

Lehrveranstaltung
Grenzflächenphänomene

Folien zur Vorlesung

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2024

2. Fluid-Fluid-Grenzflächen

Lernziele zu Kapitel 2

- Wissen:
 - Einflussfaktoren auf die Oberflächen- und Grenzflächenspannung von flüssigen Phasengrenzen
 - Überblick der Messtechniken zur Bestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenspannung
 - Unterscheidung von Gibbs'schen und Langmuir-Monoschichten
- Fähigkeiten:
 - Auswahl von Messtechniken der Grenzflächenspannung für ausgewählte Fragestellung

2.1 Fluid-Fluid-Grenzflächen

– Grenzflächenspannung von Fluid-Fluid-Phasengrenzen –



Oberflächen- und Grenzflächenspannung

Beispiele

- Oberflächenspannung (Symbole σ und γ)
 - Wasser: 72.8 mN/m (20°C)
 - Hexan: 18.4 mN/m, Oktan: 21.6 mN/m, Dekan: 23.8 mN/m Dodekan: 24.9 mN/m
 - Ethanol: 22.0 mN/m, Hexanol: 25.8 mN/m, Oktanol: 27.5 mN/m (20°C)
 - Speiseöl: ≈ 30 mN/m
 - NaCl-Schmelze: 114 mN/m (800°C)
 - Quecksilber: 480 mN/m (20°C)
 - Ag-Schmelze: 922 mN/m (1000°C)
 - konzent. SDS-Lösung: 36.3 mN/m (SDS = Natriumdodecylsulfat, ein Tensid)

*Fazit: i) je stärker die Wechselwirkungen der Moleküle desto höher die OF-Spannung
ii) GF-aktive Substanzen mindern die OF-Spannung*

- Grenzflächenspannung (Symbol γ)
 - Wasser-Speiseöl: ≈ 20 mN/m,
 - Tensid-Lsg.-Öl: < 5 mN/m
 - Wasser-Hg: ≈ 400 mN/m
 - GF in Mikroemulsionen: < 0.01 mN/m

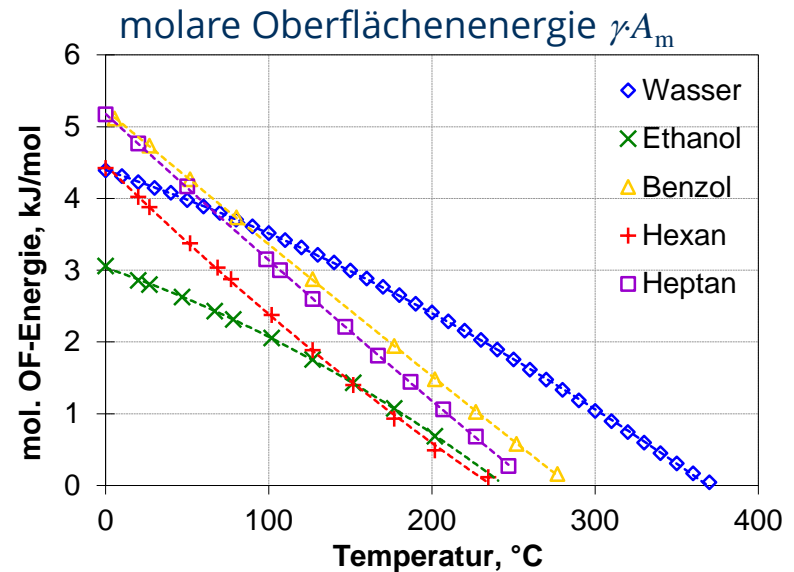
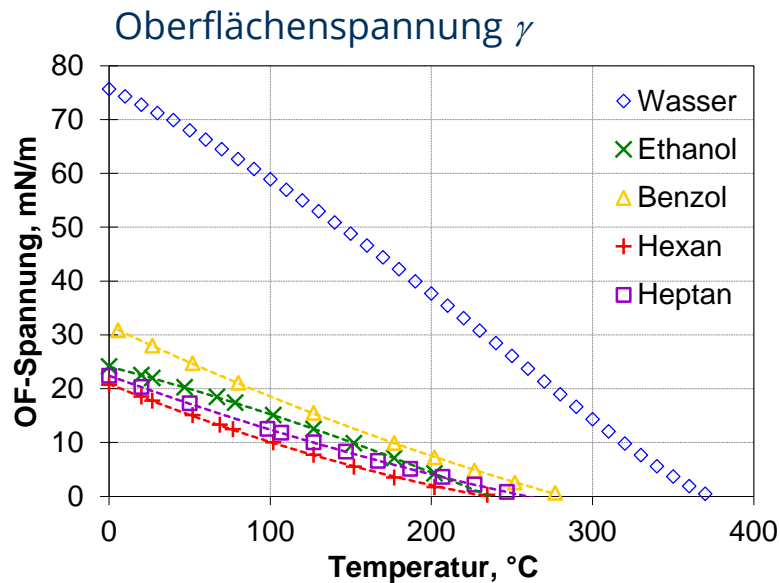
Oberflächenspannung

