

Eine neue Methode zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser

F. Peters, D. Arabali

Ruhr-Universität Bochum

Lehrstuhl für Strömungsmechanik

Universitätsstr. 150

44780 Bochum

Schlagworte: Grenzflächenspannung, optische Auswertung

Keywords: Interfacial tension, optical evaluation

Zusammenfassung

Es wird eine experimentelle Methode zur Messung der Grenzflächenspannung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten vorgestellt. Die Methode basiert auf der digitalen Bildauswertung einer Blasenkontur, einer Druck- und einer Längenmessung. Sie ist im Vergleich zu existierenden Methoden relativ einfach, weil die iterative Lösung der Laplace-Gleichung vermieden wird. Erste Ergebnisse liegen für das System Wasser/Öl vor.

Einführung

Zur Messung der Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas sowie der Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten existieren verschiedene, zum Teil altbekannte Methoden. Ein Überblick findet sich z.B. in [1]. Große Fortschritte sind auf beiden Gebieten durch die Entwicklung elektronischer Kameras, geeigneter Lichtquellen und der Rechner gemacht worden. Diese Komponenten erlauben es nämlich die Kontaktlinie (Kontur) zwischen den beiden Fluiden aufzunehmen und darzustellen. Mit der numerisch verfügbaren Kontur kann man die Laplace Gleichung anwenden, die die Kontur mit der Oberflächenspannung verbindet. Die Varianten und Aspekte dieser Methode wurden in der Literatur vielfach behandelt [2]. Es existieren Standards und kommerzielle Anwendungen.

Alle Vorteile dieser auf der Laplace-Gleichung basierenden Methoden können einen Nachteil nicht verbergen, der darin liegt, dass die Ermittlung der Oberflächenspannung aufwendige iterative Algorithmen erfordert. In dieser Arbeit schlagen wir deshalb einen alternativen Weg vor. Wie zuvor wird die Kontur mit CCD-Kamera Technik aus dem Experiment gewonnen. Dann allerdings wird die Grenzflächenspannung durch direkte Integration der Kontur (ohne Iteration) ermittelt. Wir demonstrieren die Methode an dem System Wasser/Silikonöl, weil das System trotz großer technischer Bedeutung kaum vermessen wurde. Uns liegt ein einziger Vergleichswert aus dem Jahre 1947 vor [3].

Experiment

Mechanischer Aufbau

Die Messkammer (Abb.1) besteht aus einem VA-Zylinder mit beidseitigen Glasscheiben. Der innere Durchmesser beträgt 71 mm und der Abstand zwischen den Scheiben 59 mm . In die Kammer ist ein U-Rohr integriert. Der rechte Schenkel besteht aus sehr dünnem Glas zur Minimierung optischer Verzerrungen. Der Innendurchmesser beträgt $8,8\text{ mm}$ und der Außendurchmesser $9,9\text{ mm}$. Der linke Schenkel besteht aus einem Messingröhrchen mit den Durchmessern 1 mm (innen) und $1,5\text{ mm}$ (außen). Das offene Ende wurde exakt rechtwinklig bearbeitet. Kammer bzw. U-Rohr werden lotrecht ausgerichtet. Die Kammer wird, wie gezeigt, mit de-ionisiertem Wasser gefüllt und das U-Rohr mit Öl über die unten angedeutete Spritze. Am Messingröhrchen bildet sich im Wasser die zu untersuchende Ölblase. Ein T-Stück erlaubt die Belüftung des rechten Schenkels über das Ventil A. Wenn A geschlossen ist kann über einen Federbalg das Luftvolumen im rechten Schenkel verändert werden um den Ölspiegel zu kontrollieren. Der Luftdruck wird mit einem Baratron (MKS-Baratron 698A11TRB, 10 Torr range) gemessen, um die Druckdifferenz Δp_m zur Umgebung zu messen.

