

FAKULTÄT FÜR PHYSIK UND ASTRONOMIE
RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT
HEIDELBERG

Diplomarbeit
im Studiengang Physik
vorgelegt von
Julian Stapf
geb. in Bruchsal

2010

Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung mit Hilfe der Blasendruckmethode

Die Diplomarbeit wurde von Julian Stapf ausgeführt am
Institut für Umweltphysik (IUP)
unter der Betreuung von
Prof. Dr. Bernd Jähne
und
Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig

Zusammenfassung: Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Gerät zur Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung aufgebaut. Es findet Anwendung bei verschiedenen experimentellen Aufbauten zu Gasaustauschmessungen im Heidelberger Aeolotron-Labor. Über einen Schlauch fließt die zu untersuchende Flüssigkeit direkt in die Messküvette. Die Messung beruht auf der Blasendruckmethode, bei der an einer in die Messflüssigkeit eingetauchten Kapillare kleine Luftbläschen erzeugt werden. Das Blasenwachstum wird mit einer Kamera beobachtet. Mittels Bildverarbeitung werden aus den aufgenommenen Bildern die Radien bestimmt. Zur Messung des Blaseninnendrucks dient ein Drucksensor. Die Datenaufnahme von Kamera und Drucksensor erfolgt synchron mit einer Rate von 200 Hz. Mit der Young-Laplace-Gleichung kann die Oberflächenspannung aus dem Druck und dem Radius berechnet werden. Zur Regulierung des Luftstroms durch die Kapillare, der zur Blasenenerzeugung dient, stehen unterschiedliche Varianten bereit. Durch verschiedene Blasenraten kann die Oberflächenspannung in Abhängigkeit verschiedener Oberflächenalter untersucht werden. Dadurch ergibt sich die zeitliche Abhängigkeit der Oberflächenspannung. Neben Messungen mit der weit verbreiteten Methode des maximalen Blasendrucks (MBP) wurden auch Tests an einer konstanten Blasenoberfläche durchgeführt, deren Wachstum gestoppt wurde. Vergleiche mit Literaturdaten von Triton X-100 zeigten gute Übereinstimmung der dynamischen Oberflächenspannung ab etwa 0,1 s. Für kürzere Zeiten und für die Methode des gestoppten Blasenwachstums konnten hingegen keine verlässlichen Daten gewonnen werden.

Abstract: Within the scope of this thesis an instrument was built to determine the dynamic surface tension. It is designed to be used together with different experimental setups during gas exchange measurements in the Heidelberg Aeolotron laboratory. The liquid of interest directly flows through a tube into the measuring cell. The measurement is based on the bubble pressure method. For this, small bubbles are generated at the tip of a capillary which is installed in the liquid. The bubble growth is monitored with a camera and the radii of the bubbles are determined with image processing. With a pressure sensor the bubble pressure is measured. Data acquisition of camera and pressure sensor is synchronized at a rate of 200 Hz. The dynamic surface tension can be calculated with the Young-Laplace equation from the pressure and the radius of the bubbles. Different options to control the gasflow through the capillary were implemented. With different bubble rates the surface tension can be determined for various surface ages. Thereby the time dependance of the surface tension can be deduced. Beside measurements with the common Maximum Bubble Pressure method (MBP), tests with a static bubble were performed. Compared to the literature, the data of Triton X-100 solutions show good agreement for times larger than 0.1 s. For smaller times, as well as for the method with the static bubble, no reliable data could be achieved so far.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Gasaustausch	3
2.1.1	Oberflächenspannung und Wasserwellen	4
2.1.2	Oberflächenspannung und Blasen	4
2.2	Oberflächenspannung	5
2.2.1	Definition der Oberflächenspannung	5
2.2.2	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung	7
2.2.3	Tenside	7
2.2.4	Dynamische Oberflächenspannung	9
2.3	Theorie	9
2.3.1	Young-Laplace-Gleichung	9
2.3.2	Abweichung der Blase von der Kugelform	10
2.4	Bildaufnahme	11
2.4.1	Telezentrische Beleuchtung	11
2.4.2	Lichtstreuung an Luftblasen	12
3	Methoden	15
3.1	Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung	15
3.1.1	Statische Methoden	15
3.1.2	Dynamische Methoden	16
3.2	Blasendruckmethode	17
3.2.1	Wachstumsprozess der Luftblasen an der Kapillare	17
3.2.2	Kugeloberfläche	19
3.2.3	Bestimmung der Lebensdauer und der Totzeit	20
3.2.4	Berechnung der Oberflächenspannung	21
3.2.5	Effektives Oberflächenalter	22
3.2.6	Eigenschaften der Kapillare	23
3.2.7	Variationen des Blasendruckverfahrens	26
4	Aufbau	29
4.1	Komponenten des Aufbaus	29
4.1.1	Kapillare	29
4.1.2	Küvette	31
4.1.3	Deckel	31
4.1.4	Kamera	33
4.1.5	Beleuchtung	33
4.1.6	Drucksensor	34
4.1.7	RedLab	34
4.1.8	Flussregler	35
4.1.9	Spritze	36

4.1.10	Temperatursensor	36
5	Durchführung	37
5.1	Vorbereitung	37
5.1.1	Reinigung	37
5.1.2	Zusammenbau	37
5.2	Messung	37
5.2.1	Messungen mit dem Flussregler	38
5.2.2	Messungen mit der Spritze	38
5.2.3	Messungen mit gestopptem Blasenwachstum	38
6	Auswertemethode	39
6.1	Bestimmung des Abbildungsmaßstabs	39
6.2	Radiusbestimmung	39
6.2.1	Bestimmung von Objektkanten	39
6.2.2	Blasenrand	40
6.2.3	Radiusberechnung	41
6.3	Bestimmung der Oberflächenspannung	42
6.3.1	Methode des maximalen Blasendrucks	43
6.3.2	Methode des gestoppten Blasenwachstums	44
7	Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	47
7.1	Methode des maximalen Blasendrucks	47
7.1.1	VE-Wasser	47
7.1.2	Isopropanol	47
7.1.3	Triton X-100	50
7.2	Methode des gestoppten Blasenwachstums	54
8	Zusammenfassung und Ausblick	57
	Literaturverzeichnis	59

1 Einleitung

An der Oberfläche von Flüssigkeiten finden viele physikalische und chemische Prozesse statt. Ein Beispiel ist der Austausch von Gasen zwischen Ozean und Atmosphäre. Im Zusammenhang mit dem in heutiger Zeit viel diskutierten Klimawandel ist es wichtig, diesen Austauschprozess genau zu verstehen und beschreiben zu können.

Der Ozean stellt eine riesige natürliche Senke für atmosphärische Spurenstoffe wie beispielsweise CO_2 dar. So nimmt der Ozean nach Donelan and Wanninkhof [7] jährlich etwa 30-40 % der vom Menschen verursachten CO_2 -Emission auf. Dabei geht das im Wasser gelöste CO_2 neue chemische Verbindungen ein und wird z. B. durch Photosynthese in Phytoplankton gebunden. Durch Konvektion gelangt ein großer Teil des CO_2 ins Tiefenwasser und ist damit dem Austausch mit der Atmosphäre für längere Zeit entzogen.

Prozesse, die an Flüssigkeitsoberflächen stattfinden, können durch Filme, die zum Teil nur ein Molekül dick sind, verändert werden. Im Ozean haben sie großen Einfluss auf das Aussehen und die Eigenschaften der Wasseroberfläche. Die Tatsache, dass ein Ölfilm die Wasseroberfläche glättet, ist schon seit Jahrhunderten bekannt. Genauer untersucht wurde dieser Effekt erstmals im 18. Jahrhundert von Benjamin Franklin [3].

Der Wind ist die treibende Kraft bei der Erzeugung von Wellen auf dem Ozean. Bei einer filmbedeckten Wasseroberfläche bilden sich erst ab einer kritischen Windgeschwindigkeit Wellen aus, vorher ist die Oberfläche glatt. Vor allem Wellen mit relativ kurzer Wellenlänge werden durch den Film gedämpft, wohingegen Wellen mit Längen über einem Meter nahezu ungedämpft bleiben [14]. Die Dämpfung der kleinen, sogenannten *Kapillarwellen* kann durch die Reduktion der Oberflächenspannung, die durch den Film bewirkt wird, erklärt werden.

Es ist erwiesen, dass der Austausch von Gasen an der Grenze zwischen Ozean und Atmosphäre von der Rauigkeit der Wasseroberfläche abhängt [20]. Einen großen Einfluss auf die Transferrate haben z. B. brechende Wellen und kleine Luftbläschen, die dabei ins Wasser gelangen. Da durch die Anwesenheit eines Oberflächenfilms die Wellenentstehung entscheidend beeinflusst wird, wirken sich solche Filme auch auf den Gasaustausch aus.

Es werden viele Messungen sowohl in Laboratorien mit einstellbaren Randbedingungen, als auch im Feld durchgeführt, um Modelle zu entwickeln, die die Austauschprozesse möglichst genau beschreiben. Hierfür muss auch die Veränderung der Oberflächenspannung, die durch einen monomolekularen Film verursacht wird, untersucht werden.

Eine frisch gebildete Oberfläche ist zunächst frei von Filmen. Die Moleküle, die den Film bilden, müssen erst an die Oberfläche adsorbieren. Dieser Prozess benötigt einige Zeit, während der sich die Oberflächenspannung ändert. Sie erreicht einen konstanten Wert, wenn sich effektiv keine neuen Moleküle mehr an der Oberfläche anlagern. Die Zeit, die vergeht, bis sich der neue Film gebildet hat, liegt im Bereich einiger Millisekunden bis Sekunden und hängt von Art und Konzentration des adsorbierten Stoffes ab. Die dynamische Oberflächenspannung gibt den zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung an. Im Ozean bildet sich ständig neue Oberfläche aus. Sie wird z. B. durch eine brechende Welle aufgerissen und muss sich danach wieder frisch bilden. Durch Untersuchungen der dynamischen Oberflächenspannung kann man feststellen, wie lange es dauert, bis sich an einer frisch geformten Oberfläche ein fertiger Film gebildet hat.

1 Einleitung

Auch in der Industrie ist die Messung der dynamischen Oberflächenspannung von Bedeutung. Die Technik wird beispielsweise bei Waschprozessen zur Kontrolle der Tensidkonzentration in der Waschlösung oder zur Qualitätssicherung von Tinten verwendet [5].

Ziel dieser Arbeit ist es ein Gerät zu bauen, mit dessen Hilfe die dynamische Oberflächenspannung von Flüssigkeiten nach dem Prinzip der Blasendruckmethode bestimmt werden kann. Bei dieser Methode werden kleine Luftblasen an einer in die Flüssigkeit getauchten Kapillare erzeugt. Das Blasenwachstum wird mit einer Kamera beobachtet und die Blasenradien werden mittels bildverarbeitender Methoden bestimmt. Aus den Radien und dem in der Blase herrschenden Druck kann die Oberflächenspannung bestimmt werden. Das Gerät soll an unterschiedlichen Lösungen getestet werden. Als variabler Messapparat soll es bei Experimenten zur Messung des Gasaustausches in verschiedenen Wind-Wellenkanälen zur zeitabhängigen Bestimmung der Oberflächenspannung zum Einsatz kommen.

2 Grundlagen

Im ersten Abschnitt 2.1 dieser Arbeit wird zunächst ein kurzer Einblick in die Theorie des Gasaustausches gegeben. In Abschnitt 2.1.1 und 2.1.2 soll vor allem der Einfluss der Oberflächenspannung auf den Gasaustausch motiviert werden. Danach folgt eine Definition der dynamischen Oberflächenspannung und die Herleitung der zu ihrer Bestimmung wichtigen Young-Laplace-Gleichung (Abschnitt 2.2).

2.1 Gasaustausch

Der Motor für Gasaustauschprozesse zwischen Ozean und Atmosphäre ist ein Konzentrationsunterschied. Dabei wird der Stofftransport durch molekulare und turbulente Prozesse vollzogen. Zur Charakterisierung dieser Transportprozesse werden die beiden Diffusionskonstanten D und $K_c(z)$ verwendet. Die molekulare Diffusionskonstante D ist stoffabhängig. $K_c(z)$ gibt die Turbulenz in verschiedenen Tiefen an und ist abhängig von den Randbedingungen. Der Transport kann in Analogie zum ersten Fickschen Gesetz durch die Gleichung

$$j_c = (D + K_c(z)) \nabla c \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Dabei bezeichnet j_c die Flussdichte und c die Konzentration. Im stationären, homogenen Fall einer vertikal gerichteten, konstanten Flussdichte erhält man durch Integration von Gleichung (2.1)

$$C(z') - C(0) = j_c \int_0^{z'} \frac{1}{D + K_c(z)} dz \quad (2.2)$$

Die Integration erfolgt hierbei von der Wasseroberfläche ($z = 0$) bis zu einer Tiefe z' , in der die Konzentration als konstant angenommen werden kann. Das Integral aus Gleichung (2.2) wird auch als Transferwiderstand R bezeichnet. Der inverse Transferwiderstand heißt Transfervgeschwindigkeit k . Es gilt:

$$R = \frac{1}{k} = \int_0^{z'} \frac{1}{D + K_c(z)} dz \quad (2.3)$$

Die Gasaustauschrate hängt entscheidend von der Wasseroberfläche ab [20]. Bei rauer, wellenbewegter Oberfläche ist die Austauschrate höher als bei glatter Oberfläche. Zum einen wird durch die Wellen die Wasseroberfläche vergrößert und damit auch die Fläche, über die ein Gasaustausch stattfinden kann. Zum anderen werden durch die Wellen Turbulenzen gefördert, durch die die Austauschrate verdreifacht werden kann [19]. In Gleichung (2.1) wirken sich die Turbulenzen in einem erhöhten $K_c(z)$ aus. Durch die Turbulenzen wird das Wasser durchmischt und es kommt zu einem Austausch des oberflächennahen Wassers. In der obersten Wasserschicht, der sogenannten Grenzschicht, die bis wenige hundert Mikrometer dick ist, findet ein Austausch mit der Atmosphäre über diffusiven Stofftransport statt.

Durch brechende Wellen ins Wasser geschlagene Luftblasen haben ebenfalls einen Effekt

auf den Gasaustausch. Sie stellen eine zusätzliche Oberfläche dar, über die ein Austausch stattfinden kann. Zudem verursachen Luftblasen, die zurück an die Wasseroberfläche strömen, weitere Turbulenzen und erhöhen damit $K_c(z)$.

In den folgenden Abschnitten wird beschrieben, wie die dynamische Oberflächenspannung die Wellenbildung und dadurch auch den Gasaustausch (vgl. 2.1.1) bzw. den durch Blasen induzierten Austausch (vgl. 2.1.2) verändert. Im Hinblick auf die Auswirkungen eines Oberflächenfilms auf den Gasaustausch ist es sinnvoll, die dynamische Oberflächenspannung, die Aufschluss über Art und Bildungszeit des Films gibt, zu untersuchen.

2.1.1 Oberflächenspannung und Wasserwellen

Ein Oberflächenfilm an der Wasseroberfläche beeinflusst die Gasaustauschrate. Bei einem solchen Film kann es sich sowohl um einen anthropogenen Film handeln wie z. B. Öl oder auch um einen biogenen Film, der z. B. durch Phytoplankton verursacht wird [25]. Durch den Oberflächenfilm wird die Oberflächenspannung des Wassers verringert. Diese Verringerung führt zu einer Unterdrückung der durch Wind erzeugten Kapillarwellen [14].

In tiefem Wasser und für Wellen mit kleiner Amplitude gilt für die Phasengeschwindigkeit c der Wasserwellen [24]:

$$c(\lambda) = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{\sigma}{\rho} \frac{2\pi}{\lambda}} \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet σ die Oberflächenspannung, ρ die Dichte, g die Erdbeschleunigung und λ die Wellenlänge. Für kleine Wellenlängen kann der erste Teil unter der Wurzel in Gleichung (2.4) vernachlässigt werden, für große Wellenlängen der zweite. Da die Phasengeschwindigkeit und auch die Rückstellkräfte für kleine Wellenlängen von der Oberflächenspannung abhängt, bezeichnet man diese Wellen als *Kapillarwellen*. Wellen mit großer Wellenlänge werden *Gravitationswellen* genannt, da ihre Phasengeschwindigkeit von der Gravitation abhängt. Eine Reduktion der Oberflächenspannung durch Oberflächenfilme führt vor allen Dingen zu einer veränderten Wechselwirkung zwischen Wind und Kapillarwellen. Der Energieeintrag von Wind in Wasser wird verringert und dadurch die Wellenbildung behindert. Wellen, die sich über eine filmbedeckte Wasseroberfläche ausbreiten, verursachen Bereiche verdichteter und verdünnter Filmkonzentration. Daraus resultieren Gebiete unterschiedlicher Oberflächenspannungen, die zum Teil starke Geschwindigkeitsgradienten der Filmmoleküle verursachen, die wiederum zu einer verstärkten viskosen Dämpfung führen. Dieser Effekt, der zusätzlich die Wellenbildung verhindert, ist als *Marangoni Effekt* in der Literatur bekannt [16].

2.1.2 Oberflächenspannung und Blasen

Auch über die Grenzfläche zwischen Luftblasen und Wasser kann ein Austausch von Spurengasen stattfinden. Bringt man ein Luftpaket, welches mit dem Ozean im Konzentrationsgleichgewicht ist, als Luftblase ins Wasser, so steigt der Blaseninnendruck durch die Oberflächenspannung und den hydrostatischen Druck. Dadurch wird das Volumen der Blase verkleinert und es kommt zu einer Übersättigung des Spurengases in der Blase, wodurch ein Austausch Richtung Wasser stattfindet.

Ebenso wie an der Wasseroberfläche lagern sich auch an der Blasenoberfläche oberflächenaktive Substanzen an und verringern dadurch die Oberflächenspannung. Mit Verringerung der Oberflächenspannung fällt auch der in der Blase herrschende Druck, da dieser proportional zur Oberflächenspannung ist (siehe Abschnitt 2.3.1). Eine Blase, die zuvor mit

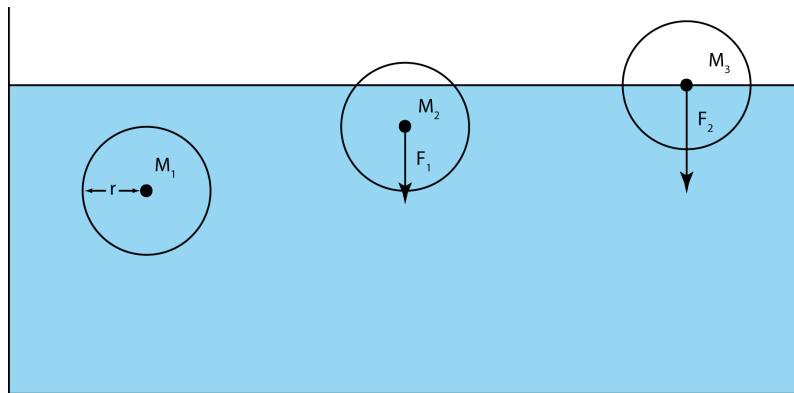


Abbildung 2.1: Moleküle mit ihrer jeweiligen Wirkungssphäre. Für Moleküle an der Flüssigkeitsoberfläche ergibt sich eine Kraft, die ins Flüssigkeitsinnere zeigt.

dem sie umgebenden Wasser im Konzentrationsgleichgewicht war, so dass kein Gasaustausch zwischen Blase und Wasser stattfindet, dehnt sich aus, wenn sich ein Film an der Oberfläche anlagert und die Oberflächenspannung herabsetzt. Durch die Ausdehnung der Blase wird die Spurengaskonzentration in der Blase gesenkt und das Konzentrationsverhältnis, das zuvor im Gleichgewicht war, verschiebt sich Richtung Wasserseite, wodurch Gas von der Wasserseite in die Blase diffundieren kann. Eine Veränderung der Oberflächenspannung durch einen Film beeinflusst daher den Gasaustausch. Die Blasen strömen auf Grund des Auftriebs an die Wasseroberfläche. Durch die dadurch verursachten Strömungen konzentriert sich ein an der Blase angelagerter Film auf einer Seite der Luftblase. Daraus resultiert eine Änderung der Strömungsverhältnisse, was unter anderem zu einer verringerten Steiggeschwindigkeit und einem veränderten Gasaustausch führt [1].

2.2 Oberflächenspannung

2.2.1 Definition der Oberflächenspannung

In Abbildung 2.1 sind drei Moleküle in einer Flüssigkeit mit unterschiedlichem Abstand zur Oberfläche zusammen mit ihrer jeweiligen Wirkungssphäre dargestellt. Zwischen zwei Molekülen wirken die anziehenden *van-der-Waals-Kräfte*. Die Wirkungssphäre ist so definiert, dass Moleküle, die innerhalb der Wirkungssphäre eines anderen Moleküls liegen, effektiv eine anziehende Kraft auf dieses Molekül ausüben. Da die anziehenden Kräfte vom Abstand abhängen, sind die Kräfte von Molekülen, die außerhalb der Wirkungssphäre liegen, zu gering, um eine effektive Anziehung zu bewirken. Über der Flüssigkeit befindet sich Luft. Liegt die Wirkungssphäre wie bei Molekül M₁ vollständig in der Flüssigkeit, so wirken die anziehenden Kräfte von allen Seiten gleich stark auf das Molekül und heben sich daher gegenseitig auf. Die resultierende Kraft ist Null. Ist der Abstand von der Oberfläche wie bei Molekül M₂ kleiner als der Radius r der Wirkungssphäre, so ist diese um den Bereich oberhalb der Oberfläche verkleinert. In diesem Bereich fehlt also die anziehende Wirkung benachbarter Flüssigkeitsmoleküle und es wirkt eine resultierende Kraft senkrecht zur Oberfläche ins Innere der Flüssigkeit. Zwar befinden sich über der Flüssigkeit Luft- und Dampfmoleküle, die durch ihre anziehenden Kräfte der Kraft ins Innere entgegenwirken, aber auf Grund ihrer geringeren Dichte bleibt die resultierende Kraft stets in die Flüssigkeit gerichtet. Diese Kraft wird am größten, wenn sich das Molekül an der Oberfläche befindet. Die Stärke der Kraft hängt sowohl von der Flüssigkeit als auch vom

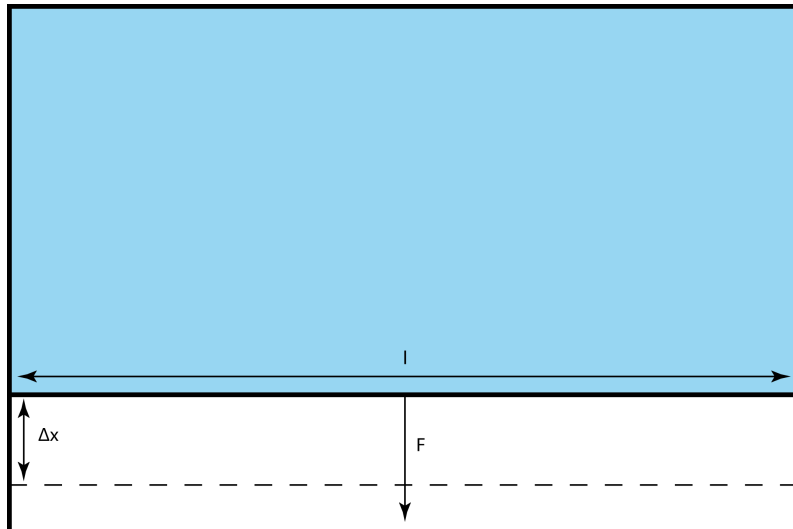


Abbildung 2.2: Gespannte Flüssigkeitslamelle.

sich darüber befindenden Gas ab. Den Druck, der sich aus den Kräften aller Moleküle der Oberflächenschicht auf die Flüssigkeit ergibt, bezeichnet man als *Kohäsionsdruck*.

An der Grenzfläche können auch zwei Flüssigkeiten aufeinander treffen. Dann wirken auf ein Molekül in der Grenzfläche sowohl Kohäsionskräfte in Richtung der „eigenen Flüssigkeit“ als auch Adhäsionskräfte in Richtung des angrenzenden Mediums. Man spricht dann nicht mehr von Oberflächenspannung, sondern allgemeiner von Grenzflächenspannung.

Um ein Molekül vom Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, muss gegen den Kohäsionsdruck Arbeit verrichtet werden. Gleichzeitig wird durch jedes Molekül, das neu an die Oberfläche kommt, diese vergrößert. Wenn andersherum Flüssigkeitsteilchen von der Oberfläche nach innen gelangen, wird Energie frei. Diese potentielle Energie der Oberflächenteilchen heißt Oberflächenenergie. Das System hat im Gleichgewicht ein Minimum an Oberflächenenergie. Im Klartext heißt das, dass sich so wenig Moleküle wie möglich an der Oberfläche befinden. Die Oberfläche wird also stets ein Minimum anstreben. Das ist auch der Grund, warum kleine Wassertröpfchen immer Kugelgestalt annehmen.

Bei einer infinitesimalen Vergrößerung der Oberfläche um ΔA muss die Arbeit ΔW aufgewendet werden. Den Quotienten

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (2.5)$$

bezeichnet man als *spezifische Oberflächenenergie* mit der Einheit N/m.

