNN C. C. (1995)

Preparation and characterisation of layered double hydroxides containing monovalent and divalent ions derived from 5-benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzenesulfonic acid. *J Mater Chem*, **5 (4)**, 565-569.

FRIBERG S., GOLDSMITH L. B., HILTON M. L. (1988)

Theory of emulsions. In: Liebermann H. A., Rieger M. M., Banker G. S. (eds.) *Pharmazeutical dosage forms*. Marcel Dekker, New York, 49-91.

FRONDEL C. (1941)

Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups. *American Mineralogist*, **26** (5), 295-315

GEHM L. (1981)

Rheologie: praxisorientierte Grundlagen und Glossar. B.G. Teubner, Stuttgart.

GIERMANSKA-KAHN J., SCHMITT V., BINKS B. P., LEAL-CALDERON F. (2002)

A new method to prepare monodisperse Pickering emulsions. *Langmuir*, **18**, 2515-2518.

GIULINI CHEMIE GMBH (1989)

Fine chemicals catalogue

GRIMM W. (1985)

Stabilitätsprüfung pharmazeutischer Zubereitungen, Durchführung von Langzeittests. *Acta pharmaceutica technologica*, **21** (2), 19-75.

GRIMM W., KRUMMEN K. (1993)

Stability testing in the EC, Japan and the USA, APV-Paperback Band 32, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart.

GUO S., LI D., ZHANG W., EVANS D. G., DUAN X. (2004)

Preparation of an anionic azo-pigment-pillared layered double hydroxide and the thermo- and photostability of the resulting intercalated material. *J Solid State Chem*, **177**, 4597-4604.

HANSEN H. C. B., TAYLOR R. M. (1991)

The use of glycerol intercalates in the exchange of CO_3^{2-} with SO_4^{2-} , NO_3^{2-} or Cl^- in pyroaurite-type compounds. *Clays Clay Miner*, **26**, 311-327.

HASSANDER H., JOHANSSON B., TÖRNELL B. (1989)

The mechanism of emulsion stabilization by small silica (ludox) particles. *Colloids and Surfaces*, **40**, 93-105.

HE J., LI B., EVANS D. G., DUAN X. (2004)

Synthesis of layered double hydroxides in an emulsion solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, **251**, 191-196.

HERNANDEZ-MORENO M. J., ULIBARRI M. A., RENDON J. L., SERNA C. J. (1985)

IR Characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Phys Chem Minerals*, **12**, 34-38.

HIBINO T., UCHISAWA J., TSUNASHIMA A. (1999)

Synthesis and applications of hydrotalcite-type anionic clays. *Report of the National Institute for Resources and Environment*, **28**.

HOCHSTETTER C. (1842)

Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien. *Journal für praktische Chemie*, **27**, 375-378

HOFMANN U., HAUSDORF A. (1952)

Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Thixotropie, insbesondere bei tonhaltigen Gelen. *Kolloid Z Z Polymere*, **125**, 86-99.

HOFMANN A., FAHN R., WEISS A. (1957)

Thixotropie bei Kaolinit und interkristalline Quellung bei Montmorillonit. *Kolloid Z Z Polymere*, **151**, 97.

HOFMEISTER W., VON PLATEN H. (1992)

Crystal chemistry and atomic order in brucite-related double-layer structures. *Crystallography Reviews*, **3**, 3-29.

HWANG S.H., HAN Y.S., CHOY J.H. (2001)

Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basics salts. *Bull Korean Soc*, **22**, 1019-1022.

- INACIO J., TAVIOT-GUÉHO C., FORANO C., BESSE J.P. (2001)
Adsorption of MCPA pesticide by Mg-Al-layered double hydroxides. *Appl Clay Sci*, **18**, 225-264.
- KANEDA K., YAMASHITA T., MATSUSHITA T., EBITANI K. (1998)
Heterogeneous oxidation of allylic and benzylic alcohols catalyzed by Ru-Al-Mg-Hydrotalcites in the presence of molecular oxygen. *J Org Chem*, **63**, 1750-1751.
- KHAN A. I., O'HARE D. (2002)
Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J Mater Chem*, **12**, 3191-3198.
- KLOPROGGE J. T., FROST R. L. (1999)
Fourier transform infrared and raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co- hydrotalcites. *J Solid State Chem*, **146**, 506-515.
- KLOPROGGE J. T., WHARTON D., HICKEY L., FROST R. L. (2002)
Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg-Al-hydrotalcite. *American Mineralogist*, **87**, 623-629.
- KRISCHNER H. (1990)
Einführung in die Röntgen-Feinstrukturanalyse. 4. Auflage, Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig und Wiesbaden.
- KUK W. K., HUH Y. D. (1998)
Preferential intercalation of organic anions into layered double hydroxide. *Bull Korean Chem Soc*, **19(10)**, 1032-1036.
- KULICKE W. M. (1986)
Grundbegriffe. In: Kulicke, W.-M. (Hrsg.), Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen 1. Aufl. Hüthig Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, 23-51.
- KUTTRUFF H. (1988)
Physik und Technik des Ultraschalls. Hirzel Verlag, Stuttgart.