Temperatureinfluss

- Temperatureinfluss
 - steigende Temperatur → sinkende Oberflächenspannung
 - z.B. Wasser: 10 °C → 74 mN/m; 80 °C → 63 mN/m
- am kritischen Punkt gilt: $\gamma_c = 0$
(Oberflächenspannung zw. Flüssigkeit und Dampf verschwindet)
- EÖTVÖS'SCHE Regel: $\gamma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_c - 6K - T)$ mit $V_m = \text{molares Volumen, } V_m = f(T)$
(halbempir. Gleichung)
bzw. $\gamma \cdot A_m = K_E \cdot (T_c - 6K - T)$ mit $A_m = \text{Molfläche, } A_m = f(T)$
(Idee: alle Flüssigkeiten verhalten sich gleich an korrespondierenden Zuständen)
 - unpolare Flüssigkeiten: $k \approx 2,1..2,4 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2/3}$ & $K_E \approx 18..20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - polare Flüssigkeiten: $k \approx 9..12 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2/3}$ & $K_E \approx 8..10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Interpretation: **molare OF-Spannung** γA_m ähnlicher Flüssigkeiten ist ungefähr **gleich**,
Unterschiede in **realer OF-Spannung** resultieren aus unterschiedl. **Moleküldichte**

Oberflächenspannung

Temperatureinfluss

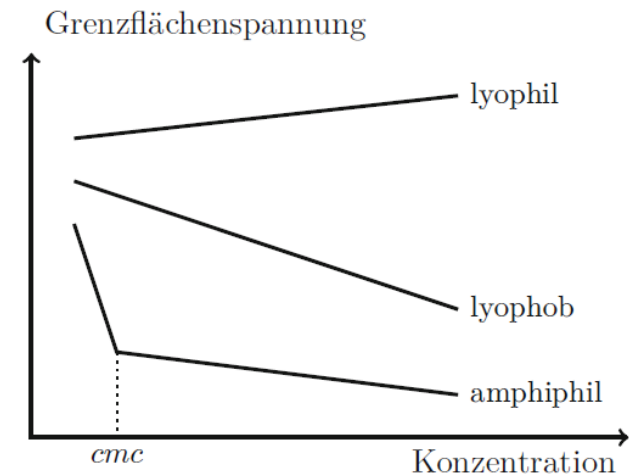


- Oberflächenspannung nimmt bei Temperaturerhöhung stetig ab
- sie verschwindet am kritischen Punkt
- Temperaturabhängigkeit der molaren Oberflächenenergie unterscheidet sich zwischen polaren und unpolaren Flüssigkeiten

Grenzflächenspannung

Einfluss gelöster Substanzen

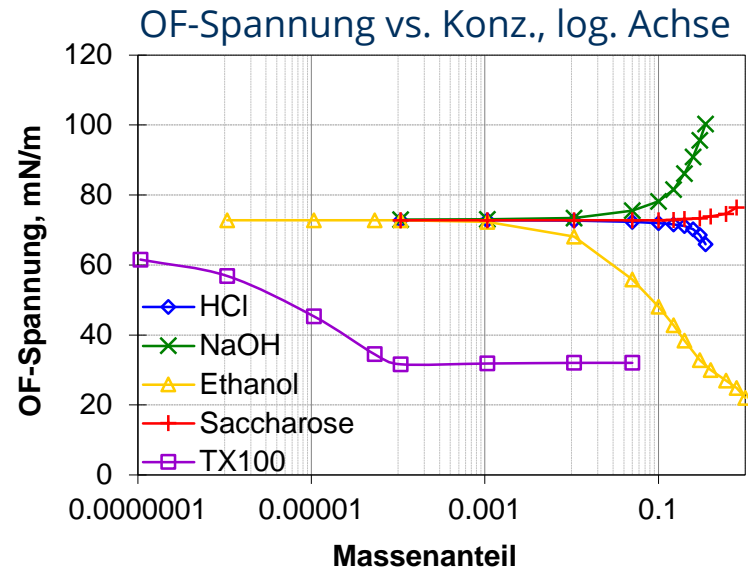
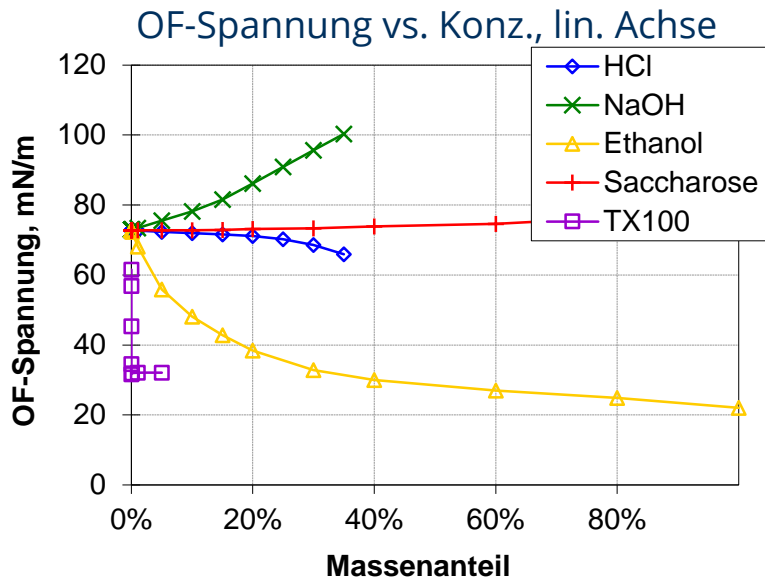
- Elektrolyte
 - Adsorption an Grenzfläche bestimmt durch Hydratationsverhalten der Ionen
 - i.d.R. geringer Einfluss auf Grenzflächenspannung
 - Erhöhung: KOH, KCl, NaCl, MgCl₂
 - Absenkung: HCl, NH₄OH
- organische Moleküle, allgemein
 - i.d.R. Anreicherung in der Grenzfläche und deutliche Absenkung der Grenzflächenspannung
 - z. B. Alkohole und Carbonsäuren
 - Ausnahme: Saccharose
- grenzflächenaktive Substanzen
 - Sättigung der Grenzfläche bereits bei geringen Konzentrationen
 - außerdem: Mizellbildung oberhalb kritischer Mizellbildungskonzentration (CMC)