Betrachten wir nun eine dünne Flüssigkeitslamelle, die wie in Abbildung 2.2 in einem Drahtbügel gespannt ist. Durch Bewegen des unteren Drahtstücks der Länge l , welches reibungsfrei auf dem Gestell gleiten kann, kann die Oberfläche der Lamelle vergrößert oder verkleinert werden. Durch das Wirken der Kraft F wird die Oberfläche um $\Delta A = 2 \cdot l \cdot \Delta x$ vergrößert. Der Faktor 2 kommt daher, dass die Flüssigkeitslamelle zwei Seiten hat. Wir können jetzt schreiben:

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} = \frac{F \cdot \Delta x}{2 \cdot l \cdot \Delta x} = \frac{F}{2l} \quad (2.6)$$

Der Quotient aus der Kraft zur Vergrößerung der Oberfläche und der Länge der verschiebbaren Oberflächengrenze heißt auch *Oberflächenspannung*. Beide Definitionen sind

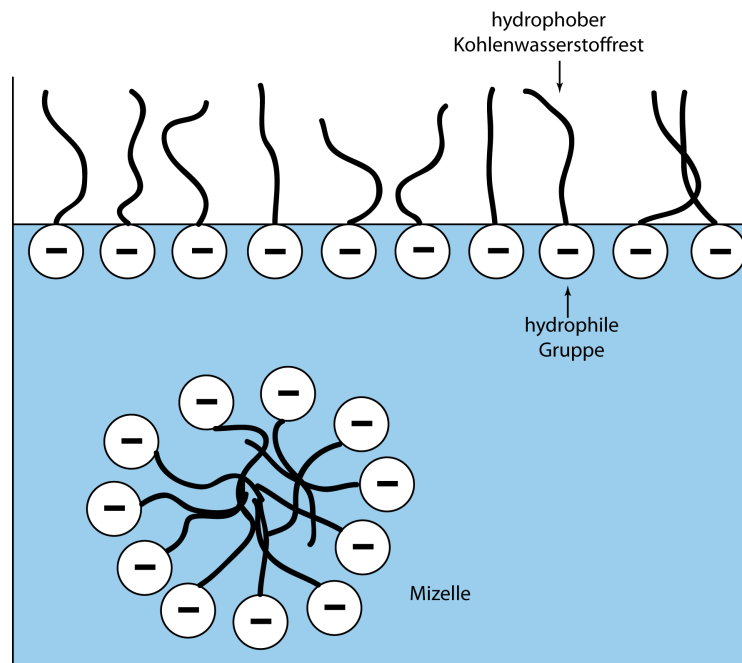


Abbildung 2.3: Im Wasser lagern sich Tenside an der Oberfläche an. Der wasserunlösliche Teil ragt aus dem Wasser heraus. Bei genügend hoher Konzentration kommt es zur Bildung von Mizellen.

äquivalent, der Ausdruck Oberflächenspannung ist aber gebräuchlicher.

Weitere Informationen findet man in vielen Büchern der Experimentalphysik, siehe z. B. Bergmann-Schaefer [13].

2.2.2 Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung der meisten Flüssigkeiten fällt mit steigender Temperatur näherungsweise linear ab. Eine gute Beschreibung dieses linearen Abfalls liefert die Gleichung von Eötvös [36]:

$$\sigma V_{mol}^{2/3} = k_E (T_c - T_E - T) \quad (2.7)$$

V_{mol} bezeichnet das molare Volumen, die Eötvös-Konstante k_E beträgt 17,7 J/K mol, T_c steht für die kritische Temperatur und T_E ist eine stoffspezifische konstante Temperatur, die für die meisten Stoffe einen Wert von ca. 6 K hat. Für Wasser lässt sich die Temperaturabhängigkeit nach Teitelbaum durch folgende Gleichung beschreiben [23]:

$$\sigma = 75,69 - 0,1413T - 0,0002985T^2 \quad (2.8)$$

Dabei ist die Einheit der Temperatur °C und die der Oberflächenspannung mN/m.

2.2.3 Tenside

Stoffe, die die Grenzflächen- oder Oberflächenspannung herabsetzen, bezeichnet man als *Tenside*. Im englischen spricht man auch von *Surfactants*, einer Abkürzung der Wörter **Surface active agent**. Tenside sind amphiphile organische Verbindungen, d.h. sie haben sowohl einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest als auch eine hydrophile Gruppe [4]. Je nach Art der hydrophilen Gruppe unterscheidet man *anionenaktive*, *kationenaktive* oder *nichtionogene* Tenside.

Gelangen Tenside in Wasser, so lagern sie sich an der Grenzfläche als monomolekulare Schicht an und verändern die Eigenschaften der Grenzfläche (Abbildung 2.3). Ihr hydrophober, unpolarer Teil zeigt dabei aus dem Wasser heraus. Die Adsorption der Moleküle an die Flüssigkeitsoberfläche kann durch verschiedene Modelle beschrieben werden. Beim reinen *diffusions-kontrollierten* Modell wird angenommen, dass die Diffusion der Surfactants vom Inneren der Lösung an die Oberfläche der zeitbestimmende Prozess ist. Weitere Modelle sind das reine *kinetik-kontrollierte* und das gemischte *diffusions-kinetik-kontrollierte* Modell. Die Adsorptionsmodelle werden z.B. von Miller [27, 28].

Ist die Konzentration der Tenside genügend hoch, so dass die Oberfläche vollständig besetzt ist, kommt es zur Bildung von sogenannten *Mizellen*. Das sind kugelförmige Gebilde, deren Inneres aus den hydrophoben Kohlenwasserstoffresten der Tenside besteht. Der wasserlösliche Teil zeigt dabei nach außen. Die Konzentration, ab der Mizellenbildung auftritt, wird als *kritische Mizellbildungskonzentration* (CMC) bezeichnet.

Die anziehende Wechselwirkung zwischen den Tensid- und Lösungsmittelmolekülen ist geringer als zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander [15]. Wegen der geringeren Wechselwirkung ist die benötigte Arbeit, um ein Tensidmolekül an die Oberfläche zu bringen, vergleichsweise kleiner. Dadurch ist auch die Oberflächenspannung geringer, je mehr Tenside sich an der Oberfläche befinden. Da es energetisch günstiger ist, wenn sich Tenside und nicht Wassermoleküle an der Oberfläche befinden, lagern sich diese so lange an der Oberfläche an, bis sie vollständig besetzt ist. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Adsorption der Tenside so groß wie die Desorption ist.

Triton X-100

Triton X-100 ist ein nichtionogenes Tensid, das häufig bei Versuchen zur Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung verwendet wird (siehe Fainerman [8, 9]). Das Molekül besteht aus einer hydrophilen Polyethylenglykol-Gruppe und einer hydrophoben Kohlenwasserstoff-Gruppe und hat die chemische Verhältnisformel $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$. Die Anzahl der Ethylen-Gruppen schwankt zwischen neun und zehn ($n = 9$ oder 10). Aus diesem Grund kann die Molmasse nur als Durchschnittswert angegeben werden: $m = 625$. Bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Dichte mit $\rho = 1,07\text{ g/cm}^3$ ähnlich der von Wasser ($\rho_w = 0,998\text{ g/cm}^3$). Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) beträgt $0,22\text{ mMol/l}$ bis $0,24\text{ mMol/l}$.

Isopropanol

Ein weiterer Stoff, der zur Untersuchung der Oberflächenspannung herangezogen wird, ist Isopropanol mit der Summenformel C_3H_8O . Die Molmasse beträgt $60,1\text{ g}$. Reines Isopropanol hat bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ eine Oberflächenspannung von $21,74\text{ mN/m}$ [36]. Isopropanol ist in Wasser löslich. Die Oberflächenspannung hängt von der Konzentration der Lösung ab. Bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die Dichte $0,78\text{ g/cm}^3$. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung mit der Blasendruckmethode muss, wie später in Abschnitt 3.2.4 beschrieben wird, die Dichte der Lösung bekannt sein. Aufgrund der Abweichung der Dichte von Isopropanol und Wasser ($\rho_w = 0,998\text{ g/cm}^3$) muss die Dichte ρ_{misch} der verwendeten Lösung berechnet werden. Es gilt:

$$\rho_{\text{misch}} = \frac{m_1 + m_2}{m_1/\rho_1 + m_2/\rho_2} \quad (2.9)$$

Dabei sind m_1 und m_2 die in der Lösung enthaltene Massen von Isopropanol bzw. Wasser und ρ_1 und ρ_2 die jeweiligen Dichten.

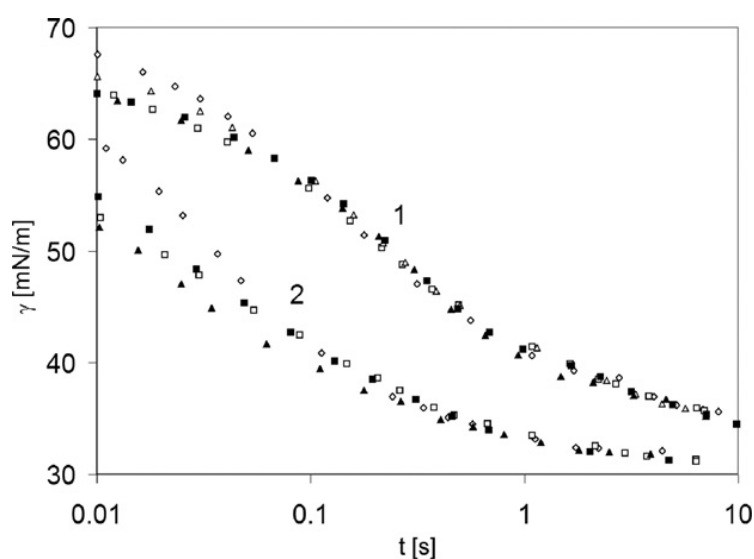


Abbildung 2.4: Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannung von einer Triton X-100 Lösung. (1) und (2) entsprechen verschiedenen Konzentrationen von Triton X-100, wobei die Konzentration von (2) größer ist als die von (1) (aus [11]).

2.2.4 Dynamische Oberflächenspannung

Von *dynamischer Oberflächenspannung* spricht man, wenn sich die Oberflächenspannung mit der Zeit ändert. In wässrigen Lösungen benötigen Tenside eine gewisse Zeit, um an die Oberfläche zu diffundieren. Je nachdem wie stark die Oberfläche mit Tensiden besetzt ist, ändert die Oberflächenspannung ihren Wert [15]. Eine frisch geformte Oberfläche wird also nie die gleiche Oberflächenspannung besitzen, wie dieselbe Lösung im Gleichgewichtszustand, der sich einstellt, wenn die Oberfläche vollständig mit Tensiden besetzt ist. Die Zeitabhängigkeit der dynamischen Oberflächenspannung, die in direktem Zusammenhang mit der Konzentration der adsorbierten Moleküle steht, wird durch den Transport der Moleküle an die Oberfläche verursacht.

Der Wert der dynamischen Oberflächenspannung hängt vom zeitlichen Anlagerungsvermögen ab. Je nach Stoffart und Konzentration wird der Gleichgewichtszustand und damit der endgültige Oberflächenspannungswert schneller erreicht. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Oberflächenspannung einer Lösung genau so groß, wie die des reinen Lösungsmittels, da sich noch keine Tenside an der Oberfläche angelagert haben. Das heißt, der Startwert $\sigma(t = 0)$ einer wässrigen Lösung beträgt bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerade $72,74\text{ mN/m}$. Die Zeitspanne, während der sich die Oberflächenspannung signifikant ändert, liegt bei vielen Substanzen im Bereich von etwa einer Millisekunde bis wenige Sekunden. Bis die endgültige Gleichgewichtsoberflächenspannung erreicht wird, kann es allerdings sehr viel länger dauern [17]. In Abbildung 2.4 ist der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung von Triton X-100 zu sehen.

2.3 Theorie

2.3.1 Young-Laplace-Gleichung

Die Young-Laplace-Gleichung liefert den mathematischen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung, Druck und Oberflächenkrümmung und soll im Folgenden kurz hergeleitet werden. Eine ausführliche Herleitung ist in Bergmann-Schaefer [13] zu finden.

Auf Grund der Oberflächenspannung herrscht im Inneren einer kugelförmigen Gasblase mit Radius r ein erhöhter Druck. Bei einer Vergrößerung des Blasenradius um dr vergrößert sich das Volumen der Blase um $dV = 4\pi r^2 dr$ und die Oberfläche um $dA = 8\pi r dr$. Die Gesamtänderung der Energie beträgt hierbei Null. Das heißt, die vom Druck geleistete Arbeit zur Ausdehnung der Kugel um dr ist gerade so groß wie die zur Vergrößerung der Oberfläche benötigte Arbeit.

$$dW_1 = p dV = p \cdot 4\pi r^2 dr \quad (2.10)$$

$$dW_2 = \sigma dA = \sigma \cdot 8\pi r dr \quad (2.11)$$

Gleichsetzen der beiden Gleichungen (2.10) und (2.11):

$$\begin{aligned} dW_1 &= dW_2 \\ 4\pi r^2 p dr &= 8\pi r \sigma dr \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich die Young-Laplace-Gleichung:

$$p = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.12)$$

Sie bildet die Grundgleichung des Blasendruckverfahrens. Bei bekanntem Druck innerhalb der Gasblase und bekanntem Blasenradius kann die Oberflächenspannung σ bestimmt werden.

Aus Gleichung (2.12) geht hervor, dass eine Gasblase in Wasser mit kleinerem Radius einen größeren Innendruck aufweist. Wird die Blase an der Spitze einer Kapillare erzeugt, so ist der minimale Blasenradius gerade so groß, wie der Kapillarradius und der Druck in der Blase wird mit Erreichen dieses Radius maximal.

2.3.2 Abweichung der Blase von der Kugelform

Um zu berücksichtigen, dass die sich an der Kapillarspitze bildenden Luftblasen von der Kugelgestalt abweichen können, wird die Young-Laplace-Gleichung um einen Korrekturfaktor f erweitert.

$$\sigma = \frac{rp}{2} f \quad (2.13)$$

Der Korrekturfaktor wurde zunächst von Sugden [34] bestimmt und in Tabellenform veröffentlicht. Er kann auch als Polynomreihe angegeben werden [11],

$$f = \sum_i a_i \left(\frac{r}{a}\right)^i \quad (2.14)$$

Dabei bezeichnet a die Kapillarkonstante

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$$

Die Werte für die a_i sind in Tabelle 2.1 angegeben.

Für Kapillaren mit kleinem Radius ($r \leq 0,1$ mm) kann der Korrekturfaktor weggelassen werden, da die Abweichungen von der Kugelform vernachlässigbar klein sind. Aber auch für eine Kapillare mit einem Radius von $r = 0,25$ mm beträgt der Fehler bei Vernachlässigung

a_0	0,99951
a_1	0,01359
a_2	-0,69498
a_3	-0.11133
a_4	0,56447
a_5	-0.20156

Tabelle 2.1: Koeffizienten zur Berechnung des Korrekturfaktors f .

des Korrekturfaktors nur ca. 0,25 %.

Die Korrektur gilt allerdings nur gut unter statischen Bedingungen. Nach Fainerman et al. [11] kann der Fehler bei der Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung, vor allem im Bereich von hohen Blasenraten größer sein, als durch die Korrektur vorhergesagt. Seinen Angaben zufolge ist speziell bei Lösungen mit oberflächenaktiven Substanzen der gemessene Systeminnendruck etwas zu hoch.

2.4 Bildaufnahme

Um den jeweiligen Radius der Luftblasen bestimmen zu können, werden die Blasen visualisiert. Diese Sichtbarmachung der Luftblasen erfolgt unter Ausnutzung der Reflexion an der Phasengrenze zwischen Wasser und Luft. Man unterscheidet zwischen verschiedenen Techniken zur Visualisierung von Objekten [2].

Bei der *Hellfeldmethode* wird das zu untersuchende Objekt von einer dem Kameraobjektiv gegenüberliegenden Lichtquelle durchleuchtet. Das auf das Objekt treffende Licht wird teilweise reflektiert oder auch absorbiert und kann die Kamera nicht erreichen. Dadurch entsteht ein Bild mit dunklen Strukturen auf hellem Hintergrund.

Anders als bei der Hellfeldmethode wird bei der *Dunkelfeldmethode* das Objekt von der Seite beleuchtet. Nur Licht, das am Objekt reflektiert wurde, kann in das Kameraobjektiv eintreten. Ein Objekt erscheint also als helle Struktur auf dunklem Hintergrund. Wenn kein Objekt vorhanden ist, das die Lichtstrahlen ins Kameraobjektiv streut, erscheint das gesamte Bild dunkel.

2.4.1 Telezentrische Beleuchtung

Bei der telezentrischen Beleuchtung befindet sich die Lichtquelle (LED) im Brennpunkt einer Linse. Dadurch ergibt sich nach dem Satz 'Brennpunktstrahlen werden zu Parallelstrahlen' und 'Mittelpunktstrahlen bleiben Mittelpunktstrahlen' hinter der Linse ein annähernd paralleler Strahlengang. Die Strahlen werden hinter der Linse bis zu einem Winkel α aufgefächert. Wie aus Abbildung 2.5 ersichtlich wird, hängt α und damit die Abweichung von einem reinen, parallelen Strahlengang von der Ausdehnung der Lichtquelle ab, denn es gilt:

$$\alpha = \tan \frac{x}{f} \quad (2.15)$$

Die verwendeten LED (siehe Abschnitt 4.1.5) hat einen Durchmesser von 5,25 mm ($x = 2,625$ mm). Die Brennweite der Linse beträgt $f = 25$ mm. Eingesetzt in Gleichung 2.15 ergibt sich eine Auffächerung um maximal 6° .

Die telezentrische Beleuchtung hat zum Vorteil, dass der Abstand zwischen dem beleuchteten Objekt und der LED keinen Einfluss auf die Abbildung des Objekts oder dessen

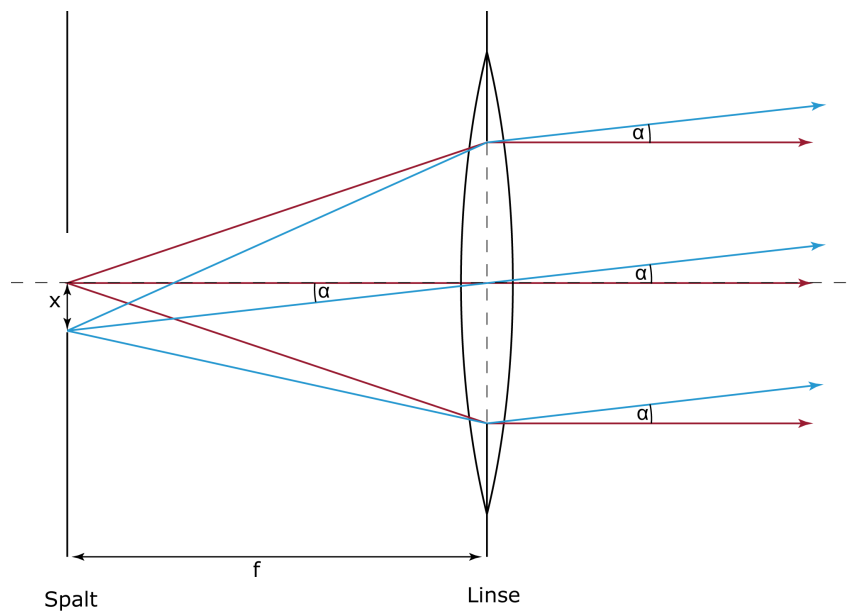


Abbildung 2.5: Telezentrische Beleuchtung mit ausgedehnter Lichtquelle, die hier als Spalt dargestellt ist. Der Spalt befindet sich im Brennpunkt der Linse. Die Strahlen weichen maximal um α von den Parallelstrahlen aus dem Spaltzentrum (rot) ab.

Reflektion nach sich zieht.

2.4.2 Lichtstreuung an Luftblasen

Bei dieser Arbeit wird die Hellfeldmethode verwendet. Dabei wird die Kamera genau auf die Lichtquelle gerichtet. Wenn sich zwischen Kamera und Lichtquelle eine Luftblase befindet, so erscheint diese im Vergleich zum Hintergrund dunkler. Das Licht wird an der Luftblase gestreut und kann die Kamera nicht erreichen (siehe Abbildung 2.6). Lediglich in einem kleinen Bereich um das Zentrum der Luftblase wird das Licht nicht weggestreut. Man beobachtet also eine dunkle Scheibe auf hellem Hintergrund mit einem hellen Fleck in der Mitte. Die Streuung kann durch die Gesetze der geometrischen Optik beschrieben werden. Eine ausführliche Beschreibung der Lichtstreuung an Blasen findet sich bei Davis [6], Busse [35] oder Geißler [12]. Der von Davis berechnete totale Wirkungsquerschnitt von Luftblasen in Wasser ist in Abbildung 2.7 dargestellt. In Vorwärtsrichtung, also bei etwa 0° kann nahezu kein Licht die Blase durchdringen.

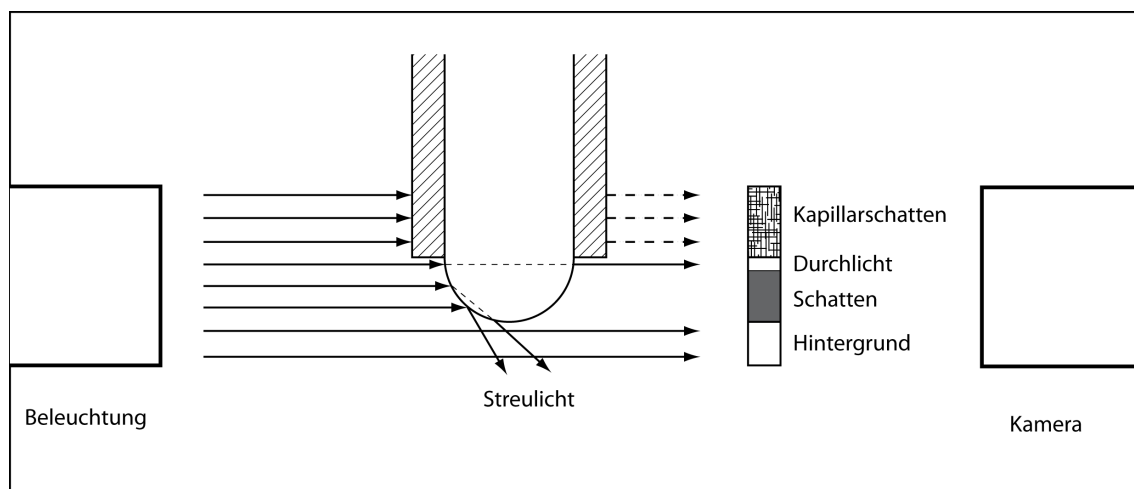


Abbildung 2.6: Veranschaulichung der Hellfeldmethode zur Visualisierung einer an einer Kapillarspitze hängenden Luftblase. Das einfallende parallele Licht wird außer im Zentrum an der Luftblase gestreut, so dass es die Kamera nicht erreichen kann. Im Bild erscheint die Luftblase als dunkle Scheibe mit hellem Fleck in der Mitte.

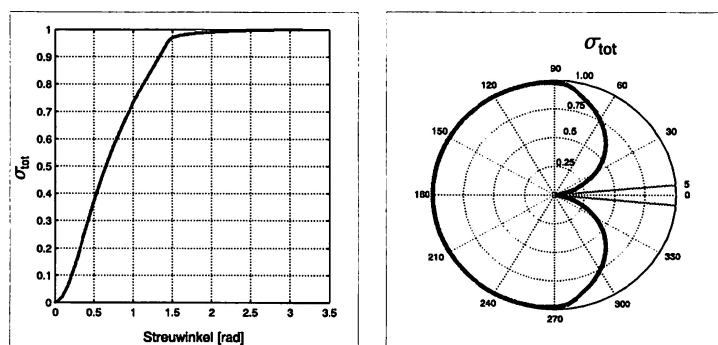


Abbildung 2.7: Totaler Streuquerschnitt einer Luftblase in Wasser (aus [12]).

3 Methoden

Im ersten Teil dieses Kapitels wird zunächst ein kurzer Überblick über einige gängige Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung gegeben. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methoden ist z. B. in Gushee [15] zu finden.

Anschließend wird die Blasendruckmethode ausführlich vorgestellt und beschrieben.

3.1 Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung

Im Allgemeinen können die Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung in zwei Gruppen eingeteilt werden. Bei den *dynamischen Methoden* wird eine frisch geformte, noch junge Oberfläche in Abhängigkeit des Oberflächenalters untersucht. *Statische Methoden* liefern die zeitlich konstante Oberflächenspannung, die sich im Gleichgewicht einstellt. Es wird also eine Oberfläche untersucht, die schon längere Zeit besteht.

3.1.1 Statische Methoden

- **Steighöhenmethode**

Bei dieser Methode wird eine vertikal ausgerichtete Kapillare in die Messflüssigkeit getaucht [15]. Auf Grund des Kapillareffektes, der seine Ursache in der Oberflächenspannung hat, steigt die Flüssigkeit in der Kapillare hoch. Es stellt sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der nach oben gerichteten, aus der Oberflächenspannung resultierenden Kraft und der nach unten zeigenden Gewichtskraft der in der Kapillare hoch gestiegenen Flüssigkeitsmasse ein. Aus der abgelesenen Steighöhe h kann die Oberflächenspannung σ bestimmt werden. Im Fall einer vollständig benetzenden Flüssigkeit (z. B. Wasser auf Glas) gilt folgender Zusammenhang:

$$\sigma = \frac{1}{2} r \rho g h$$

Dabei bezeichnet r den Kapillarradius, ρ die Dichte der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung. Die Schwierigkeit der Methode besteht darin, die Höhe exakt zu bestimmen, da die Flüssigkeitsoberfläche in der Kapillare gekrümmt ist. Eine Verbesserung dieser Technik ist die *Differenzsteighöhenmethode*, bei der zwei vertikale Kapillaren verwendet werden. Der Steighöhenunterschied der beiden Kapillaren lässt sich mit Hilfe eines Kathetometers viel genauer bestimmen. Das Kathetometer besteht im Wesentlichen aus einem Fernrohr, welches durch Einstellschrauben in seiner Position verändert werden kann. Mit dem Gerät wird erst der eine Meniskus unter einem Winkel von 0° angepeilt und dann der andere ebenfalls unter einem Winkel von 0° , indem das Fernrohr mittels der Schrauben in eine andere Position gebracht wird. Die Positionsänderung des Fernrohrs durch die Schrauben kann am Gerät abgelesen werden.

- **Wilhelmy-Plattenmethode**

Es wird die Kraft gemessen, die sich bei der Benetzung einer senkrecht aufgehängten dünnen Platinplatte, die zuvor mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in Kontakt gebracht wurde, ergibt. Die Oberflächenspannung ist direkt proportional zu dieser Kraft. Sie kann kontinuierlich gemessen werden, ohne dass neue Oberfläche erzeugt wird und die Platte relativ zur Oberfläche bewegt werden muss. Daher kann die Oberfläche über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden und so ihren Gleichgewichtszustand erreichen.