LAGALY G. (1986)

Anorganische Systeme - Tonmineraldispersionen. In: Kulicke W.-M. (Hrsg.), Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen. 1. Aufl. Hüthig Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, 147-187.

LAGALY G. (1994)

Layer charge determination by alkylammonium ions. In: Mermut, A.R. (Hrsg.), CMS Workshop Lectures Bd. 6. The Clay Minerals Society, Boulder, 2-46.

LAGALY G., KÖSTER H. M. (1993)

Tone und Tonminerale. In: Jasmund, K.; Lagaly, G. (Hrsg.), Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. 1. Aufl. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1-32.

LAGLAY G., MECKING O., PENNER D. (2001a)

Colloidal magnesium aluminium hydroxide and heterocoagulation with a clay mineral. I. Properties of colloidal magnesium aluminium hydroxide. *Colloid Polym Sci*, **279**, 1090-1096.

LAGLAY G., MECKING O., PENNER D. (2001b)

Colloidal magnesium aluminium hydroxide and heterocoagulation with a clay mineral. II. Heterocoagulation with sodium montmorillonite. *Colloid Polym Sci*, **279**, 1097-1103.

LAGALY G., REESE M., ABEND S. (1999a)

Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I Preparation and properties of emulsions with smectites and non-ionic surfactants. *Appl Clay Sci*, **14**, 83-103.

LAGALY G., REESE M., ABEND S. (1999b)

Smectites as colloidal stabilizers of emulsions II. Rheological properties of smectite-laden emulsions. *Appl Clay Sci*, **14**, 279-298.

LAGALY G., SCHULZ O., ZIMEHL R. (1997)

Dispersionen und Emulsionen. Steinkopff Verlag, Darmstadt.

LAKRAIMI M., LEGROURI A., BARROUG A., DE ROY A., BESSE J.P. (1999)

Removal of pesticides from water by anionic clays. *J Chim Phys*, **96**, 470-478.

LAZARIDIS N. K., ASOUHIDOU D. D. (2003)

Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃-Hydrotalcite. *Water Resach*, **37**, 2875-2882.

LAZARIDIS N. K., PANDI T. A., MATIS K. A. (2004)

Chromium (VI) removal from aqueous solutions by Mg-Al-CO₃-Hydrotalcite: sorption - desorption kinetic and equilibrium studies. *Ind Eng Chem Res*, **43**, 2209-2215.

LEHFELDT W. (1973)

Ultraschall kurz und bündig. Vogel Verlag, Würzburg.

LEROUX F., BESSE J. P. (2001)

Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites. *Chem Mater*, **13**, 3507-3515.

LEVINE S., BOWEN B. D., PARTRIDGE S. J. (1989a)

Stabilization of emulsions by fine particles - I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface. *Colloids Surf*, **38**, 325-343.

LEVINE S., BOWEN B. D., PARTRIDGE S. J. (1989b)

Stabilization of emulsions by fine particles - II. Capillary and Van der Waals forces between particles. *Colloids Surf*, **38**, 345-364.

LEVINE S., SANFORD E. (1985)

Stabilization of emulsion droplets by fine powders. *Can J Chem Eng*, **62**, 258-268.

LEY C., LOW R. (1989)

Ultrasound in synthesis. Springer Verlag, Berlin.

LI S. P., HOU W. G., SUN D. J. (2003)

The thixotropic properties of hydrotalcite-like / montmorillonite suspensions. *Langmuir*, **19**, 3172-3177.

LOPEZ T., BOSCH P., RAMOS E., GOMEZ R., NOVARO O., ACOSTA D., FIGUERAS F. (1996)

Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. *Langmuir*, **12**, 189-192.

