

Praktikum Allgemeine Chemie und Grenzflächenerscheinungen Bachelorstudiengang Print and Media Technology

Versuch C:

(Stand: 29.03.2012)

Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörpern durch Randwinkelmessung

1 Aufgabenstellung

Es sind die Kontaktwinkel von gegebenen Testflüssigkeiten auf unterschiedlichen Feststoffoberflächen an Luft zu bestimmen. Auf Grundlage dessen ist die Oberflächenspannung der Festkörperoberflächen nach dem mathematischen Modell von Owens/Wendt zu ermitteln.

2 Grundlagen

Die Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörpern ist auf direktem Weg nicht möglich, da Oberflächenvergrößerungen ohne das Erzeugen von inneren Spannungen, wie sie bei Flüssigkeiten durchführbar sind, unmöglich sind. (s. Definition Oberflächenspannung)
Indirekte Methoden der Oberflächenspannungsbestimmung von Feststoffen sind durch Benetzungsversuche mittels verschiedener Flüssigkeiten nach bestimmten mathematischen Modellen prinzipiell möglich. Das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten gegenüber festen Stoffen lässt sich z.B. durch die Form eines Flüssigkeitstropfens charakterisieren, der beim Kontakt einer Flüssigkeit auf einem Festkörper entsteht. Ein Maß für die Benetzbarkeit stellt der Kontaktwinkel dar. Der Kontaktwinkel ermöglicht den Grad der Benetzung exakt zu spezifizieren. Es wird quantitativ zwischen drei verschiedenen Benetzungszuständen differenziert. Dabei unterscheidet man: Spreitung, Teilbenetzung oder keine Benetzung.

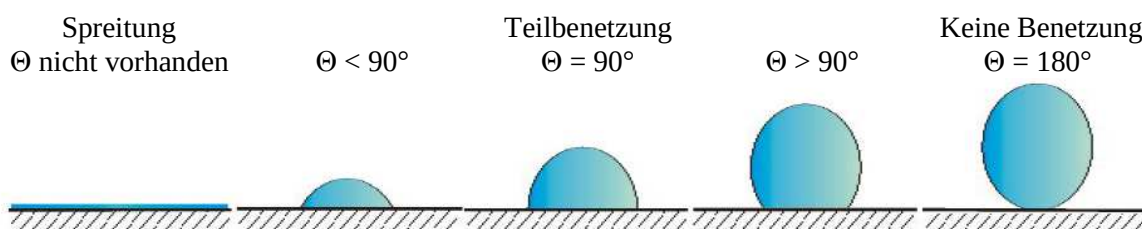


Abb. 1: Quantitative Beschreibung der Benetzbarkeit mittels Kontaktwinkel (Θ)

Am Dreiphasenkontaktpunkt (fest (s), flüssig (l) und gasförmig (g)) solcher Tropfen gilt im Kräftegleichgewicht die

Youngsche Gleichung: $\sigma_{s,g} - \gamma_{l,s} = \sigma_{l,g} \cdot \cos \Theta$ [1]

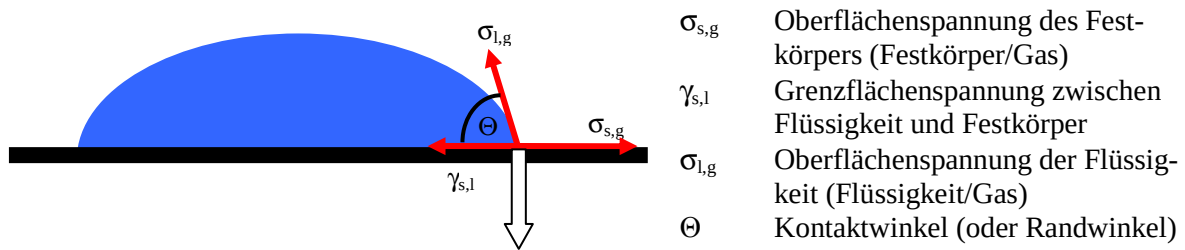


Abb. 2: Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche

Die Größe des Kontaktwinkels im jeweiligen System hängt vom Verhältnis der drei Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen zueinander und damit letztendlich von der Natur des festen Stoffes, der Flüssigkeit und der Gasphase ab. Schon geringfügige Veränderungen in der stofflichen Zusammensetzung, Temperatur und Druck können sich stark auf die Lage des Benetzungsgleichgewichts auswirken.