3.1.2 Dynamische Methoden

- **Du Noüy-Ringmethode**

Es wird ein Drahttring derart unter die Flüssigkeitsoberfläche eingetaucht, dass der Radius parallel zur Flüssigkeitsoberfläche liegt. Der Ring besteht meistens aus Platin und sollte ein möglichst perfekter Kreis sein. Beim langsamen Herausziehen des Rings wird eine Flüssigkeitslamelle mit angehoben und neue Oberfläche geschaffen. Die Zugkraft wird z. B. mit einer Torsionswaage gemessen. Kurz nach dem die Zugkraft maximal wird, reißt die Lamelle schließlich ab. Die Oberflächenspannung ergibt sich aus

$$\sigma = \frac{F_{Zug} - F_G}{L \cdot \cos \theta}$$

Wobei F_G die Gewichtskraft der angehobenen Flüssigkeit, L die benetzte Länge und θ der Kontaktwinkel ist. Wenn die Zugkraft ihr Maximum erreicht, wird der Kontaktwinkel null und $\cos \theta$ damit zu eins. Bei sorgfältiger Messung kann mit diesem Verfahren eine Genauigkeit von 0,3 % oder besser erreicht werden [15].

- **Tropfenvolumenmethode**

Bei der Tropfenvolumenmethode wird das Volumen oder eventuell auch das Gewicht eines Tropfens bestimmt, der von der Spitze einer Kapillare tropft. Die Größe der Flüssigkeitstropfen hängt von der Oberflächenspannung ab. Daher kann aus der Tropfengröße die Oberflächenspannung bestimmt werden [15]. Mit variierenden Tropffrequenzen können unterschiedliche Oberflächenalter untersucht werden.

Mit der Tropfenvolumenmethode können Adsorptionsprozesse im Zeitintervall von einigen Sekunden bis Minuten untersucht werden. Die Messungen können mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mN/m [28] durchgeführt werden. Es können sowohl Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen als auch Flüssigkeits-Flüssigkeits-Grenzflächen untersucht werden. Im zweiten Fall muss die Kapillare in eine Flüssigkeit eingetaucht werden, so dass bei der Bildung eines Tropfens eine Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten entsteht.

- **Methode der geneigten Platte**

Bei dieser von Miller [29] beschriebenen Methode lässt man eine tensidhaltige Lösung über eine um den Winkel α geneigte Platte nach unten fließen (siehe Abbildung 3.1). Dabei wird die Flüssigkeit mittels einer Pumpe an das obere Ende der Platte befördert. Die Oberflächenspannung wird mit Hilfe einer Wilhelmy-Waage in Abhängigkeit der Entfernung x von der Stelle, an der die Flüssigkeit auf die schiefe Ebene

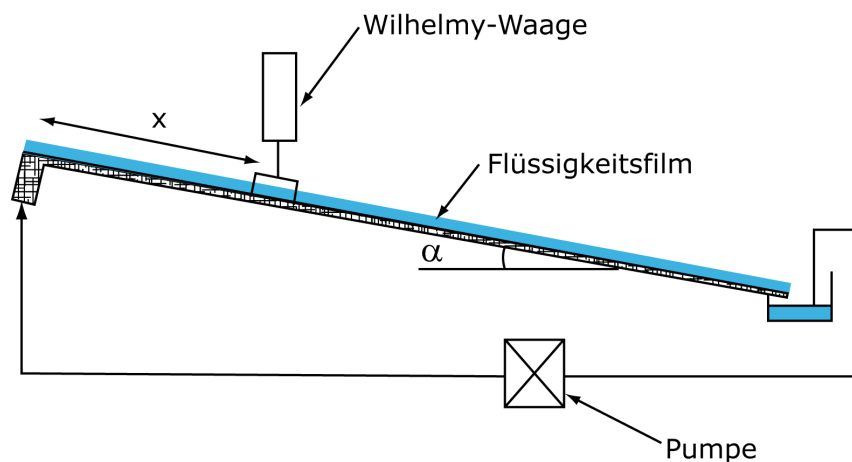


Abbildung 3.1: Die zu untersuchende Flüssigkeit fließt auf einer um α geneigten Platte nach unten. Die Oberflächenspannung wird mit Hilfe einer Wilhelmy-Waage bestimmt.

trifft, gemessen. Die Längsseite der Wilhelmy-Platte ist dabei parallel zur Fließrichtung ausgerichtet. Das Oberflächenalter kann über die Oberflächengeschwindigkeit v_s der Flüssigkeit bestimmt werden. Es gilt:

$$t = \frac{x}{v_s}$$

Für unterschiedliche Distanzen x ergeben sich unterschiedliche Oberflächenalter und somit kann die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung untersucht werden.

Die Methode ist nur zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeiten und Gasen geeignet. Gas-Gas-Grenzflächen können damit nicht untersucht werden.

- **Blasendruckverfahren**

Ebenfalls ein Verfahren zur Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung und Hauptwerkzeug dieser Arbeit ist die Blasendruckmethode. Auf dieses Messprinzip soll im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden.

3.2 Blasendruckmethode

In die zu untersuchende Flüssigkeit wird vertikal eine Kapillare getaucht, durch die ein definierter Luftstrom hindurch geleitet wird. Bei geeignet gewählter Flussrate bilden sich an der Kapillarspitze kleine Luftbläschen aus. Durch ein solches Gasbläschen wird eine neue Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche gebildet, deren Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Oberflächenalters aus dem Blaseninnendruck und dem Blasenradius bestimmt werden kann.

3.2.1 Wachstumsprozess der Luftblasen an der Kapillare

In Abbildung 3.2 ist der Druckverlauf während der einzelnen Stufen der Blasenbildung bis zum Blasenabriss dargestellt. Zusätzlich sind die verschiedenen Wachstumsstufen einer an der Kapillarspitze hängenden Gasblase skizziert.

3 Methoden

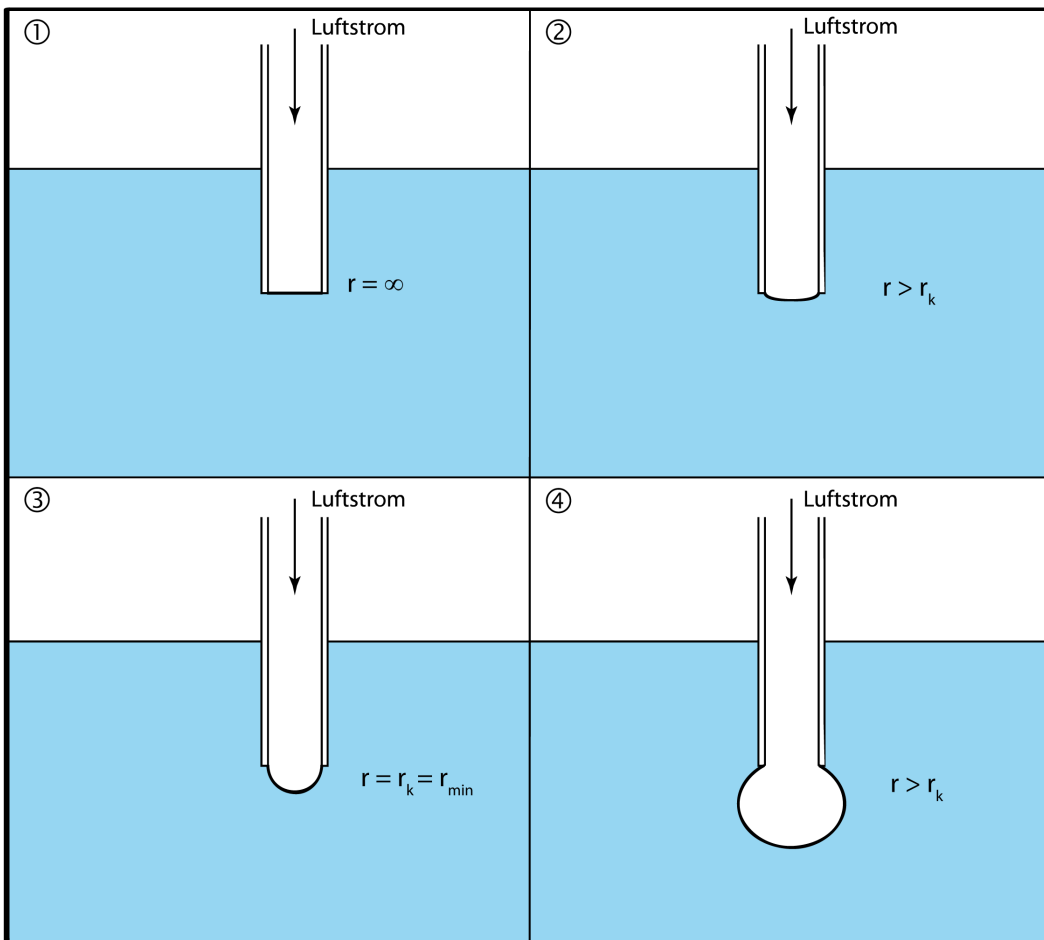
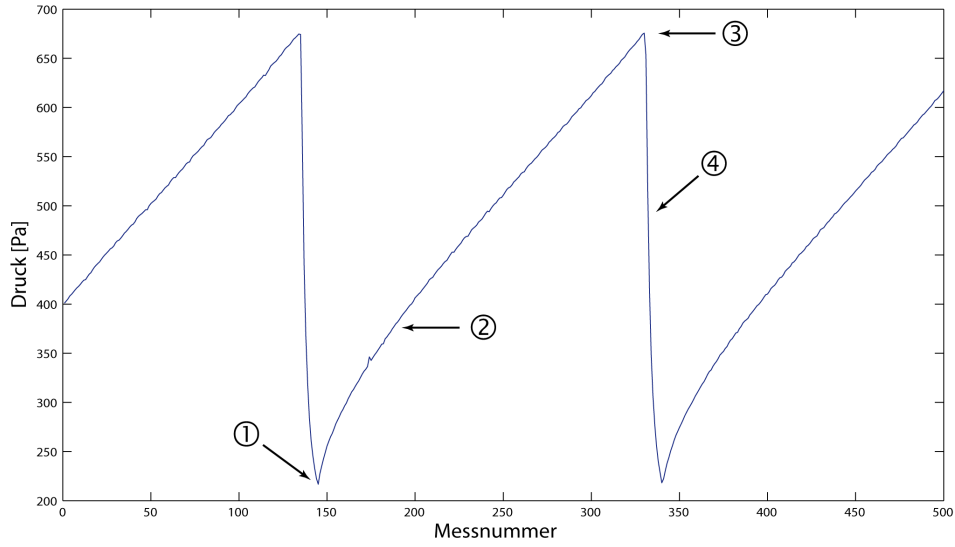


Abbildung 3.2: Wachstumsphasen einer Luftblase an der Kapillare zusammen mit dem Druckverlauf in der Blase. Zu Beginn geht der Blasenradius gegen unendlich und der Druck ist minimal. Der Radius wird mit wachsender Blasengröße zunächst kleiner, bis sich wie in Bild 3 zu sehen, gerade eine Hemisphäre ausgebildet hat. Zu diesem Zeitpunkt ist der Blasenradius r gerade so groß wie der Kapillarradius r_k und der Druck maximal. Danach platzt die Blase auf und reißt schließlich ab. Dabei wächst der Radius wieder und der Druck fällt schnell ab.

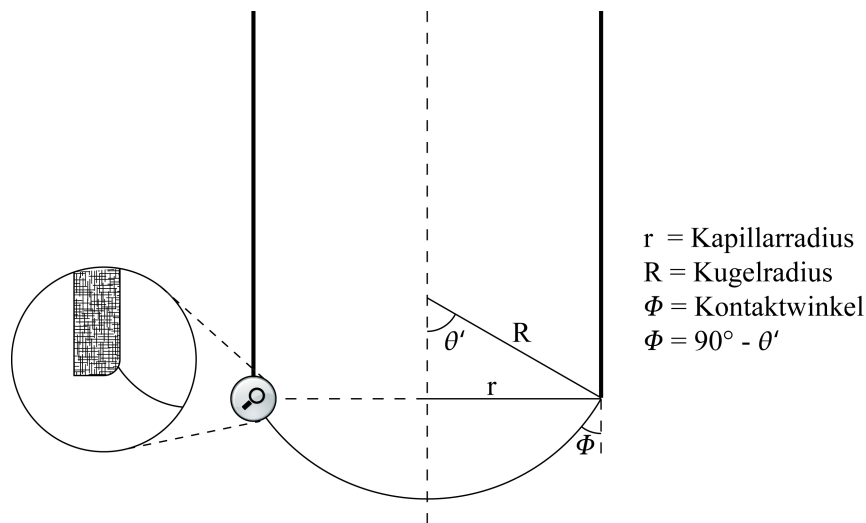


Abbildung 3.3: Für kleine Kapillaren entspricht die Luftblase einer „Kugelkappe“.

Zu Beginn ist die Grenzfläche eben, das heißt der Blasenradius geht gegen unendlich. Der Druckanteil, der durch die Oberflächenspannung verursacht wird, ist nach Gleichung (2.12) proportional zum inversen Radius und wird an dieser Stelle gerade minimal. Der Radius nimmt mit wachsender Blase zunächst ab und der Druck wird größer. Sobald die Gasblase ihren minimalen Radius, der gerade so groß wie der Kapillarradius ist, erreicht hat, wird der Druck maximal. Zu diesem Zeitpunkt hängt die Gasblase als Halbkugel an der Kapillarspitze. Danach platzt sie auf, d.h. ihr Radius wächst sehr schnell und gleichzeitig fällt der Druck rasant ab, bis sich die Blase schließlich von der Kapillare ablöst. Danach bildet sich eine neue Blase aus, und der Prozess beginnt von neuem.

Die Zeit t zwischen zwei Blasen setzt sich zusammen aus der *Oberflächenlebenszeit* t_l und der *Totzeit* t_t . Es gilt: $t = t_l + t_t$. Die Oberflächenlebenszeit ist die Zeit, die von der neuen Oberflächenbildung ① bis zur Ausbildung der Hemisphäre ③ verstreicht. Während dieser Zeit können die sich in der Flüssigkeit befindenden Tenside an die Oberfläche gelangen und sich dort anlagern. Die Totzeit beschreibt die Zeit des Blasenauflagens, also zwischen Hemisphäre ③ und Blasenabriss ①, wenn die Gasbrücke zwischen Blase und Kapillare abreißt. Die während der Totzeit aufgenommenen Daten werden nicht zur Bestimmung der Oberflächenspannung herangezogen, da das Aufplatzen ein sehr schneller dynamischer Prozess ist. Die Oberfläche vergrößert sich rasant und wird daher stark mit frischem Wasser aus dem Innern der Flüssigkeit verdünnt. Es ist sehr schwierig aus dieser Wachstumsphase brauchbare Werte für die Oberflächenspannung zu erhalten.

3.2.2 Kugeloberfläche

Die Größe der Oberfläche einer an der Kapillarspitze hängenden Luftblase verändert sich während des Wachstumsprozesses. Die Luftblase kann näherungsweise als kugelförmig angesehen werden. Im Folgenden soll die Oberfläche A eines Kugelsegments, wie es in Abbildung 3.2.2 dargestellt ist, in Abhängigkeit des Kontaktwinkels ϕ berechnet werden. Es handelt sich hierbei um eine idealisierte Darstellung der Luftblase an der Kapillare. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich an der Kapillarkante jeder beliebige Kontaktwinkel einstellen kann. Der Kontaktwinkel hängt normalerweise nur von den beiden zusammenstreichenden Substanzen, also der Flüssigkeit und dem Kapillarenmaterial ab, und ist daher fix. Man kann sich die Innenkante der Kapillare leicht abgerundet vorstellen, so dass sich

an dem kleinen Radius der Kante zwar immer der gleiche Winkel einstellt, aber im Großen und Ganzen betrachtet jedoch alle Winkel für ϕ möglich sind.

$$\begin{aligned} A &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta'} R^2 \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= 2\pi R^2 (1 - \cos \theta') \end{aligned}$$

Unter Verwendung der beiden Relationen

$$\begin{aligned} R &= \frac{r}{\sin \theta'} \\ \cos \theta' &= \cos(90^\circ - \phi) = \sin \phi \end{aligned}$$

die mit Hilfe von Abbildung 3.2.2 zu sehen sind, ergibt sich die Oberfläche der Kugelkappe zu:

$$\begin{aligned} A &= 2\pi r^2 \frac{1 - \sin \phi}{\cos^2 \phi} \\ A &= 2\pi r^2 \frac{1}{1 + \sin \phi} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Während der gesamten Oberflächenlebenszeit t_l kann die Blasenoberfläche maximal von $A = \pi r^2$ ($\phi = 90^\circ$) bis auf $A = 2\pi r^2$ ($\phi = 0^\circ$) wachsen.

3.2.3 Bestimmung der Lebensdauer und der Totzeit

Ziel ist es, die Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Oberflächenalters angeben zu können. Die Frage ist also, wie groß ist die Lebensdauer t_l einer Luftblase und wie kann diese aus der Zeit t zwischen zwei Blasen bestimmt werden?

Die Lebenszeit kann aus der Totzeit, welche von den Kapillareigenschaften und der Flussrate L durch die Kapillare abhängt, berechnet werden. Es gilt [8, 26]:

$$t_t = t \frac{L\mu}{Kp} \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnet $K = \pi r^4 / 8l\eta$ die Poiseuillekonstante, $\mu = 1 + 3r/2r_B$, r und r_B stehen für den Kapillarradius und den Blasenradius.

In Abbildung 3.4 ist schematisch die Flussrate gegen den maximalen Systemdruck dargestellt. Man kann zwischen zwei Bereichen der Flussrate unterscheiden. Im ersten Bereich bilden sich einzelne Luftblasen an der Kapillare und im zweiten Bereich tritt ein kontinuierlicher Gasstrom aus. Mit steigender Flussrate wird die Zeit zwischen zwei Luftblasen immer geringer, bis sie am kritischen Punkt zwischen den beiden Bereichen schließlich nur noch so groß wie die Totzeit ist ($t = t_t$). Im Bereich des kontinuierlichen Gasstroms auf der rechten Seite in Abbildung 3.4 besteht wie von der Poiseuillegleichung vorhergesagt ein linearer Zusammenhang zwischen p und L .

Am kritischen Punkt wird Gleichung (3.2) zu:

$$1 = \frac{L_c \mu}{K p_c} \quad (3.3)$$

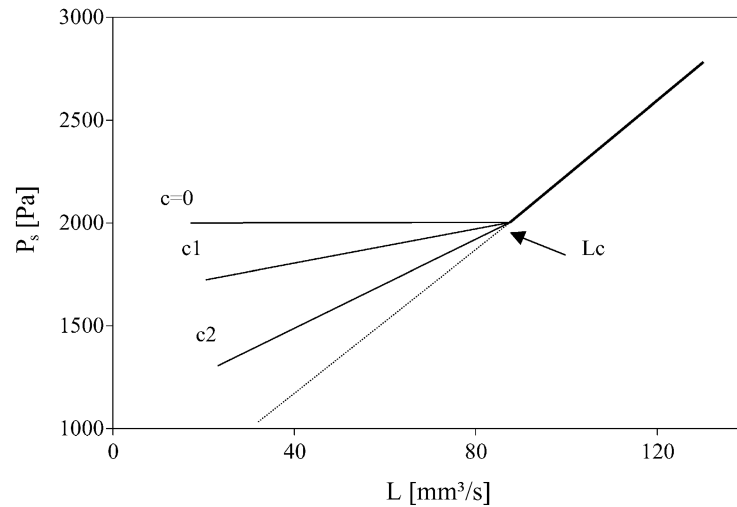


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des maximalen Systemdrucks von der Flussrate für reines Wasser ($c = 0$) und für Tensidlösungen c_1 und c_2 . Die Konzentration von c_2 ist höher als die von c_1 (aus [10]).

Hieraus kann das Verhältnis μ/K bestimmt und in Gleichung (3.2) eingesetzt werden:

$$t_t = t \frac{L p_c}{p L_c} \quad (3.4)$$

Für die Lebenszeit gilt dann schließlich:

$$t_l = t - t_t$$

$$t_l = t \left(1 - \frac{L p_c}{p L_c} \right) \quad (3.5)$$

Für die Bestimmung der Lebenszeit muss die genaue Lage des kritischen Punkts aus Abbildung 3.4 bekannt sein.

Eine Alternative zur Bestimmung der Lebenszeit wäre die Zeit zwischen Punkt ① und Punkt ③ aus dem Druckverlauf in Abbildung 3.2 zu messen, oder direkt aus den aufgenommenen Blasenbildern. Dafür muss das Zeitintervall zwischen zwei Druckmessungen bekannt und möglichst klein sein.

3.2.4 Berechnung der Oberflächenspannung

Für den gegen die Atmosphäre gemessenen Blaseninnendruck gilt:

$$p = \frac{2\sigma}{r} + p_{hyd} \quad (3.6)$$

Der erste Term ergibt sich aus der Young-Laplace-Gleichung (2.12), die in Abschnitt 2.3.1 hergeleitet wurde und der zweite Term ist gerade der hydrostatische Druck in Höhe der Kapillarspitze $p_{hyd} = \rho g h$. Aufgelöst nach σ ergibt sich:

$$\sigma = \frac{r}{2} (p - p_{hyd}) \quad (3.7)$$

Die Oberflächenspannung kann also bei bekanntem hydrostatischem Druck aus dem Blasenradius und dem dazugehörigen Druck bestimmt werden. Je nach dem, welche Kapillare verwendet wird, muss die in Abschnitt 2.3.2 beschriebene Korrektur berücksichtigt werden. Verschiedene Oberflächenalter können untersucht werden, indem man den durch die Kapillare geleiteten Luftstrom und dadurch auch direkt die Blasenrate variiert.

Es muss jedoch beachtet werden, dass die Oberfläche während des Wachstumsprozesses nicht konstant bleibt, sondern sich die Größe, wie schon in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, mit der Zeit verändert. Da die Blase wächst, kommt zu der bereits bestehenden Oberfläche neue dazu. Das heißt, dass sich die oberflächenaktiven Substanzen, die sich bereits an der Oberfläche befinden, auf eine größere Fläche verteilen müssen. Dadurch fällt die Oberflächenspannung langsamer ab als bei einer Oberfläche mit konstanter Größe.

Das *effektive Alter* der Blase t_{eff} wird definiert als die Zeit, die benötigt wird, bis eine Oberfläche mit konstant gehaltener Fläche den selben Oberflächenspannungswert σ erreicht, wie die wachsende Blasenoberfläche nach der Oberflächenlebenszeit t_l [21]. Die effektive Lebenszeit ist also stets kürzer als das gemessene Oberflächenalter der Luftblase.

3.2.5 Effektives Oberflächenalter

Damit die mit der Blasendruckmethode bestimmten Werte für die dynamische Oberflächenspannung mit den mit anderen Methoden ermittelten Werten vergleichbar sind, wird die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der effektiven Oberflächenlebensdauer angegeben. Das heißt, das Ergebnis stellt die zeitliche Entwicklung einer konstanten Oberfläche dar.

Nach Fainerman and Miller [9] kann die effektive Oberflächenlebensdauer durch folgende Gleichung angegeben werden:

$$t_{eff} = \frac{t}{2\alpha + 1} = \xi t \quad (3.8)$$

wobei für α gilt:

$$\alpha = \frac{2 \sin \phi_0}{2 + \sin \phi_0} \quad (3.9)$$

Für Flüssigkeiten, wie zum Beispiel reines Wasser, bei denen sich die Oberflächenspannung mit der Zeit nicht ändert, für die also gilt: $\sigma_0 = \sigma$, ist $\alpha = 0$ und die effektive Zeit ist genauso groß wie die gemessene Oberflächenlebenszeit. Für Lösungen, bei denen $\sigma/\sigma_0 \leq 0,8$ ist, ist $\alpha \approx 2/3$. Eingesetzt in Gleichung (3.8) ergibt sich die effektive Zeit zu:

$$t_{eff} = \frac{3}{7} t \quad (3.10)$$

Zur Bestimmung der effektiven Zeit gibt es in der Literatur eine ganze Reihe verschiedener Ansätze, die zu leicht variierenden Ergebnissen führen. Makievski [26] gibt für ξ keinen festen Wert an, sondern eine Funktion in Abhängigkeit von σ/σ_0 (siehe Abbildung 3.5). Allerdings geht aus der Kurve hervor, dass ξ für Lösungen mit $\sigma/\sigma_0 \leq 0,6$ ungefähr 0,5 und damit in einem ähnlichen Bereich, wie bei Fainerman and Miller [9], konstant ist. Mit wachsendem Verhältnis σ/σ_0 steigt ξ an, und für reine Flüssigkeiten gilt wieder $\xi = 1$. Der von Makievski angegebene Parameter ξ zur Bestimmung der effektiven Zeit ist etwas größer als der von Fainerman and Miller [9].

Bei denen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird zur Berechnung der effektiven Zeit Gleichung (3.10) verwendet, so wie sie von Fainerman [8, 9] beschrieben wurde. Für die Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannungen von Lösungen, die

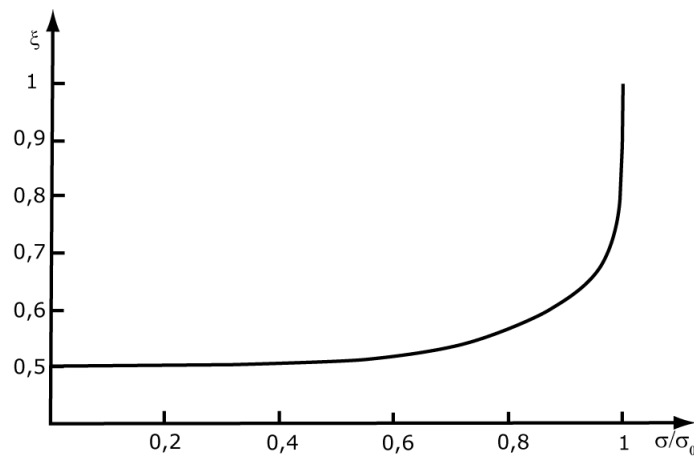


Abbildung 3.5: ξ als Funktion des Verhältnisses σ/σ_0 (aus [26]).

nur eine sehr geringe Konzentration an oberflächenaktiven Substanzen enthalten, und deren Oberflächenspannungsgrenzwert somit nur leicht vom Startwert abweicht ($\sigma/\sigma_0 \approx 1$), wird die direkt gemessene Zeit t verwendet.