MADIEDO J. M., GALLEGOS (1995)

Modelisation of the evolution with shear of the droplet size distribution of oil-in-water emulsions. *Progress in Rheology, Theory and Applications*, 303.

MANDAC A., POHL M., SCHUBERT H.

Dispergierverhalten nanoskaliger Pulver.

Url: www.hielscher.de (15.01.06)

MACOSKO C. W. (1994)

Rheology principles, measurements and applications. In: *Advances in interfacial engineering series VCH*, New York, Weinheim, Cambridge.

MAY-ALERT G., LIST P. H. (1986)

Pickering-Emulsionen mit Anion-Kation-Tensid-Emulgatoren. *Pharmazie in unserer Zeit*, **15**, 1-7.

MELIK D. H., FOGLER H. S. (1998)

Fundamentals of colloidal stability in quiescent media. In: *Encyclopedia of Emulsion Technology III*, Marcel Dekker, New York, 3-79.

MELLE S., LASK M., FULLER G. G. (2005)

Pickering emulsions with controllable stability. *Langmuir*, **21**, 2158-2162.

MELZER E. (2000)

Herstellung und physikochemische Charakterisierung von W/O-Emulsionen unter Verwendung von Ethylcellulose als nichtionischem Polymeremulgator. *Dissertation*, Universität Braunschweig.

MEYN M. (1991)

Doppelhydroxide und Hydroxiddoppelsalze Synthese, Eigenschaften und Anionenaustauschverhalten. *Dissertation*, Universität Kiel.

MEYN M., BENEKE K., LAGALY G. (1990)

Anion exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg Chem*, **29**, 5201-5207.

MEZGER T (2000)

Das Rheologie-Handbuch. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover.

MIDMORE B. R. (1998)

Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion. *Colloids and Surfaces A*, **132**, 257-265.

MIDMORE B. R. (1999)

Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized w/o emulsion. *J Colloid Interface Sci*, **2**, 352-359.

MIE G (1908)

Contributions to the Optics of Turbid Media, Especially Colloidal Metal Solutions. *Ann Phys*, **25**, 377-445.

MILLANGE F., WALTON R. I., O' HARE D. (2000)

Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydrotalcite-like compounds. *J Mater Chem*, **10**, 1713-1720.

MILLNER R. (1987)

Wissensspeicher Ultraschalltechnik. Fachbuchverlag, Leipzig.

MIYATA S., OKADA A. (1977)

Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties – the synthesis of Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} and Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-} . *Clay and Minerals*, **25**, 14-18.

MIELCK J. B. (1975)

Possibilities and limitations for an accelerated investigation on the prediction of stability. *Acta Pharmaceutica Technologica*, **21**, 43-71.

MOORE W. C. (1919)

Emulsification of water and of ammonium chloride solutions by means of lamp black. *J Am Chem Soc*, **41**, 940-946.

MORI K., NAKAMURA Y., KIKUCHI I. (1981)

Modification of polyvinylchloride: effect of hydrotalcite on the stabilization of polyvinylchloride by 6-anilino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol and zinc stearate. *J of Polymer Sci: polymer Letters Edition*, **19**, 623-628.

MOTOKURA K., NISHIMURA D., MORI K., MIZUGAKI T., EBITANI K., KANEDA K. (2004)

A ruthenium-grafted hydrotalcite as a multifunctional catalyst for direct α -alkylation of nitriles with primary alcohols. *J Am Chem Soc*, **126**, 5662-5663.

MUKERJEE L. N., SRIVASTAVA S. N. (1956a)

Finely divided solids as emulsifiers - Part I: Emulsions stabilized by hydroxides or hydrous oxides of metals. *Kolloid Z*, **147**, 146-152.

MUKERJEE L. N., SRIVASTAVA S. N. (1956b)

Finely divided solids as emulsifiers - Part II: Emulsion stabilized by basic salts of metals. *Kolloid Z*, **149**, 35-38.

MUKERJEE L. N., SRIVASTAVA S. N. (1957a)

Finely divided solids as emulsifiers - Part III: Emulsion stabilized by micellaneous solids. *Kolloid Z*, **150**, S. 144-148.

MUKERJEE L. N., SRIVASTAVA S. N. (1957b)

Bordeaux mixture and related compounds as emulsifiers. *Kolloid Z*, **150**, 148-151.

