

Characterizing particle size of filler materials quickly and easily

Caratterizzazione veloce e facile della granulometria dei riempitivi

Jeremy Teuber, Daniel Frese - KRÜSS GmbH



J. Teuber



D. Frese

SEDIMENTATION MEASUREMENTS ON CALCIUM CARBONATE POWDERS WITH A TENSIO METER

Finely dispersed, inorganic filler materials are frequently used to optimize the mechanical and physical properties of materials. As well as the wetting behavior of such particles, which can be investigated by means of Washburn measurements, their size distribution also plays an important role in the quality of the end product. In the case described here, using Washburn measurements, one of Krüss' customers was unable to establish small differences between various calcium carbonate samples, which may have explained the different behavior of the powders in the production process. In Krüss application lab, company carried out sedimentation measurements on various batches of these powders in isopropanol and observed differences in their sedimentation behavior. Based on a simple model, they have been able to draw conclusions from the measured graphs relating to the particle size distribution in the samples, and, at the same time, differentiate particularly between monodisperse and polydisperse samples. Accordingly, a sedimentary measurement enables the particle morphology to be investigated quickly and easily and can be carried out in addition to wetting analysis with one and the same measuring instrument, our Force Tensiometer – K100.

BACKGROUND QUALITY CONTROL OF FILLER MATERIALS

Inorganic particles, ranging in size from nanometers to microns, are used as filler materials in polymers and functional materials for building construction and in adhesives and paints. They help to improve and control mechanical and rheological properties of the product and to reduce material



MISURE DELLA SEDIMENTAZIONE DELLE POLVERI DI CARBONATO DI CALCIO CON IL TENSIO METERO

Finemente dispersi, i materiali riempitivi inorganici vengono utilizzati frequentemente per ottimizzare le proprietà fisico-mecchaniche dei materiali.

Oltre alla bagnabilità di queste particelle, che può essere studiata eseguendo le misure Washburn, anche la granulometria gioca un ruolo determinante nel prodotto finale. Nel caso descritto in questo articolo, con l'ausilio delle misure Washburn, uno dei clienti della società Krüss non è stato in grado di definire le piccole differenze fra vari campioni di carbonato di calcio, che avrebbero gettato luce sul diverso comportamento delle polveri nel processo di produzione.

Nel laboratorio di applicazione dell'azienda, sono state eseguite le misure della sedimentazione su vari lotti di queste polveri nell'isopropanolo e sono state osservate differenze nella loro risposta alla sedimentazione. Basandosi su un modello semplice, la società è riuscita a giungere ad alcune conclusioni partendo dai grafici relativi alla distribuzione granulometrica nei campioni e, nello stesso tempo, a differenziare in particolare i campioni monodispersi da quelli polidispersi. Di conseguenza, la misura della sedimentazione consente di studiare velocemente e facilmente la morfologia delle particelle, in aggiunta all'analisi della bagnabilità con lo stesso strumento di misura, il Tensiometro K100.

PREMESSA TECNICA IL CONTROLLO DELLA QUALITÀ DEI MATERIALI RIEMPITIVI

Le particelle inorganiche variabili nella dimensione dai nanometri ai micron, sono utilizzate come materiali riempitivi nei polimeri e nei materiali funzionali per la costruzione di edifici, per la

costs. With regard to the dispersion of the filler materials and the resulting product quality, two characteristics of the powder in particular must be highlighted: firstly, their wettability by the bulk matrix and, secondly, the size and morphology of the particles. Loss of quality due to these aspects leads to inhomogeneous distribution of the particles and, as a consequence, to negative product properties, e.g. reduced impact resistance^[1]. The wetting behavior, which is associated with the surface free energy of the filler material particles, can be determined by means of the Washburn method for powder samples^[2]. Preliminary investigations on the powder samples discussed here were carried out by customer using this method. However, as the contact angle measured by the Washburn method depends only on the surface free energy of the powder and not on its porosity, the results for the chemically identical samples were the same, as expected. Consequently, the established different behavior of the powders in the production process must have been due to the particle size. Experimental methods for exactly investigating the particle structure, e.g. electron microscopy, are often very laborious. In contrast, we show how distinction can be made between different particle samples with only a little effort by measuring the sedimentation behavior. A major advantage is the experiment's setup, which is very similar to a Washburn measurement. This enables the wetting and sedimentation behavior of powders to be measured independently of one another, but with one and the same measuring instrument.