Kloubek [22] gibt zur Bestimmung der effektiven Lebenszeit, der an einer Kapillare wachsenden Blasen, die allgemeine Gleichung

$$t_{eff} = kt$$

an, wobei für k gilt:

$$k = \int_{t_0}^{t_l} \frac{A(t')}{A_h} dt'$$

Integriert wird über die gesamte Periode der Oberflächenlebenszeit, also von $t = 0$ bis $t = t_l$. Die Fläche $A(t')$ ist die jeweilige Blasenoberfläche zum Zeitpunkt t' , und A_h bezeichnet die Oberfläche der Hemisphäre, die sich am Ende der Oberflächenlebenszeit einstellt.

3.2.6 Eigenschaften der Kapillare

Die Ergebnisse für die dynamische Oberflächenspannung, die mit Hilfe der Blasendruckmethode erhalten werden, hängen stark von den Eigenschaften der verwendeten Kapillare ab.

Bei der Bildung einer neuen Blase an der Kapillarspitze dringt zunächst je nach Größe und Beschaffenheit der Kapillare die Messflüssigkeit in die Kapillare ein. Die neue Oberfläche bildet sich dann im Inneren der Kapillare und muss erst wieder aus ihr hinausgedrängt werden. In Abbildung 3.6 sind einzelne Stadien des Blasenwachstums an einer Glaskapillare zu sehen, bei der das Wasser in die Kapillare eindringt.

Die Lebenszeit t_l einer Luftblase, also die Zeit, die vom Zeitpunkt des Blasenabrisses der vorangegangenen Blase bis zum Zeitpunkt des minimalen Radius verstreicht (siehe Abschnitt 3.2.1), kann in drei Unterabschnitte unterteilt werden. Nach dem Blasenabriss bildet sich eine neue Oberfläche aus, die zunächst während der Zeit t_{l1} um die Strecke h , die von den Eigenschaften der Kapillare abhängt, in diese eindringt. Im nächsten Schritt wird die Oberfläche durch den erhöhten Druck im System wieder aus der Kapillare gedrängt. Das geschieht während der Zeit t_{l2} . Der letzte Abschnitt t_{l3} ist dann der des eigentlichen

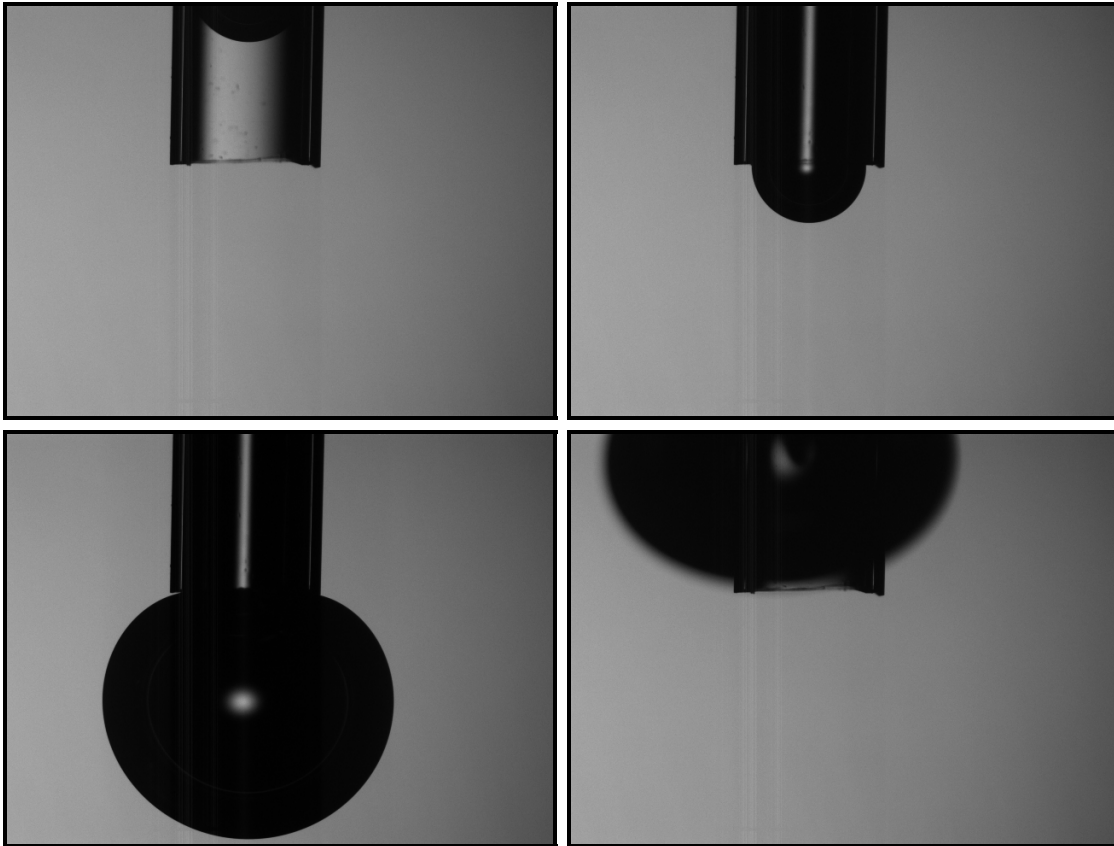


Abbildung 3.6: Ausbildung einer Luftblase an einer Glaskapillare in Wasser. Die Flüssigkeit erscheint im Bild hell und das Gas dunkel (siehe Abschnitt 2.4.2). Nach dem Blasenabriss der vorangegangenen Blase dringt Wasser in die Kapillare ein. Im Bild oben rechts hat die Blase ihren minimalen Radius erreicht. Danach wächst die Blase sehr schnell und reißt schließlich ab.

Blasenwachstums, bei dem der Radius bis auf den Kapillarradius schrumpft. Er beginnt, wenn die Flüssigkeit komplett aus der Kapillare verdrängt wurde und die Blase zu wachsen anfängt, und endet wenn sich eine Halbkugel an der Öffnung gebildet hat. Um präzise Werte für die dynamische Oberflächenspannung zu erzielen, müssen die Zeiten t_{11} und t_{12} möglichst klein gehalten werden. Es soll also gelten: $t_{13} \gg t_{11} + t_{12}$.

Die Steighöhe h der Flüssigkeit in der Kapillare hängt von Eigenschaften wie Radius, Länge und Material, aber auch von der Blasenfrequenz bzw. der Gasflussrate durch die Kapillare ab. Für kurze und relativ dicke Kapillaren ist die Steighöhe gering. Bei Kapillaren, die die Bedingung $r^2/l > 10^{-5}$ cm erfüllen, treten Druckoszillationen auf, die das Hineinströmen der Flüssigkeit nach dem Abriss der vorangegangenen Luftblase behindern [9, 30].

Die Kapillare darf aber auch nicht zu dick sein. Bei dicken Kapillaren sieht der Druckverlauf in der Kapillare anders als in Abbildung 3.2 aus. Der maximale Druck tritt nicht zum Zeitpunkt des minimalen Blasenradius auf, sondern viel früher irgendwann während der Lebenszeitperiode. Der Druckverlauf einer relativ dicken Kapillare mit einem Radius von 1,545 mm ist bei Schramm and Green [31] dargestellt.

Aber auch das Material aus dem die Kapillaren bestehen ist entscheidend für die Genauigkeit der bestimmten Oberflächenspannungswerte. So dringt in eine hydrophobe Kapillare aus Teflon kaum bis gar kein Wasser ein, wohingegen die Steighöhe bei Glaskapillaren sehr groß sein kann. Versuche von Fainerman and Miller [9] haben gezeigt, dass die Werte für

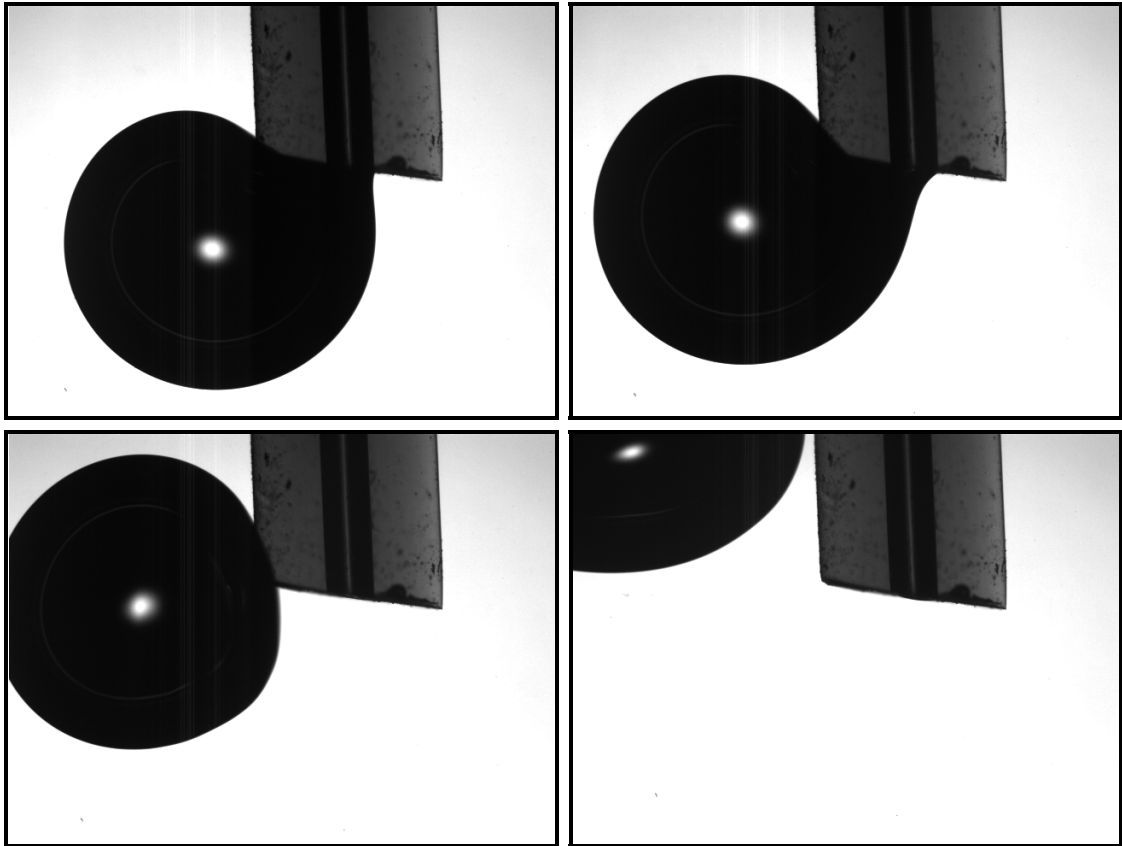


Abbildung 3.7: Dargestellt ist der Blasenabriss an einer hydrophoben PTFE Kapillare. Nachdem die Verbindung zwischen der Luft in der Kapillare und der Luftblase getrennt ist, dringt keine Flüssigkeit in die Kapillare ein. Die neue Blase bildet sich gleich an der Spitze aus.

die Oberflächenspannung für Glaskapillaren, in die Flüssigkeit eindringt, zu groß sind. Er erklärt das dadurch, dass beim Zurückfließen der in die Kapillare eingedrungenen Flüssigkeit ein dünner Film auf der Innenwand zurückbleibt. Das bedeutet eine Vergrößerung der Oberfläche und damit eine Verdünnung der an der Oberfläche angelagerten Tenside. Für eine solche Kapillare ist für eine gegebene Oberflächenlebenszeit die Oberflächenspannung größer. Die ganze Kurve $\sigma(t)$ wird also in Richtung längere Zeit verschoben, bzw. die Oberflächenspannung fällt langsamer ab.

Anstatt eine Kapillare aus Teflon oder ähnlichem Material zu verwenden, kann auch einfach die Innenseite einer Glaskapillare mit z. B. Octadecyltrichlorosilane hydrophobiert werden.

In Abbildung 3.7 ist das Ablösen einer Luftblase von einer hydrophoben Kapillare aus PTFE zu sehen. Die Flüssigkeit dringt, anders als bei der Glaskapillare aus Abbildung 3.6, nicht in diese ein. Die neue Luftblase bildet sich direkt an der Spitze aus. Im Gegensatz zu Glaskapillaren, bei denen die Eindringtiefe der Flüssigkeit in die Kapillare von der Länge abhängt, bildet sich die neue Blase bei einer hydrophoben Kapillare unabhängig von der Länge immer direkt an der Spitze.

Die Wahl der richtigen Kapillare spielt eine entscheidende Rolle für die Ergebnisse, die mit der Blasendruckmethode erzielt werden können.

3.2.7 Variationen des Blasendruckverfahrens

Es gibt verschiedene Variationen der Blasendruckmethode, die sich leicht voneinander unterscheiden. Je nach Anwendungsart haben die einzelnen Methoden Vor- und Nachteile. Manche Methoden sind z. B. besser geeignet um die dynamische Oberflächenspannung zu späteren Zeitpunkten, wenn schon fast der Gleichgewichtswert erreicht ist, zu bestimmen. Andere Methoden eignen sich eher zur Untersuchung von reinen Flüssigkeiten.

- **Methode des maximalen Blasendrucks**

Die klassische Methode ist die des maximalen Blasendrucks, die 1851 von Simon [32] vorgeschlagen wurde und z. B. von Fainerman et al. [11] beschrieben wird. Hierfür muss der Radius der verwendeten Kapillare bekannt sein. Der Blaseninnendruck durchläuft während des Blasenwachstumsprozesses, der schon in Abschnitt 3.2.1 beschrieben wurde, jeweils ein Maximum. Zum Zeitpunkt des maximalen Drucks entspricht der Blasenradius gerade dem bekannten Kapillarradius. Die Oberflächenspannung kann dann nach Gleichung 2.12 aus dem maximalen Blasendruck abzüglich des hydrostatischen Drucks, der von der Eintauchtiefe der Kapillare und der Dichte der Flüssigkeit abhängt, und dem Kapillarradius bestimmt werden.

- **Zwei Kapillaren Methode**

Bei dieser Erweiterung der maximalen Blasendruckmethode werden zwei Kapillaren mit unterschiedlichem Durchmesser verwendet und der Differenzdruck zwischen den beiden Kapillaren bestimmt. Wenn die beiden Kapillaren exakt die gleiche Eintauchtiefe haben, hebt sich der hydrostatische Druckanteil bei der Differenzbildung gerade auf. Dadurch fällt die aufwendige Bestimmung der Eintauchtiefe weg. Dieses Verfahren wurde von Sudgen 1922 vorgeschlagen und veröffentlicht [33]. Die Zwei Kapillaren Methode eignet sich gut zur Bestimmung der Oberflächenspannung von reinen Flüssigkeiten. Für die Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung von Lösungen können allerdings vor allem bei hohen Blasenraten Fehler auftreten [11].

- **Differenzdruckverfahren**

Die dynamische Oberflächenspannung wird unter der Ausnutzung der Korrelation K zwischen der Oberflächenspannung und dem Differenzdruck zwischen dem maximalen und dem minimalen Innendruck der Blase berechnet [5].

$$\sigma = K \Delta p$$

Aufgrund der gleichen Wirkung des hydrostatischen Drucks auf p_{min} und p_{max} bleibt die Messung unabhängig von der Eintauchtiefe der Kapillare.

- **Blasenlebensdauerverfahren**

Wird ein definierter Gasvolumenstrom durch die Kapillare geleitet, so strömt unabhängig von der Oberflächenspannung im gleichen Zeitraum immer das gleiche Gasvolumen durch sie hindurch. Bei einer geringeren Oberflächenspannung der Messflüssigkeit ist auch der in der Luftblase herrschende maximale Innendruck geringer. Das heißt, dass bis zum Erreichen des maximalen Drucks weniger Gas komprimiert werden muss. Eine Luftblase in einer Flüssigkeit mit geringerer Oberflächenspannung als Wasser enthält weniger Luftmoleküle als eine Blase gleicher Größe in Wasser. Da

durch die Kapillare ein definierter Gasvolumenstrom geleitet wird, wird der maximale Druck früher erreicht. Die Blasenlebensdauer hängt von der Oberflächenspannung ab. Mit Hilfe einer Referenzblasenlebensdauer und der zugehörigen Oberflächenspannung können die Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten aus der jeweiligen Blasenlebensdauer bestimmt werden.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Anforderungen an den Drucksensor nicht so hoch sind, da nicht die Absolutwerte der Blaseninnendrucke genau bestimmt werden müssen, sondern nur die Zeitpunkte des minimalen und des maximalen Drucks [5].

- **Gestopptes Blasenwachstum**

Im Rahmen dieser Arbeit sollen auch Versuche mit Blasen durchgeführt werden, die bis zu einem beliebigen Radius vor dem Erreichen der Hemisphäre aufgeblasen werden, so dass die Blase an der Kapillare hängen bleibt. Die Idee ist es, bei der Untersuchung von tensidhaltigen Lösungen den durch die Kapillare geleiteten Luftstrom während des Wachstumsprozesses abrupt zu stoppen, und die Blase über einen längeren Zeitraum hinweg zu beobachten. Das ist vor allem für Lösungen interessant, die nur geringe Konzentrationen von oberflächenaktiven Substanzen enthalten oder bei denen die Adsorptionsgeschwindigkeit gering ist. Bei diesen Lösungen fällt die Oberflächenspannung nur langsam ab und ein Grenzwert wird erst nach längerer Zeit erreicht. Es ist zu beachten, dass vor der Blase, deren Wachstumsprozess unterbrochen wird, mindestens eine Luftblase erzeugt wurde und abgerissen ist, damit es sich bei der untersuchten Oberfläche um eine neue, frisch gebildete Oberfläche handelt. Die Lebenszeit der untersuchten Oberfläche beginnt dann mit dem Abriss der vorangegangenen Blase. Die Oberflächenspannung wird mit Hilfe der Young-Laplace-Gleichung (2.12) aus dem gemessenen Druck und dem Blasenradius bestimmt. Mit zunehmendem Alter lagern sich immer mehr Tenside an der Oberfläche an und setzen so die Oberflächenspannung herab.

- **Langsames Blasenwachstum**

Eine weitere Möglichkeit zur Beobachtung von Lösungen, deren Oberflächenspannung nur langsam abfällt, besteht darin, die Luftblase durch einen schwachen Gassstrom langsam wachsen zu lassen und die Oberflächenspannung wieder direkt in Abhängigkeit der Zeit aus den gemessenen Drücken und Blasenradien zu bestimmen. Dabei wird der gesamte zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung aus den Daten einer einzelnen Luftblase bestimmt. Der Zeitpunkt $t = 0$ ist der Zeitpunkt des vorangegangenen Blasenabrisses.

Wegen dem langsamen Blasenwachstum kann die Oberflächenspannung allerdings nur zu späten Zeitpunkten bestimmt werden. Es ist nicht möglich, den Radius aus den ersten aufgenommen Bildern zu ermitteln, da der Rand der Luftblase nahezu über dem Rand der Kapillare liegt. Während der Zeit, in der es nicht möglich ist die Oberflächenspannung zu bestimmen, lagern sich aber auch Tenside an der Oberfläche an. Der dadurch verursachte Abfall der Oberflächenspannung kann nicht beobachtet werden. Die Methode eignet sich daher eher zur Bestimmung der langfristigen Entwicklung der Oberflächenspannung.

4 Aufbau

Das Gerät zur Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung besteht im Wesentlichen aus einer Messküvette, die die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, einer Kapillare, an der die Luftblasen und damit die Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigkeit gebildet werden, einem Drucksensor zur Bestimmung des Blaseninnendrucks und einer Kamera, mit der das Blasenwachstum beobachtet werden kann. In Abbildung 4.1 ist ein Foto des Aufbaus zu sehen. Die einzelnen Teile werden im nächsten Abschnitt 4.1 im Detail erläutert.

Der Aufbau wurde so konzipiert, dass zwischen zwei Varianten der Luftblasenerzeugung ausgewählt werden kann. Die eine Möglichkeit ist, einen Flussregler zu verwenden, welcher an Druckluft angeschlossen werden muss. Im Windkanal-Labor des Instituts für Umweltphysik der Uni Heidelberg steht von Haus aus Druckluft von 5 bar zur Verfügung. Mit Hilfe des Flussreglers, der über den PC gesteuert werden kann, kann ein definierter Volumenstrom durch die Kapillare geleitet werden.

Die andere Variante kommt ohne externe Druckluft aus. Hierbei wird eine Spritze in Verbindung mit einem Schrittmotor und einem Verschiebetisch verwendet. Die Spritze muss zunächst aufgezogen werden und kann dann je nach Geschwindigkeit des Schrittmotors unterschiedliche Blasenfrequenzen erzeugen. Damit die Spritze beim Aufziehen kein Wasser zieht, ist zusätzlich ein Magnetventil, das zwischen Kapillare und Raumluft hin- und herschalten kann, zwischen Küvette und Spritze eingebaut.

Mit Hilfe eines Drei-Wege-Hahns kann zwischen den beiden Methoden zur Blasenenerzeugung gewechselt werden. Dabei wird der Schlauchabschnitt, in dessen Richtung der Hahn zeigt, blockiert. Um das Gerät beispielsweise im Spritzen-Modus zu betreiben, wird der Hahn so gestellt, dass der Griff Richtung Flussregler zeigt.

4.1 Komponenten des Aufbaus

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Komponenten des Aufbaus näher beschrieben.

4.1.1 Kapillare

Es wird eine PTFE Kapillare der Firma *Krüss* verwendet. Sie hat eine Länge von 2,9 cm und einen Innenradius von ca. 0,24 mm. Ihr Außendurchmesser beträgt 1,94 mm. Die Kapillare kommt auch bei dem von Krüss entwickelten Blasendruck-Tensiometer *PocketDyne*, einem handbetriebenen Gerät zur Bestimmung der Oberflächenspannung zum Einsatz. Das Material, (PTFE), aus dem die Kapillare besteht, ist hydrophob. Handelt es sich bei der zu untersuchenden Flüssigkeit um Wasser oder eine wässrige Lösung, so dringt diese nach dem Blasenabriss nicht in die Kapillare ein (siehe Abbildung 3.7 aus Abschnitt 3.2.6). Andere Flüssigkeiten wie z. B. Isopropanol können aber eindringen.

Es wurden auch Versuche mit Glaspipetten mit einem Innenradius von ca. 0,67 mm gemacht. Die Steighöhe bei diesen Kapillaren ist mit einem knappen Zentimeter für Wasser allerdings sehr groß. Die Glaskapillaren sind daher für die Blasendruckmethode ungeeignet (siehe Abschnitt 3.2.6).

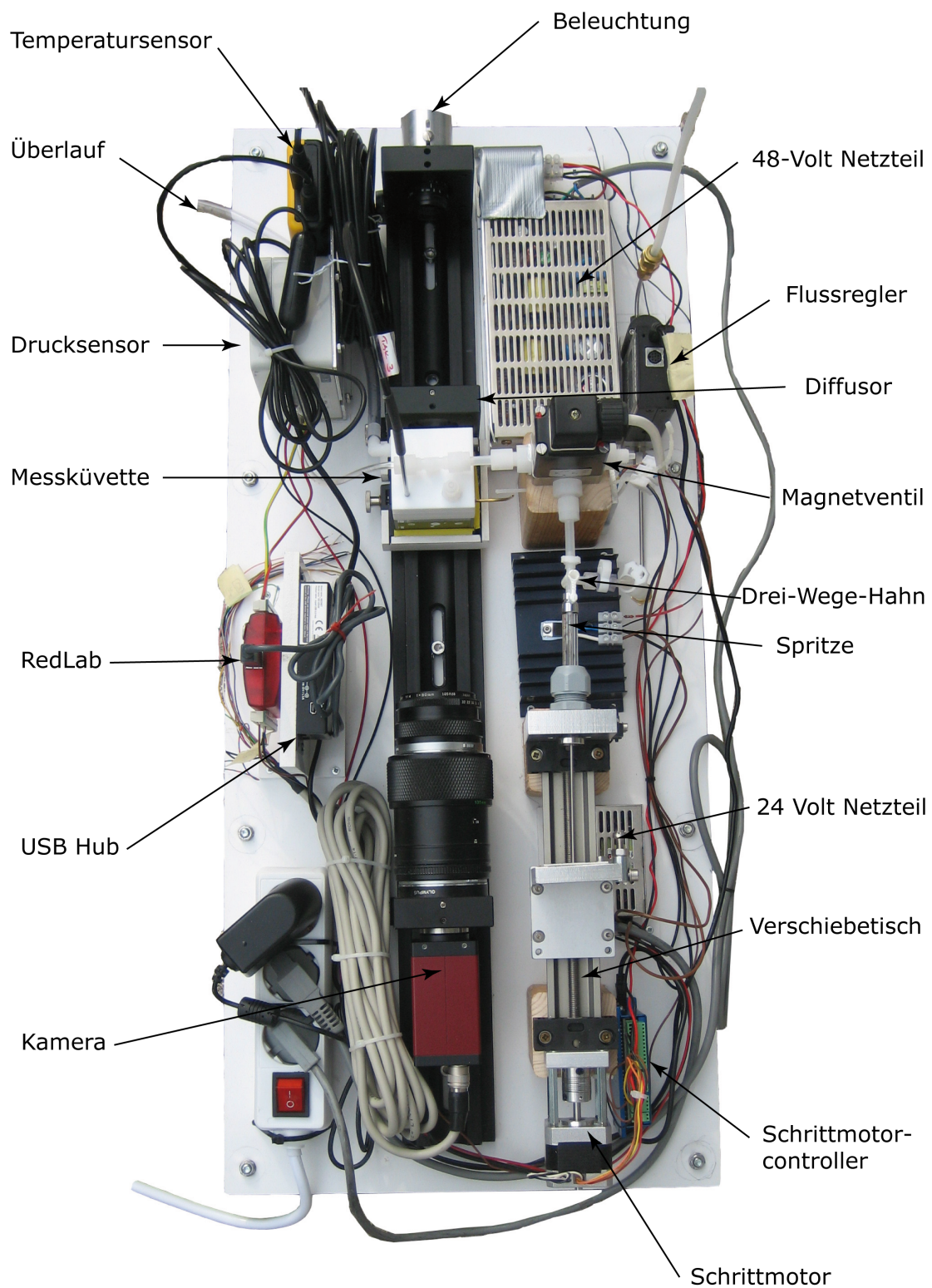


Abbildung 4.1: Der Aufbau des Oberflächenspannungsmessgeräts, so wie er für die Messungen verwendet wurde.