MYERS D. (1991)

Surfaces, interfaces and colloids. Kapitel 10, Principles and Application, VCH, Weinheim.

NIEDERHOFER A. (2003)

Biotechnologische Herstellung von niedermolekularem Chitosan aus Mucor Spezies als pharmazeutischer Hilfsstoff. *Dissertation*, Universität Kiel

OGAWA, K. (1991)

Effect of heating an aqueous suspension of chitosan on the cristallinity and polymorphs. *Agric Biol Chem*, **55**, 9, 2375-2379.

OLANREWAJU J., NEWALKAR B. L., MANCINO C., KOMARNENI S. (2000)

Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. *Materials Letters*, **45**, 307-310.

OLPHEN H. VAN (1977)

An introduction to clay colloid chemistry. 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto.

OTSUBO Y., PRUD'HOMME R. K. (1992)

Flow behavior of oil-in-water emulsions. *J Soc Rheol Japan*, **20**, 125-131.

OTSUBO Y., PRUD'HOMME R. K. (1994)

Rheology of oil-in-water emulsions. *Rheol Acta*, **33**, 29-37.

PAVER H., MARSCHALL C. E. (1934)

The role of aluminium in the reaction of clays. *J Soc Chem Ind*, **53**, 750-758.

PENNER D, LAGALY G (2001)

Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions. *Appl Clay Sci*, **19**, 131-142.

PERMIEN T., LAGALY G. (1995)

The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. V. Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants. *Clays Clay Min*, **43**, 229-236.

PETERS D. (1996)

Ultrasound in materials chemistry. *J Mater Chem*, **6**, 1605-1618.

PICKERING S. U. (1907)

Emulsions. *J Chem Soc*, **91**, 2001-2021.

PICKERING S. U. (1910)

Über Emulsionen. *Z Chem Ind Koll (Kolloid-Z)*, **7**, 11-16.

PLAYLE A. C. (1974)

The *in vitro* antacid and anti-pepsin activity of hydrotalcite. *Pharmaceutica Acta Helv*, **49**, 298-302.

PRINCE L. M. (1977)

Microemulsions. Academic Press Inc., New York.

QUACK J. M., RENG A. K. (1975)

Stabilitätsprüfung kosmetischer Emulsionen. *Parfümerie und Kosmetik*, **56**, 309-323.

RAAB W., KINDL U. (2004)

Pflegekosmetik – Ein Leitfaden , 4. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.

RAMSDEN W., OXON M. D. (1904)

Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions (observations on surface - membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). *Proc Royal Soc London*, **72**, 156-164.

RANKIN B. J., ZHU H., WEBB M., ROBERTS N. B. (2001)

The development and in-vitro evaluation of novel mixed metal hydroxy-carbonate compounds as phosphate binders. *J of Pharmacy and Pharmacology*, **53**, 361-369.

RAWLE A. (1993)

Determination of particle size. Photon Correlation Spectroscopy, *Malvern Instruments*.

RENG A. K. (1984)

Stabilitätsprüfungen von dispersen Zubereitungen. In : Asche H., Essig D., Schmidt P. C. (Hrsg.), *Technologie von Salben, Suspensionen und Emulsionen*, Bd. 10, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 189-204.

RENNEMANN F. (1997)

Untersuchung zur Protonenmobilität in synthetischen Hydrotalkiten. *Dissertation*, Universität Mainz.

RIVES V. (2001)

Layered double hydroxides: present and future. *Nova Science Publishers, Inc.*, New York.

ROBERTSON T. B. (1910)

Notiz über einige Faktoren, welche Bestandteile von Öl-Wasseremulsionen bestimmen. *Z Chem Ind Koll (Kolloid Z)*, **7**, 7-10.

ROEHL E. L. (1972)

Untersuchung über die Stabilitätsprüfung von Emulsionen und Prüfung ihrer Gleichmäßigkeit im Betrieb. *Seifen - Öle - Fette - Wachse*, **98 (18)**, 568-576.

RUPPRECHT H. (1976)

Adsorption properties of TiO₂ surfaces. *Cosmetics & Toiletries*, **91**, 30-33.

SCHRAMM, G. (1995)

Einführung in Rheologie und Rheometrie. Gebr. HAAKE GmbH, Karlsruhe.

SCHRAMM L. L., KWAK J. C. T. (1982)

Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspensions. *Clays Clay Min.*, **30**, 40-48.