Ausgehend von der Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte können Oberflächenspannungen verschiedener Phasen in unterschiedliche Anteile zerlegt werden. Kernpunkt der Analyse nach Owens&Wendt ist die Annahme, dass sich die paarweise Wechselwirkung zweier Medien aus Eigenschaften der Einzelkomponenten berechnen lässt. Besonders einfach wird die Berechnung, wenn wir annehmen, dass sich die paarweise Wechselwirkung aus dem Produkt jeweils der gleichen Eigenschaft der beiden Partner ergibt. Wenn sich die Grenzflächenspannung z.B. nur aus einer Moleküleigenschaft ergeben würde, müsste man für die Erzeugung einer neuen Oberfläche der Komponenten i und j jeweils einen Energiebetrag von:

$$(\sqrt{\sigma_i})^2 \text{ bzw. } (\sqrt{\sigma_j})^2 \quad [2]$$

aufbringen. Beim Aneinanderfügen der beiden neu geschaffenen Oberflächen zu einer gemeinsamen Grenzfläche würde jedoch der Energiebetrag:

$$-2\sqrt{\sigma_i} \cdot \sqrt{\sigma_j} \quad [3]$$

frei werden, sodass zum Vergrößern einer bestehenden Grenzfläche nur der Energiebetrag von:

$$(\sqrt{\sigma_i})^2 + (\sqrt{\sigma_j})^2 - 2\sqrt{\sigma_i} \cdot \sqrt{\sigma_j} = (\sqrt{\sigma_i} - \sqrt{\sigma_j})^2 \quad [4]$$

aufzubringen wäre. In den meisten Fällen besteht diese Wechselwirkung jedoch aus mehreren Komponenten, die sich zueinander addieren, sodass Owens&Wendt zwei Komponenten postulierten. Dies sind einmal die „dispersiven Wechselwirkungen“ (σ^d) die in etwa den London-Wechselwirkungen entsprechen und zum anderen die „polaren Wechselwirkungen“ (σ^p) in denen z.B. die Keesom-Wechselwirkungen enthalten sind, aber auch solche, die eindeutig nicht „symmetrisch“ sind, wie z.B. die Wasserstoffbrückenbindungen.

Für alle (festen) Oberflächen gilt nach dieser Modellvorstellung von Owens&Wendt:

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \quad [5]$$

Grundlage für die Ermittlung von σ_s sind Randwinkelmessungen, wobei die verwendeten Testflüssigkeiten in ihren Oberflächeneigenschaften bekannt sein müssen. Grundlage hierfür ist die Youngsche Gleichung (Gleichung [1]).



Nach Owens&Wendt gilt:

$$\gamma_{12} = \left(\sqrt{\sigma_1^d} - \sqrt{\sigma_2^d} \right)^2 + \left(\sqrt{\sigma_1^p} - \sqrt{\sigma_2^p} \right)^2 \quad [6]$$

$$[\gamma_{12} = \sigma_1^d - 2\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} + \sigma_2^d + \sigma_1^p - 2\sqrt{\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p} + \sigma_2^p]$$

mit $\sigma_n = \sigma_n^d + \sigma_n^p$ ergibt sich:

$$\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} - 2\sqrt{\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p} \quad [7]$$

Die Young-Gleichung lautet:

$$\sigma_1 - \gamma_{12} = \sigma_2 \cdot \cos \Theta \rightarrow \gamma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2 \cdot \cos \Theta \quad [1]$$