4.1.2 Küvette

Die würfelförmige Messküvette der Firma *Hellma* hat die Innenmaße $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ (B x L x H). Bei der Fertigung werden die *B 270 Superwite* Kronglasplatten von *Schott Desag* direkt miteinander verschmolzen. Das hat den Vorteil, dass die Küvette keine Klebestellen hat, die einen Effekt auf die Oberflächenspannung haben können, wenn einzelne Moleküle des Klebstoffes in die Messflüssigkeit gelangen und sich dort als Film an der Oberfläche anlagern. Die Wandstärke der Küvette beträgt 2,5 mm.

Zu Beginn der Arbeit wurden auch Versuche mit einer selbstgebauten, mit UV-Kleber zusammengeklebten Küvette durchgeführt. Die Küvette von Hellma hat allerdings die Vorteile, dass sie, wie schon erwähnt, keine Klebestellen enthält und auch einfach nachbestellt werden kann.

Da die Küvetten sehr genau verarbeitet sind, passt der eigens für das Gerät gebaute Deckel (Abschnitt 4.1.3) auch exakt auf eine nachbestellte Hellma-Küvette.

4.1.3 Deckel

Der Deckel wurde speziell für dieses Gerät gebaut und passt genau auf die Messküvette. In Abbildung 4.2 ist eine Skizze des Deckels zu sehen. Er besteht aus Teflon und hat neben dem Schutz der Messflüssigkeit vor Umgebungsschmutz noch weitere wichtige Aufgaben. Einmal dient er als Kapillarhalterung. Die Kapillare wird mit Hilfe eines Stempels direkt in ein Loch mit passendem Durchmesser gesteckt, so dass sie eine bestimmte Einstecktiefe erreicht. Dadurch wird das Wechseln der Kapillaren möglich, wobei alle Kapillaren immer exakt gleich tief im Deckel sitzen. Dies ist ein sehr wichtiger Punkt, da dadurch gewährleistet werden kann, dass die Eintauchtiefe der Kapillare in die Flüssigkeit und damit der hydrostatische Druck, von der Dichte der Flüssigkeit einmal abgesehen, immer gleich ist. Auf die andere Seite des Kapillaranschlusses wurde ein T-förmiger Anschluss von *Serto* geschraubt, so dass eine direkte Verbindung zum Bohrloch der Kapillare besteht. An die eine Seite des T-Stücks wird der Drucksensor angeschlossen, über die andere Seite wird die Luft eingeleitet.

Zum Einlassen der Flüssigkeit befindet sich ein weiterer Sertoanschluss im Deckel (siehe Abbildung 4.2), an den direkt ein Schlauch von z. B. einem Wellenkanal angeschlossen werden kann. Über einen Hahn kann der Flüssigkeitsstrom an bzw. aus gestellt werden.

Die Temperatursonde wird in ein eigens hierfür vorgesehenes Loch gesteckt und genau wie die Kapillare durch das weiche Material des Deckels festgehalten.

Seitlich am Deckel befindet sich ein Überlauf. Die Flüssigkeit steigt bis zu diesem Überlauf und hat dadurch eine definierte Höhe und die Kapillare damit eine definierte Eintauchtiefe. Überlaufendes Wasser wird über einen Schlauch abgeleitet. Die Eintauchtiefe der Kapillarspitze beträgt $h = 24,2 \text{ mm} \pm 0,8 \text{ mm}$. Für den hydrostatischen Druck gilt:

$$p_{hyd} = \rho gh \quad (4.1)$$

Die Eintauchtiefe h kann im angegebenen Bereich variieren, was einen systematischen Fehler der Messung ausmacht. Auf die Oberflächenspannung ergibt sich ein Fehler von $\pm 0,98 \text{ mN/m}$. Der relative Fehler schwankt je nach Oberflächenspannung der Flüssigkeit etwa zwischen 1,3 % und 4 %.

Da die Flüssigkeit höher als der Rand der Küvette steigt, muss der Deckel wasserdicht auf der Küvette sitzen. Um das zu erreichen, wird der Deckel vor der Montage mit zwei Lagen Teflonband abgedichtet.

Damit sich in der Messküvette kein Überdruck bildet, hat der Deckel ein kleines Lüf-

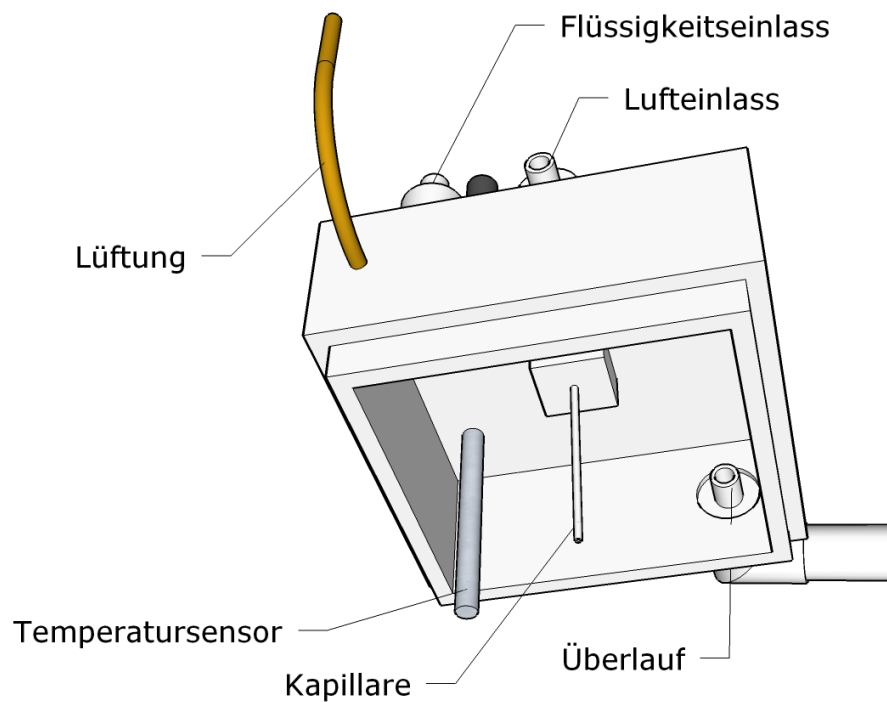
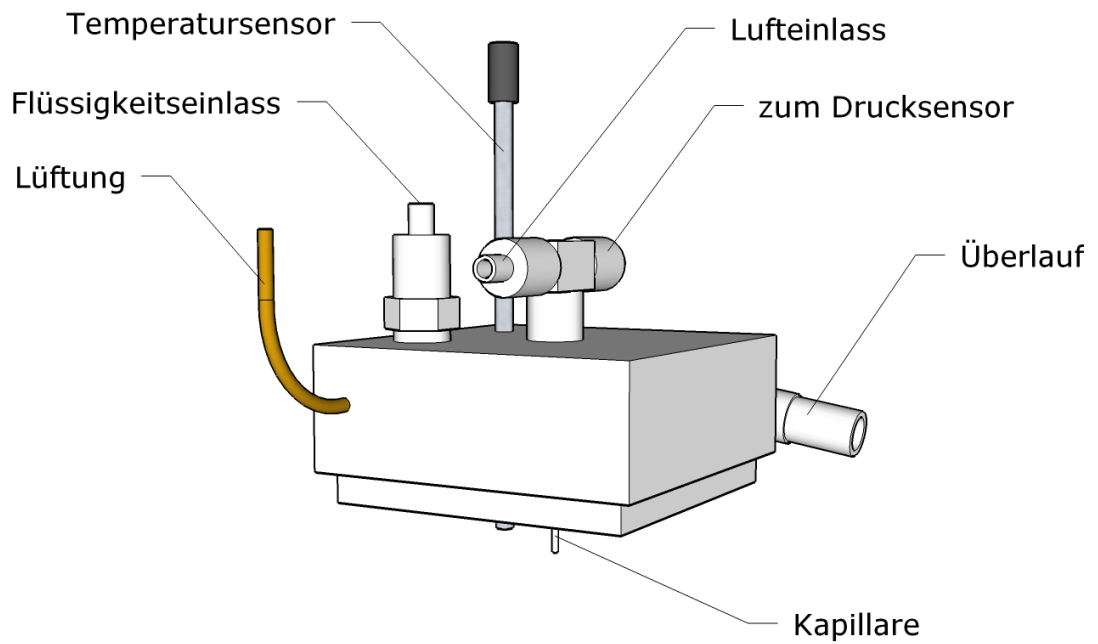


Abbildung 4.2: Skizze des Teflondeckels mit seinen Anbauteilen: Kapillare, Temperatursonde und Serto-Schlauchanschlüsse. Das obere Bild zeigt den Deckel von schräg oben und das untere Bild von schräg unten.

Kameraeigenschaften	
Auflösung	640 x 480 Pixel
Pixelgröße	7,4 μm x 7,4 μm
Max frame rate	208 fps
Belichtungszeit	18 μs ... ca. 67 s
ADC	14 bit
Dimensionen (L x H x B)	98,8 mm x 44 mm x 44 mm

Tabelle 4.1: Kameraeigenschaften der Pike F032B.

tungsloch. Das Lüftungsloch ist nur knapp über dem Flüssigkeitspiegel angebracht. Ein kleines Messingröhrchen verhindert das Austreten der Flüssigkeit.

4.1.4 Kamera

Zur Bildaufnahme wird eine *Pike F032B* Kamera von *Allied Vision Technologies* verwendet. In Tabelle 4.1 sind einige Eigenschaften der Kamera aufgeführt. Die Frame Rate kann nicht manuell eingestellt werden. Sie ist beim verwendeten Format F7 Mode0 immer gleich ihrem Maximalwert von 202,53 Hz. Eine so hohe Frame Rate ist nötig, um das teilweise sehr schnelle Blasenwachstum genau beobachten zu können. Die Übergabe der Bilder an den PC erfolgt über FireWire B.

Als Objektiv wird ein *Zuiko MC 1:1 Auto-Makro 1:4/80 mm* Makroobjektiv von *Olympus* in Verbindung mit einem ebenfalls von Olympus hergestellten Auto-Makro Tubus verwendet. Der Auto-Makro Tubus ist ein variabler Zwischenring, dessen Länge stufenlos zwischen 65 mm und 116 mm eingestellt werden kann. Dadurch sind Vergrößerungen zwischen 1:1 (Objekt wird in Originalgröße auf dem Sensor abgebildet) und 1:2 (die Abbildung auf dem Sensor ist halb so groß wie das Objekt) möglich. Das System wird bei einer Vergrößerung von 1:1,5 betrieben, um einen guten Überblick über die Vorgänge an der Kapillare zu haben. Dadurch kann eventuelles Eindringen von Flüssigkeit und auch das Aufplatzen der Blase während der Totzeit beobachtet werden. Allerdings wäre auch eine Vergrößerung von 1:1 denkbar, um eine genauere Radiusbestimmung zu ermöglichen.

Die Kamera ist mit Hilfe eines Reiters beweglich auf der optischen Schiene befestigt. Abbildung 4.3 zeigt eine Skizze der optischen Schiene zusammen mit Küvette, Kamera und Beleuchtung.

4.1.5 Beleuchtung

Als Beleuchtungsquelle dient eine *Luxeon LXHL-PE09* LED. Sie strahlt mit einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 505$ nm. Die LED ist zur Kühlung mit Hilfe eines Wärmeleitklebers auf eine kleine Aluminiumplatte geklebt und befindet sich im Brennpunkt der verwendeten C-Mount Linse. Dadurch wird eine Beleuchtung mit parallelen Lichtstrahlen erreicht (siehe Abschnitt 2.4.1).

Die LED kann mit bis zu 1000 mA und 3,9 V betrieben werden, aber bei der verwendeten Belichtungszeit von 0,02 ms reicht ein Strom von ca. 80 mA und eine Spannung von 2,5 V aus.

Zwischen Beleuchtung und Messküvette wird ein Diffusor in den Strahlengang gebracht. Durch den Diffusor werden die harten Kanten der LED Beleuchtung geglättet. Man erhält ein gleichmäßig beleuchtetes Bild, ohne die störende Struktur der LED.

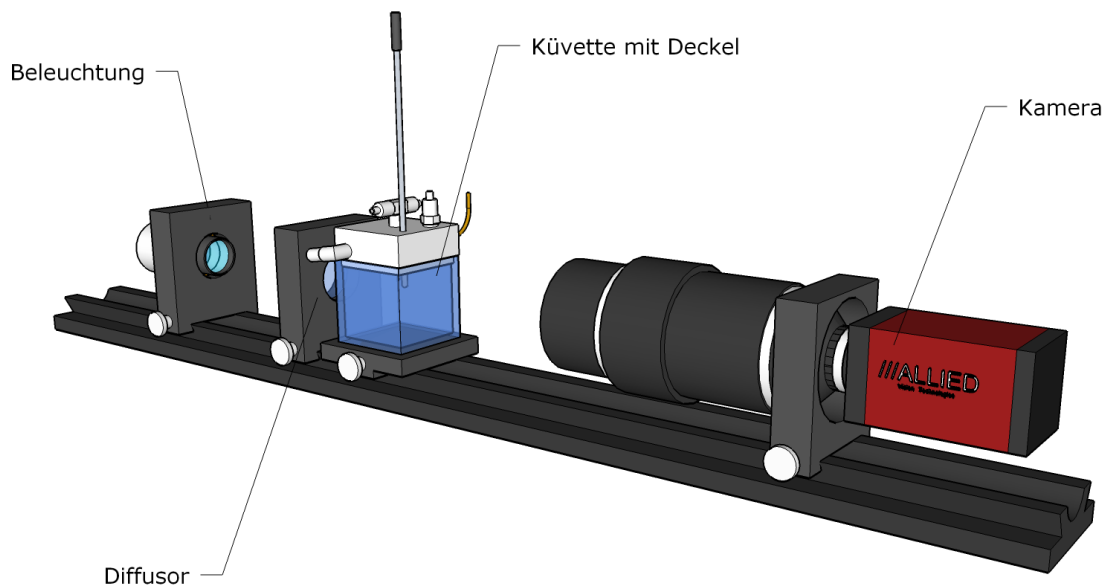


Abbildung 4.3: Skizze der optischen Schiene.

4.1.6 Drucksensor

Zur Bestimmung des Blaseninnendrucks wird ein *Digima* "AP" Druckwandler von *Special Instruments* verwendet. Das Gerät wird als Differenzdrucksensor betrieben. Das heißt, der Druck wird gegen einen Referenzdruck gemessen und die Differenz wird ausgegeben. Der Messbereich des Drucksensors beträgt 1000 Pascal. Die Genauigkeit wird vom Hersteller mit 0,25% angegeben. Für die Ansprechzeit gilt $t_{90} = 5$ ms. Das heißt, dass der vom Druckwandler nach 5 ms ausgegebene Wert etwa 90% des Endwertes entspricht. Der Druckwandler wandelt die gemessenen Druckwerte in eine Spannung um und übergibt diese an das RedLab, welches die Spannung an den PC übermittelt (siehe auch Abschnitt 4.1.7). Der Drucksensor ist direkt über ein T-Stück mit der Kapillare verbunden und misst den Druck im gesamten Luftsystem Blase, Kapillare und Schlauchzuführungen gegen den Atmosphärendruck. Der Druck variiert bei den Messungen um einige hundert Pascal. Eine mit dem Sensor aufgenommene Druckkurve ist z. B. in Abbildung 3.2 dargestellt.

4.1.7 RedLab

Das Messmodul *RedLab 1408FS* der Firma *Meilhaus Electronic* ist das Verbindungsglied zwischen Messapparat und PC. Es steuert die simultane Datenaufnahme von Kamera und Drucksensor, denn zur Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung muss der Blasenradius und der Blaseninnendruck zum gleichen Zeitpunkt bekannt sein. Dabei gibt die Kamera über ihre Frame Rate den Takt vor. Während der Bildaufnahme setzt die Kamera einen Spannungswert auf 'high'. Die Spannung liegt an einem Pin der Kamera an und wird über ein Triggerkabel an das RedLab übergeben. Bei steigender Flanke, wenn also die Spannung am Ausgangspin der Kamera gerade auf high umschaltet, gibt das RedLab einen Druckmesswert an den PC weiter. Die Datenübergabe an den PC erfolgt via USB. Während der gleichen Zeit wird auch von der Kamera ein Bild an den PC übermittelt.

Über das RedLab läuft auch die Steuerung des Magnetventils. Das RedLab kann eine

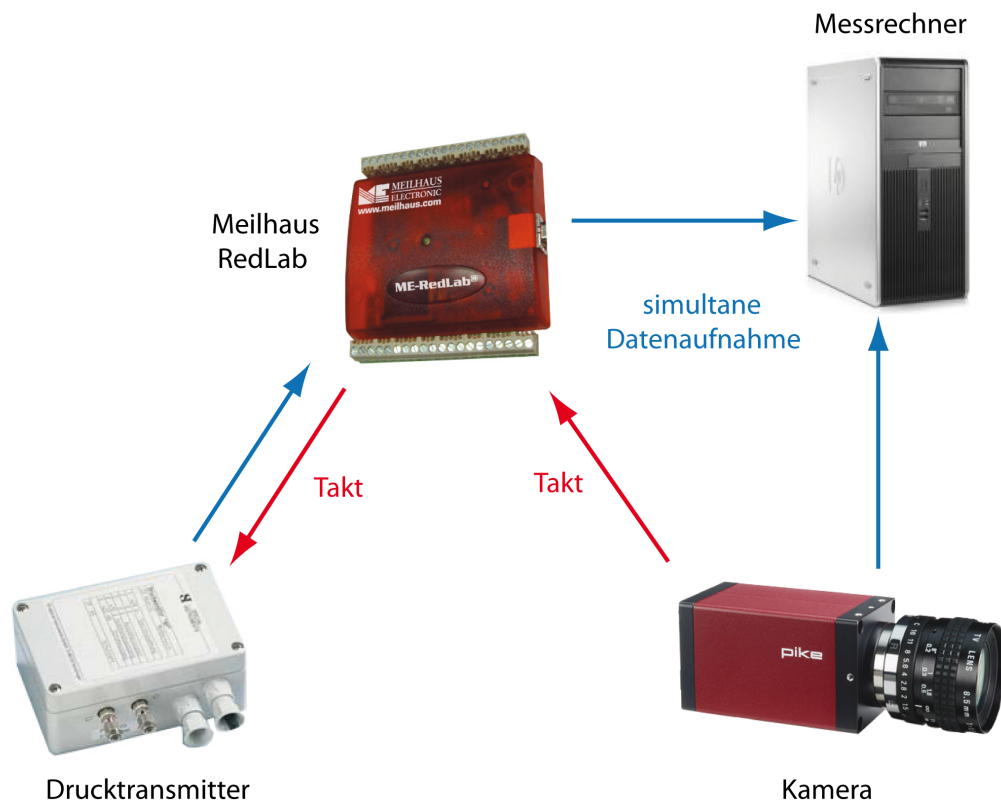


Abbildung 4.4: Verschaltung der Kamera, des Drucksensors und des RedLab zur simultanen Datenaufnahme. Die Kamera gibt über die Frame Rate den Takt vor, welcher über das RedLab an den Drucksensor weitergegeben wird. Die Daten werden über das RedLab via USB und von der Kamera direkt über FireWire B an den PC übergeben.

Spannung von 5 Volt ausgeben. Dadurch wird mit Hilfe eines MOSFETs (Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor) die Spannungsversorgung des Magnetventils geregelt. Die Regelung über den MOSFET funktioniert so, dass wenn das RedLab eine Spannung ausgibt keine Spannung am Ventil anliegt und umgekehrt. Wenn am Magnetventil die 24 Volt Versorgungsspannung anliegen, ist der Durchgang zur Kapillare versperrt und der zur Atmosphäre offen. Umgekehrt ist der Durchgang zur Kapillare offen, wenn keine Spannung am Ventil anliegt. Das Ventil kann also mit Hilfe des RedLab über den PC gesteuert werden.

4.1.8 Flussregler

Es wird ein Massenflussregler der Firma *Analyt* verwendet, mit dem Flüsse im Bereich 0 - 10 ml/min eingestellt werden können. Die Einstellung des gewünschten Sollflusses erfolgt hierbei über den PC. Der Flussregler muss an Druckluft angeschlossen werden. Ein kleiner Nachteil des Flussreglers ist, dass immer ein geringer Luftstrom durchgelassen wird. Selbst wenn der Sollfluss auf 0 ml/min eingestellt ist, macht der Regler nicht komplett zu, sondern lässt immer eine kleine Gasmenge durch. Eine Oberflächenuntersuchung an einer nicht weiterwachsenden Oberfläche, wie sie in Abschnitt 7.7 beschrieben wurde, ist mit dem Analyt nicht möglich. Für solche Messungen mit gestopptem Blasenwachstum muss die Spritze, die im nächsten Teil beschrieben wird, verwendet werden.

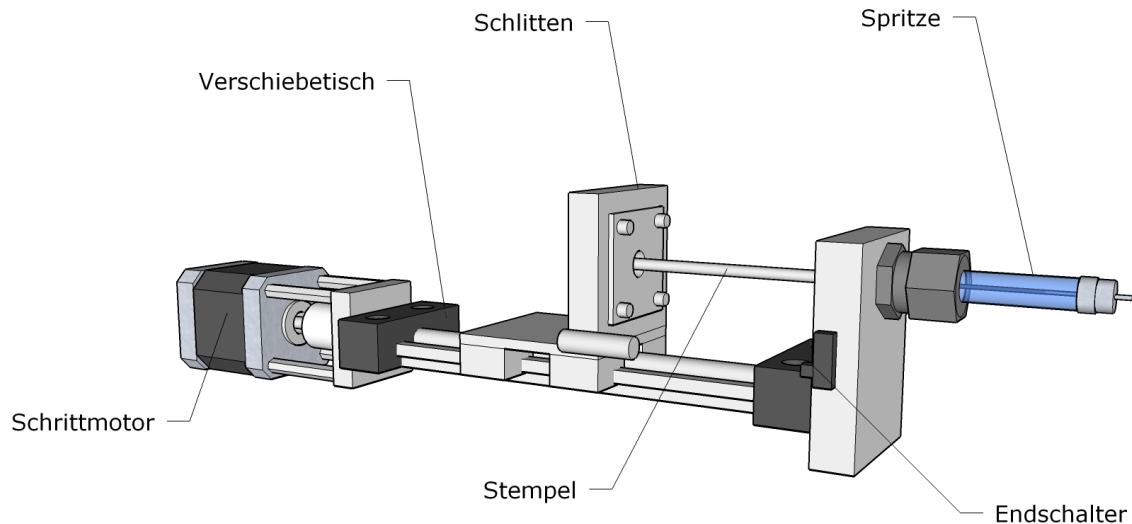


Abbildung 4.5: Skizze der Spritze. Mit Hilfe des Schrittmotors und des Verschiebetisches kann die Spritze aufgezogen und abgedrückt werden. Eine Referenzposition des Schlittens kann über den Endschalter erreicht werden.

4.1.9 Spritze

Die bei dem Oberflächenspannungsmessgerät zum Einsatz kommende *MS-GLL025* Spritze von *Exmire* hat ein Maximalvolumen von 0,25 ml. Mit dem vollen Spritzenvolumen können etwa 10 Luftblasen erzeugt werden. Die Spritze ist auf einem Verschiebetisch montiert und kann mit Hilfe eines Schrittmotors aufgezogen und abgedrückt werden (siehe Abbildung 4.5). Dabei wird das Glasgehäuse festgehalten und der Stempel über einen auf dem Verschiebetisch beweglichen Schlitten in der Spritze vor- und zurückbewegt. Die Halterung ist so konstruiert, dass die Spritze gewechselt oder durch eine Spritze mit anderem Volumen ersetzt werden kann.

Der Schrittmotor wird über den PC gesteuert und kann mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten fahren. Dadurch können verschiedene Gasflussgeschwindigkeiten und damit Blasenfrequenzen erzeugt werden. Am Schlitten ist ein Stab befestigt, der einen Mikroschalter betätigt, wenn der Schlitten eine bestimmte Position erreicht. Der Schalter wird gedrückt, wenn der Stempel das gesamte Luftvolumen aus der Spritze gedrängt hat. Zu Beginn einer Messung fährt der Schlitten diese Position an und verwendet sie als Referenzposition.

4.1.10 Temperatursensor

Da die Oberflächenspannung auch von der Temperatur abhängt (siehe Abschnitt 2.2.2), muss diese während der Messung bestimmt werden. Hierfür wird ein *GMH 3710* Thermometer von *Greisinger* verwendet. Es gibt die Temperaturdaten direkt über USB an den PC weiter. Die Temperatursonde wird dabei am Deckel befestigt (siehe Abschnitt 4.1.3) und misst direkt in der Messflüssigkeit.

5 Durchführung

5.1 Vorbereitung

5.1.1 Reinigung

Bevor eine Messung gestartet werden kann, muss sicher gestellt werden, dass alle Geräte, die mit der Messflüssigkeit in Kontakt kommen, frei von Schmutz und Verunreinigungen sind. Verschmutzungen können das ganze Messergebnis verfälschen, da sich die Schmutzteilchen an der Oberfläche anlagern, und die Oberflächenspannung zusätzlich herabsetzen können. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, ist eine gründliche Reinigung daher unumgänglich.

Die Messküvette, der Deckel mit Kapillare und den anderen Anbauteilen, sowie der Flüssigkeitsschlauch werden vor der Messung gründlich mit VE-Wasser (vollentsalztes Wasser) gespült und danach mit Druckluft getrocknet. Anschließend werden die Teile mit Aceton und Isopropanol gereinigt und entfettet. Da diese beiden Substanzen ebenfalls die Oberflächenspannung herabsetzen, müssen sie rückstandslos entfernt werden. Die Geräte werden daher erneut mit Druckluft getrocknet. Es müssen vor allem auch die Kapillare und die Schläuche gut ausgeblasen werden. Auf Grund ihrer geringen Siedepunkte verdunsten Aceton und Isopropanol sehr gut. Danach werden alle Teile mit der Messflüssigkeit gespült. Um während der Reinigung Hautkontakt und damit eine Verunreinigung z. B. durch Fett zu verhindern, werden Handschuhe getragen.