SEDIMENTATION AND PARTICLE SIZE

Various forces, which affect sedimentation, act on particles in a suspension. Gravity is counteracted by buoyancy and a friction component. Equilibrium is established between these forces so that particles sink at a constant speed v (Stokes' law)^[3]:

$$v = \frac{m_p}{f} \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_p} \right) g$$

Here, m_p is the mass of the settling particles, f is the friction factor which depends on the size and shape of the particles and on the viscosity of the bulk medium, ρ_l is the density of the bulk liquid, ρ_p is the effective density of the particles, and g is the acceleration due to gravity. The sedimentation rate differs for particles of different density, size and shape and, assuming a constant concentration, is proportional to the detected increase in mass over time:

$$v \sim \frac{dm}{dt}$$

produzione della carta e anche per adesivi e pitture. Questi contribuiscono a migliorare e a controllare le proprietà meccaniche e reologiche del prodotto e a ridurre i costi del materiale. Per quanto riguarda la dispersione dei materiali riempitivi e la qualità del prodotto risultante, devono essere messe in risalto in particolare due caratteristiche della polvere: in primo luogo la loro bagnabilità nella matrice in volume e, in secondo luogo, la dimensione e la morfologia delle particelle. La perdita di qualità dovuta a questi aspetti determina una distribuzione non omogenea delle particelle e, di conseguenza, proprietà del prodotto negative, ad esempio una minore resistenza all'urto^[1]. La risposta alla bagnabilità, che è associata alla tensione superficiale delle particelle del materiale riempitivo può essere determinata con il metodo Washburn per i campioni in polvere^[2].

Le ricerche preliminari sui campioni in polvere, discusse in questa sede, sono state eseguite dalla clientela adottando questo metodo. Tuttavia, dal momento che l'angolo di contatto misurato con il metodo Washburn dipende solamente dalla tensione superficiale della polvere e non dalla sua porosità, la risposta dei campioni identici chimicamente è stata la medesima, come previsto.

Ne consegue che il comportamento differente delle polveri nel processo produttivo deve essere attribuito alla granulometria. Le tecniche sperimentali per compiere ricerche precise sulla struttura della particella, ad esempio la microscopia elettronica, sono spesso molto laboriose. Per contro, si dimostra come sia possibile distinguere differenti campioni di particelle compiendo un minimo sforzo, vale a dire misurando la risposta alla sedimentazione. Un vantaggio rilevante è l'impostazione dell'esperimento che è molto simile a quella delle misure Washburn. Ciò dà luogo alla risposta alla bagnabilità e alla sedimentazione delle polveri da misurare indipendentemente l'una dall'altra, ma con un unico e uguale strumento di misura.

SEDIMENTAZIONE E DIMENSIONE DELLA PARTICELLA

Diverse forze che interessano la sedimentazione, agiscono sulle particelle nella sospensione. La gravità è controbilanciata dal galleggiamento e dall'attrito. L'equilibrio si stabilisce fra queste forze così che le particelle si depositano ad una velocità costante v (legge di Stokes)^[3]:

$$v = \frac{m_p}{f} \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_p} \right) g$$

m_p sta per la massa delle particelle che sedimentano, f per il fattore di attrito che dipende dalla dimensione e dalla forma

Normalizing with respect to the gravitational constant results in the sedimentation coefficient S [s or Svedberg = 10^{-13} s], which is frequently used in the technical literature to describe the sedimentation behavior^[4]:

$$S = \frac{v}{g}$$

By this means, monodisperse samples, that is to say those with uniform particle shape and size, can easily be differentiated from polydisperse samples. The former have only a constant rate of rise for the increase in mass with respect to time, while the latter can exhibit a wider distribution or several defined rates of rise.

