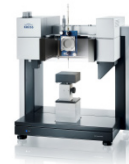


Application Report

Dehnübungen für Tropfen

Application note: 246d
Industry section: Printing, chemicals, food, petroleum technology
Author: FT
Date: 2005



Method: 

Drop Shape Analyzer –
DSA100R

Keywords: Surface rheology, viscoelasticity, foaming, surfactant, elastic modulus, loss modulus

Dehnübungen für Tropfen

Abstract

Manche unliebsamen Effekte bei der Farben- und Lackherstellung wie Schaum- und Blasenbildung hängen mit dem oberflächenviskosen Verhalten der beigemengten Tenside zusammen. KRÜSS stellt ein Messgerät zur Verfügung, das Verarbeitungsprobleme bei schnellen Prozessen und die Neigung zur Schaumbildung mit wissenschaftlicher Hilfe zu meistern hilft: das EDM/ODM-Modul für oberflächenrheologische Messungen mit dem Messsystem DSA100.

Einleitung

Panta Rei – alles fließt. Dieser Ausspruch, dem griechischen Philosophen Heraklit zugeschrieben, erklärt das Wasser zum Symbol des Wandels. Die Wissenschaft der Rheologie enthält in ihrem Namen noch die griechische Wurzel, sie untersucht das Verhalten von flüssigen Stoffen – ihre Viskosität und Elastizität. Das Teilgebiet der Oberflächenrheologie fragt dabei nach den Auswirkungen, die die Größenänderung der Oberfläche auf die Oberflächenspannung hat.

Alles fließt – aber was bedeutet es, wenn vom Fließen einer Oberfläche gesprochen wird? Für so genannte Newtonsche Flüssigkeiten wie das Wasser ist das Fließverhalten an der Oberfläche uninteressant. Wird die Oberfläche vergrößert, nehmen Wassermoleküle aus dem Inneren der Flüssigkeit ihren Platz schlagartig ein, und die Oberflächenspannung hängt nicht von Zeit und Geschwindigkeit ab. Das ändert sich jedoch, sobald sich oberflächenaktive Substanzen in der Flüssigkeit befinden.

Dann setzt ein zeitabhängiges Verhalten ein, und die Arbeit des Oberflächenrheologen beginnt.

Tenside und andere oberflächenaktive Stoffe besitzen in ihrer Molekülstruktur eine hydrophobe Komponente und reichern sich deshalb an der Wasseroberfläche an. Auf diese Weise vermindern sie die Oberflächenspannung und erhöhen die Affinität der wässrigen Lösung zu hydrophoben Festkörpern und Flüssigkeiten. Diese Eigenschaft macht Tenside ungemein nützlich: Zum Beispiel verbessern sie die Benetzung eines festen Materials. Wasserbasierende Tinten, Farben und Lacke enthalten daher stets Tenside in ihrer Rezeptur. Aber Tenside sorgen auch für ungewollte Nebeneffekte wie die Schaumbildung.



Abb. 1: Schaumbildung – nicht immer so erwünscht wie hier

Viel Bewegung an der Oberfläche

Die Menge der an der Oberfläche befindlichen Moleküle pro Flächeneinheit wird als Oberflächenkonzentration mit dem Formelzeichen Γ bezeichnet. Und die Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ von der Oberflächenkonzentration nennt man „Gibbs'sche Elastizität“ E_G :

$$E_G \equiv -\frac{\delta\sigma}{\delta \ln \Gamma}$$

Ist eine oberflächenaktive Substanz nicht in der Flüssigkeit löslich, dann verringert sich die Oberflächenkonzentration, wenn die Oberfläche vergrößert wird. Man kann sich das wie bei einem Luftballon mit Punktmuster vorstellen: Die Zahl der Punkte pro Flächeneinheit nimmt ab, wenn der Ballon aufgeblasen wird. Für eine Flüssigkeit hat das zur Folge, dass die Oberflächenspannung von der Größe A der Oberfläche abhängt. Der thermodynamische Fachausdruck für diesen Effekt lautet „Oberflächenelastizität“ E_A :