5.1.2 Zusammenbau

Nach gründlicher Reinigung aller Teile wird die Messküvette zusammengesetzt. Zum Abdichten wird der Rand der Küvette mit zwei bis drei Lagen Teflonband umwickelt. Danach wird der Deckel vorsichtig auf die Kapillare gesetzt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass sich der Deckel nicht verkeilt. Unter zu festem Druck kann die Küvette nachgeben und springen. Um den Deckel möglichst dicht auf der Küvette zu halten, wird er leicht angedrückt und mit Tape von außen fixiert. Die Küvette passt genau in eine am Reiter befestigte Halterung. Wenn der Reiter der Kamera und der Küvette nicht verstellt werden, befindet sich die Kapillare, die in der Mitte des Deckels angebracht ist (siehe Abschnitt 4.2), genau in der Schärfeebene der Kamera. Nach dem Anschließen der Schläuche vom Drucksensor und vom Magnetventil ist das Gerät fertig zur Datenaufnahme.

5.2 Messung

Messungen wurden mit unterschiedlichen Stoffen und Stoffkonzentrationen durchgeführt. Unter anderem wurde mit VE-Wasser, Isopropanol-Lösungen und Triton X-100 Lösungen (2.2.3) gemessen. Dabei wurden die Messlösungen jeweils unmittelbar vor der Messung gemischt, um eine Veränderung der Lösung durch z. B. unterschiedliche Verdunstungsgeschwindigkeiten der in der Lösung enthaltenen Stoffe zu vermeiden. Die Konzentration von den Triton Lösungen wird in g/l angegeben. Um die Isopropanol-Lösungen mit den in

Landolt-Börnstein [36] angegebenen Werten vergleichen zu können, wurden die Konzentrationen nach dem dort verwendeten dimensionslosen Stoffmengenanteil, der früher auch als Molenbruch bezeichnet wurde, gemischt. Für eine Lösung, die sich wie im vorliegenden Fall nur aus den zwei Stoffen Propanol und Wasser zusammensetzt, ist der Stoffmengenanteil x_{Prop} wie folgt definiert:

$$x_{Prop} = \frac{n_{Prop}}{n_{Wasser} + n_{Prop}}$$

Dabei bezeichnet n die jeweilige Stoffmenge.

Ein für die Bildverarbeitungssoftware *Heurisko*[®] geschriebenes Skript sorgte für die automatische Datenaufnahme.

5.2.1 Messungen mit dem Flussregler

Um die dynamische Oberflächenspannung zu bestimmen, müssen wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, Oberflächenspannungswerte bei unterschiedlichen Blasenfrequenzen aufgenommen werden. Durch Variieren der Flussgeschwindigkeit kann direkt die Blasenfrequenz verändert werden. Bei jeder Messung wurde die Flussrate in 20 Schritten von 0,5 ml/min bis auf 10 ml/min erhöht. Pro Flussrate wurden 2500 Bilder und die zugehörigen Drücke aufgenommen, sowie einmal die Temperatur bestimmt. Je nach Flussgeschwindigkeit wurden pro Messung zwischen 5 und 65 Blasen beobachtet. Die genaue Anzahl hängt allerdings auch von der verwendeten Lösung ab, da sich die Blasenfrequenz aus Gründen, die bei der Beschreibung des Blasenlebensdauerverfahrens in Abschnitt 3.2.7 angeführt wurden, mit der Oberflächenspannung ändert.

5.2.2 Messungen mit der Spritze

Wie bei den Messungen mit dem Flussregler wurden auch bei den Messungen mit der Spritze unterschiedliche Blasenfrequenzen erzeugt. Die Blasenfrequenz wurde in 20 Schritten erhöht und bei jeder Frequenz wurden 2500 Messwerte aufgenommen. Zusätzlich wurde bei jeder Blasenfrequenz einmal die Temperatur bestimmt. Bei den Messungen werden in VE-Wasser je nach Blasenrate zwischen 3 und 10 Blasen beobachtet. In Lösungen mit geringerer Oberflächenspannung sind etwas mehr Blasen möglich.

5.2.3 Messungen mit gestopptem Blasenwachstum

Mit der Spritze wurden auch Messungen bei gestopptem Blasenwachstum durchgeführt, um eine längerfristige Entwicklung der Oberflächenspannung, vor allem bei Lösungen mit geringer Tensidkonzentration, bei denen sich die Oberflächenspannung nur langsam ändert und ein Grenzwert erst nach ein paar Sekunden erreicht wird, beobachten zu können. Bei den Messungen wurden jeweils eine oder zwei Blasen erzeugt um eine frische Oberfläche zu erhalten, bevor das Wachstum gestoppt wurde (vgl. Abschnitt 7.7).

6 Auswertemethode

Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Programme *Heurisko*[®] und *Matlab*[®].

6.1 Bestimmung des Abbildungsmaßstabs

Aus den aufgenommenen Bildern soll der Radius der Luftblasen bestimmt werden. Um den Radius in Millimeter angeben zu können, muss bekannt sein, wie vielen Millimetern in der Objektebene ein Pixel in der Sensorebene entspricht. Zur Bestimmung dieses Abbildungsmaßstabs wurde ein Lineal verwendet, welches in die mit Wasser gefüllte Messküvette gestellt wurde. Bei voll geöffneter Blende und fest eingestelltem Fokus wurden zehn Bilder aufgenommen, wobei vor jedem Bild das Lineal neu positioniert und fokussiert wurde, indem die Position der Kamera auf der optischen Schiene leicht verrückt wurde (siehe Abbildung 4.3). Der Schärfebereich ist kleiner als ein Millimeter und dadurch die Kameraposition gut einstellbar. Auf den Bildern sind jeweils vier Millimeterstriche zu sehen. Mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware *Heurisko*[®] wurden die Schwerpunkte der Millimeterstriche bestimmt. Bei den rechteckigen Millimeterstrichen fällt der jeweilige Schwerpunkt mit dem Mittelpunkt zusammen und in y-Richtung beträgt der Abstand zwischen zwei Mittelpunkten gerade einen Millimeter. Um eine Eichgerade zu erhalten, wurden die Positionen der Mittelpunkte der Millimeterstriche in der Sensorebene in Pixeln gegen die Positionen der Striche in der Objektebene in Millimeter dargestellt (Abbildung 6.1). Die Steigung der Eichgeraden gibt die Strecke in der Objektebene in mm an, die einem Pixel im Bild entspricht.

Aus den zehn Eichgeraden wurde der Mittelwert und der Fehler des Mittelwerts bestimmt. Der Abbildungsmaßstab ergab sich zu:

$$1\text{Pixel} \hat{=} \left(8,987 \cdot 10^{-3} \pm 0,008 \cdot 10^{-3} \right) \text{mm}$$

6.2 Radiusbestimmung

Die aufgenommenen Bilder zeigen typischerweise die Kapillare und eine daran hängende Luftblase unterschiedlicher Größe. Wenn die Luftblase gerade abgerissen ist, ist auf den Bildern nur die Kapillare zu sehen. Dabei erscheint, wie schon in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, eine Luftblase und die Kapillare im Bild dunkel und der Hintergrund hell. Ziel ist es, aus diesen Bildern den Radius der Luftblase zu bestimmen. Dazu muss zunächst der Rand der Luftblase ermittelt werden.

6.2.1 Bestimmung von Objektkanten

Ein zusammenhängendes Objekt besteht in der Regel aus Pixeln, die alle mehr oder weniger den gleichen Grauwert haben. Am Rand des Objekts ändert sich der Grauwert. Daher kann die Objektkante mit Hilfe des Grauwertgradienten bestimmt werden. In Abbildung 6.2 ist eine verrauschte Grauwertkante zusammen mit ihrer ersten Ableitung zu sehen. Durch die erste Ableitung wird eine Kante als Extremwert dargestellt. Im Bild, welches mit dem

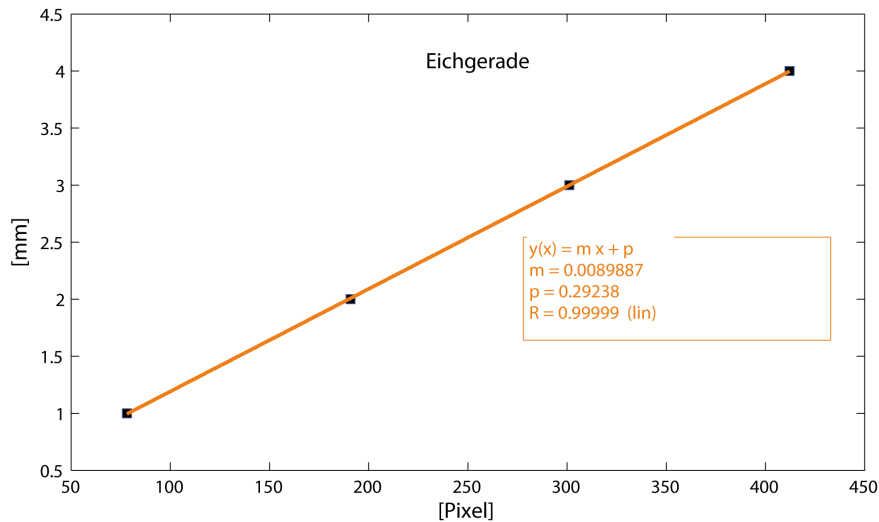


Abbildung 6.1: Die Strecke im Objektraum, die einem Pixel im Bild entspricht, ergibt sich als Steigung der Eichgeraden.

Gradienten erzeugt wurde, erscheinen die Kanten hell und alle anderen Bereiche dunkel. Dabei werden aber nur Grauwertänderungen in Richtung des Gradienten detektiert, wenn die Objektkante senkrecht zur Gradientenrichtung liegt. Liegt die Objektkante in Richtung des Gradienten, so ändert sich der Grauwert in dieser Richtung nicht. Um alle Kanten eines Bildes detektieren zu können, wird der Gradient sowohl in x-Richtung als auch in y-Richtung ermittelt, und der Betrag bestimmt. Dazu wird der Operator $|\hat{G}|$, der durch

$$|\hat{G}| = [\hat{G}_x^2 + \hat{G}_y^2]^{1/2} \quad (6.1)$$

definiert ist, pixelweise auf das Bild angewendet. Dabei bezeichnen \hat{G}_x und \hat{G}_y die Operatoren, durch die die Gradienten in x-Richtung bzw. in y-Richtung bestimmt werden können.

Eine ausführliche Beschreibung zur Bestimmung von Objektkanten wird von Jähne [18] gegeben.

6.2.2 Blasenrand

Die Vorgehensweise zur Bestimmung des Rands der Luftblasen ist folgende: Zunächst wird wie in 6.2.1 beschrieben der Betrag des Gradienten der aufgenommenen Bilder bestimmt. Anschließend werden die Gradientenbilder in binäre Bilder umgewandelt. Dazu werden alle Pixel, deren Grauwert größer als der halbe maximale Grauwert des Gradientenbildes ist, auf Eins gesetzt, und alle anderen auf Null. Die Bilder haben dann nur noch zwei Grauwerte, nämlich schwarz und weiß. Je höher der Extremwert und damit der Grauwert der Gradientenbilder, desto schärfer bzw. steiler ist die Objektkante des ursprünglichen Bildes. In den aufgenommenen Blasenbildern liegt die schärfste Kante zwischen Blase bzw. Kapillare und Hintergrund an. Indem alle Pixel im Gradientenbild auf Null gesetzt werden, deren Grauwert geringer als der halbe maximale Grauwert ist, werden die Kanten des Gradientenbildes, die durch Rauschen des ursprünglichen Bildes entstehen, eliminiert. Zusätzlich wird die Kante im binären Bild schmaler und schärfer. In Abbildung 6.3 ist das binäre Bild zusammen mit dem ursprünglichen Bild dargestellt.

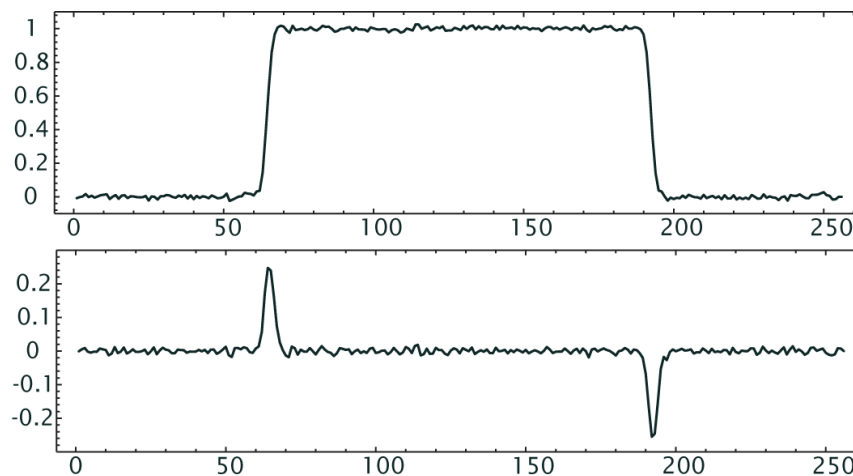


Abbildung 6.2: Zur Veranschaulichung der Bestimmung von Objektkanten in einer Dimension. Die Ableitung hat an den Grauwertkanten Extremwerte. Die Abbildung wurde aus [18] entnommen.

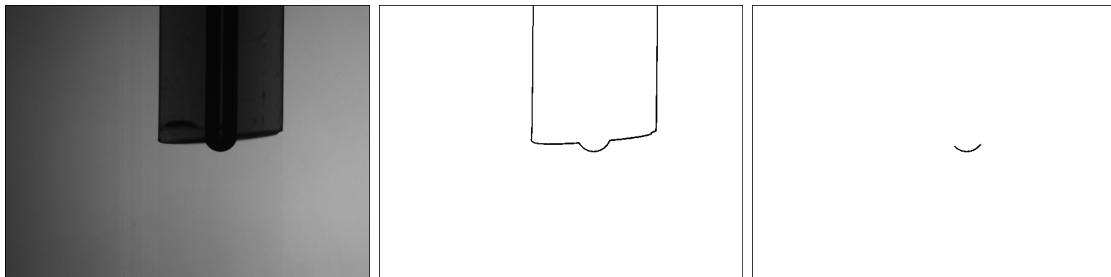


Abbildung 6.3: Bestimmung des Blasenrandes: Das linke Bild ist so, wie es von der Kamera aufgenommen wurde. Das mittlere Bild zeigt den Betrag des Gradienten vom linken Bild. Nach der Multiplikation mit dem Referenzbild (Abbildung 6.4) fällt der Rand der Kapillare weg und es ist nur noch der Rand der Blase zu sehen (rechtes Bild). Zur einfacheren Darstellung wurden die Farben des mittleren und des rechten Bildes invertiert.

Um den störenden Rand der Kapillare zu entfernen, wird ein Referenzbild verwendet. Das ist ein binäres Bild, welches die Kapillare als geschlossene schwarze Fläche zeigt (Abbildung 6.4). Hierfür wandelt man das Bild einer Kapillare in ein binäres Bild um, indem man alle Pixel mit kleinerem Grauwert als ein Schrankenwert auf Eins setzt. Falls die Fläche der Kapillare wegen der inneren Struktur nicht ganz geschlossen ist, kann sie durch die morphologische Operation *Closing* geschlossen werden. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn Flüssigkeit, welche im Bild heller als die Kapillare erscheint, in diese eingedrungen ist. In [18] ist eine ausführliche Beschreibung der Morphologie zu finden.

Die geschlossene Fläche der Kapillare wird durch eine weitere morphologische Operation *Dilatation* vergrößert. Anschließend wird das Bild farbinvertiert, so dass alle Pixel der Kapillare den Wert Null und die Hintergrundpixel den Wert Eins haben. Durch die Vergrößerung der Fläche wird bei der folgenden Multiplikation des Referenzbildes mit den Kantenbildern der Kapillarrand verschwinden und ein Bild des Blasenrandes (Abbildung 6.3 rechts) zurückbleiben.

6.2.3 Radiusberechnung

In *Heurisko*[®] ist eine Funktion implementiert, die an im Bild vorhandene Objekte Kreise anfüttet. Aus den Parametern, die zur Erzeugung dieser Kreise ermittelt werden, kann der Radius berechnet werden. Für Kapillaren mit kleinem Innenradius sind die Blasen

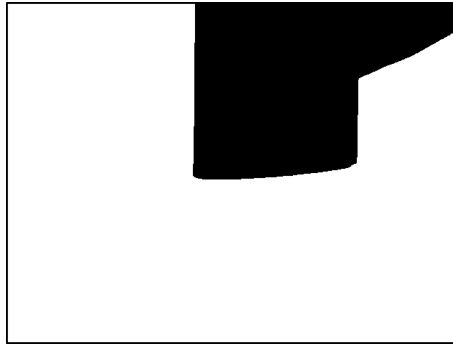


Abbildung 6.4: Binäres Referenzbild mit Kapillare. Die Fläche oben rechts im Bild, die mit der Kapillare zusammenhängt, kommt von einer Luftblase, die kurz vor der Bildaufnahme abgerissen ist, stört aber die Funktionsweise des Referenzbildes nicht.

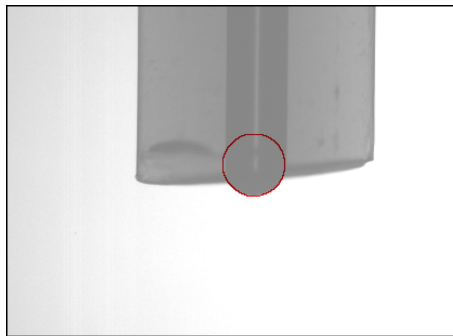


Abbildung 6.5: An eine Blase gefitteter Kreis. Das Bild wurde aufgehellt, um den Kreis besser sichtbar zu machen.

näherungsweise kugelförmig und erscheinen im Bild als perfekte Kreise. In Abbildung 6.5 ist eine Blase zusammen mit ihrem Kreisfit dargestellt.

Bei der verwendeten Kapillare (3.2.6) variiert der Radius der Blasen in einem Intervall zwischen 27 und 130 Pixel. Nur ermittelte Radien, die in diesem Intervall liegen, sind auch sinnvoll. Radien, die außerhalb des Intervalls liegen, kommen von kleinen Objekten, wie z. B. Schmutz oder kleinen Bläschen oder von zufälligen Strukturen, die als Objekte detektiert, und an die ebenfalls Kreise angefitet werden. Für Blasen, die nur ein kleines Stück über den Kapillarrand hinausragen, werden Kreise mit viel zu großen Radien berechnet. In diesem Fall wird die Krümmung noch nicht erkannt und der Rand der Blase wird als Gerade bzw. Kreis mit quasi unendlichem Radius detektiert. Aus den bestimmten Radien werden die Radien, die im sinnvollen Intervall liegen, herausgefiltert und alle anderen Radien auf Null gesetzt.

6.3 Bestimmung der Oberflächenspannung

Nachdem die Radien der Luftblasen bestimmt wurden, kann die Oberflächenspannung berechnet werden. Dies geschieht selbstständig mit Hilfe des Programms *Matlab*[®], welches die berechneten Ergebnisse in Form eines Oberflächenspannungs-Zeit-Plots ausgibt. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe von Gleichung (2.13). Da die bei den Versuchen verwendete Kapillare einen Innenradius von ca. 0,24 mm hat, wird der Korrekturfaktor f , der in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde, bei der Berechnung berücksichtigt. Es gilt:

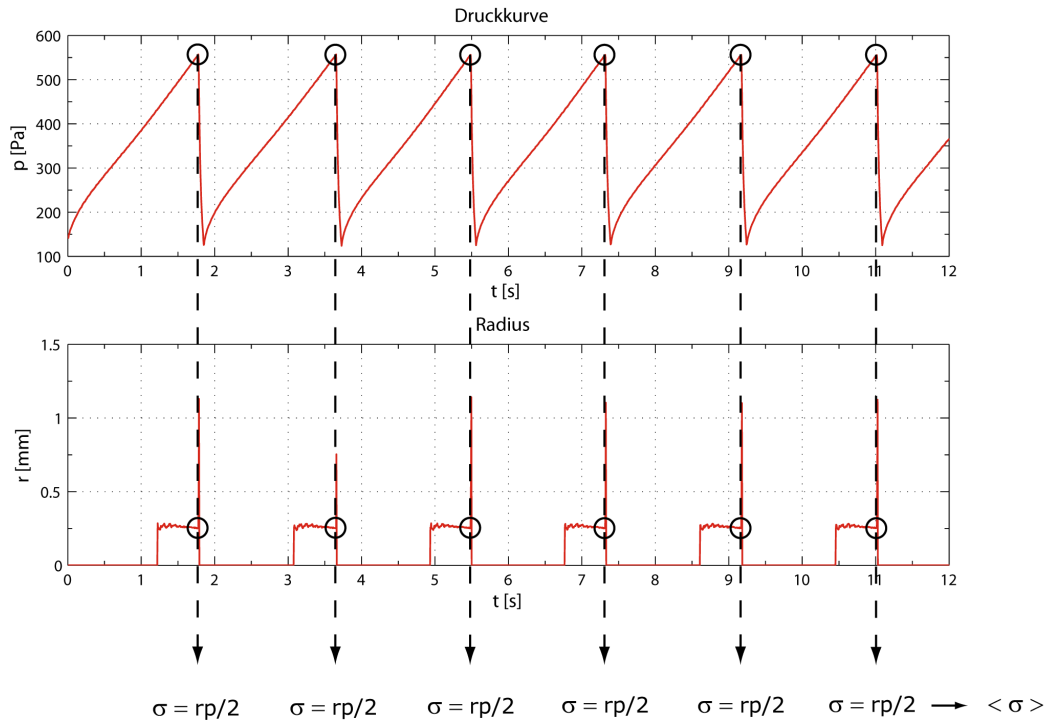


Abbildung 6.6: Zur Veranschaulichung der Bestimmung der Oberflächenspannung σ . Im oberen Schaubild ist der Blaseninnendruck gegen die Zeit und im unteren der Blasenradius gegen die Zeit dargestellt. Die Oberflächenspannung kann aus dem maximalen Druck und dem zugehörigen minimalen Radius bestimmt werden. Für jede Blase wird die Oberflächenspannung berechnet. Anschließend wird aus allen berechneten Werten der Mittelwert bestimmt.

$$\sigma = \frac{r(p - p_{hyd})}{2} f$$

6.3.1 Methode des maximalen Blasendrucks

Die Methode des maximalen Blasendrucks wurde in Abschnitt 3.2.7 beschrieben. Die Oberflächenspannung wird hierbei aus den Werten des maximalen Blasendrucks und des zugehörigen Blasenradius, der zu diesem Zeitpunkt gerade minimal ist, bestimmt (vgl. Abbildung 6.6). Dabei ist es egal, ob die Blasen mit Hilfe des Flussreglers oder der Spritze erzeugt wurden. Pro Blasenfrequenz, die bei der Datenaufnahme schrittweise erhöht wurde, erhält man einen Wert für die Oberflächenspannung, der sich als Mittelwert aller während dieser Blasenfrequenz aufgenommenen Blasen ergibt. Zusätzlich wird die Standardabweichung bestimmt. Da bei den Messungen sowohl mit dem Flussregler als auch mit der Spritze jeweils 20 verschiedene Blasenfrequenzen eingestellt wurden, erhält man auch 20 Oberflächenspannungswerte.

Um die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung zu veranschaulichen, werden die Werte gegen ihr jeweiliges Oberflächenalter t_l dargestellt. Das Oberflächenalter wird ermittelt, indem von der Blasenperiodendauer t , also der inversen Blasenfrequenz, die Totzeit t_t abgezogen wird (vgl. Abschnitt 3.2.1).

$$t_l = t - t_t \quad (6.2)$$

Totzeit t_t und Zeit t zwischen zwei Blasen werden aus der gemessenen Druckkurve be-

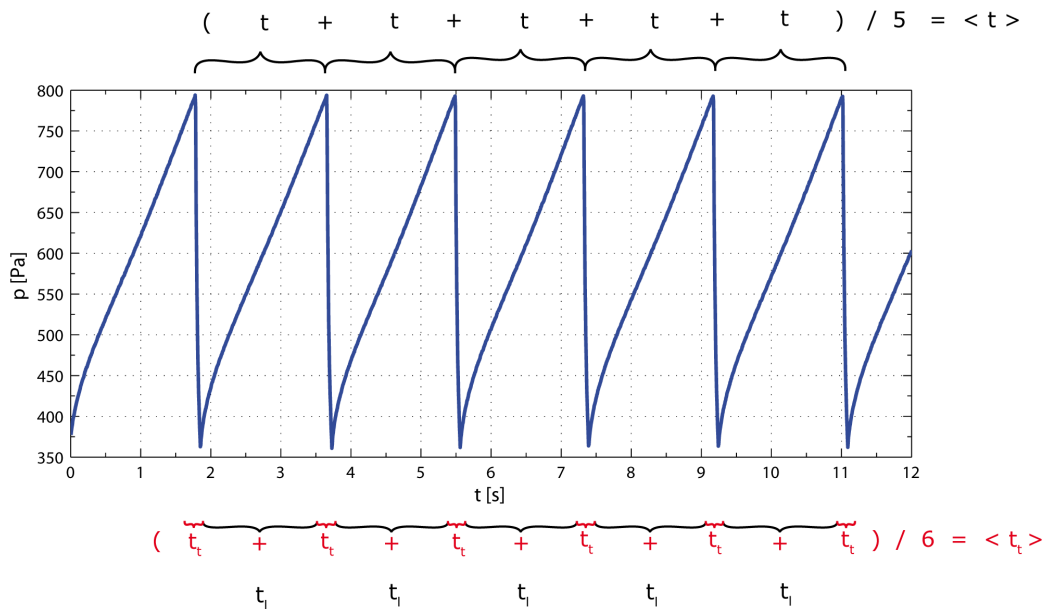


Abbildung 6.7: Druckkurve von VE-Wasser. Totzeit t_t und die Periodendauer t ergeben sich als Mittelwerte aus der Druckkurve. Die Oberflächenlebenszeit wird mit Hilfe von (6.2) bestimmt.

stimmt. Da die Datenaufnahme mit einem von der Kamera vorgegebenen Takt von 202 Bildern pro Sekunde erfolgt, beträgt die Zeit zwischen zwei Messpunkten auf der Druckkurve gerade $1/202$ s. Die Periodendauer kann aus dem Quotienten der Anzahl der Messungen zwischen zwei Druckmaxima pro Bildaufnahmezeit bestimmt werden. Entsprechend ergibt sich die Totzeit aus der Zahl der Messungen zwischen Druckminimum und darauffolgendem Maximum. Die tatsächlichen Zeiten ergeben sich wieder als Mittelwert der aufgenommenen Blasen pro Blasenfrequenz. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 6.7 eine Druckkurve mit fünf Perioden, also fünf Blasen, dargestellt. Die verschiedenen Zeitabschnitte wurden entsprechend beschriftet.