Lauth & Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Springer, **2016**, Abb. 4.6

Grenzflächenspannung

Einfluss gelöster Substanzen auf die OF-Spannung von Flüssigkeiten



- deutliche Unterschiede in Wirkung gelöster Substanzen auf die OF-Spannung
- NaOH & Saccharose: Erhöhung, d.h. wässrige Phase ist attraktiver als Oberfläche
- HCl: Absenkung, d.h. Oberfläche ist attraktiver als wässrige Phase
- Triton X-100: Absenkung schon bei geringsten Mengen → **grenzflächenaktiv**

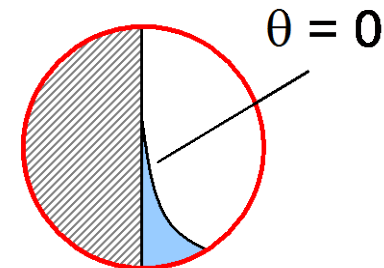
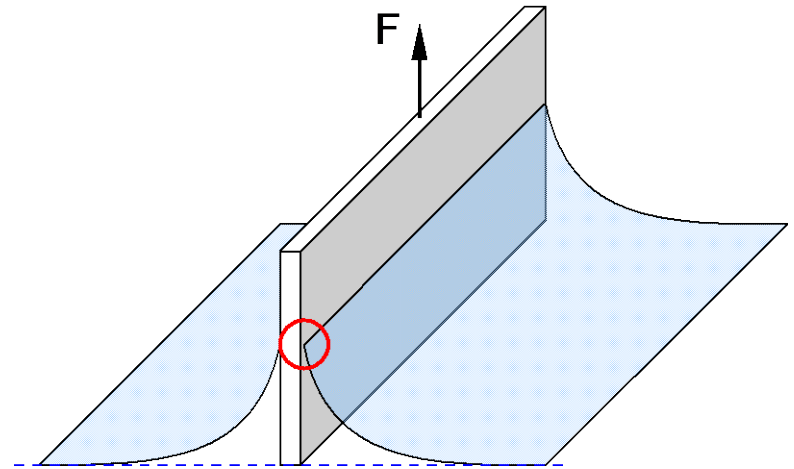
2.2 Fluid-Fluid-Grenzflächen

– Messung der Grenzflächenspannung –

Plattentensiometer

WILHELMY-Platte

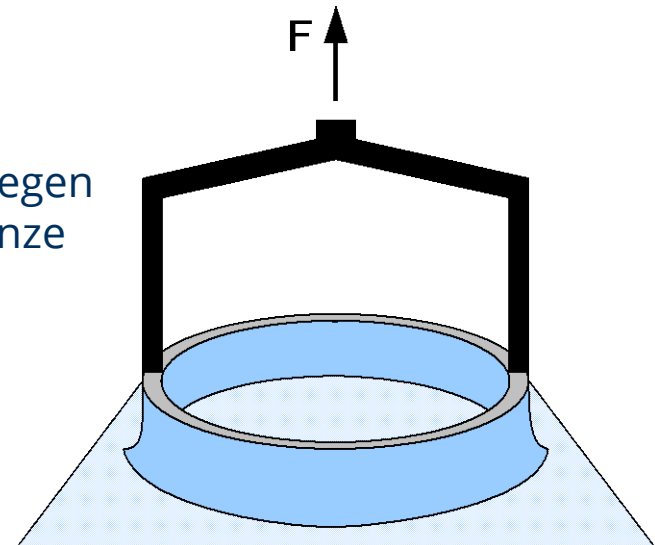
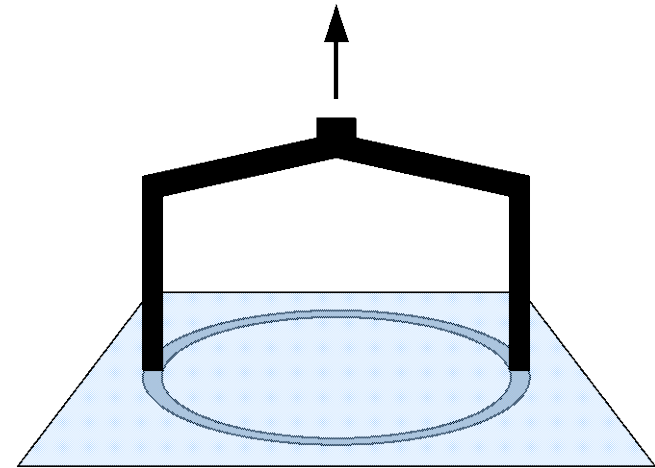
- Allgemeines:
 - klassische Universalmethode
 - Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1863)
- Ziel:
 - hauptsächlich: Oberflächenspannung
- Prinzip:
 - Bestimmung der Kraft einer senkrecht eintauchenden Platin-Platte
 - Benetzungskraft: $F = \gamma \cdot L \cos \theta$
- Besonderes:
 - aufgeraute, gesäuberte Platin-OF \rightarrow oft $\theta = 0$
 - stabile und genaue Messung keine Korrekturen notwendig
 - kontinuierliche Messung möglich