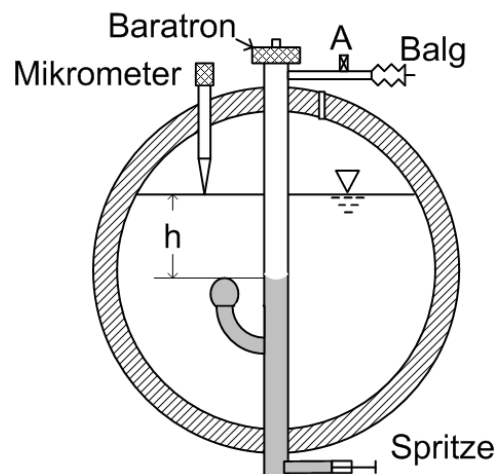


Abb. 1: Schnitt durch die Mitte der Messkammer

Zur Auswertung der Grenzflächenspannung wird die Wasserhöhe h benötigt (s.unten). Hierzu dient die gezeigte Mikrometerschraube, mit der eine Nadel vertikal verschoben werden kann. Der Kontakt der Nadelspitze mit der Wasseroberfläche ist sehr gut sichtbar (s. Abb.3).

Die Größeneinstellung der Blase geschieht über die Spritze. Die Auswertung wird sehr erleichtert, wenn der Meniskus im rechten Schenkel mit der Oberkante der Blase übereinstimmt. Diese Übereinstimmung wird durch Verstellen des Balgs erzielt.

Wenn die gewünschte Blase erzeugt ist werden die Höhe h , der Druck Δp_m und die Blasenkontur registriert. Letzteres geschieht mit dem in Abb.2 gezeigten optischen Aufbau.

Optischer Aufbau

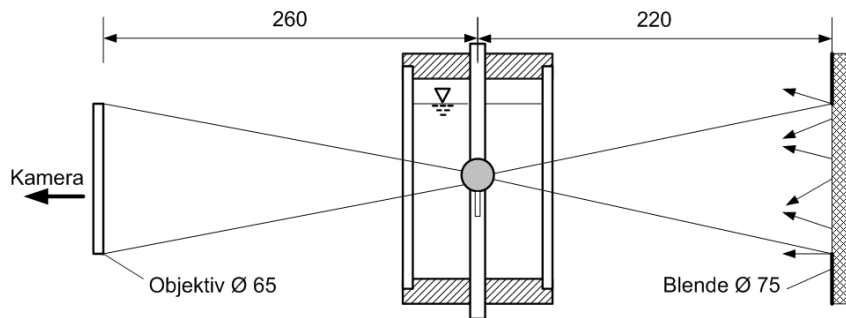


Abb. 2: Bemaßte Abbildung des optischen Aufbaus

Die Beleuchtung der Blase erfolgt durch eine Mattglasscheibe, die von hinten durch LED-Weißlicht angestrahlt wird. Die Scheibe trägt eine kreisförmige Blende aus der diffuses Licht homogener Intensität austritt. Aus dem Blendendurchmesser und dem Durchgang durch das Fenster ergibt sich ein Beleuchtungskegel mit einem halben Öffnungswinkel von 7° . Jeder aus dem Wasser ($n = 1,33$) kommende Strahl, der auf das optisch dichtere Öl trifft ($n = 1,4$) wird in die Ölblase hineingebrochen. Geht man auf der Eintrittsseite von der Blasenmitte zum Rand so wird sehr schnell der Eintrittswinkel von 90° erreicht, dem auf der Innenseite 72° entspricht. In diesem Bereich steigt der Anteil reflektierten Lichtes nach den Fresnel'schen Formeln exponentiell an [4]. Dies bedeutet, dass der Blasenrand insgesamt weniger Licht empfängt als die Blasenmitte. Aus diesem Grund erscheint die Mitte hell und der Rand dunkel. Es bedeutet auch, dass der Blasenrand durch solche Strahlen abgebildet wird, die gerade den Rand tangieren. Dies sind Strahlen eines engen Winkelbereichs. Sie werden durch das Objektiv aufgefangen und in je einem Bildpunkt vereinigt. Das Objektiv (Zeiss Macro Planar T*2,8/100) ist auf die Blasenmitte scharf gestellt.

Die eingesetzte CCD-Kamera hat eine 14 bit Graustufenauflösung (Imager Pro X4M). Mit 2048×2048 Pixeln besitzt der chip eine Fläche von $15,16 \text{ mm}^2$. Die Vergrößerung wird so gewählt dass die benötigte Information auf einem Bild erscheint wie in Abb.3 gezeigt. Um eine verlässliche Kalibration des Bildes relativ zum Objekt zu erhalten wird diese sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung durchgeführt. In horizontaler Richtung dient dazu das Düsenrohr und in vertikaler Richtung die verfahrbare Nadelspitze.