Gleichsetzen von Owens&Wendt und Young-Gleichung ergibt:

$$\sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} - 2\sqrt{\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p} = \sigma_1 - \sigma_2 \cdot \cos \Theta \quad [8]$$

$$[\sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} - 2\sqrt{\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p} = -\sigma_2 \cdot \cos \Theta]$$

$$[\sigma_2 + \sigma_2 \cdot \cos \Theta = 2\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} + 2\sqrt{\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p}]$$

$$[\frac{1}{2}\sigma_2(1 + \cos \Theta) = \sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} + \sqrt{\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p}]$$

Durch Umformen erhält man eine Geradengleichung:

$$\underbrace{\frac{\sigma_2}{2\sqrt{\sigma_2^d}} \cdot (1 + \cos \Theta)}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_1^p}}_m \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_2^p}{\sigma_2^d}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_1^d}}_n \quad \{\sigma_1 = \sigma_s\}; \{\sigma_2 = \sigma_1\} \quad [9]$$

Wird $\frac{1 + \cos \Theta}{2} \cdot \frac{\sigma_1}{\sqrt{\sigma_1^d}}$ gegen $\sqrt{\frac{\sigma_1^p}{\sigma_1^d}}$ aufgetragen, ergibt sich eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt der disperse und der Steigung der polare Anteil berechnet werden kann.

3 Vorbereitung

Schriftliche Vorbereitung des Protokolls durch Beantwortung folgender Fragen:

- 3.1 Welche Randwinkelwerte sind auf hydrophilen bzw. hydrophoben Oberflächen zu erwarten, wenn als Messflüssigkeit Wasser verwendet wird?
- 3.2 Erklären Sie die Begriffe niederenergetische und hochenergetische Oberfläche und nennen Sie je ein Beispiel.
- 3.3 Was versteht man unter Benetzungsspannung und wie ist sie definiert? Was kann man aus ihr ablesen?
- 3.4 Erklären Sie kurz die Einflussfaktoren dafür, warum auf gleichen Oberflächen unter gleichen Bedingungen unterschiedliche Randwinkel gemessen werden. Wie nennt man diese allgemeingültige Erscheinung?



4 Experimentelle Durchführung

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörpern wird ein computergesteuertes Kontaktwinkelmessgerät der Firma KRÜSS verwendet. Die Ermittlung erfolgt nach der sogenannten *Sessile Drop Methode* (liegender Tropfen). Dabei wird ein Tropfen einer bekannten Testflüssigkeit auf die Festkörperoberfläche aufgebracht. Dieser auf der Probe liegende Tropfen wird von einer Seite mit einer diffusen Lichtquelle beleuchtet. Anhand der Tropfenkontur wird der Kontaktwinkel ermittelt.

Bei dieser Methode zur Ermittlung der Oberflächenspannung von Festkörpern werden mindestens zwei (besser drei oder mehr) verschiedene Testflüssigkeiten für die Benetzungsversuche benötigt. Mit Hilfe von Literaturwerten für die verwendeten unterschiedlichen Testflüssigkeiten (in der Flüssigkeitsdatenbank des Kontaktwinkelmessgeräts gespeichert) kann dann die Oberflächenspannung des entsprechenden Festkörpers – getrennt in polaren und dispersen Anteil – berechnet werden.

Der genaue Ablauf des Versuchs wird Ihnen vom Assistenten erklärt.

5 Auswertung / Diskussion

- 5.1 Zusammenstellung aller gemessenen Kontaktwinkel und deren Mittelwerte.
- 5.2 Bestimmen Sie die Oberflächenspannung der Folien nach OWENS/ WENDT.
- 5.3 Diskutieren Sie die Ergebnisse hinsichtlich der Auswahl der Testflüssigkeiten, der Charakterisierung der zwei Feststoffoberflächen und einer möglichen praktischen Relevanz.

6 Literatur

Weitere Erläuterungen zur Theorie der hier anzuwendenden Auswertemethode finden Sie auf folgender Internetseite:

<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/modelle/owrk.html>