Ringtensiometer

auch: *DU-Noüy-Ringtensiometer*

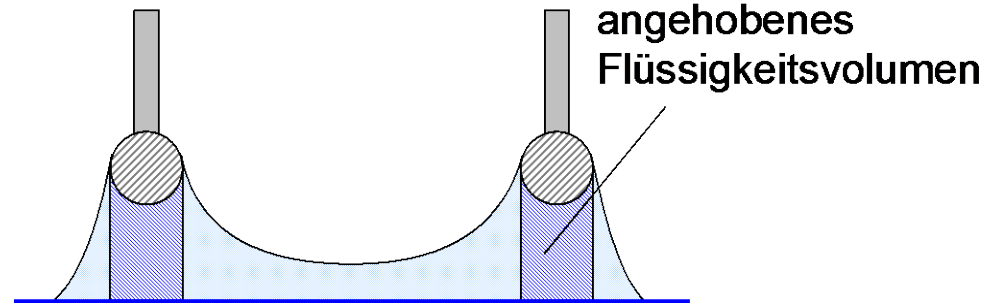
- Allgemeines:
 - klassische Universalmethode
 - Erfinder: Pierre Lecomte du Noüy (1925)
- Ziel:
 - Oberflächen- und Grenzflächenspannung
- Prinzip:
 - Bestimmung der maximalen Kraft beim Bewegen eines Platindraht-Rings durch die Phasengrenze
 - Benetzungskraft: $F = \gamma \cdot 2\pi(R_1 + R_2)$
- Besonderes:
 - gesäuberte Platin-OF \rightarrow oft $\theta = 0$
 - Korrekturen notwendig
 - Ring darf nicht in dritte Dimension verbogen sein



Ringtensiometer

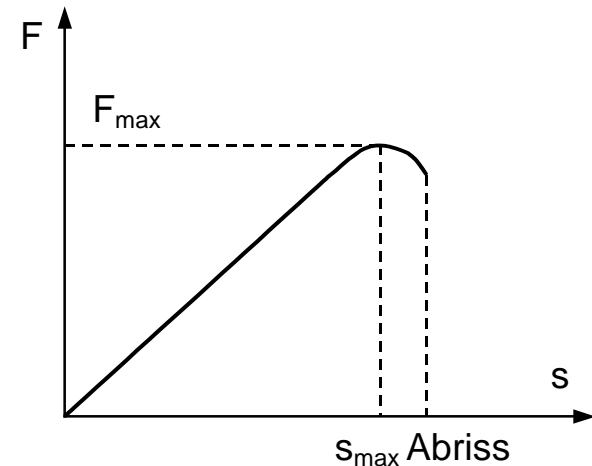
auch: DU-Noüy-Ringtensiometer

- Messung mit einer Waage
 - Masse des Rings (wird tariert)
 - Randkraft (ist gesucht)
 - angehobenes Flüssigkeitsvolumen (muss berücksichtigt werden)



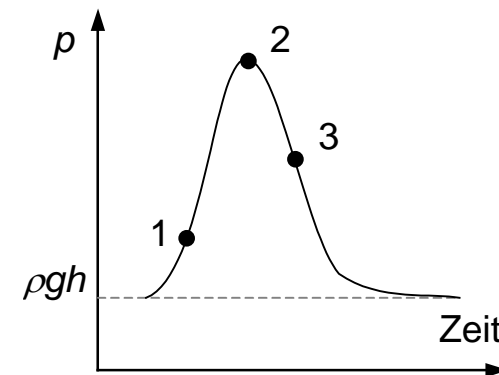
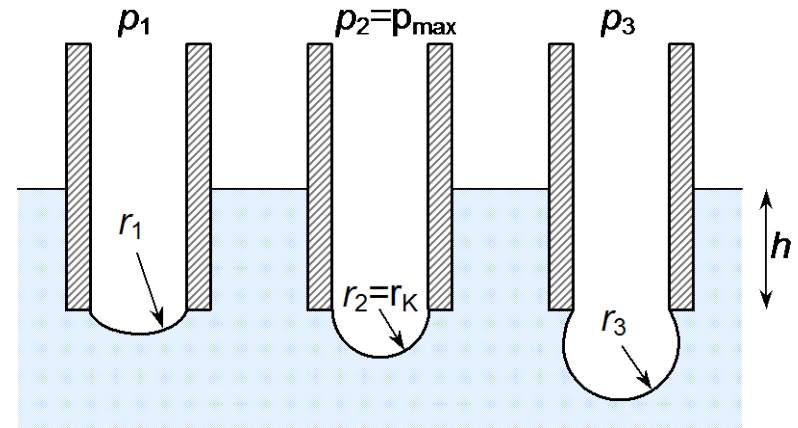
- Korrekturfaktor
 - abhängig von Ring- und Drahtdurchmesser
 - auch von Dichtedifferenz der Phasen und der Grenzflächenspannung selbst
 - i.d.R. in Software implementiert