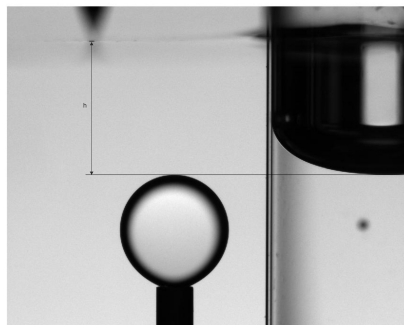


Abb. 3: Bild der Ölblase, des Meniskus im rechten Schenkel und des Berührungspunktes der Nadel mit der Wasseroberfläche. (Die Nadel selbst erscheint unscharf.)

Messprinzip

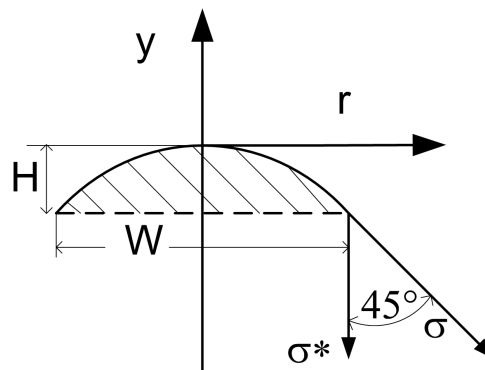


Abb. 4: Blasenkappe mit Koordinaten und Auswertepunkt bei 45°

Die Grundidee besteht darin das Kräftegleichgewicht auf eine „abgeschnittene“ Blasenkappe zu analysieren wie sie in Abb.4 skizziert ist. In der Schnittebene hat die Kappe an der 45° Stelle die Weite W und die Höhe H .

In vertikaler Richtung existieren die folgenden Kraftkomponenten. Der Wasserdruck auf die Kappe erzeugt die nach unten gerichtete Kraft

$$-2\pi p_{atm} \frac{W^2}{8} - 2\pi g \int_0^{W/2} (\rho_{ex} (h - y(r))) r dr,$$

wobei $y(r)$ die Konturfunktion angibt (Abb.4). Man beachte, dass die y -Werte negativ sind. ρ_{ex} bezeichnet die Wasserdichte.

Die Grenzflächenspannung σ zieht an der Schnittlinie der Kappe in tangentialer Richtung. Der vertikale Anteil wird durch einen Stern bezeichnet

$$-\pi W \sigma^*.$$

Die dritte Abwärtskraft ist die Schwerkraft auf das Öl mit der Erdbeschleunigung g und der Dichte ρ_{in}

$$-2\pi \rho_{in} g \int_0^{W/2} (H + y(r)) r dr.$$

Diese drei Kräfte werden durch die Druckkraft balanciert, die auf die Schnittfläche der Kappe wirkt

$$(p_{atm} + \Delta p_m + \rho_{in} g H) \frac{W^2 \pi}{4}.$$

Zusammenfassend ergibt sich nach einiger Umformung

$$\sigma^* = \frac{g \rho_{ex} h W}{4} \left(\frac{\Delta p_m}{g \rho_{ex} h} - 1 + \frac{8}{h W^2} \left[1 - \frac{\rho_{in}}{\rho_{ex}} \right] \int_0^{W/2} y(r) r dr \right). \quad (1)$$

Die Auswertung findet vorzugsweise bei 45° statt. Deshalb gilt für die Grenzflächenspannung

$$\sigma = \sigma^* \sqrt{2}.$$

Die Auswertung der Grenzflächenspannung σ

Es müssen alle Größen der rechten Seite der Gl.(1) bereitgestellt werden. Die Dichten ρ_{in} und ρ_{ex} sowie g werden als bekannt vorausgesetzt. Der Druck Δp_m wird gemessen wie besprochen. Hinzu kommt eine kleine Korrektur über den Meniskus im rechten Schenkel. Durch Abschätzung des Radius in der Mitte und Anwendung der Laplace-Gleichung kommt eine kleine Korrektur von etwa 3 Pascal heraus (s.Tab.1).