$$E_A \equiv -\frac{\delta\sigma}{\delta \ln A}$$

Bei dem gewählten Beispiel des unlöslichen Stoffes gehen Flächen- und Konzentrationsänderung Hand in Hand, und die beiden Elastizitäten E_G und E_A entsprechen einander. Befinden sich aber gelöste Teilchen in der Flüssigkeit, was bei löslichen Tensiden der Fall ist, dann nehmen die Moleküle aus dem Inneren den frei gewordenen Platz an der Oberfläche ein (s. Abb. 2). Oder umgekehrt: Wird es eng auf einer verkleinerten Oberfläche, dann erfolgt die Teilchenbewegung in die entgegengesetzte Richtung, bis die ursprüngliche Oberflächenkonzentration wieder erreicht ist. Und plötzlich ist die Oberflächenspannung kein konstanter Wert mehr, sondern hängt vom Grad und von der Geschwindigkeit der Flächenänderung und von der Beweglichkeit der gelösten Moleküle ab.

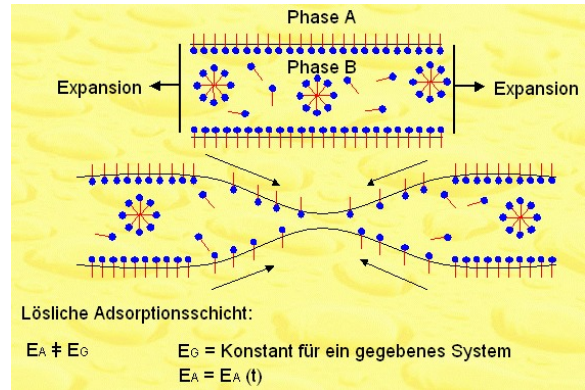


Abb.2: Platz für neue Moleküle nach der Expansion

Tenside: Stoffe mit Risiken und Nebenwirkungen

In der Farben- und Lackindustrie werden Tenside unter anderem eingesetzt, um die Oberflächenspannung zu verringern und zwischen Farbe und Feststoff – zum Beispiel Druckertinte und Papier – zu vermitteln. Bei hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten verlieren sie jedoch einen Teil der Wirkung, weil die Moleküle den Ort ihrer Wirksamkeit – die Oberfläche – nicht schnell genug erreichen.

Eine zweite Eigenschaft der Tenside ist für den Farbenhersteller ebenfalls höchst unerwünscht: Die Neigung zur Schaumbildung. In der Kosmetikindustrie versucht man mit Hilfe geeigneter Tenside zu mechanisch stabilen Schäumen zu gelangen, aber wenn es nach dem Farbenhersteller ginge, sollten sich Schäume und Blasen möglichst schnell in Luft auflösen. Zum Einsatz kommen häufig „Defoamer“, die die Schaumbildung unterdrücken. Doch natürlich erhöht jede zusätzliche Komponente die Herstellungskosten, und je größer die Zahl und Menge beigefügter Stoffe ist, desto mehr unerwünschte Synergieeffekte treten auf. Besser ist es daher, schon bei der Wahl der eingesetzten Tenside auf eine geringe Schaumstabilität zu achten.

Beide Effekte, die Geschwindigkeits-abhängigkeit und die Neigung zur Bildung stabiler Schäume, gilt es also zu untersuchen. Die klassische Tensiometrie, etwa die Plattenmessung mit dem KRÜSS-Tensiometer K100, liefert zwar einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung der Hilfsstoffe, gibt aber wenig Aufschluss über das Verhalten bei schnellen Veränderungen der Oberfläche. Um diesem näher zu kommen, wird häufig die Blasen- druckmessung mit dem KRÜSS-Tensiometer BP2 herangezogen. Die Oberflächenspannung wird dabei über den Maximaldruck einer in der Testflüssigkeit erzeugten Luftblase gemessen. Die Geschwindigkeit der Blasenbildung wird variiert, und so kann die Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Blasenalter erfasst werden. Direkte Aussagen über die Schaumstabilität erlaubt die Blasen- druckmessung jedoch nicht. Die sind erst mit einem oberflächenrheologischen Ansatz möglich.