– Ergebnis:
$$\gamma = \frac{F_{\max}}{2\pi(R_1 + R_2)} \cdot f_{\text{Korrektur}}$$



Blasendruckmethode

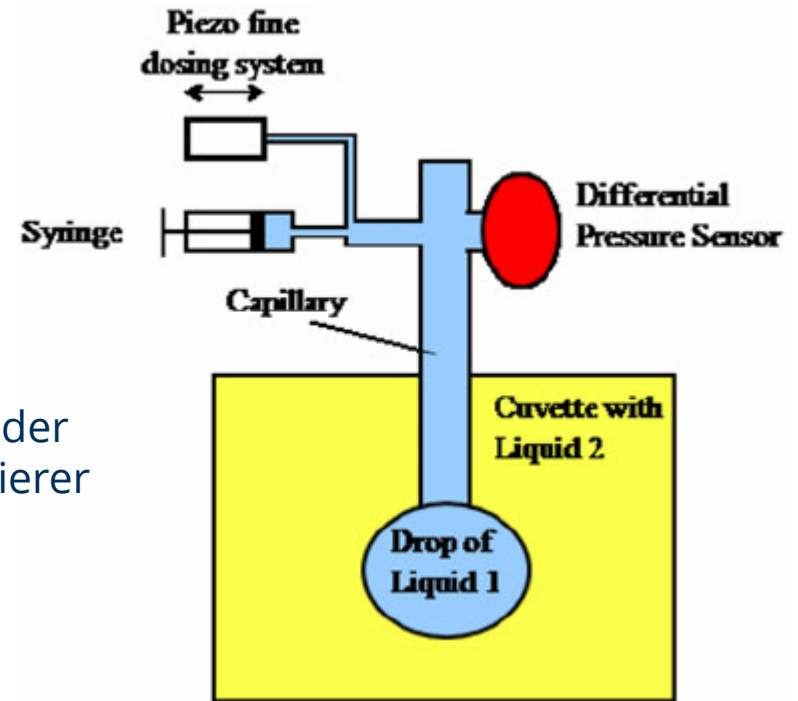
- Ziel:
 - Oberflächenspannung von Flüssigkeiten
- Prinzip:
 - Druckmessung beim Erzeugen einer Blase am Austritt einer in die Flüssigkeit eintauchenden Kapillare
- Berechnung:
 - Druckdifferenz: $\Delta p = 2 \frac{\gamma}{r} + \Delta \rho g h$
 - max. Druck Δp_{\max} für kleinsten Radius $r_{\min} = r_K$
- Besonderes:
 - extrem hohe Zeitauflösung
 - statische und dynamische Messung (dann mit Korrektur)



Kapillardruckmethode

ähnlich zur Blasendruckmethode

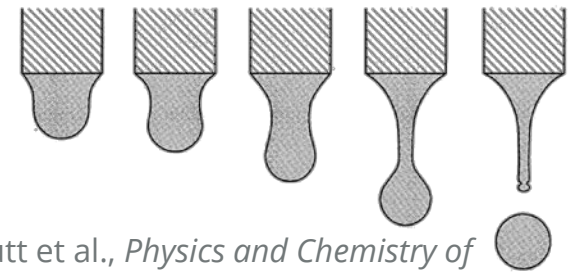
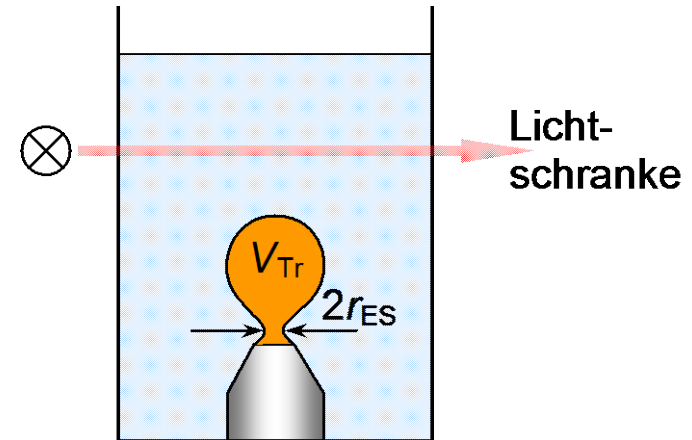
- Ziel:
 - Grenzflächenspannung zw. Flüssigkeiten
- Prinzip:
 - Druckmessung beim Erzeugen eines Tropfens am Austritt einer Kapillare
 - Messung der Tropfengröße mit Kamera oder Messung des Tropfenvolumens über Dosierer
- Berechnung:
 - Druckdifferenz: $\Delta p = 2 \frac{\gamma}{r} + \Delta \rho g h$
- Besonderes:
 - hohe Zeitauflösung
 - basiert auf kugelförmigen Tropfen → sehr kleine Tropfen oder geringe Dichtedifferenz