SCHULMAN J. H., LEJA J. (1954)

Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. *Trans Far Soc*, **50**, 598-605.

SCHWERTFEGER M. (1996)

Zum Anionenaustauschverhalten der Doppelhydroxide. *Dissertation*, Universität Kiel.

SEIDA Y., NAKANO Y., NAKAMURA Y. (2002)

Crystallization of layered double hydroxides by ultrasound and the effect of crystal quality on their surface properties. *Clays Clay Min.*, **50 (4)**, 525-532.

SELS B. F., DE VOS D. E., JACOBS P. A. (2001)

Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catal Rev*, **43 (4)**, 443-488.

SHARON N. (1987)

Bacterial lectins, cell-cell recognition and infectious disease. *FEBS Lett*, **217 (2)**, 145-257.

SHERMAN P. (1968)

Rheology of emulsions. In: Sherman, P. (Hrsg.), *Emulsions Science* Academic Press, London, New York, 217-353.

SHERMAN P. (1983)

Rheological properties of emulsions. In: Becher, P. (Hrsg.), *Encyclopaedia of emulsion technology* Bd. 1. Marcel Dekker, New York, 405-438.

SONNTAG H. (1977)

Lehrbuch der Kolloidwissenschaft, Kapitel 4.6., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.

SORGE G., HAUPTMANN P. (1985)

Ultraschall in Wissenschaft und Technik. Teubner Verlag, Leipzig.

SORRENTINO A., GORRASI G., TORTORA M., VITTORIA V., COSTANTINO U., MARMOTTINI F., PADELLA F. (2005)

Incorporation of Mg-Al-Hydrotalcite into a biodegradable Poly(ϵ -caprolactone) by high energy ball milling. *Polymer*, **46**, 1601-1608.

STILLER S. (2003)

Pickering-Emulsionen auf Basis anorganischer UV-Filter. *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig.

STILLER S., GERS-BARLAG H., LERGENMUELLER M. (2004)

Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides. *Colloids and surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, **232**, 261-267.

STOKES R. H., ROBINSON R. A. (1949)

Standard solutions for humidity control at 25 °C. *Ind Eng Chem*, **41**, 2013.

SULLIVAN A. P., KILPATRICK P. K. (2002)

The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. *Ind Eng Chem Res*, **41**, 3389-3404.

SWISHER R. D. (1970)

Surfactant biodegradation. Marcel Dekker Inc., New York.

TADROS T. F. (1994)

Fundamental principles of emulsion rheology and their application. *Colloids Surfaces*, **91**, 39-55.

TADROS, T. F., VINCENT, B. (1983)

Emulsion stability. In: Becher, P. (Hrsg.), *Encyclopaedia of emulsion technology* Bd. 1. Marcel Dekker, New York, 129-368.

TAMBE D. E., SHARMA M. M. (1993)

Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions - I. An experimental investigation. *J Colloid Interf Sci*, **157**, 244-253.

TAMBE D. E., SHARMA M. M. (1994)

Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions - II. A model for the rheological properties of colloid-laden interfaces. *J Colloid Interf Sci*, **162**, 1-10.

TAMBE D. E., SHARMA M. M. (1995)

Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions - III. Measurement of the rheological properties of colloid-laden interfaces. *J Colloid Interf Sci*, **171**, 456-462.

THIEME J., ABEND S., LAGALY G. (1999)

Aggregation in Pickering emulsions. *Colloid Polymer Sci*, **277**, 257-260.

Trifiró F., Vaccari A. (1996)

Hydrotalcite-like anionic clays (layered double hydroxides). In: Atwood J. L., Davis J. E. D., MacNicol D. D., Vogtle F., Lehn J. M., Alberti G., Bein T. (eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol.7, Pergamon-Elsevier Sci. Ltd., Oxford, 251-291.

TSUGITA A., TAKEMOTO S., MORI K., YONEYA T., OTANI Y. (1983)

Studies on o/w emulsions stabilized with insoluble montmorillonite-organic complexes. *J Colloid Interf Sci*, **95 (2)**, 551-560.

ULIBARRI M. A., PAVLOVIC I., HERMOSIN M. C., CORNEJO J. (1995)

Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenol from water. *Appl Clay Sci*, **10**, 131-145.

UZGIRIS E. E. (1981)

Laser Doppler spectroscopy: application to cell and particle electrophoresis. *Adv Colloid Interf Sci*, **14**, 75-171.

