

# Tensiometer zur Charakterisierung von Flüssigkeiten und deren Grenzflächen



Armin Hofmann

Die Zugkraft einer an einem standardisierten Testkörper angreifenden Flüssigkeitslamelle dient schon lange zur Messung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten. Aufgrund der Fortschritte in der Kraftmess-technik zusammen mit flexibler Softwaresteuerung und Auswertung lassen sich moderne Tensiometer weit vielseitiger verwenden als zuvor. Prinzipiell lassen sich beliebige Kraftänderungen im Milli- bis Semimikrogrammbereich bis zu Zeitintervallen hinab zu 0,1 s auswerten. Viele dieser Anwendungen dienen zur Charakterisierung von Flüssigkeiten sowie disperser Systeme und deren Grenzflächen.

## Tensiometrie mit Ring/Platte: altes Verfahren im neuen Gewand

Im Prinzip besteht jedes Tensiometer aus einer vertikal aufgehängten Kraftmessdose mit einer Auflösung von mindestens 0,1 mg und einem Wägebereich von mindestens  $\pm 1$  g sowie einem beweglichen Tisch auf dem sich das Probenglas mit einer Testflüssigkeit befindet. Die früher eingesetzten Torsionsdrahtsysteme sind durch monolithische elektrisch kompen-sierte hochempfindliche Wägezellen ersetzt. Der Probentisch wird über eine Motor bewegt, wobei Fahrwege mikrometertgenau gemessen werden. Während



Abb. 1: „Stand-alone“ Ring/Platte-Tensiometer Lauda TD 1 mit den erweiterten Möglichkeiten Dichte und Gewichtsmessung bei Messung der Oberflächenspannung mit Du Nöuy Ring.



„Stand-alone“ Tensiometer weiterhin als eigenständige Messgeräte ohne PC-Steuerung in vielen Fällen zur Bestimmung von Gleichgewichtswerten von Ober- und Grenzflächenspannungen eingesetzt werden (Abb.1), werden Tensiometer mit PC-Steuerung (Abb. 2) immer mehr als hochempfindliche Vielzweckinstrumente

genutzt. Voraussetzung hierfür ist eine extrem niedrige Vibration des Systems selbst während der Bewegung des Probestisches sowie Unempfindlichkeit gegenüber Schwingungen aus der Umgebung. Beim Lauda TE 3 sorgt eine Doppelspindelführung in Verbindung mit einem PLL-gesteuerten Gleichstrommotor für die notwendige spielfreie, vibrationsarme und dadurch gleichmäßige Tischbewegung über einen weiten Geschwindigkeitsbe-



Abb. 2: PC-gesteuertes Tensiometer Lauda TE 3 bei Bestimmung von Kontaktwinkeln an einer PVC-Platte. Der Bildschirm zeigt den Verlauf der Tischbewegung mit der Zeit (links oben), den Verlauf der Kraft über der Messzeit (links unten) sowie die Kontaktwinkelhysteresekurven für mehrere Tauchzyklen (rechts).

## Keywords

Flüssigkeiten, Oberflächenspannung, Tenside, Benetzung, Dichte, Kontaktwinkel



Abb. 3: Messkörper in Kontakt mit Flüssigkeit, aufgehängt an einer empfindlichen Kraftmessdose. Moderne Tensiometer werten Kräfte und deren Änderungen, z. B. über Eintauchtiefe oder Zeit, aus und gewinnen dadurch chemisch physikalische Daten. Die Bilder im einzelnen: Wilhelmy-Platte (Abb. 1) und Du Noüy Ring (Abb. 2) für die Ober- bzw. Grenzflächenspannungsmessung, Polymerplatte (Abb. 3) und Textilfaser (Abb. 4) für die Benetzungsmessung (Kontaktwinkel) nach der Wilhelmy-Methode. Röhrchen mit Pulver (Abb. 5) zur Messung der Flüssigkeitsabsorption oder des Kontaktwinkels nach der Washburn-Methode.

reich. Da das Tensiometer TE 3 auch für die Qualitätskontrolle ausgelegt wurde, ist es robust, zuverlässig und widersteht widrigen Umgebungsbedingungen sowie aggressiven Dämpfen und Chemikalien. Der Innenraum zum Einbringen der Proben ist groß und offen und wird durch ein, bei Bedarf abnehmbares, Gehäuse geschützt. Komplett digitalisiert und mit Mikroprozessorintelligenz ausgestattet, wird das Gerät vollständig von einer leistungsfähigen Windows Software gesteuert.

