



LEHRSTUHL
FÜR KUNSTSTOFFTECHNIK

Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer

Sonderdrucke

Oberflächenspannung von Kunststoffen Messmethoden am LKT

Kopczynska, A.; Ehrenstein, G. W.



Oberflächenspannungen von Kunststoffen Messmethoden am LKT

Inhalt:

1	Einleitung.....	3
2	Zusammenstellung der Messmethoden.....	7
2.1	Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Schmelzen	7
2.1.1	Ringmethode.....	7
	Korrekturfaktor.....	8
2.1.2	Wilhelmy - Plättchen Methode.....	9
2.1.3	Methode des hängenden Tropfen (Pedant Drop Methode).....	10
2.1.4	Lamellen Methode	13
2.1.5	Stempel Methode.....	14
2.2	Oberflächenspannung von festen Kunststoffen.....	15
2.2.1	Methode des liegenden Tropfen (Sessile Drop Methode).....	16
	Statische Randwinkelmessung	16
	Dynamische Randwinkelmessung	16
2.2.2	Messung des Randwinkels mit dem Goniometer, Fa. Krüss.....	17
2.2.3	Messung des Randwinkels mit dem Gerät OCA 20, Fa. DataPhysics.....	20
2.2.4	Steighöhenverfahren	21
3	Auswertung der Oberflächenspannung von festen Kunststoffen.....	23
3.1	Verfahren nach Neumann	24
3.2	Verfahren nach Owens, Wendt	25
3.3	Verfahren nach Wu.....	25
4	Praktische Oberflächenspannungs - Messungen.....	25
4.1	Flüssigkeiten (Prüfflüssigkeiten).....	25
4.2	Festkörper (verschiedene Auswerteverfahren).....	26
4.3	Reaktionsharze im flüssigen und festen Zustand	27
4.4	Thermoplaste im festen und schmelzflüssigen Zustand	27
5	Praktische Anwendungen.....	28
5.1	Reaktionsharze im festen und flüssigen Zustand	28

5.2	Gleitreibungsverhalten	30
5.3	Lack auf Kunststoff	34
5.4	Wandernder Tropfen	35
5.5	Kommunizierende Luftblasen	35
6	Literatur.....	37
7	Anhang.....	39
7.1	Korrekturfaktor nach Harkins und Jordan.....	39
7.2	Korrekturfaktor nach Fox und Chrisman.....	41

1 Einleitung

Ober- und Grenzflächenphänomene spielen bei vielen technischen Prozessen eine bedeutende Rolle, z.B. beim Verkleben, Lackieren, Bedrucken, Mehrkomponentenspritzgießen, Reibung - und Verschleißverhalten. Oberflächenspannungen bestimmen die **adhäsive Haftung**, die **Benetzung** und den **Ausbreitungsdruck** (Spreitungsdruck).

Unter einer **Oberfläche** versteht man die sichtbare Fläche einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers, die an ein undefiniertes Gas z.B. die normale Umgebungsluft grenzt. Der Begriff **Grenzfläche** bezeichnet die Fläche zwischen zwei festen oder flüssigen bzw. festen gegen flüssigen Phasen.

Kommen 2 Medien in Kontakt, benetzt z.B. ein Klebstoff ein Substrat, bildet sich eine Grenzfläche. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass in der Kontaktfläche die Oberfläche des Substrates und die Oberfläche des aufgetragenen Klebstoffs als freie Oberflächen verschwinden und eine Grenzfläche entsteht. Die Größe dieser verbleibenden Wirkung wird durch die **Grenzflächenspannung** gekennzeichnet. Die Grenzflächenspannung kann nicht direkt gemessen werden.

Ursache für die Oberflächenspannung sind Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen. Im Inneren ist die resultierende Kraft im Mittel Null und das Molekül befindet sich im Gleichgewicht. Wenn ein Molekül an der Flüssigkeitsoberfläche betrachtet wird, fehlt ein Teil der Wechselwirkungen mit anderen Molekülen. Es findet eine Wechselwirkung mit den Molekülen des darüberliegenden Gases bzw. Dampfes statt. Als resultierende Kraft wirkt auf das Molekül an der Oberfläche eine nach innen, senkrecht zur Oberfläche gerichtete Kraft. Daher bilden Flüssigkeiten Formen, die durch die kleinstmögliche Oberfläche gekennzeichnet sind z.B. Tropfen.