VAN DER VEN L., VAN GEMERT M. L. M., BATENBURG L. F., KEERN J. J., GIELGENS L. H., KOSTER T. P. M., FISCHER H. R. (2000)

On the action of hydrotalcite-like clay materials as stabilizer in polyvinylchloride. *Appl clay Sci*, **17**, 25-34.

VIGNATI E., PIAZZA R. (2003)

Pickering Emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion. *Langmuir*, **19**, 6650-6656.

VOIGT R., BORNSCHEIN M. (1993)

Lehrbuch der Pharmazeutischen Technologie für Studium und Beruf, Ullstein Mosby.

WEAIRE D., FU T. L. (1988)

The mechanical behavior of foams and emulsions, *J Rheol*, **32** (3), 271-283.

WEISS J. (2000)

Influence of Ostwald Ripening on rheology of oil-in-water emulsions containing electrostatically stabilized droplets. *Langmuir*, **16**, 2145-2150.

WIECHERT E. (1976)

Talcid, a new antacid. Report on an open 'Clinical Test', *Med Welt*, **27**, 2489-2491.

Willigeroth S. F. (2002)

Strategien zur Synthese kolloidaler Fluorapatitpartikel und Nanokomposite. *Dissertation*, Universität Kiel.

XU Z. P., ZENG H. C. (2001a)

Abrupt structural transformation in hydrotalcite-like compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a continuous function of nitrate anions. *J Phys Chem B*, **105**, 1743-1749.

XU Z. P., ZENG H. C. (2001b)

Decomposition pathways of hydrotalcite-like compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a continuous function of nitrate anions. *Chem Mater*, **13**, 4564-4572.

YAN N., GRAY M. R., MASLIYAH, J. H. (2001)

On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids. *Colloids Surf*, **193**, 97-107.

YAN N., KURBIS C., MASLIYAH, J. H. (1997)

Continuous demulsification of solids-stabilized oil-in-water emulsions by the addition of fresh oil. *Ind Eng Chem Res*, **36**, 2634-2640.

YAN Y., MASLIYAH, J. H. (1993)

Solid-stabilized oil-in-water emulsions: scavenging of emulsion droplets by fresh oil addition. *Colloids Surf*, **75**, 123-132.

YAN Y., MASLIYAH, J. H. (1994)

Adsorption and desorption of clay particles at the oil-water interface. *J Colloid Interf Sci*, **168**, 386-392.

YAN N., MASLIYAH, J. H. (1995a)

Characterization and demulsification of solid-stabilized oil-in-water emulsions - Part 1. Partitioning of clay particles and preparation of emulsions. *Colloids Surf*, **96**, 229-242.

YAN N., MASLIYAH, J. H. (1995b)

Characterization and demulsification of solid-stabilized oil-in-water emulsions - Part 2. Demulsification by the addition of fresh oil. *Colloids Surf*, **96**, 243-252.

YAN N., MASLIYAH J.H. (1997)

Creaming behavior of solids-stabilized oil-in-water emulsions. *Ind Eng Chem Res*, **36**, 1122-1129.

YAN Y., PAL R., MASLIYAH J. (1991)

Rheology of oil in water emulsions with added kaolinite clay. *Ind Eng Chem Res*, **30**, 1931-1936.

Yang W., Kim Y., Liu P. K. T., Sahimi M., Tsotsis T. (2002)

A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide. *Chem Eng Sci*, **57**, 2945-2953.

ZHAO Y., LI F., ZHANG R., EVANS D., DUAN X. (2002)

Preparation of layered double hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem Mater*, **14**, 4286-4291.