### Messung der Ober- und Grenzflächenspannung: immer einfacher und aussagekräftiger

Auch wenn Ober- und Grenzflächenspannungsmessungen weiterhin meist unter Nutzung der altbewährten und nach DIN 53914 standardisierten Du Noüy und Wilhelmy -Methoden (Abb. 3) durchgeführt werden, so vereinfacht die Verbindung mit einem PC die Handhabung und vor allem die Auswertung und Beurteilung der Messungen entscheidend. Beim Tensiometer TE 3 bietet eine leicht handhabbare, selbsterklärende Windows-Software hochauflösende Ober- und Grenzflächenspannungsmessung nach dem neuesten Stand der Technik. Wichtige Bestandteile sind die automatische Maximumserkennung sowie die Berechnung der Ober- bzw. Grenzflächenspannungen mit allen notwendigen Korrekturen nach unterschiedlichen Methoden. Der dafür notwendige Zusatzparameter der Dichte kann mit einer einfachen Zusatzmessung vom Tensiometer mittels des Archimedischen Prinzips bestimmt werden. Erst die Messung der Zeitabhängigkeit der Ober- und Grenzflächenspannung und deren grafische Darstellung über einen weiten, vom Nutzer festgelegten Bereich mit linearer oder logarithmischer Messpunktverteilung sowie die Berechnung von Mittel-

werten und Standardabweichungen lässt besonders bei den mehrheitlich tensidhaltigen Proben eine Beurteilung der Nichtgleichgewichtsvorgänge zu. Dazu erlaubt sie die saubere Bestimmung der sogenannten „statischen“, thermodynamisch equilibrierten Ober- bzw. Grenzflächenspannungen. Programmierbare oder PC-gesteuerte Thermostate z. B. ebenfalls von Lauda, liefern die für die hohe Präzision notwendige Temperaturstabilität der Probe und dienen auch für automatische Messungen der Temperaturabhängigkeit.

### Kritische Mizellkonzentrationen bestimmen: eine Kunst für sich

Bei zunehmender Konzentration reichern sich Tenside an den Oberflächen an und reduzieren dort mehr und mehr die Oberflächenspannung bis zu einem Punkt, an dem die Oberflächen dichtmöglichst belegt sind. Dosierte man weiter, erreicht man in der Regel keine weitere Absenkung mehr, da sich die Tenside zu Molekülagglomeraten zusammenschließen. Dieser Übergangspunkt wird kritische Mizellkonzentration (auch CMC-Punkt) genannt und ist eine wichtige Größe zur Rezeptur z. B. von Waschmitteln. Die naheliegende Methode, über Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung den CMC-Punkt zu bestimmen wird zwar häufig angewandt, ist aber sehr zeit- und arbeitsintensiv, so dass die Automatisierung solcher Messreihen besonders effektiv ist. Mit moderner Tensiometersoftware (Abb. 4) lassen sich Dosimaten und Magnetrührer ansteuern, welche die programmierte Zugabe von Tensiden und deren Homogenisierung regeln. Aber auch hier erfordern Vorbereitung und Parametrisierung der Messreihen große Sorgfalt. Besonders aufwändig ist die Reinigung der Dosiersysteme bei Wechsel des Tensids. Ebenso erfordert die Durchführung einer Messreihe sehr viel