In Abbildung 6.8 ist ein Ausschnitt der Druckkurve bei schneller Blasenrate zu sehen. Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben wurde, nimmt die Totzeit t_t bei schneller Blasenrate einen größeren Bereich der Gesamtzeit t zwischen zwei Blasen ein, als bei langsamer.

Da die Blasenoberfläche nicht konstant ist, sondern mit der Zeit wächst, wird die dynamische Oberflächenspannung in Abhängigkeit der effektiven Zeit angegeben. Die effektive Zeit ist definiert als die Zeit, die vergeht, bis die Oberflächenspannung einer konstant gehaltenen Flüssigkeitsoberfläche auf den gleichen Wert abgefallen ist wie die Oberflächenspannung der wachsenden Blase (siehe Abschnitt 3.2.5). Zur Bestimmung der effektiven Zeit muss unterschieden werden, ob es sich bei der zu untersuchenden Flüssigkeit um eine Lösung, die oberflächenaktive Substanzen enthält, oder um eine reine Flüssigkeit handelt. Für Lösungen mit $\sigma/\sigma_0 \leq 0,8$ gilt Gleichung (3.10):

$$t_{eff} = \frac{3}{7}t$$

Für reine Flüssigkeiten und solche mit niedrigem Tensidanteil ($\sigma/\sigma_0 \approx 1$) sind die gemessenen und die effektiven Zeiten gleich.

Die Oberflächenspannung wird gegen die effektive Blasenlebenszeit dargestellt. Die Schaubilder sind im Ergebnisteil in Abschnitt 7.1 zu finden.

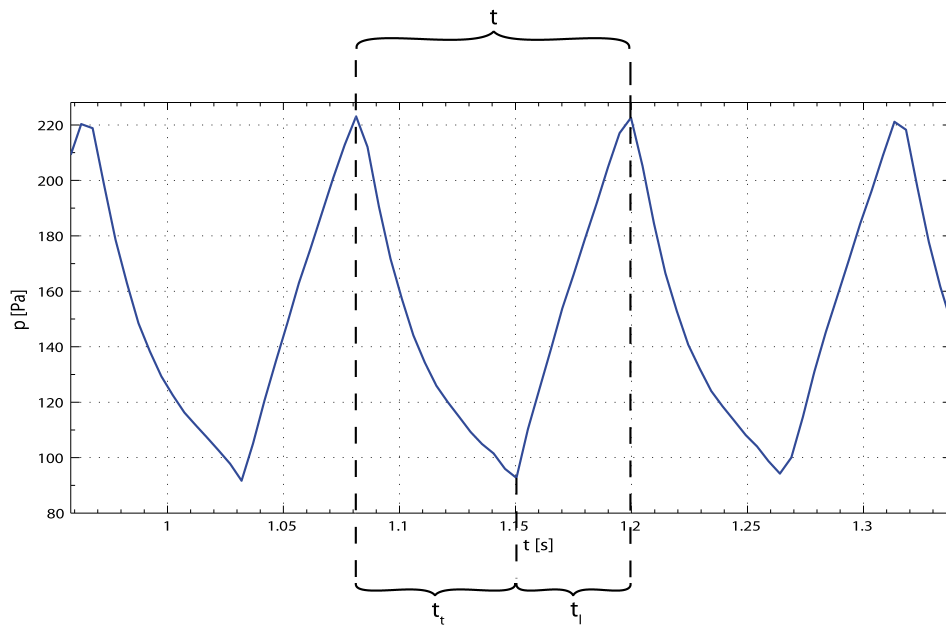


Abbildung 6.8: Druckkurve einer Isopropanollösung bei schneller Blasenrate. Die Blasenrate ist etwa 20 mal so groß wie die aus Abbildung 6.7.

6.3.2 Methode des gestoppten Blasenwachstums

Die Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung mit Hilfe des gestoppten Blasenwachstums wurde in Abschnitt 3.2.7 beschrieben. Dabei wird die Oberflächenspannung mit der Young-Laplace-Gleichung (2.13) bestimmt. Der Unterschied zur Methode des maximalen Blasendrucks besteht darin, dass die Oberflächenspannung nicht nur beim Druckmaximum, sondern für alle Drücke und die zugehörigen Radien berechnet wird. Die Oberflächenspannung kann dann direkt in Abhängigkeit der Zeit angegeben werden, die mit dem Abreißen der vorangegangenen Blase beginnt. In Abschnitt 7.2 sind Ergebnisse, die mit dieser Methode erhalten wurden dargestellt.

7 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

7.1 Methode des maximalen Blasendrucks

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse, die mit der Methode des maximalen Blasendrucks 6.3 ermittelt wurden, vorgestellt und diskutiert. Zunächst werden die Ergebnisse der Messungen mit dem Flussregler beschrieben. Danach folgt ein Vergleich der Ergebnisse der Flussreglermessungen mit denen der Spritzenmessungen.

7.1.1 VE-Wasser

Die Funktion des Oberflächenspannungsmessgeräts wurde zunächst unter statischen Bedingungen an reinem Wasser getestet. Abbildung 7.1 zeigt die Ergebnisse der Oberflächenspannung von vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) bei 22,25 °C, wie sie mit dem Flussregler erhalten wurden. Da es sich um eine reine Flüssigkeit handelt, ist die Oberflächenspannung zeitlich konstant und im Mittel ergibt sich ein Wert von $\sigma = 72,17 \pm 0,25$ mN/m. Der Fehler auf den Mittelwert beträgt etwa $\pm 0,25$ mN/m. Allerdings muss gegebenenfalls auch der in Abschnitt 4.2 beschriebene systematische Fehler von $\pm 0,98$ mN/m, der aus der Bestimmung der Eintauchtiefe der Kapillare in die Flüssigkeit resultiert, berücksichtigt werden.

Bestimmt man die Oberflächenspannung mit Hilfe von Gleichung 2.8, mit der die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden kann, erhält man einen Wert von $\sigma = 72,40$ mN/m. Im Landolt-Börnstein-Tabellenwerk [36] wird die Oberflächenspannung bei 20 °C mit $\sigma = 72,74$ mN/m und bei 25 °C mit $\sigma = 71,98$ mN/m angegeben. Für Temperaturen dazwischen liegen keine Werte vor, aber da die Oberflächenspannung näherungsweise linear mit der Temperatur fällt, würde sich für 22,25 °C eine Oberflächenspannung von $\sigma = 72,40$ mN/m ergeben, was genau dem mit Gleichung 2.8 berechneten Wert entspricht.

Selbst wenn man den systematischen Fehler außer Acht lässt, stimmt die bestimmte Oberflächenspannung recht gut mit den aus der Literatur bekannten Werten überein. Die Abweichung beträgt lediglich 0,3%. Die Versuche mit VE-Wasser haben gezeigt, dass das Gerät zur Bestimmung der statischen Oberflächenspannung von reinen Substanzen korrekte Ergebnisse liefert und gut funktioniert.

7.1.2 Isopropanol

Die Oberflächenspannungswerte, die sich aus den Messdaten von Isopropanollösungen mit einem Stoffmengenanteil (vgl. Abschnitt 5.2) von $x = 0,07$ und $x = 0,05$ ergeben, sind in Abbildung 7.2 gegen die effektive Zeit aufgetragen. Dabei wurde die effektive Zeit wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben durch Multiplikation der gemessenen Zeit mit einem Faktor $3/7$ berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Zeitachse logarithmisch gewählt. Die Temperatur der Lösung mit $x = 0,05$ betrug während der Messung 24,1 °C. Die Temperatur der Lösung mit $x = 0,07$ ist um etwa ein halbes Grad Celsius von

7 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

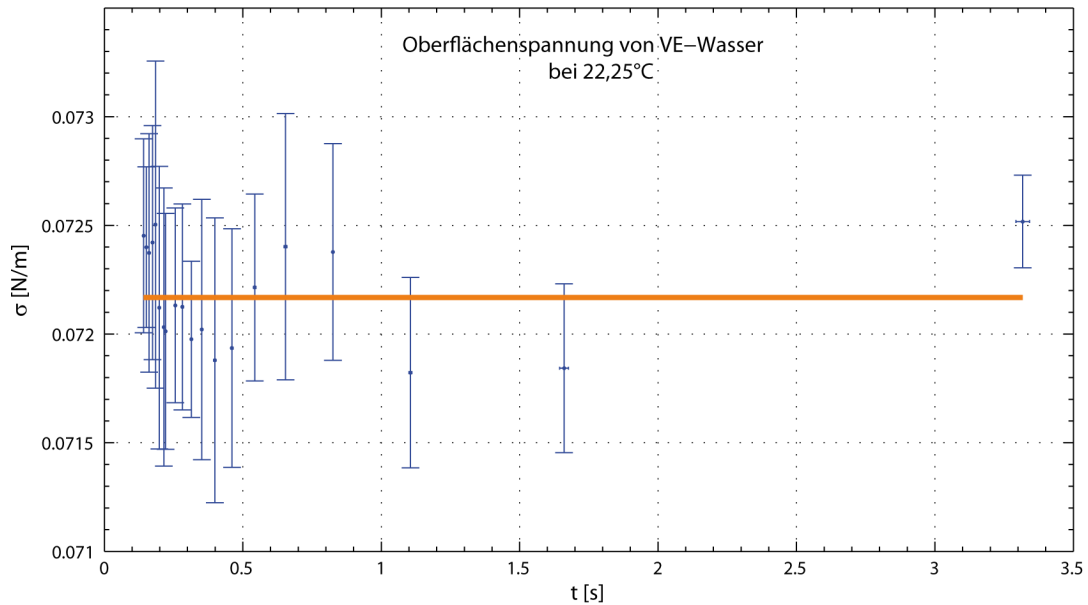


Abbildung 7.1: Oberflächenspannung von VE-Wasser bei 22,25°C. Der Mittelwert berechnet sich zu 72,17 mN/m \pm 0,25 mN/m.

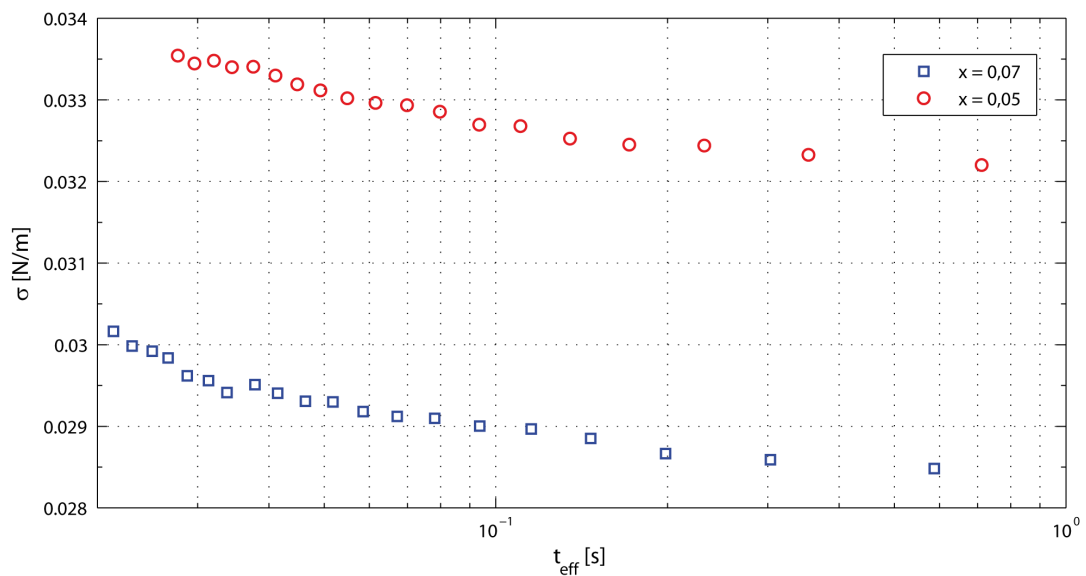


Abbildung 7.2: Vergleich zweier Isopropanollösungen mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen. Zur besseren Darstellung ist die effektive Zeit logarithmisch aufgetragen.

Stoffmengenanteil	σ bei T = 20 °C	σ bei T = 25 °C	σ bei T = 30 °C	Quelle
$x = 0,05$	35,27 mN/m	34,63 mN/m	34,01 mN/m	[36]
$x = 0,07$	31,16 mN/m	30,57 mN/m	29,98 mN/m	[36]
$x = 0,05$		$32,2 \pm 0,98$ mN/m		
$x = 0,07$		$28,5 \pm 0,98$ mN/m		

Tabelle 7.1: Oberflächenspannung von Isopropanollösungen mit unterschiedlichem Stoffmengenanteil und unterschiedlicher Temperatur. Die Werte im oberen Teil der Tabelle sind aus Landolt-Börnstein [36]. Im unteren Teil stehen die eigenen, mit der maximalen Blasendruckmethode bestimmten Werte, zum größten beobachtbaren Zeitpunkt.

25,5 °C auf 25 °C gefallen. Der Effekt, den die Temperaturdifferenz auf die Oberflächenspannung hat, ist allerdings gering. Die in Abschnitt 2.2.2 beschriebene Gleichung (2.7) zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung gilt nur für reine Flüssigkeiten und kann nicht auf die Isopropanollösungen angewendet werden. Im Landolt-Börnstein-Tabellenwerk [36] sind die Oberflächenspannungswerte von Isopropanollösungen mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Einige dieser Werte, die für den vorliegenden Fall interessant sind, sind in Tabelle 7.1 zu finden. Bei einer Temperaturdifferenz von 5 °C fällt die Oberflächenspannung bei den beiden angegebenen Konzentrationen um ca. 0,6 mN/m. Bei der vorliegenden Messung beträgt die Temperaturdifferenz jedoch lediglich 0,5 °C. Geht man von einem linearen Abfall der Oberflächenspannung mit der Temperatur aus, so würde sich bei der gemessenen Temperaturänderung die Oberflächenspannung um nur 0,06 mN/m ändern und im Bereich der Fehlergrenzen liegen.

Die Oberflächenspannungswerte der Lösung mit $x = 0,05$ fallen im beobachteten Zeitintervall ungefähr von 33,5 mN/m auf 32,2 mN/m und die Werte der Lösung mit $x = 0,07$ von 30,2 mN/m auf 28,5 mN/m. Zum Zeitpunkt Null ist die Oberflächenspannung beider Lösungen mit ca. 72 mN/m so groß wie die von Wasser (vgl. Abschnitt 2.2.4). Der Großteil des Abfalls der dynamischen Oberflächenspannung muss daher schon bei kürzeren Zeiten geschehen. Wegen ihrer relativ kleinen Größe können die Isopropanolmoleküle sehr schnell an die Oberfläche diffundieren und dort die Oberflächenspannung herabsetzen. Um die Oberflächenspannung auch bei kürzeren Zeiten untersuchen zu können, wären schnellere Blasenraten nötig, als sie mit dem Flussregler erzeugt werden können. Mit schnellen Blasenraten treten jedoch auch zusätzliche dynamische Effekte wie Strömungen in der Flüssigkeit, sowie erhöhte Reibung des durch die Kapillare strömenden Gases auf. Nach Fainerman et al. [10] hängen die Ergebnisse bei extrem kurzen Oberflächenlebenszeiten im Bereich weniger Millisekunden stark von den Kapillareigenschaften und der davon abhängigen Totzeit t_t ab.

Vergleicht man die Werte aus Abbildung 7.2 mit den in Tabelle 7.1 bei 25 °C angegebenen, so stellt man fest, dass die bestimmten Werte für kleine Zeiten t_{eff} weitestgehend mit denen aus der Tabelle übereinstimmen. Für die Lösung mit $x = 0,07$ ($\sigma = 30,2$ mN/m $\pm 0,98$ mN/m) liegen die Tabellenwerte innerhalb der Fehlergrenzen des in Abschnitt 4.2 bestimmten systematischen Fehlers, der aus der Bestimmung der Eintauchtiefe resultiert. Bei der Lösung mit $x = 0,05$ ($\sigma = 33,5$ mN/m $\pm 0,98$ mN/m) liegt der Wert nur knapp außerhalb.

In der Tabelle 7.1 sind zusätzlich die mit der maximalen Blasendruckmethode bestimmten Endwerte, also die Werte bei der größten effektiven Zeit t_{eff} aus den hier vorliegenden Messungen, dargestellt. Die bestimmten Werte sind ca. 2 mN/m kleiner als die Vergleichswerte. In Landolt-Börnstein [36] wird nicht erwähnt, mit welcher Methode bzw. nach wel-

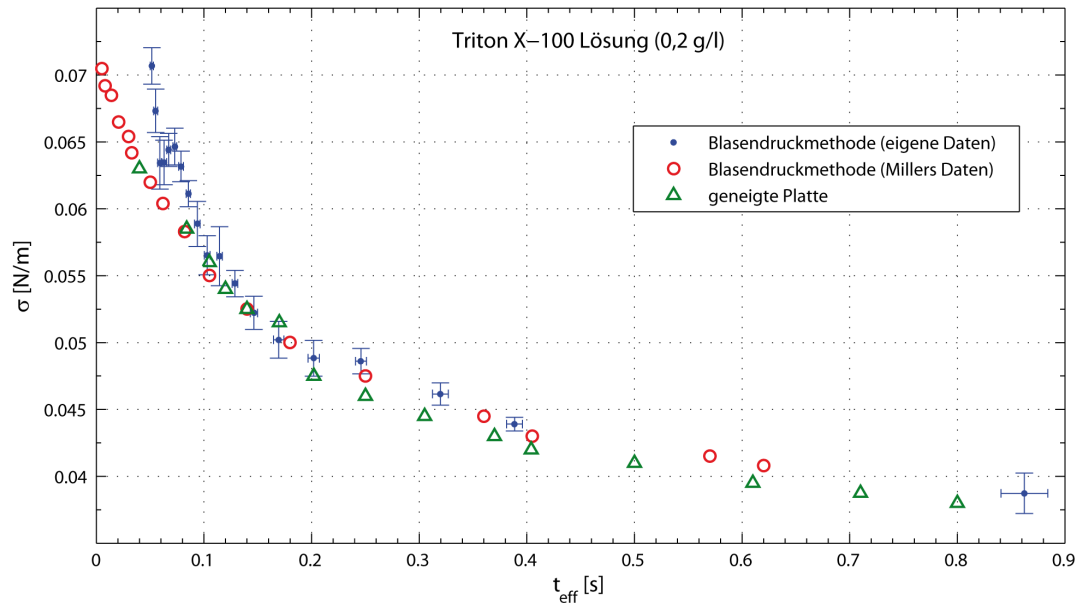


Abbildung 7.3: Vergleich der mit der maximalen Blasendruckmethode bestimmten dynamischen Oberflächenspannung einer Triton X-100 Lösung ($c = 0,2 \text{ g/l}$) mit den Ergebnissen von Miller [28], die ebenfalls mit der Methode des maximalen Blasendrucks erhalten wurden, sowie mit Werten, die mit Hilfe der Methode einer geneigten Platte bestimmt wurden [28]. Die Temperatur betrug bei der Messung der eigenen Daten $23,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Temperatur der Vergleichsmessungen ist nicht bekannt.

cher Zeit die dortigen Werte bestimmt wurden. Außerdem wird kein Fehler auf die Werte angegeben. Es könnte sein, dass die Oberflächenspannung an einer Oberfläche bestimmt wurde, die ihren Gleichgewichtswert noch nicht erreicht hatte und somit höher als dieser war. Ist die Oberflächenspannung aus Landolt-Börnstein [36] aber der Grenzwert, der sich für große Oberflächenalter einstellt, sind die mit der maximalen Blasendruckmethode bestimmten Werte zu klein.

Die Tatsache, dass die Ergebnisse in beiden Fällen um etwa 2 mN/m zu klein sind, würde für einen weiteren systematischen Fehler sprechen. Die Isopropanollösungen wurden nach Gewicht gemischt. Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit der Waage ergibt sich ein Fehler auf den Stoffmengenanteil von $\Delta x = \pm 0,001$, der für die Abweichung allerdings nicht hinreichend ist.

7.1.3 Triton X-100

Vergleich mit Messungen aus Miller [28]

Die Werte für die dynamische Oberflächenspannung einer Triton X-100 Lösung der Konzentration $c = 0,2 \text{ g/l}$ wurden mit Werten aus anderen Messungen verglichen. In Abbildung 7.3 sind die Werte zusammen mit den Vergleichswerten dargestellt. Die rot dargestellten Messpunkte wurden von Miller [28] mit der maximalen Blasendruckmethode bestimmt. Die grünen Messwerte wurden mit Hilfe der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen geneigten Plattenmethode bestimmt [28]. Die in dieser Arbeit bestimmten Messwerte sind blau dargestellt. Leider ist nicht bekannt, bei welcher Temperatur die beiden Vergleichskurven ermittelt wurden. Die Temperatur der Lösung betrug bei der Bestimmung der eigenen Oberflächenspannungswerte $23,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Zeitbereich, der von den Messwerten von Miller

abgedeckt wird, erstreckt sich ungefähr von 0,01 s bis 0,62 s. Die eigenen Messwerte und die Messwerte, die mit der geneigten Platte erhalten wurden, liegen in einem Zeitintervall von ca. 0,05 s bis 0,86 s bzw. 0,04 s bis 0,8 s und decken somit fast den gleichen Zeitbereich ab.

Für Zeiten ab ungefähr 0,1 s stimmen die drei Kurven recht gut überein. Bei kleineren Zeiten ergeben sich allerdings Abweichungen. Dabei liegen die eigenen Messwerte in diesem Bereich über den Vergleichswerten. Nach den eigenen Daten beträgt die Oberflächenspannung nach 50 ms etwa 0,071 mN/m und fällt dann sehr schnell ab. Da der Anfangswert der Oberflächenspannung, also der Wert bei $t = 0$ s, mit ca. 0,072 mN/m theoretisch dem von reinem Wasser entspricht (vgl. Abschnitt 2.2.4), würde das bedeuten, dass sich in den ersten 50 ms kaum bis gar keine Tritonmoleküle an der Oberfläche anlagern. Ab ungefähr 50 ms würden sich dann sehr schnell viele Moleküle anlagern und den plötzlichen Abfall der Oberflächenspannung bewirken. Die Bestimmung der Oberflächenspannung bei kleinen Zeiten ist daher nicht ganz korrekt. Die Gründe für die Abweichung der Messwerte bei kleinen Zeiten konnten nicht endgültig geklärt werden. Möglicherweise ist die Bestimmung der effektiven Zeit, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, für schnelle Blasenraten nicht korrekt.

Ein weiterer Grund für die Abweichung könnte Schaum sein, der sich vor allem bei schnellen Blasenraten während der Messung in der Messküvette, aber auch im Überlauf und dem Lüftungsröhrchen gebildet und damit den Druckausgleich mit der Atmosphäre erschwert hat. Dadurch überschätzte Drücke würden in zu großen Oberflächenspannungswerten resultieren. Die Schaumbildung hängt von der Konzentration der Tritonlösung ab. Vor allem bei hohen Konzentrationen im Bereich von einigen Zehntel g/l wurde starke Schaumbildung beobachtet. Bei niedrigeren Konzentrationen im Zehntel-mg/l-Bereich bildete sich deutlich weniger Schaum in der Messküvette. Es kann einen Unterschied machen, ob man in Lösungen, in denen sich viel Schaum bildet, von langsamen zu schnellen Blasenraten misst oder umgekehrt [28].

Prinzipiell funktioniert die Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung für Zeiten ab etwa 0,1 s gut. Bei kleineren Zeiten t_{eff} werden die Werte überschätzt.

Vergleich von Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen

In Abbildung 7.4 werden die dynamischen Oberflächenspannungen von verschiedenen Triton X-100 Lösungen miteinander verglichen. Die Temperaturen der Lösungen waren bei den einzelnen Messungen etwas unterschiedlich, lagen aber immer im Intervall zwischen 22,5 °C und 23,4 °C. Zur besseren Übersicht wurde die Zeitachse logarithmisch gewählt. Für die beiden Kurven mit den Konzentrationen 0,5 g/l und 0,2 g/l wurde die Zeit mit dem Faktor 3/7 multipliziert um die effektive Zeit t_{eff} zu erhalten (siehe Abschnitt 3.2.5). Die Näherung, dass die effektive Zeit t_{eff} durch Multiplikation der gemessenen Zeit t_l mit dem Faktor 3/7 erhalten werden kann, ist nur für Lösungen gültig, die die Bedingung $\sigma/\sigma_0 \leq 0,8$ erfüllen. Daher wurden die für die Konzentrationen 0,17 mg/l und 0,03 mg/l bestimmten Oberflächenspannungswerte im Schaubild gegen die gemessene Zeit t_l aufgetragen.

Am *Aeolotron*, dem großen, zirkularen Heidelberger Wind-Wellenkanal, werden typischerweise Konzentrationen in der Größenordnung Zehntel mg/l zur Erzeugung eines Oberflächenfilms verwendet. Dabei werden die Auswirkungen eines Films auf den Gasaustausch untersucht. Die Konzentration von 0,17 mg/l entspricht einer Konzentration im Kanal von 3 g auf das komplette Kanalwasser von 18000 l, und die Konzentration 0,03 mg/l entspricht 0,6 g auf 18000 l. In Abbildung 7.5 sind die beiden Konzentrationen noch einmal separat mit veränderter Skala dargestellt.