Wenn Verlust Gewinn bedeutet

Die Oberflächenrheologie unterscheidet zwei Effekte, die bei der Veränderung der Oberfläche auftreten und die unterschiedliche Auswirkungen auf das Verarbeitungsverhalten haben: die Abhängigkeit von dem Grad der Flächenänderung und die von der Geschwindigkeit, mit der die Oberfläche vergrößert oder verkleinert wird. Im ersten Fall spricht man von der Elastizität der Oberfläche, im zweiten Fall von ihrer Viskosität. Formell ausgedrückt teilt sich die Änderung der Oberflächenspannung, Oberflächenstress τ genannt, in die Komponenten τ_{vis} und τ_{el} auf. Es gilt also:

$$\tau = \tau_{vis} + \tau_{el}$$

Für die Tensidcharakterisierung interessante Größen sind der Speichermodul E' (elastische Komponente) und der Verlustmodul E'' (viskose Komponente; s. Abb. 3). Zwischen diesen Größen und der Stabilität einer Schaumblase besteht ein direkter Zusammenhang. Ist die Elastizität der Oberfläche groß, dann reagiert der gebildete Schaum mit einer Rückstellkraft, wie eine Feder. Dieses Phänomen zeigt sich zum Beispiel, wenn man die Schaumkrone auf einem Schaumbad zusammendrückt und diese danach die alte Form weitgehend wieder einnimmt. Ist dagegen der Verlustmodul groß und der Speichermodul klein, dann zerfließt der Schaum und Blasen zerplatzen schon bei geringer mechanischer Einwirkung.

Speicher- und Verlustmodul sind also wichtige Ergebnisse aus der EDM/ODM-Messung, die die Rolle eines Tensids im Verarbeitungsprozess zu beurteilen helfen.

$$\Delta\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma} \right)_{eq} \Delta\Gamma + \eta_{dil} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_{eq}} \right)$$

↓ Elastischer Term ↓ Viskoser Term
↓ Elastizitäts (Speicher-) modul E' ↓ Verlustmodul E''

η_{dil} = Oberflächen-Dilatationsviskosität

Abb.3 Die beiden Komponenten der Spannungsänderung

Zwei für die Oberflächenrheologie relevante Messgrößen sind der Elastizitäts- oder Speichermodul E' und der viskose Term, der auch als Verlustmodul E'' bekannt ist. Beide Größen erhält man aus dem Antwortsignal eines sinoidal schwingenden Tropfens; Aufschluss liefern die Amplitude und die Phasenverschiebung der resultierenden Schwingung.

Die Analogie der Bezeichnungen zu den volumenrheologischen Größen G' und G'' ist kein Zufall – in beiden Wissenschaftsbereichen geht es um die Antwort des Systems auf äußere Deformationseinwirkungen.

Fühlen und Sehen mit EDM/ODM

Der Betrag der Flächenänderung und die Geschwindigkeit, mit der sie sich vollzieht, rufen also unterschiedliche Effekte hervor. Auf den ersten Blick stellt sich eine schwierige Aufgabe: Wie sollen mit einer einzigen Messung zwei Einflussgrößen, die immer gemeinsam auftreten, unabhängig voneinander erfasst werden? Am besten, indem man sich zweier „Sinne“ bedient.

Beim EDM/ODM-Modul von KRÜSS – die Abkürzungen stehen für „Expanding“ und „Oscillating Drop Method“ – befindet sich die Probe zwischen den Membranen einer Piezopumpe. Die Flüssigkeit wird durch eine Kapillare gepumpt, an deren Ende der Tropfen austritt. Die exakte Ansteuerung der Pumpe erlaubt es, den Tropfen entweder bis zu einer gewünschten Größe zu expandieren oder zu kontrahieren oder ihn mit einer vorgegebenen Amplitude, Frequenz und Wellenform oszillieren zu lassen.

Die beiden „Sinne“ sind eine Kamera und ein hochempfindlicher Drucksensor. Die Videokamera erfasst das Bild des Tropfens und überträgt es in das Framegrabber-Fenster der Mess-Software, wo es analysiert werden kann. Bei Kenntnis des Abbildungsmaßstabs können auf diese Weise die genauen Abmessungen des Tropfen bestimmt werden – und damit auch die Veränderungen der Oberfläche.

Der Drucksensor registriert parallel dazu den Druckverlauf im Tropfen, dessen Auswertung Messwerte für die Oberflächenspannung zu jedem Zeitpunkt der Messung liefert. Werden Druckkurve und Videobildauswertung zeitlich korreliert, dann lassen sich die gesuchten oberflächenrheologischen Größen berechnen.