EXPERIMENTAL PART

The various calcium carbonate powders (samples 1-3) were investigated. The powders are hydrophobic and are therefore not wetted by water but remain on the surface. Isopropanol was therefore chosen instead as the bulk phase for the sedimentation measurements.

A 1% suspension of each powder sample was prepared in isopropanol. All measurements were carried out with our Force Tensiometer – K100 at room temperature.

Stirring for several minutes with the help of the integral magnetic stirrer ensured a homogeneous initial distribution of the particles.

The measurement was started immediately after stirring. For this purpose, a probe (SH0640) was immersed to a depth of 20 mm in the suspension in a software-controlled way and the increase in mass was recorded over a period of 600 s (Fig. 1).

RESULTS

Fig. 2 shows the characteristic of the detected mass against time for two experiments on each sample 1-3. Here, it can be seen that the two graphs for each sample are very similar, i.e. the sedimentation behavior can be measured with good reproducibility. When comparing the three samples with one another, it can be

delle particelle e dalla viscosità del veicolo in volume, ρ_l per la densità del liquido in volume, ρ_p per la densità effettiva delle particelle e per l'accelerazione dovuta alla gravità. Il grado di sedimentazione differisce fra le particelle di diversa densità, dimensione e forma e, considerando una concentrazione costante, esso è proporzionale all'aumento rilevato della massa nel tempo:

$$v \sim \frac{dm}{dt}$$

La normalizzazione relativa alla costante di gravitazione determina il coefficiente di sedimentazione S (s o Svedberg = 10^{-13} s), che è utilizzato frequentemente nelle relazioni tecniche per descrivere la risposta alla sedimentazione^[4].

$$S = \frac{v}{g}$$

In questo modo, i campioni monodispersi, vale a dire quelli con forma e dimensioni uniformi, possono essere facilmente differenziati dai campioni polidispersi. I primi presentano un grado costante di crescita dell'incremento della massa rispetto al tempo, mentre l'ultimo può presentare una distribuzione di livelli definiti di crescita.

PARTE SPERIMENTALE

Sono state prese in esame le varie polveri di carbonato di calcio (campioni 1-3). Le polveri sono idrofobe, non vengono bagnate

dall'acqua e rimangono sulla superficie. È stato scelto quindi l'isopropanolo per la fase in volume in vista delle misure della sedimentazione. Una sospensione dell'1% di ogni campione di polvere è stata preparata nell'isopropanolo. Tutte le misure sono state eseguite con l'ausilio del Tensiometro K100 a temperatura ambiente. L'agitazione per alcuni minuti con l'ausilio dell'agitatore magnetico integrale ha

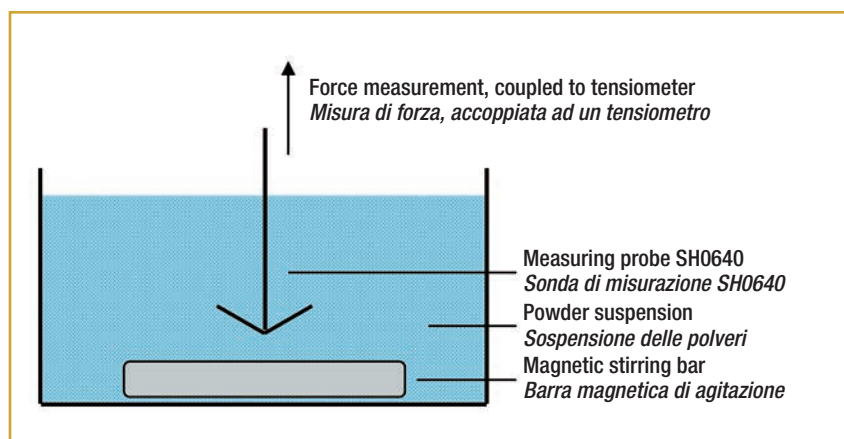


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for a sedimentation measurement using the Force Tensiometer – K100
Rappresentazione del diagramma dell'impostazione sperimentale per le misure della sedimentazione usando il Tensiometro K100

seen that Sample 1 exhibits a considerably faster increase in mass compared with Sample 2 and Sample 3, which is shown by comparable graphs.