7 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

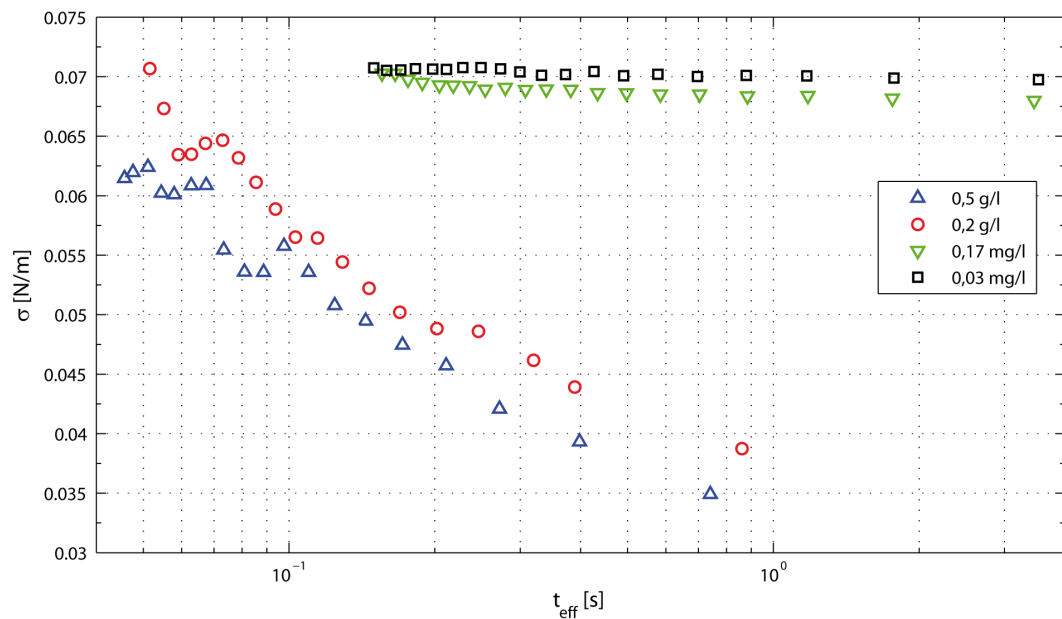


Abbildung 7.4: Dynamische Oberflächenspannung von Triton X-100 Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen als Funktion der Zeit. Die Konzentrationen der einzelnen Lösungen sind im Schaubild angegeben. Die Temperatur variierte bei den Messungen zwischen 22,5 °C und 23,4 °C. Zur besseren Übersicht wurde auf Fehlerbalken verzichtet und die Zeitachse logarithmisch gewählt.

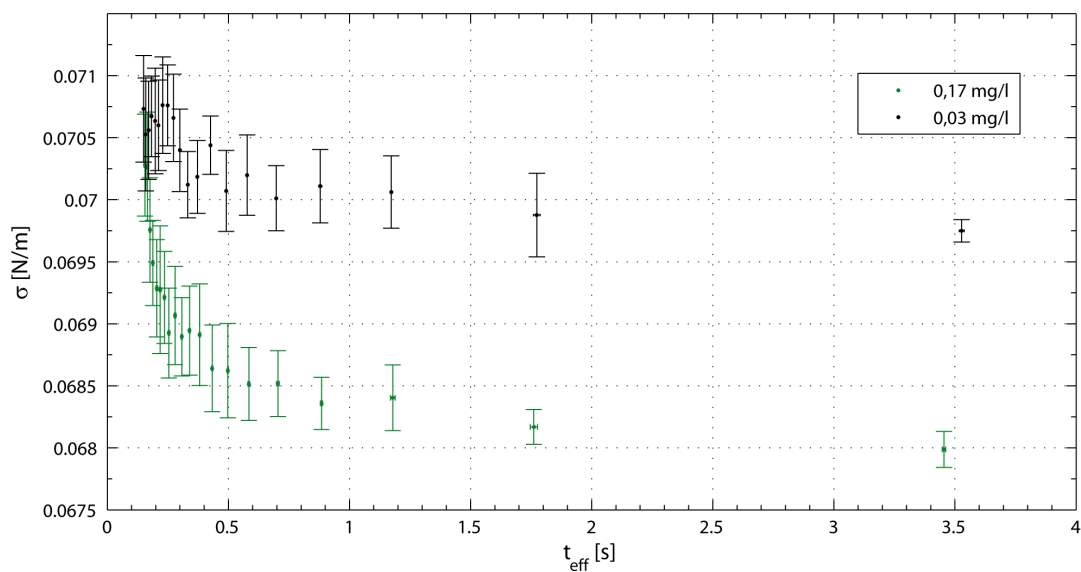


Abbildung 7.5: Dynamische Oberflächenspannung von Triton X-100 Lösungen mit den Konzentration 0,17 mg/l und 0,03 mg/l. Das sind typische Konzentrationen, wie sie am *Aeolotron* zur Bildung eines Oberflächenfilms bei Gasaustauschmessungen verwendet werden.

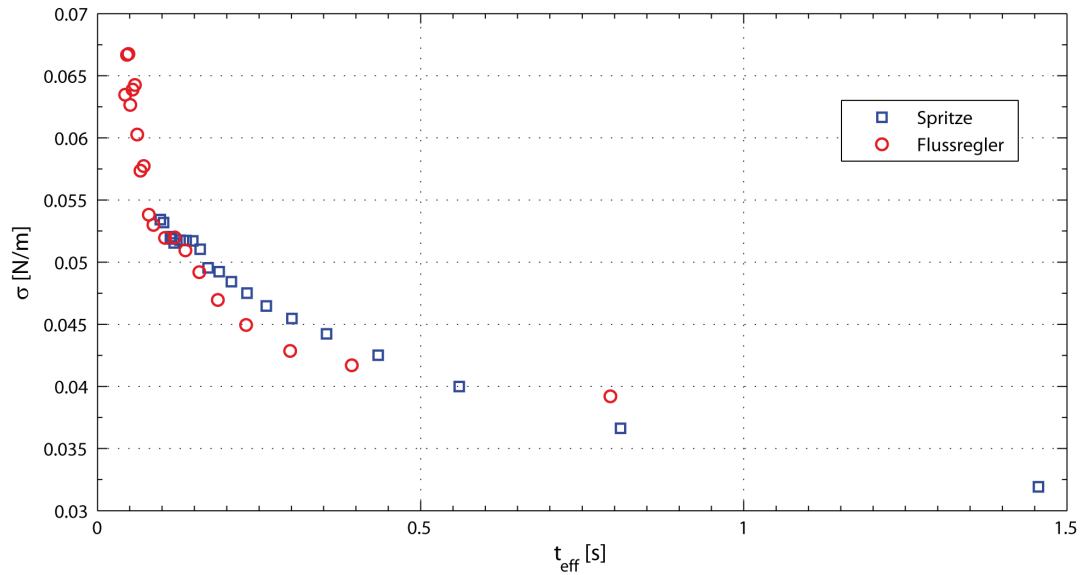


Abbildung 7.6: Dynamischen Oberflächenspannung einer Triton X-100 Lösung der Konzentration 0,31 g/l. Die blauen Daten sind aus einer Messung, die mit der Spritze durchgeführt wurde und die roten Daten wurden mit Hilfe des Flussreglers ermittelt.

Die Oberflächenspannung der Lösungen mit den Konzentrationen 0,5 g/l und 0,2 g/l fallen während der Beobachtungszeit ungefähr auf 35 mN/m bzw. 39 mN/m ab. Der Abfall bei den beiden Konzentrationen im Zehntel mg/l Bereich ist deutlich geringer. Sie fallen lediglich auf 68 mN/m bzw. 69,7 mN/m. Die dynamische Oberflächenspannung der Lösungen mit höherer Konzentration an Tensiden fällt viel schneller ab als die der Lösungen niedriger Konzentration. Da in den höher konzentrierten Lösungen mehr Tenside vorhanden sind, können sich pro Zeiteinheit auch mehr davon an der Oberfläche anlagern und somit die Oberflächenspannung schneller herabsetzen.

Vergleich von Spritzenmessung und Flussreglermessung

In Abbildung 7.6 werden Ergebnisse einer Messung mit der Spritze mit denen einer Flussreglermessung verglichen. Bei der untersuchten Flüssigkeit handelt es sich um eine Triton X-100 Lösung mit der Konzentration 0,31 g/l. Die Zeitintervalle, in denen die Oberflächenspannung bestimmt werden konnte, sind bei den beiden Methoden nicht genau gleich. Mit dem Flussregler konnten schnellere Blasenraten erzeugt und damit die Oberflächenspannung zu früheren Zeitpunkten bestimmt werden, wohingegen mit der Spritze nur langsamere Blasenraten möglich waren.

Obwohl die Messungen in derselben Lösung kurz nacheinander durchgeführt wurden, fallen die Werte für σ unterschiedlich schnell ab.

Ein Nachteil der Spritzenmethode und möglicherweise auch ein Grund für die Abweichung der beiden Messkurven sind leichte Vibrationen der Kapillare während der Messung. Diese Vibrationen werden vom Schrittmotor erzeugt und breiten sich über die Schlauchverbindung und den Boden des Messinstruments zur Kapillare hin aus. Dadurch kann das Abreißen der Luftblase zeitlich beeinflusst werden. Offensichtlich ist das System sehr empfindlich auf die Art, wie der Fluss durch die Kapillare erzeugt wird.

Da die Tensidkonzentration in der Lösung bei der Messung mit 0,31 g/l recht hoch war, hat sich viel Schaum in der Messküvette gebildet. Dieser Schaum kann, wie schon in

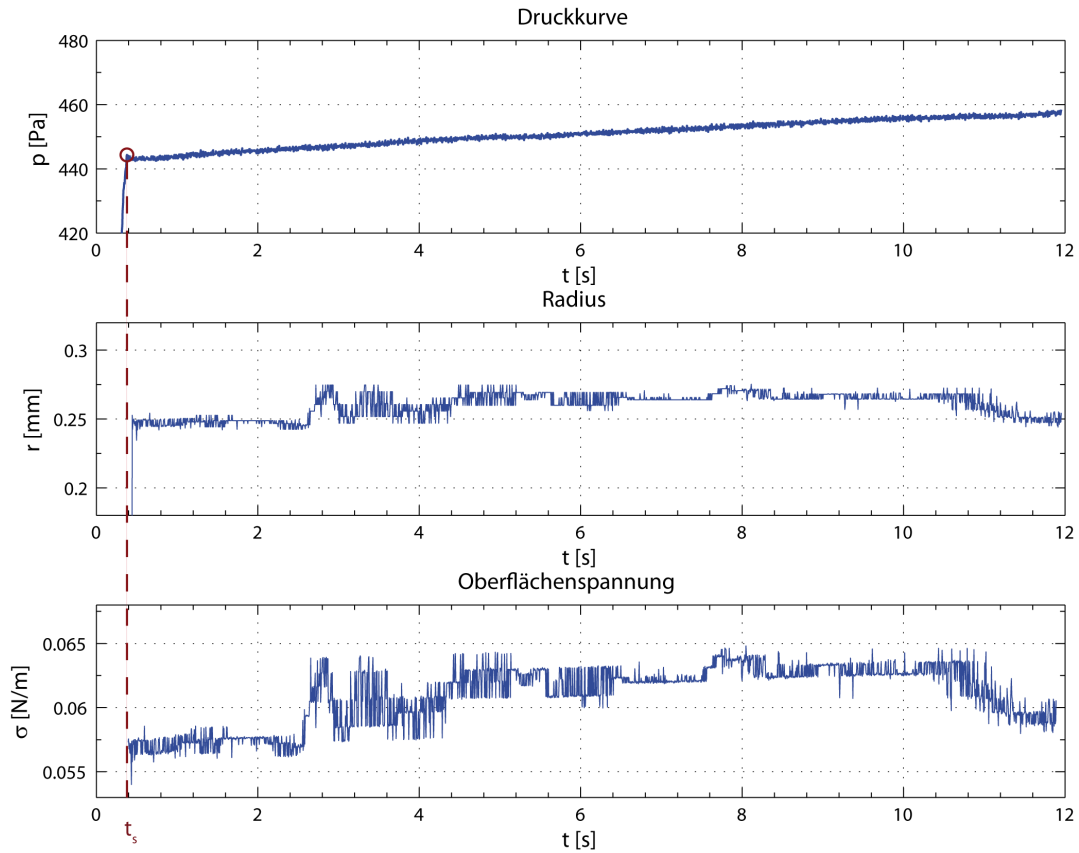


Abbildung 7.7: Dargestellt ist der zeitliche Verlauf des Drucks und des Radius einer Luftblase bei gestopptem Blasenwachstum, sowie die sich daraus ergebende Oberflächenspannung einer Triton X-100 Lösung mit der Konzentration 0,17 mg/l.

Abschnitt 7.1.3 erwähnt, das Messergebnis beeinflussen. Da die Messungen direkt hintereinander durchgeführt wurden, kann teilweise noch Schaum von der ersten Messung in der Küvette gestanden haben.

7.2 Methode des gestoppten Blasenwachstums

In Abbildung 7.7 sind exemplarische Ergebnisse dargestellt, die mit der Methode des gestoppten Blasenwachstums bestimmt wurden (vgl. Abschnitt 5.2.3). Es wurde eine Triton X-100 Lösung der Konzentration 0,17 mg/l untersucht. In den drei Schaubildern ist der gemessene Blaseninnendruck, der Blasenradius und die daraus berechnete Oberflächenspannung gegen die Zeit aufgetragen. Der Zeitpunkt Null fällt mit dem Abreißen der vorangegangenen Blase und dem Erzeugen einer frischen Blasenoberfläche zusammen. Auf der Zeitachse steht damit das Oberflächenalter t der beobachteten Luftblase. Die Oberflächenspannungswerte beginnen erst bei einer Zeit von ca. 0,4 s. Für kleinere Zeiten konnte aus den aufgenommenen Bildern kein Radius bestimmt werden. Zum Zeitpunkt $t = t_s$ wurde das Blasenwachstum gestoppt. An dieser Stelle macht die Druckkurve einen Knick.

Man würde erwarten, dass die Oberflächenspannung mit der Zeit abfällt. Da es sich um eine Lösung mit geringer Tensidkonzentration handelt, sollte der Abfall recht langsam

verlaufen. Die errechneten Werte steigen mit der Zeit aber leicht an. Wie aus Gleichung (2.12) zu erkennen ist, ist die Oberflächenspannung proportional zu r und zu p . Damit die Oberflächenspannung mit der Zeit abfällt, müsste mindestens einer der beiden Werte abfallen. Der beobachtete Radius r ist während der ganzen Zeit mehr oder weniger konstant bzw. schwankt um einen konstanten Wert und der gemessene Druck steigt leicht an, nachdem der Gasfluss gestoppt wurde. Es wurden keine Ursachen für diesen leichten Anstieg des Drucks, der vollkommen gegen die Erwartungen ist, gefunden. Der Dreiweghahn (siehe Abbildung 4.1) war so eingestellt, dass der Schlauchabschnitt zur Spritze offen und der zum Flussregler blockiert war. Der Flussregler war nicht an die Druckluft angeschlossen. Somit hat sich auch kein Überdruck auf der durch den Hahn blockierten Seite bilden können. Wegen dem unverständenen Druckanstieg liefert die Methode des gestoppten Blasenwachstums keine verlässlichen Ergebnisse für die dynamische Oberflächenspannung.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Instrument vorgestellt, mit dem die dynamische Oberflächenspannung von Flüssigkeiten bestimmt werden kann. Die Bestimmung beruht auf der Young-Laplace-Gleichung (2.12), die die Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ vom Druck p auf eine Oberfläche und dem Krümmungsradius r der Oberfläche angibt. Als Oberfläche dienen kleine Luftblasen, die an einer in die Messflüssigkeit eingetauchten Kapillare erzeugt werden, indem ein Luftstrom hindurch geleitet wird. Damit nach dem Abriss einer Blase von der Kapillare keine Flüssigkeit in diese eindringt, besteht die verwendete Kapillare aus einem hydrophoben Material (PTFE). Aus den mit einer Kamera aufgenommenen Bildern der wachsenden Luftblase wird der Blasenradius r bestimmt. Ein Drucksensor dient zur Aufnahme der Blaseninnendrucke p . Die Datenaufnahme von Kamera und Drucksensor erfolgt synchron mit einer Rate von 200 Hz. Das Gerät lässt zwei Arten der Blasenerzeugung zu. Der Luftstrom wird entweder über einen Flussregler, der mit Druckluft verbunden sein muss, oder mit einer Spritze in Verbindung mit einem Schrittmotor erzeugt.

Die verschiedenen existierenden Versionen der Blasendruckmethode wurden kurz vorgestellt und beschrieben. Messungen wurden mit der Methode des maximalen Blasendrucks und einer Methode mit konstant gehaltener Oberfläche (bei gestopptem Blasenwachstum) durchgeführt. Zum Testen der prinzipiellen Funktionsweise des Geräts wurde die Oberflächenspannung von Wasser bestimmt. Die gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten zeigt, dass die Methode im statischen Fall, also bei konstant bleibender Oberflächenspannung, sehr gut funktioniert (vgl. Abschnitt 7.1.1).

Zur Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannungen wurden verschiedene Lösungen mit oberflächenaktiven Substanzen verwendet. Die Ergebnisse einer Triton X-100 Lösung der Konzentration 0,2 g/l wurde mit Werten aus der Literatur verglichen (siehe Abschnitt 7.1.3). Für Zeiten größer als 0,1 s zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Für kleinere Zeiten ergaben sich jedoch Abweichungen. Die Gründe für diese Abweichungen konnten nicht restlos geklärt werden, könnten aber in Zusammenhang mit der Bestimmung der effektiven Zeit t_{eff} stehen.

Untersuchungen von Isopropanollösungen zeigten, dass die dynamische Oberflächenspannung dieser Lösungen sehr schnell abfällt. Die relativ kleinen Isopropanolmoleküle können sich sehr schnell an der Oberfläche anlagern und die Oberflächenspannung verringern. Dabei ist die Oberflächenspannung zum Zeitpunkt $t = 0$ so groß wie die von reinem Wasser. Der Abfall konnte nicht ab diesem Startwert dargestellt werden, sondern es war mit dem vorliegenden Aufbau nur das Ende des Abfalls zu beobachten (vgl. Abschnitt 7.1.2).

Vergleiche zwischen Messungen, die mit der Spritze durchgeführt wurden und den Flussreglermessungen zeigten Abweichungen von bis zu 5 % (siehe Abschnitt 7.1.3). Dies demonstriert die Empfindlichkeit der Methode auf die Art der Flussregulierung durch die Kapillare.

Mit der Methode des gestoppten Blasenwachstums soll die Oberflächenspannung vor allem für längere Zeiten im Bereich mehrerer Sekunden untersucht werden können. Wider

den Erwartungen ist bei Messungen mit dieser Methode der gemessene Blaseninnendruck gestiegen (siehe Abschnitt 7.2). Die Methode liefert daher keine verlässlichen Werte für die Oberflächenspannung.

Insgesamt ergeben sich mit dem Messgerät verlässliche Ergebnisse für die dynamische Oberflächenspannung in einem Zeitbereich von 0,1 s bis etwa 3 s. Die Ergebnisse bei kürzeren Zeiten und der Methode des gestoppten Blasenwachstums sind jedoch zweifelhaft.

Ausblick

Im Rahmen von Untersuchungen zum Gasaustausch an einer windgetriebenen, filmbedeckten Wasseroberfläche ist das zeitliche Verhalten der Oberflächenspannung und damit Art und Konzentration von Filmen von großem Interesse. Daher sollen vor allem bei Gasaustauschmessungen am großen, zirkularen Heidelberger Windkanal (*Aeolotron*) und in einem Blasentank mit dem vorgestellten Gerät zusätzlich die Oberflächenspannung bestimmt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] S.S. Alves, S.P. Orvalho, and J.M.T. Vasconcelos. Effect of bubble contamination on rise velocity and mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 60(1):1–9, January 2005. ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFK-4DB5576-6/2/a8d543a276dca02cf7923e7bfa34c30e>.
- [2] Günther Balschbach. Verschiedene Verfahren zur Visualisierung und Größenbestimmung von Gasblasen in Wasser. Diplomarbeit, Institut für Umweltp Physik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 1994.
- [3] Peter Behroozi, Kimberly Cordray, William Griffin, and Feredoon Behroozi. The calming effect of oil on water. *American Journal of Physics*, 75(5):407–414, 2007. doi: 10.1119/1.2710482. URL <http://link.aip.org/link/?AJP/75/407/1>.
- [4] Joachim Buddrus. *Grundlagen der Organischen Chemie*. Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, 2003.
- [5] Rainer Münzner Daniel Schümann. Verfahren und vorrichtung zum messen der oberflächenspannung von flüssigkeiten. german patent de102005007870b4 06.12.2007. 2007.
- [6] George E. Davis. Scattering of light by an air bubble in water. *JOSA*, 45(7):572–581, July 1955.
- [7] M. A. Donelan and R. Wanninkhof. Gas transfer at water surfaces - concepts and issues. In M. A. Donelan, W. M. Drennan, E. S. Saltzman, and R. Wanninkhof, editors, *Gas Transfer at Water Surfaces*. American Geophysical Union, 2002.
- [8] V. B. Fainerman, Miller R., and P. Joos. The measurement of dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method. *Colloid & Polymer Science*, 272:731–739, 1994.
- [9] V.B. Fainerman and R. Miller. The maximum bubble pressure tensiometry. *Studies in Interface Science*, vol. 6:279–326, 1998.
- [10] V.B. Fainerman, V.N. Kazakov, S.V. Lylyk, A.V. Makievski, and R. Miller. Dynamic surface tension measurements of surfactant solutions using the maximum bubble pressure method - limits of applicability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 250(1-3):97–102, December 2004. ISSN 0927-7757. doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.01.041. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TFR-4DS46H7-2/2/7a48a3b8b41d8a48ba9fd497f48bf30d>.
- [11] V.B. Fainerman, V.D. Mys, A.V. Makievski, and R. Miller. Application of the maximum bubble pressure technique for dynamic surface tension studies of surfactant solutions using the sugden two-capillary method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1):222–225, December 2006. ISSN 0021-9797. doi: 10.1016/j.jcis.2006.08.023. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WHR-4KNV2NH-2/2/3d4ad0e84d14580f86e6c6fcb863d815>.

- [12] Peter Geißler. *Depth-from-Focus zur Messung der Größenverteilung durch Wellenbrechen erzeugter Blasenpopulationen*. Dissertation, IWR, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, 1998.
- [13] Heinrich Gobrecht. *Lehrbuch der Experimentalphysik / Bergmann Schaefer, Bd 1. Mechanik, Akustik, Wärme*. Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, 1990.
- [14] J. C. Gottifredi and G J. Jameson. The suppression of wind-generated waves by a surface film. *J. Fluid Mech.*, 32:609–618, 1968.
- [15] David E. Gushee, editor. *Chemistry and Physics of Interfaces*. American Chemical Society, 1965.
- [16] H. Hühnerfuss, W. Walter, P. Lange, and W. Alpers. Attenuation of wind waves by monomolecular sea slicks and the Marangoni effect. *Journal of Geophysical Research*, 92:3961–3963, 1987.
- [17] T. H. Iliiev and C. D. Dushkin. Dynamic surface tension of micellar solutions studied by the maximum bubble pressure method. 1. Experiment. *Colloid & Polymer Science*, 270:370–376, 1992.
- [18] B. Jähne. *Digitale Bildverarbeitung*. Springer, Berlin, 6 edition, 2005. doi: 10.1007/b138991.
- [19] B. Jähne, K. O. Münnich, and U. Siegenthaler. Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel. *Tellus*, 31:321–329, 1979.
- [20] Bernd Jähne. Air-sea gas exchange. In John H. Steele, Karl K. Turekian, and Steve A. Thorpe, editors, *Encyclopedia Ocean Sciences*, pages 3434–3444. Elsevier, 2009. doi: 10.1016/B978-012374473-9.00642-1. invited.
- [21] J. Kloubek. Measurement of the dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method ii. calculation of the effective age of the solution-air interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 41:6, 1972.
- [22] J. Kloubek. Measurement of the dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method iii. factors influencing the measurements at high frequency of the bubble formation and an extension of the evaluation to zero age of the surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 41:1:7–16, 1972.
- [23] Thomas Martin Kohler. *Die Oberflächenspannung von Handwaschproben als Parameter für eluierbare, oberflächenwirksame Stoffe im Hydrolipidfilm der Haut nach Anwendung antiseptischer Händedesinfektionsmittel*. PhD thesis, Universität Ulm, 2005.
- [24] P. K. Kundu. *Fluid Mechanics*. Academic Press, Elsevier, San Diego, CA, 4th edition, 2008.
- [25] Peter S. Liss and Robert A. Duce. *The sea surface and global change*, chapter One - Report Group 1 - Physical processes in the microlayer and the air-sea exchange of trace gases, pages 1–34. Cambridge Univ Press, 2005.
- [26] A.V. Makievski. Dynamic surface tension of micellar triton x-100 solutions by the maximum-bubble-pressure method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166: 6–13, 1994.

- [27] R. Miller. Zur adsorptionskinetik an der oberfläche wachsender tropfen. *Colloid & Polymer Sci.*, 258:179–185, 1980.
- [28] Reinhard Miller. Dynamic surface and interfacial tensions of surfactant and polymer solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 49:249–302, 1994.
- [29] Stanislav Samuilovich Dukhin; Günter Kretzschmar; Reinhard Miller. *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application*. Elsevier, 1995.
- [30] A.V. Makievski S. V. Lylyk. The effect of capillary characteristics on the results of dynamic surface tension measurements using the maximum bubble pressure method. *Colloids and Surfaces, A* 135:27–40, 1998.
- [31] L. L. Schramm and W. H. F. Green. An absolute differential maximum bubble pressure surface tensiometer employing displaced capillaries. *Colloid & Polymer Science*, 270:694–706, 1992.
- [32] M. Simon. Recherches sur la capillarité. *Annales de Chimie et de Physique*, 32:5–41, 1851.
- [33] Samuel Sugden. The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles. *Journal of the Chemical Society*, 121:858, 1922.
- [34] Samuel Sugden. The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles. part ii. *Journal of the Chemical Society*, pages 27–31, 1924.
- [35] Leo-Alexander von Busse. Untersuchungen zur Messung des Gasflusses durch Blasen an der Wasser-Luft-Grenzfläche unter Einsatz bildverarbeitender Methoden. Diploma thesis, University of Heidelberg, 1997.
- [36] Ch. Wohlfarth and B. Wohlfarth. *Landolt-Börnstein Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. 1997.

Erklärung: Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 1. 10. 2010

.....
(Julian Stapf)