8. Anhang

8.1. Übersicht über die Synthesen

Tab. 8.1.1 Darstellung nitrathaltiger Doppelhydroxide durch Fällung*

* Ansatz der Lösungen siehe Kap. 4.1.2

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 1	Magnetrührer 1 h	RT, 6 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 21	Ultraschallbad 5 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 22	Ultraschallbad 10 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 23	Ultraschallbad 15 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 24	Ultraschallbad 30 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 25	Ultraschallbad 60 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 30	Magnetrührer 5 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 31	Magnetrührer 10 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 32	Magnetrührer 15 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 33	Magnetrührer 20 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 34	Magnetrührer 30 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 35	Magnetrührer 60 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 36	Überkopfschüttler 10 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 37	Überkopfschüttler 20 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 38	Überkopfschüttler 30 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 120	U-Turrax 5 Min	Ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 121	U-Turrax 5 Min	Ohne Alterung	abzentrifugiert, ohne Waschen	gefriergetrocknet
HT 122	U-Turrax 5 Min	Überkopfschüttler RT, 1 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 123	U-Turrax 5 Min	Überkopfschüttler RT, 4 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 124	U-Turrax 5 Min	Überkopfschüttler RT, 6 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 125	U-Turrax 5 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 1 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 126	U-Turrax 5 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 4 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 127	U-Turrax 5 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 6 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 128	U-Turrax 5 Min	Überkopfschüttler RT, 1 d, Kugeln ¹	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 129	U-Turrax 5 Min	Überkopfschüttler RT, 4 d, Kugeln ¹	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 130	U-Turrax 5 Min	Überkopfschüttler RT, 6 d, Kugeln ¹	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 131	U-Pin 5 Min	Ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 132	U-Pin 5 Min	Überkopfschüttler RT, 1 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 133	U-Pin 5 Min	Überkopfschüttler RT, 4 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 134	U-Pin 5 Min	Überkopfschüttler RT, 6 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 135	U-Pin 5 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 1 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 136	U-Pin 5 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 4 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 137	U-Pin 5 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 6 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 138	U-Pin 5 Min	Überkopfschüttler RT, 1 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 804	U-Turrax 2 x 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 3 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 805	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 9 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 806	U-Pin 5 x 2 min	Überkopfschüttler RT, 8 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 809	U-Turrax 2 x 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 1 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 810	U-Turrax 2 x 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 4 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak. 75 °C, 24 h
HT 1001	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 9 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1002	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1003	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 3 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 1004	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 1 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1005	U-Pin 5 x 2 min	Überkopfschüttler RT, 1 8	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1006	U-Pin 5 x 2 min	Überkopfschüttler RT, 1 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1007	U-Pin 5 x 2 min	Überkopfschüttler RT, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1008	U-Pin 5 x 2 min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1009	U-Turrax 2 x 10 Min	ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1010	U-Turrax 2 x 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1011	U-Turrax 2 x 10 Min	Überkopfschüttler RT, 1 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 1012	U-Turrax 2 x 10 Min	Überkopfschüttler RT, 4 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet

¹nach der Alterung zusätzliche Dispergierung mit U-Turrax 10 min

Tab. 8.1.2 Darstellung nitrathaltiger Doppelhydroxide durch Fällung aus Emulsion mit Empilan

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 41	Magnetrührer Lsg.IV in Lsg.III	geschlossener Teflonbehälter 30 °C, 2 d	abzentrifugiert, Waschen 2 EtOH / 1 H ₂ O	gefriergetrocknet
HT 42	U-Turrax 10 Min Lsg.IV in Lsg.III	geschlossener Teflonbehälter 30 °C, 2 d	abzentrifugiert, Waschen 2 EtOH / 1 H ₂ O	gefriergetrocknet
HT 43	U-Turrax 10 Min Lsg.IV in Lsg.III	Ohne Alterung	abzentrifugiert, Waschen 2 EtOH / 1 H ₂ O	gefriergetrocknet
HT 141	Magnetrührer Lsg.II in Lsg.I	Magnetrührer 10 Min	abzentrifugiert, Waschen 2 EtOH / 1 H ₂ O	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 142	Magnetrührer Lsg.II in Lsg.I	Magnetrührer 10 Min	abzentrifugiert, Waschen 2 EtOH / 1 H ₂ O	gefriergetrocknet
HT 143a	Magnetrührer Lsg.IV in Lsg.III	Magnetrührer 10 Min	abzentrifugiert, Waschen 2 EtOH / 1 H ₂ O	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 143b	Magnetrührer Lsg.IV in Lsg.III	Magnetrührer 10 Min	abzentrifugiert, Waschen 2 EtOH / 1 H ₂ O	gefriergetrocknet
HT 813	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 814	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 815	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 816	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 5000	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5001	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5002	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5003	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5004	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5005	U-Pin 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet

Lsg.I : 7 g n-Octan, 3 g Empilan, 90 mL H₂O, 4,5 g NaOH, 1,28 g NaNO₃

Lsg.II: 6 g Al(NO₃)₃•9 H₂O, 8,2 g Mg(NO₃)₂•6 H₂O, 100 mL H₂O

Lsg.III: 7 g n-Octan, 3 g Empilan, 90 mL H₂O, 6 g Al(NO₃)₃•9 H₂O, 8,2 g Mg(NO₃)₂•6 H₂O