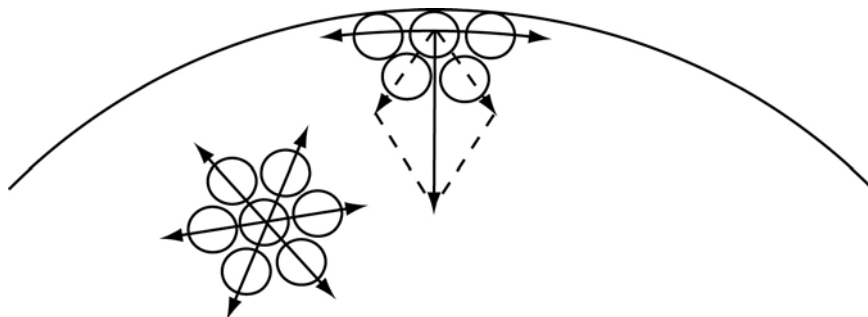


Bild 1: Entstehung der Oberflächenspannung

Um die Molekül aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, muss gegen die Resultierende der Molekülkräfte Arbeit geleistet werden. Die Größe der Arbeit (ΔW) bezogen auf die dabei gebildete Fläche (ΔA) ist die **Oberflächenspannung** σ . Die zu leistende Arbeit entspricht einer Energie, daher spricht man auch von einer **Oberflächenenergie**.

Beide Ausdrücke, die Oberflächenspannung und die Oberflächenenergie, sind gleichberechtigt. Die Dimension ist mN/m ($1 \text{ mN/m} = 1 \text{ mJ/m}^2 = 1 \text{ dyn/cm} = 1 \text{ erg/cm}^2$)

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (1)$$

Zur Messung der Oberflächenspannung verwendet man verschiedene Verfahren. Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten oder Polymerschmelzen kann direkt gemessen werden. Oberflächenspannungen von Festkörpern lassen sich nur indirekt messen. Dabei wird bei allen Methoden der Winkel einer mit der Festkörperoberfläche in Kontakt gebrachten Testflüssigkeit, deren Oberflächenspannung bekannt ist, bestimmt. Häufig handelt sich um einen Tropfen. Der Winkel, den die an die Tropfenoberfläche geneigte Tangente mit der Festkörperoberfläche bildet, wird als **Randwinkel θ** , **Kontaktwinkel** oder **Benetzungswinkel** bezeichnet.

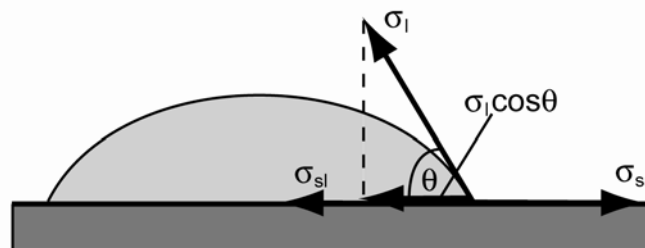


Bild 2: Kräftegleichgewicht am liegenden Tropfen

Die **Grenzflächenspannung** wird durch die Gleichung von Young beschrieben [1, 2]:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cdot \cos \theta \quad (2)$$

mit	σ_s	- Festkörperoberflächenspannung	[mN/m]
	σ_l	- Flüssigkeitsoberflächenspannung	[mN/m]
	σ_{sl}	- Grenzflächenspannung	[mN/m]
	θ	- Randwinkel	[Grad]

Der Randwinkel ist ein Maß für das Benetzungsverhalten. Um einen Randwinkel messen zu können, muss die Oberflächenspannung der Testflüssigkeit größer als die Oberflächenspannung des Festkörpers sein. Sind die Oberflächenspannung von Testflüssigkeit und Substrat gleich, findet eine vollständige Benetzung statt, der Randwinkel wird gleich 0° . Nach der Young'schen Gleichung ist die Grenzflächenspannung dann ebenfalls gleich 0.

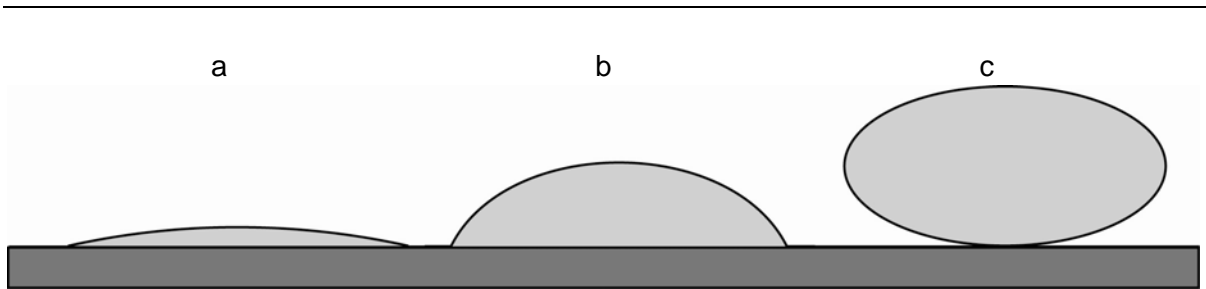


Bild 3: Schematische Darstellung typischer Benetzungsvarianten

- a: völlige Benetzung
- b: definierte Benetzung
- c: völlige Nichtbenetzbarkeit

Bei einer vollkommenen Benetzung des Festkörpers, die auch als Spreitung bezeichnet wird, ist $\cos \theta = 1$ und $\theta = 0^\circ$. Spreiten tritt ein, wenn $\sigma_s \geq \sigma_l$. Dieses Verhalten kennzeichnet den **Spreitungsdruck** p_{Sp} [3]:

$$\sigma_s - (\sigma_{ls} + \sigma_l) \equiv p_{Sp} > 0 \quad (3)$$

Gute bis ausreichende Benetzungsverhältnisse liegen vor, wenn der Randwinkel $\theta < 30^\circ$ beträgt.