A. Javadi et al., *Eur. Phys. J. Special Topics*, 222:7–29, 2013;
doi: 10.1140/epjst/e2013-01822-3

Tropfenvolumenmethode

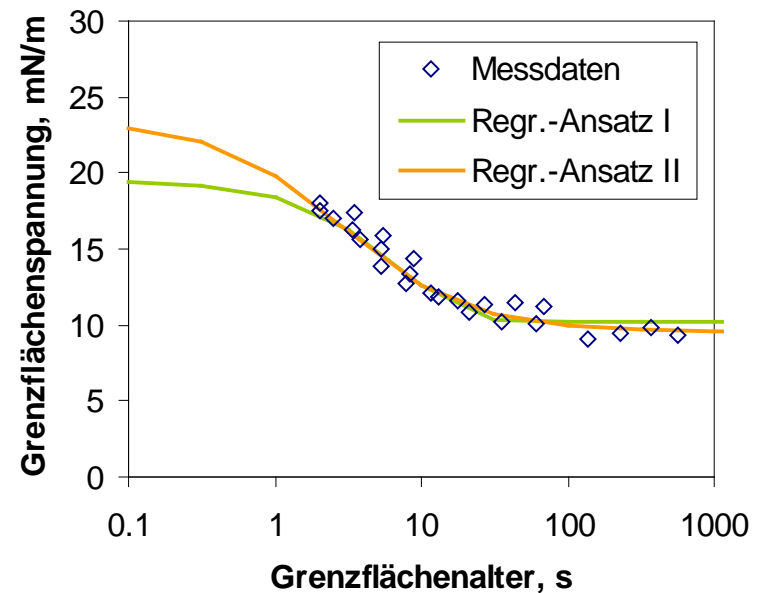
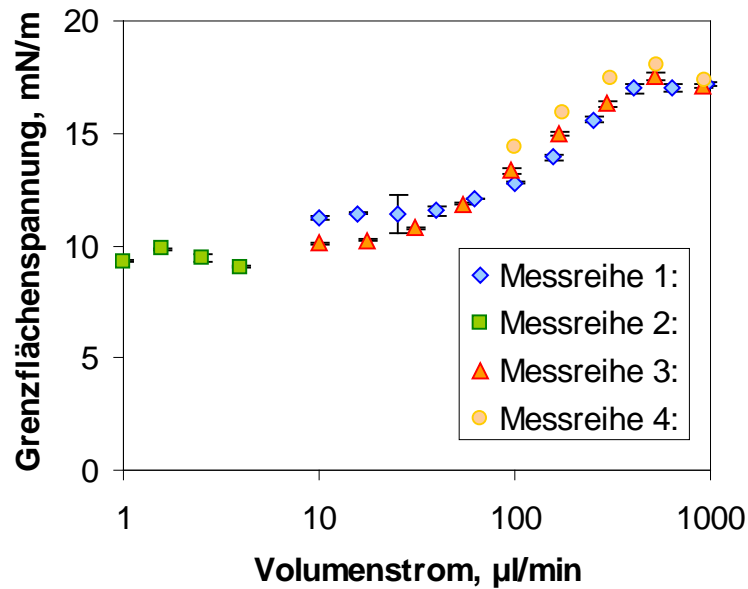
- Ziel:
 - Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeiten
- Prinzip:
 - Tropfenabriss von einer Kapillare im Moment wenn Tropfengewicht übersteigt Randkraft
 - Tropfenvolumen ermittelt aus: Volumenstrom (Dosierpumpe) und Tropfenzahl (Lichtschranke)
 - Auswertung:
$$\gamma = \frac{g \cdot \Delta\rho \cdot V_{\text{Tr}}}{2\pi \cdot r_{\text{ES}}} = \frac{g \cdot \Delta\rho \cdot \dot{V} / \dot{N}}{2\pi \cdot r_{\text{Kap}} \cdot f_{\text{kor}}}$$
entscheidend für Randkraft ist Radius der Einschnürung beim Tropfenabriss
- Besonderes
 - Ausführung: entweder fallende ($\rho_{\text{Tr}} > \rho_{\text{F}}$) oder steigende ($\rho_{\text{Tr}} < \rho_{\text{F}}$) Tropfen
 - statische und dynamische Messung (ms ... h)



Butt et al., *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, **2003**; Fig. 2.10

Tropfenvolumenmethode

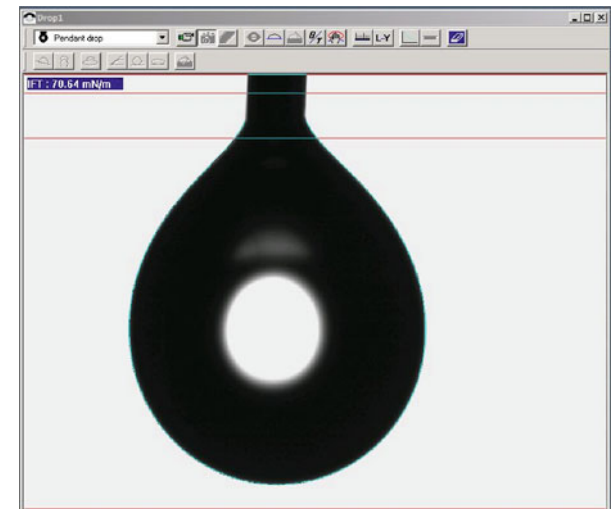
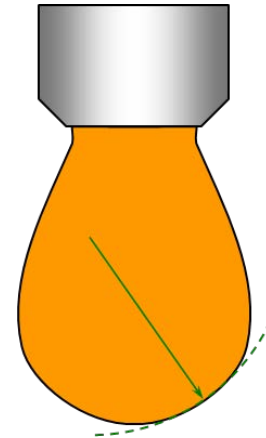
Beispiel für dynamische Messung