Zeit, da bei den anfänglich niedrigen Konzentrationen das Einstellen des Gleichgewichts aufgrund der begrenzten Anreicherungsgeschwindigkeit stark verzögert wird. Das Lauda TE 3 umgeht diese Probleme elegant, in dem es vorgelegte hochkonzentrierte Tensidlösung automatisch verdünnt und ein Dosimat das Lösemittel hochgenau zudosiert. Diese sogenannte Umkehrmethode ist von Lauda patentiert. Nach dem Homogenisieren wird der entsprechende Anteil der Lösung über eine integrierte Pumpe und eine Einwegpipetenspitze abgesaugt und auf ein konstantes Niveau eingestellt. Im Gegensatz zur herkömmlichen Methode bleibt das Probenvolumen bei diesem Vorgang immer konstant. Ein Überfüllen ist so ausgeschlossen. Prinzipiell sind beliebig viel Verdünnungsschritte einstellbar. Zudem entfernt die Absaugspitze im Moment des Abrisses der Lamelle angereicherte unlösliche Verunreinigungen, z. B. Fette, von der Oberfläche. So ist nicht nur der Tensidwechsel ohne großen Aufwand möglich sondern auch der CMC-Punkt wird mindestens doppelt so schnell wie üblich erreicht. Nach Abschluss der Messserie werden die Ergebnisse grafisch dargestellt und der durch lineare Regression ermittelte CMC-Punkt vom Anwender beurteilt und ggf. optimiert. Weiterhin erhält man aus der Abhängigkeit selbst weitere Information über das Adsorptionsverhalten der Tenside.

### Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von Festkörpern

Obwohl für Flüssigkeiten konzipiert, sind Tensiometer inzwischen auch in der Lage, die Oberflächenspannung (spezifische Oberflächenenergie) an Festkörpern (Abb. 3) über Benetzungswinkel von unterschiedlichen Testflüssigkeiten zu berechnen. Hierzu wird ein Körper mit konstantem Umfang des zu vermes-

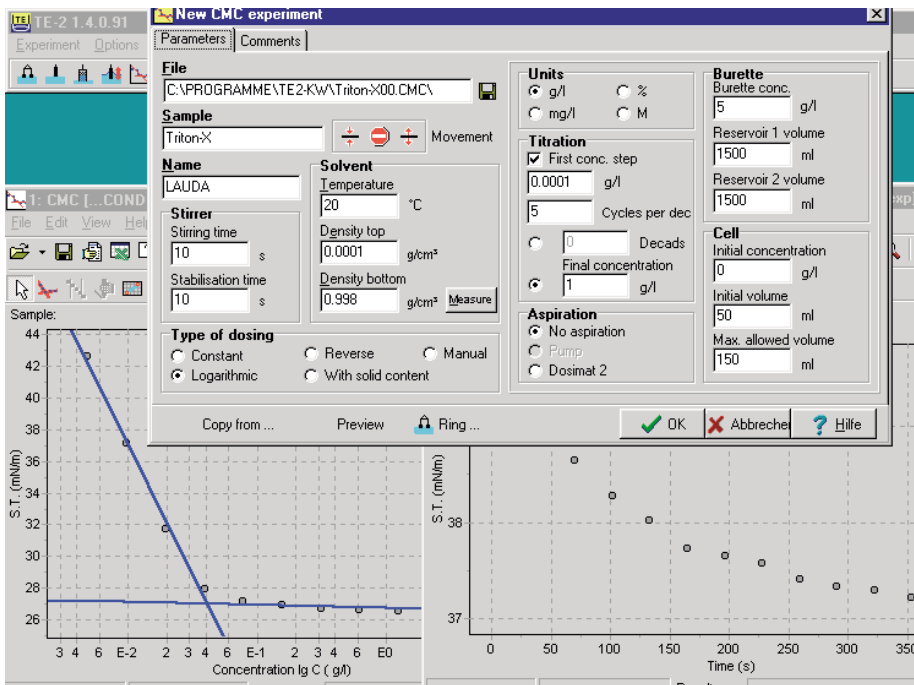


Abb. 4: Anzeige der Steuer-Software nach Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration eines Tensids (Triton X100) in Wasser. Das überlagerte Fenster zeigt die Parametrisierungsmöglichkeiten. Das linke Grafikfenster zeigt Messpunkte und Regressionsgeraden zur Bestimmung des Übergangspunktes. Rechts dargestellt ist die vom Oberflächenalter abhängige Oberflächenspannung bei einer geringfügig unterhalb des CMC-Punktes liegenden Konzentration.