The total increase in mass after 600 s hardly differs for all three samples and is approximately 10 mg. The rate of sedimentation dm/dt is plotted in Fig. 3 for one measurement on each of the three samples. Here too, a difference can be clearly seen between Sample 1 and the other two samples.

For Sample 1, there is a constant sedimentation rate over the first approximately 45 s of about 100 $\mu\text{g/s}$ before this rapidly reduces to a value of 0 and the sedimentation is complete. Accordingly, the particles in this

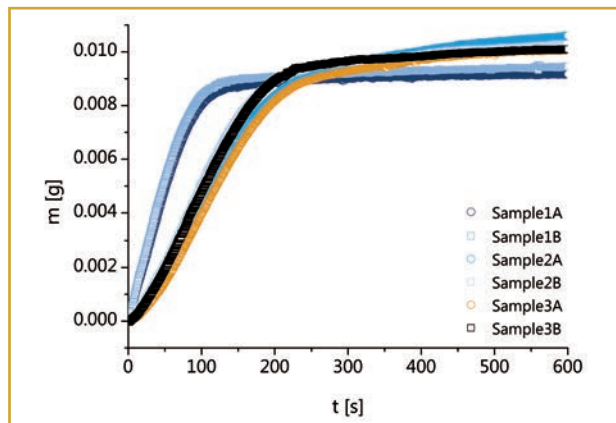


Fig. 2 Characteristic of mass increase against time for two measurements on each of three investigated samples
Caratteristica dell'aumento della massa in funzione del tempo per due misure su ciascuno dei tre campioni studiati

garantito una distribuzione iniziale uniforme delle particelle. La misura è iniziata immediatamente dopo le operazioni di agitazione. A tal fine, una sonda (SH0640) è stata immersa a una profondità di 20 mm nella sospensione, collegata a un software informatico. Gli aumenti della massa sono stati registrati per 600 s (Fig. 1).

RISULTATI

La Fig. 2 mostra la caratteristica della massa rilevata in funzione del tempo per due esperimenti su ciascun campione 1-3. Qui, si osserva che i due grafici per ogni campione sono molto simili, vale a

dire che la risposta alla sedimentazione può essere misurata con un buon margine di riproducibilità. Quando si confrontano

sample are rather monodisperse particles with a close size distribution which sink at the same, constant rate.

Samples 2 and 3 have a different characteristic.

Here, a wide distribution of sedimentation rates between 10 and 60 $\mu\text{g/s}$ can be seen over the first approximately 250 s, which points to a poly-disperse particle distribution with different densities, sizes and possibly also the formation of agglomerates.

With regard to a required homogeneous distribution of the filler material particles in the matrix of the finished product, the use of particle sample 1 is therefore recommended, wherein it must be ensured that the curing of the product occurs sufficiently quickly in comparison with the sedimentation of the particles.

SUMMARY

Inorganic micro and nanoparticles are an important ingredient of paints, adhesives, papers and construction materials. Their quality as a filler material is strongly dependent on the size distribution of such particles.

Using calcium carbonate powders as an example and with the help of sedimentation measurements using the Force Tensiometer – K100, we show how, with little experimental effort, differentiation can be made between monodisperse particles with close size distribution and polydisperse particles.

For our customer, these measurements were a helpful addition to the Washburn measurements which he had already carried out himself. In combination with the Washburn method for investigating the wetting behavior of such particles, the K100 therefore offers extensive characterization possibilities.