- Sonnenblumenöl gegen 0,001 M SDS-Lösung

Tropfenkonturmethode

- Synonyme
 - Tropfenprofilanalyse,
Methode des hängenden Tropfens
(engl.: *pendant-drop-technique*)
- Ziel:
 - Oberflächenspannung
 - Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeiten
- Prinzip:
 - Digitale Aufnahme eines eingetauchten Tropfens / Luftblase und numerische Analyse der Tropfenkontur



Tropfenkonturmethode

- geometrische Verhältnisse

$$R_1 d\varphi = ds \quad R_2 \sin\varphi = x$$

$$R_1(s=0) = R_2(s=0) = R_0$$

- lokaler hydrostatischer Druck

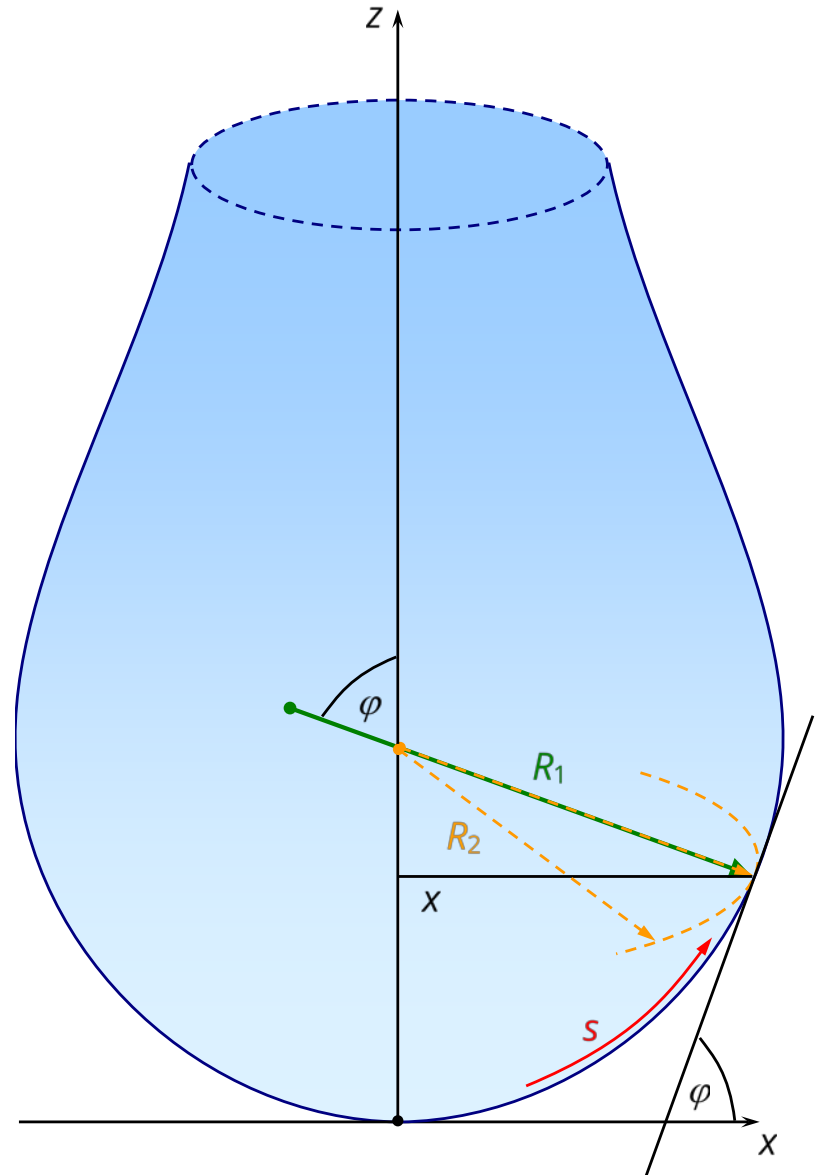
$$\Delta p(s) = \Delta p(0) - \Delta\rho g \cdot z$$