Lsg.IV: 4,5 g NaOH, 1,28 g NaNO₃, 100 mL H₂O

Tab. 8.1.3 Darstellung nitrathaltiger Doppelhydroxide durch Fällung aus Magnesiumoxid/Aluminiumnitrat-Suspensionen

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 144	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 60 °C, 7 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 145	U-Turrax 10 Min	RT, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 146	U-Turrax 10 Min	Ohne Alterung	abnutschen, gewaschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 147a	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 60 °C, 2 d	abnutschen, gewaschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 147b	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 148a	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 3 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 148b	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 3 d, Kugeln	abnutschen, gewaschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 149	Magnetrührer RT, 2 d	Überkopfschüttler 60 °C, 3 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 150	U-Turrax 10 Min	Ohne Alterung	abnutschen, ohne waschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 801	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abnutschen, gewaschen	i.Vak. 75°C, 24 h
HT 820	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abnutschen, gewaschen	i.Vak. 75°C, 24 h
HT 821	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d	abnutschen, gewaschen	i.Vak. 75°C, 24 h
HT 822	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abnutschen, gewaschen	i.Vak. 75°C, 24 h
HT 5012	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5013	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5014	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5015	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5016	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5017	U-Pin 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet

Tab. 8.1.4 Darstellung nitrathaltiger Doppelhydroxide durch Rekonstruktion von kalziniertem Pural Mg50 (500 °C, 24h) in NaNO₃-Lösung

Ansatz	Dispergierung	Alterung	Aufarbeitung	Trocknung
HT 155	U-Turrax 10 Min	Ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	Wärmeschrank 100°C, 24 h
HT 156	U-Turrax 10 Min	Ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 811	U-Turrax 10 Min	Ohne Alterung	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 817	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 818	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 819	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	i.Vak.75°C, 24 h
HT 5006	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5007	U-Turrax 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5008	U-Turrax 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5009	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler 60 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5010	U-Pin 10 Min	Überkopfschüttler RT, 2 d, Kugeln	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet
HT 5011	U-Pin 10 Min	Wärmeschrank 80 °C, 2 d	abzentrifugiert, gewaschen	gefriergetrocknet

Curriculum Vitae

Diplom-Chemikerin Tanja Blum

Lutherstr. 28

24114 Kiel

Telefon 0175-70 33 553

blum@ac.uni-kiel.de

geboren am 11. Dezember 1972 in Helmarshausen

Staatsangehörigkeit deutsch

ledig

Ausbildung

- | | |
|-----------------|--|
| 1979-1983 | Grundschule in Hümme |
| 1983-1989 | Förderstufe und Realschulzweig der Gustav-Heinemann-Schule in Hofgeismar |
| 1989-1992 | Berufliches Gymnasium Elisabeth-Knipping-Schule in Kassel mit Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife |
| 1989-1993 | Schulische Berufsausbildung an der Elisabeth-Knipping-Schule mit Abschluss zur staatl. geprüften Chemisch-Technische-Assistentin |
| 1993-1994 | Studium Höheres Lehramt (Sek.II) in den Fächern Chemie / Biologie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel |
| ab SS 1994 | Studium im Fach Diplom/Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel |
| 07/2001- 6/2002 | Diplomarbeit mit dem Titel "Charakterisierung und Quantifizierung von Bentoniten" |
| seit 4/2003 | Promotionsarbeit mit dem Arbeitstitel „Darstellung von schichtförmigen Doppelhydroxiden (LDH) und Einsatz in feststoffstabilisierten Emulsionen“ |

Kiel, April 2007

TANJA BLUM

Erklärung zur eigenständigen Anfertigung der Dissertation

hiermit bestätige ich, Tanja Blum, geboren am 11. Dezember 1972 in Helmarshausen, meine im Rahmen des Antrags auf Zulassung zum Promotionsverfahren vorgelegte Dissertation mit dem Titel „Darstellung von schichtförmigen Doppelhydroxiden (LDH) und Einsatz in feststoffstabilisierten Emulsionen“ eigenständig angefertigt zu haben.

Die Dissertation hat noch nicht im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen, ist noch nicht veröffentlicht worden und nicht zur Veröffentlichung eingereicht worden.

Kiel, im April 2007

(Tanja Blum)