BIBLIOGRAPHY

- [1] W.C.J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huétink, R.J. Gaymans, *Polymer* 2003, 44, 261.
- [2] C. Rulison, Krüss Application report AR224, 2001.
- [3] J.C. Berg, *An Introduction to Interfaces and Colloids*, World Scientific Publishing, Singapore, 2010, p. 387 ff.
- [4] J. Lebowitz, M.S. Lewis, P. Schuck, *Protein Science* 2002, 11, 2067.

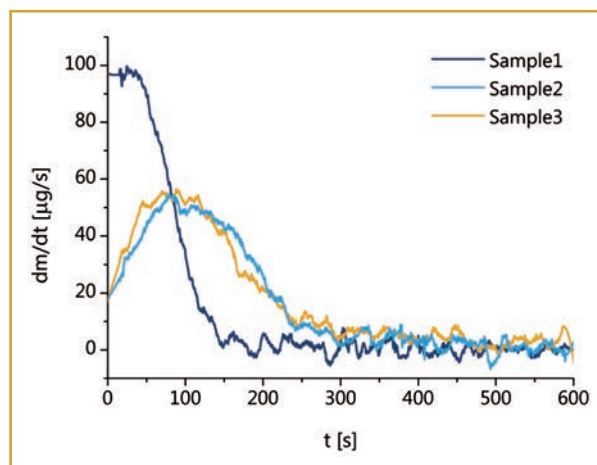


Fig. 3 Characteristic of the sedimentation rate dm/dt against time for the three A-samples from Fig. 2
Caratteristica del grado di sedimentazione dm/dt in funzione del tempo per i tre campioni A di Fig. 2

i tre campioni l'uno con l'altro, si osserva che il campione 1 mostra un incremento di gran lunga più veloce della massa rispetto ai campioni 2 e 3, come dai grafici comparati. L'aumento totale della massa dopo 600 s differisce molto poco fra i tre campioni ed è pari a circa 10 mg. il grado di sedimentazione dm/dt è rappresentato in Fig. 3 per una misura su ciascuno dei tre campioni. In questo caso, inoltre si osserva chiaramente la differenza fra il campione 1 e gli altri due. Per quanto riguarda il campione 1, si osserva una sedimentazione costante nei primi 45 s di 100 $\mu\text{g/s}$ prima che si riduca rapidamente a un valore di 0

e che la sedimentazione sia completata. Ugualmente, le particelle di questo campione risultano piuttosto monodisperse con una distribuzione fine che rientra nel medesimo grado costante.

I campioni 2 e 3 hanno una caratteristica diversa. In questo caso, si osserva una larga distribuzione del grado di sedimentazione fra 10 e 60 $\mu\text{g/s}$ circa entro i primi 250 secondi, ad indicare una distribuzione della particella polidispersa con varie densità, dimensioni e, con buone probabilità, anche la formazione di agglomerati. Per quanto riguarda la distribuzione uniforme richiesta delle particelle del materiale riempitivo nella matrice del prodotto finito, si raccomanda quindi l'utilizzo del campione 1 della particella, laddove si deve assicurare che la reticolazione del prodotto abbia luogo abbastanza velocemente rispetto alla sedimentazione delle particelle.

CONCLUSIONI

Le micro e nanoparticelle inorganiche sono un importante ingrediente delle pitture, adesivi, carta e materiali da costruzione. La loro qualità come materiale riempitivo dipende in grande misura dalla distribuzione granulometrica di queste particelle. Con l'utilizzo delle polveri di carbonato di calcio e con le misure della sedimentazione mediante il tensiometro K100 si è dimostrato ad esempio come, con un minimo sforzo, sia possibile fare differenziazioni fra le particelle monodisperse a granulometria molto fine e le particelle polidisperse. Per la clientela, queste misure rappresentano un'integrazione molto utile alle misure Washburn, già sperimentate. In combinazione con la tecnica Washburn per studiare la risposta alla bagnabilità di queste particelle, K100 offre quindi molte possibilità di caratterizzazione.