- Young- Laplace-Gleichung

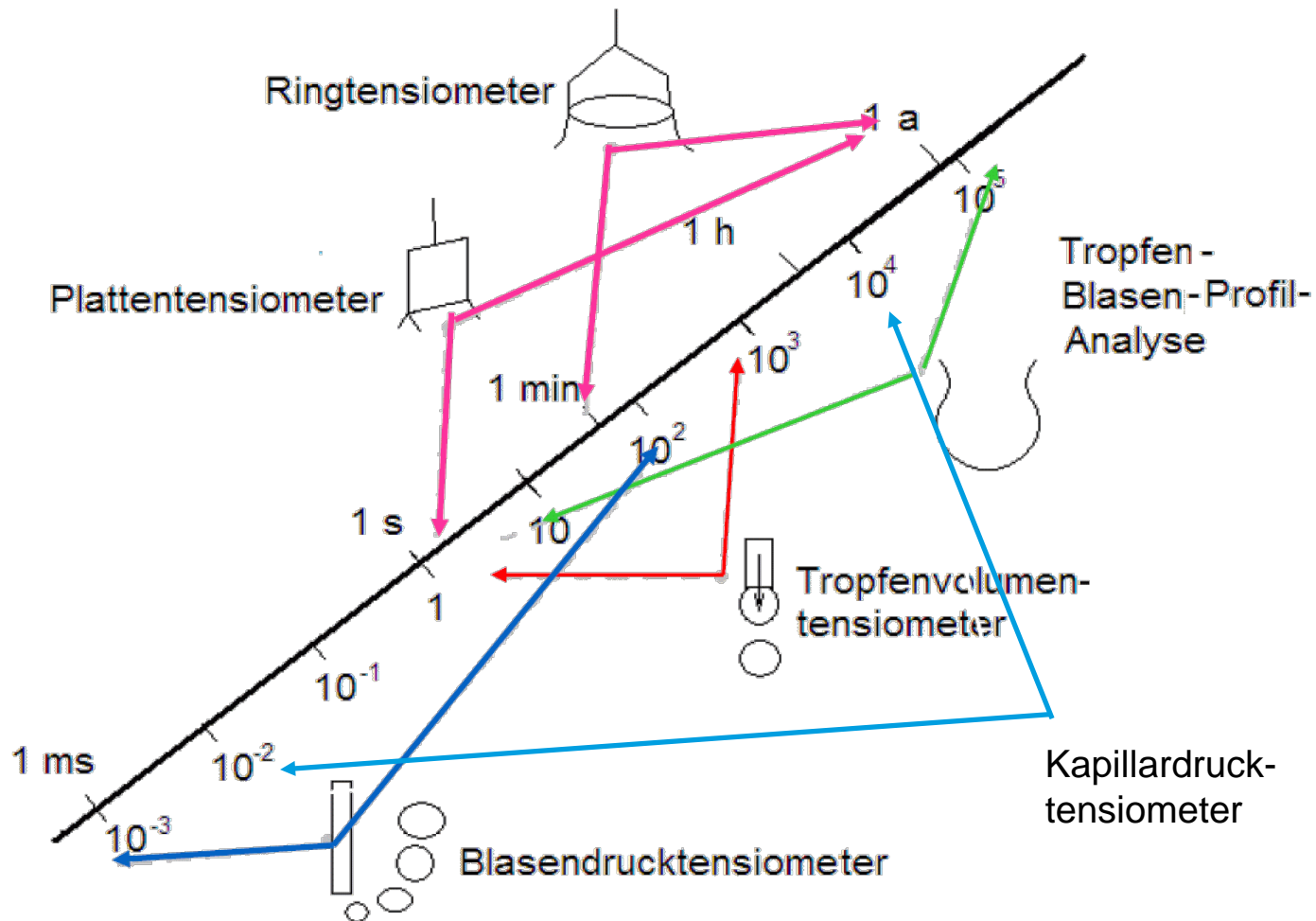
$$\Delta p = \frac{\gamma}{R_1} + \frac{\gamma}{R_2}$$

- Bashford-Adams-Gleichung

$$\frac{d\varphi}{ds} = \frac{1}{R_1} = \frac{2}{R_0} - \frac{\sin\varphi}{x} - \frac{\Delta\rho g \cdot z}{\gamma}$$



Vergleich der Tensiometertypen



Lerche, Miller, Schäffler, *Dispersionseigenschaften. 2D-Rheologie, 3D-Rheologie, Stabilität*, 2013; Abb. 1-13

Vergleich der Tensiometertypen

Temperaturbereich und Zeitauflösung für dynamische Analysen

Tensiometrische Methode	Temperaturbereich	Zeitbereich für flüssig-gasförmig	Zeitbereich für flüssig-flüssig
WILHELMY-Platte	5 °C – 40 °C	1 s – 10 ⁵ s	1 s – 10 ⁵ s [♣]
DU-NOÜY-Ring-Methode	5 °C – 40 °C	10 s – 10 ⁵ s	10 s – 10 ⁵ s [♣]
Blasendruckmethode	5 °C – 80 °C	0.0002 s – 100 s	
Kapillardruckmethode	5 °C – 80 °C		0.01 s – 10 ⁴ s
Tropfenvolumenmethode	5 °C – 80 °C	1 s – 600 s	1 s – 600 s
Tropfenkonturanalyse	5 °C – 80 °C	10 s – 10 ⁵ s	1 s – 10 ⁵ s

♣ nur eingeschränkt für flüssig-flüssig-Phasengrenzen nutzbar

♣ nur eingeschränkt nutzbar für dynamische Analysen an flüssig-flüssig-Phasengrenzen

Lerche, Miller, Schäffler, *Dispersionseigenschaften. 2D-Rheologie, 3D-Rheologie, Stabilität*, **2013**; Kap. 1.4