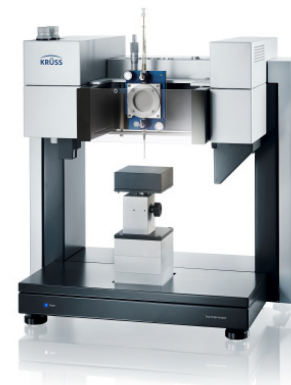


Abb. 4: Verantwortlich für die Tropfendehnung: Das EDM/ODM-Modul

Zwischen Kamera und Lichtquelle befindet sich das Herzstück des Gerätes, die Dosiervorrichtung mit Piezopumpe, Kapillare und Drucksensor. Video- und Drucksensordaten werden auf den angeschlossenen Computer übertragen. Die Software geleitet durch die Auswertung und enthält eine Vielzahl wissenschaftlicher Auswertemethoden für statische und dynamische Messungen von Grenz- und Oberflächenspannungen.

Das EDM/ODM-Modul ist in nur eine von vielen Komponenten des universellen Tropfen-Analyse-Systems DSA100 von KRÜSS. Einige einfache Handgriffe verwandeln das System in ein Messgerät für Oberflächenspannungen von Festkörpern. Der untere Teil des Gerätes besteht dann aus einer in drei Dimensionen beweglichen Probenbühne, auf die Tropfen verschiedener Flüssigkeiten automatisch dosiert werden.

Keine ruhige Kugel

Bei herkömmlichen oberflächenrheologischen Methoden arbeitete man mit der Methode des „hängenden Tropfens“ (Pendant Drop) aus der Bildanalyse, wie auch KRÜSS sie schon seit langem für die Bestimmung von Grenz- und Oberflächenspannungen einsetzt. Für statische Messungen liefert die Methode auch zuverlässige Ergebnisse. Für dynamische Oberflächenspannungen ist dieser Weg jedoch nicht der beste und kürzeste. Das liegt vor allem an der charakteristischen, birnenförmigen Tropfenform: Wird ein solcher Tropfen expandiert, dann erhält man auf jeder Höhenlinie eine andere relative Flächenänderung, und eine Korrelation zwischen Flächenbetrag und Oberflächenspannung ist nicht möglich.

Die Lösung ist naheliegend: Ein kugelförmiger Tropfen muss her. Doch hier machte die Schwerkraft den Bemühungen bisher einen Strich durch die Rechnung. War der Tropfen groß genug, um ihn mit der Pendant-Drop-Methode auswerten zu können, dann wich er bereits weit von der idealen Kugelform ab. Erst die Auswertung des Drucksignals erlaubt es, die Oberflächenspannung eines kleinen, kugelförmigen Tropfens zu messen.

Damit kauft man sich noch einen anderen Vorteil ein. Die herkömmliche Messung an hängenden Tropfen lässt, wenn man einigen Anspruch an die Genauigkeit stellt, nur kleine Frequenzen zu. Bei größeren Frequenzen werden Eigenschwingungen des Tropfens angeregt, die die vorgegebenen Frequenzen überlagern – wenn der große und schwere Tropfen nicht ohnehin von der Kapillarspitze herabfällt. Mit den kleineren, kugelförmigen Tropfen beim EDM/ODM-Modul sind dagegen Messungen mit unbeeinflussten Schwingungen auch bei höherer Frequenz und großer Amplitude problemlos durchführbar.

O wie Oszillation

Für die Messung der Größen Speichermodul E' und Verlustmodul E'' wird eine mathematisch definierte Wellenform benötigt – die Sinusschwingung. Bei kugelförmigen Tropfen ist es möglich, nicht nur das Volumen, sondern auch die Oberfläche des Tropfens an jeder Tropfenposition über die Zeit sinusförmig zu verändern. An einer Tensidmessung einer Lösung von Brij 58 gegen Hexadecan demonstrieren wir, wie sich bei einer solchen Tropfenoszillation die Grenzflächenspannung verhält (Abb. 5):