Die Konturfunktion $y(r)$ und die Höhe h werden über Bildverarbeitung ermittelt. Dazu wird das von der CCD-Kamera erfasste Pixelbild mit der Software DaVis 7.2 von LaVision im „imx“ Format abgelegt. Als solches wird es mit der Funktion „loadvec“ nach MATLAB transferiert. Die Konturerkennung wird mit der Funktion „edge“ durchgeführt. Sie beruht auf der Detektion von Gradienten steilsten Anstiegs im Bereich der Kontur. Entlang dieser Gradienten werden einstellbare „thresholds“ gesetzt. Die Punkte gleichen „thresholds“ ergeben eine Kurve entlang der das Bild binarisiert wird, d.h. auf der einen Seite wird schwarz und auf der anderen Seite weiß gesetzt. Das Ergebnis hängt ein wenig von der Setzung der thresholds ab [5] allerdings um so weniger je deutlicher und sauberer das Pixelbild ist. Das heißt auf die Qualität des Pixelbildes sollte besonderer Wert gelegt werden. Abb.4 zeigt einen Konturausschnitt mit den Pixeln und der ermittelten Konturkurve.

Die Kontur $y(r)$ liegt, weil sie über Pixel ermittelt wurde, in einem diskreten Datenfile vor. Die Integration in Gl.(1) wird direkt mit diesen Daten durchgeführt, indem die Pixelschritte direkt als Integrationsschritte benutzt werden. Offensichtlich wird die Integration problematisch in der Nähe des Meridian, wo sich y mit einem einzigen radialen Pixel stark ändert. Um dieses Problem zu vermeiden stoppen wir die Integration genau bei 45° , wo die Änderungen von y und r im Verhältnis 1:1 stehen.

Manche Blasen stellen sich nicht ganz symmetrisch über der Düse ein. In einem solchen Fall gilt obige Analysis nicht. Symmetrie ist also stets sicher zu stellen. Dies wird mit der beidseitig ausgelesenen Konturfunktion gemacht. Unsymmetrie größer als 0,5% wird nicht zur Auswertung zugelassen.

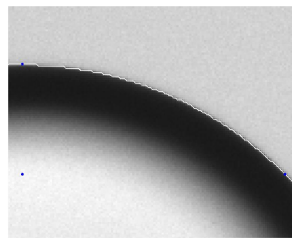


Abb. 5: Vergrößerter Ausschnitt aus der Blase mit eingetragener Kontur (weiße Linie)

Ergebnisse

Tab. 1: Messergebnisse zu dem System Wasser/Silikonöl (AK20)

Temp. ($^\circ C$)	h (mm)	Δp_m (Pa)	Meniskuskorrektur (Pa)	Blasenunsymmetrie (%)	σ (mN/m)
23,5	5,270	87,0	3,1	0,5	35,0
24,0	5,385	88,6	3,1	0,5	35,5
23,9	5,436	90,1	3,1	0,5	35,7

Die Tabelle 1 zeigt drei Messwerte, die bei etwa derselben Temperatur gewonnen wurden. Es ist bekannt, dass Grenzflächenspannungen sich unmittelbar nach Herstellung der frischen Grenzfläche verändern. Die Daten wurden nach Wartezeiten von etwa 1/2 Stunde gewonnen, um einen stationären Wert zu erzielen. Es ist interessant zu sehen, dass die Grenzflächenspannung der Paarung deutlich unter der von Wasser, aber auch deutlich über der von Öl liegt. Zum Vergleich findet sich in der Literatur eine Quelle(3). Sie nennt einen Wert um 40mN/m .

Zusammenfassung

Es wurde eine experimentelle Methode zur Messung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser ausgearbeitet. Die Methode stützt sich im Wesentlichen auf digitale Bildauswertung der Blasenkontur, vermeidet allerdings die iterative Lösung der Laplace Gleichung. Das Ergebnis für das System Wasser/Silikonöl (AK20) bei $24,0^\circ\text{C}$ liegt bei $35,5\text{ mN/m}$.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts (Pe401/27-2).

Literatur

- [1] Tropea, C. (Hrsg.) Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics 1. Ed. - Berlin : Springer Verlag 2007
- [2] Lahooti,S.; Del Rio,O.I., Neumann,A.W., Cheng,P. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). In Applied surface thermodynamics/ ed. by A.W.Neumann, Dekker, New York, 1996
- [3] Fox,H.W.; Taylor,P.W.; Zisman,W.A. Polyorganosiloxane Surface Active Properties, Industrial and Engineering Chemistry, 39(11), 1401- 1409 , 1947
- [4] Bergmann-Schäfer, Optik Bd.III, de Gruyter, 1974
- [5] Gonzales,R.C.; Woods,R.E.; Eddins,S.L. Digital Image Processing. Pearson Prentice Hall 2004