senden Materials in eine Flüssigkeit mit bekannter, vorher mit dem selben Gerät ermittelten Oberflächenspannung in Kontakt gebracht und die resultierende, um Auftrieb und Gewicht bereinigte, Kraft gemessen. Über die Zerlegung der, aufgrund der gegebenen Größen der Oberflächenspannung und des Umfangs, bekannten Netzkraft in ihre Komponenten, lässt sich der über den benetzenden Umfang gemittelte Kontaktwinkel des Meniskus' an dem Testkörper berechnen. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten wird meist dynamisch gearbeitet: Die Kraft wird während des Ein- und Austauschens gemessen und über dem Weg aufgetragen. Die erhaltene Hysteresekurve wird ausgewertet und ergibt den dynamischen, als Fortschritt- oder Rückzugswinkel bezeichneten, Kontaktwinkel. Aufgrund der hohen Kraftauflösung des Lauda TE 3 lässt sich diese Methode sogar auf Einzelfasern mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern anwenden. Während diese Methode auf feste Proben mit regulärer Geometrie beschränkt sind, lässt sich auch die Benetzungsfähigkeit pulverisierter Proben messen. Hierzu packt man das Pulver in ein, auf der Unterseite durch eine Fritte verschlossenes, Röhrchen. Mit der betreffenden Flüssigkeit in Kontakt gebracht, steigt diese aufgrund der Kapillarwirkung im Pulver auf und erhöht dessen Gewichts, was mit dem Tensiometer zeitaufgelöst gemessen wird. Mittels geeigneter Auswertemetho-

den und bekannter mit einer Referenzflüssigkeit zuvor ermittelten Porosität lässt sich z. B. nach Washburn der mittlere Kontaktwinkel berechnen. Dieses Verfahren kann auf poröse Proben und auf Faserbündel übertragen werden. Passende Probenhalter sowie die speziellen Auswerte- und Softwaremodule sind beim Lauda TE 3 als Zubehör erhältlich.

### Dichteänderungen, Feuchtigkeitsaufnahme und -abgabe, Sedimentation und Rauigkeit

Auch für viele außerhalb der Grenzflächenchemie angesiedelten chemisch-physikalischen Versuchsführungen und Analysen lassen sich Tensiometer hervorragend einsetzen. Besonders die Dichtemessung von Flüssigkeiten wird häufig genutzt, da dieser Wert für die Ermittlung der Ober- bzw. der Grenzflächenspannung bekannt sein muss. Beim Lauda TE 3 wird hierzu der Auftrieb eines Glaskörpers mit bekanntem Volumen mit einer Genauigkeit im Promillebereich gemessen. Änderungen, z. B. während einer Phasentrennung oder Sedimentation, können zeitaufgelöst dargestellt und ausgewertet werden. Ähnlich genau lassen sich auch Verdunstungs- oder Absorptionseffekte messen, Anwendungen also, für die sonst intelligente PC-gesteuerte Semi-Mikrowaagen genutzt werden. Die Verbindung mit Wegerfassung, integrierten Magnetrührern sowie Absaug- und Dosiervorrichtungen macht das Tensiometer jedoch erheblich flexibler. Die

Kombination von Auftriebskraftänderungen eines eintauchenden Körpers mit der mikrometeregenen Wegerfassung erlaubt z. B. Aussagen über die Rauigkeit oder Geometrie der Proben.

### Resümee

Moderne PC-basierte Tensiometer wie das Lauda TE 3 haben sich von den ursprünglichen Grenzflächenspannungsmessgeräten zu Allroundern im chemisch-physikalischen Labor entwickelt. Aufgrund der Kombination aus flexibler PC-Software und Mikroprozessorintelligenz übernehmen und erweitern diese Geräte oftmals die Funktionen von herkömmlichen Dichtemessgeräten und Semi-Mikrowaagen. Passendes Zubehör, wie spezielle Probenhalter, erleichtern dem Anwender den praktischen Einsatz. Thermostate, Wegaufnehmer, Magnetrührer oder Dosier- und Absaugvorrichtungen sind bereits integriert bzw. lassen sich einbinden und ermöglichen so hohen Komfort und einen effizienten Automatisierungsgrad.

### Der Autor

#### Dr. rer. nat. Armin Hofmann

Studium der Physik in Karlsruhe, danach wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart, seit 1989 Produktmanager für Tensiometer und Viskosimeter.  
Lauda Dr.R. Wobser GmbH & Co. KG  
Pfarrstr. 41-43  
97922 Lauda-Königshofen  
Fax: 09343/503222  
g.wobser@lauda.de, www.lauda.de