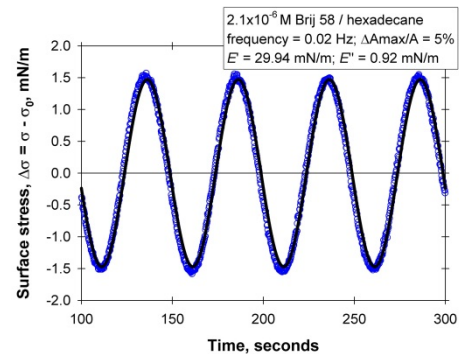


Abb. 5: ODM-Messung einer Tensidlösung

Die Änderung der Grenzflächenspannung während des Wellenverlaufs bei einer Frequenz von 0,02 Hz ist gegen die Zeit aufgetragen. Wie man sieht, reagiert das System mit einer sinusförmigen Antwort. Dieser Effekt ist nur bei einer oberflächenviskosen Flüssigkeit zu beobachten. Beim reinen Lösungsmittel wäre keine Änderung der Oberflächenspannung zu sehen; die Antwort wäre identisch mit dem 0-Niveau der y-Achse.

Am Verhältnis der Ergebnisse für E' (29,94 mN/m) und E'' (0,92 mN/m) ist zu erkennen, dass die Tensidlösung ein ausgeprägtes oberflächenelastisches Verhalten zeigt, das auf die Bildung sehr stabiler Blasen und Schäume schließen lässt.

E wie Expansion

Interessant für den Oberflächenrheologen ist auch das Anlauf- und Relaxationsverhalten einer Lösung. Hier kommt die EDM-Messung ins Spiel. Der Tropfen wird dabei mit einer genau definierten Geschwindigkeit vergrößert oder verkleinert, um dann plötzlich stillzustehen. Der zeitliche Verlauf der Ober- und Grenzflächenspannung wird aufgezeichnet.

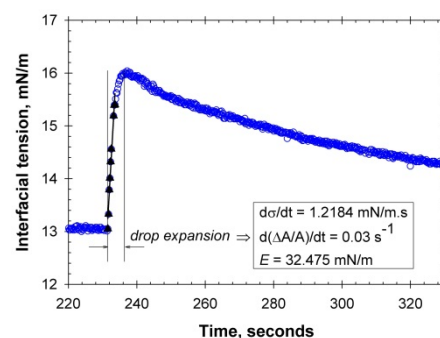


Abb. 6: EDM-Messung einer Tensidlösung

Die EDM-Messung in Abb. 6 wurde an derselben Lösung vorgenommen wie die zuvor gezeigte ODM-Messung. Man kann gut beobachten, wie die Oberflächenspannung während der Dehnung schlagartig ansteigt und danach relaxiert. Die Entspannung des Systems ist, wie man sieht, durchaus keine Sache von Sekundenbruchteilen. Tenside sind große, unbewegliche Moleküle, die für die Wanderung aus dem Inneren der Lösung zur Sub-Surface (Diffusion) und die „Eingliederung“ in die Oberfläche (Adsorption) einige Zeit benötigen.

Wichtig ist auch das Anlaufverhalten. Ganz zu Beginn der Dehnung verändert sich die Ober- und Grenzflächen-
spannung linear mit der Zeit. Aus der Steigung der An-
laufgeraden lässt sich der Anlaufmodul E berechnen. Er
gibt Aufschluss über die Wechselwirkungen zwischen den
Molekülen an der Oberfläche.

Science meets business

Das EDM/ODM-Modul erweitert die Stoffprüfung in den
Applikationslaboren um ein wichtiges Werkzeug zur
Untersuchung von oberflächenaktiven Stoffen. Doch es
genügt auch hohen wissenschaftlichen Ansprüchen.
Dafür sorgt ein im Softwarepaket enthaltenes Auswerte-
tool, das die Evaluation der Ergebnisse anhand von 19 in
der Oberflächenforschung etablierten Modellen erlaubt.
Damit wird eine große Bandbreite molekularer Parameter
zugänglich – von den genannten Messgrößen E' , E'' und
 E über die Dilatationale Oberflächenviskosität bis hin zu
Adsorptions- und Diffusionskoeffizienten. Die Doku-
mentation nimmt den Anwender bei der Hand und bietet
einen Überblick über die Aussagekraft und die Grenzen
der einzelnen Modelle.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere
interessante Applikationsberichte und Technical Notes
unter

[https://www.kruss.de/de/service/schulung-
theorie/literatur/applikationsberichte/](https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/)