Bei $\theta = 180^\circ$ läge völlige Nichtbenetzbarkeit vor, in der Praxis gibt es diesen Fall nicht.

Durch den Kontakt der Komponenten aufeinander stellt sich eine Haftung ein (Adhäsion). Diese Haftung ist durch die **Adhäsionsarbeit** gekennzeichnet [2]:

$$W_{ad} = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl} \quad (4)$$

Die Adhäsionsarbeit ist am höchsten, wenn die Oberflächenspannungen beider Komponenten gleich hoch sind. Das gilt z.B. auch für die Rissbildung in Festkörpern, wenn durch Bruch zwei Oberflächen eines Materials entstehen. Man spricht von der **Kohäsionsfestigkeit** [2, 4]:

$$W_{koh} = 2 \cdot \sigma_s \quad (5)$$

Da die Grenzflächen- und die Oberflächenspannungen auf Kräften zwischen Atomen oder Molekülen beruhen, kann es sinnvoll sein, die Polarität zu berücksichtigen. Zu den unpolaren Kräften gehören die Dispersionskräfte, zu den polaren Kräften die zwischen dipolaren Molekülgruppen bestehenden Wirkungen sowie die Wasserstoffbrückenbindungen. Die Oberflächenspannung lässt sich in einen unpolaren **dispersiven (σ^d) Anteil** und einen **polaren (σ^p) Anteil** aufteilen [5].

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (6)$$

Mit Auswertung der Oberflächenspannung des Festkörpers z.B. nach Wu oder Owens und Wendt werden dispersive und polare Anteile der Oberflächenspannung ausgewertet.

Die Oberflächenspannung von Kunststoffen unterscheidet sich deutlich von den Oberflächenspannungen von Glas, Eisen und anderen Metallen. Kunststoffe weisen eine deutlich geringere Oberflächenspannung auf. In Tabelle 1 sind die Oberflächenspannungen verschiedener Werkstoffe mit den polaren und dispersiven Anteilen aufgeführt.

Werkstoff	σ^d [mN/m]	σ^p [mN/m]	σ [mN/m]
Metalle	-	-	1000-5000
Eisen	-	-	1400
Keramik	-	-	500-1500
Quecksilber	-	-	484
Glas	-	-	300
Glimmer	27,3	39,8	67,1
PA6	36,8	10,7	47,5
PVC	37,7	7,5	45,2
POM	36,0	6,1	42,1
PS	41,4	0,6	42,0
PETP	37,8	3,5	41,3
PE-HD	35,0	0,1	35,1
Epoxidharz	19,5	13,2	32,9
PP	30,5	0,7	31,2
Paraffinwachs	25,5	0	25,5
PTFE	18,6	0,5	19,1

Tabelle 1: Oberflächenspannungen verschiedener Werkstoffe

Die höchste Oberflächenspannung einer Flüssigkeit hat Quecksilber (484 mN/m). Dieses ist jedoch stets mit Wasser oder anderen Atmosphärenteilchen benetzt, so dass seine eigentliche Oberflächenspannung nur im extremen Vakuum unter schwer erreichbaren Bedingungen zum tragen kommt. Von allen anderen Flüssigkeiten hat Wasser mit 72,1 mN/m die höchste Oberflächenspannung. Es können sich daher nur Randwinkel auf Substraten ausbilden, deren Festkörperoberflächenspannungen kleiner als die von Wasser sind. Dazu gehören alle Kunststoffe. Daher spielt die Oberflächenspannungsmessung bei Kunststoffen eine wichtige Rolle.

2 Zusammenstellung der Messmethoden

2.1 Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Schmelzen

2.1.1 Ringmethode

Die Ringmethode von Lecomte de Noüy ist eine verbreitete tensiometrische Methode, um die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zu bestimmen.

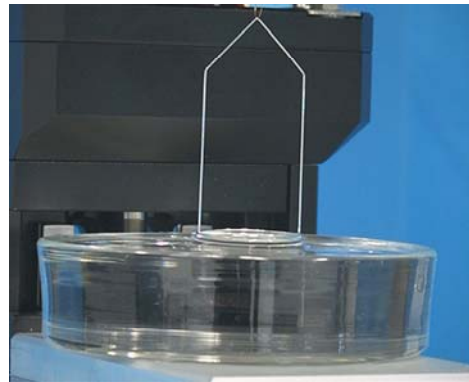
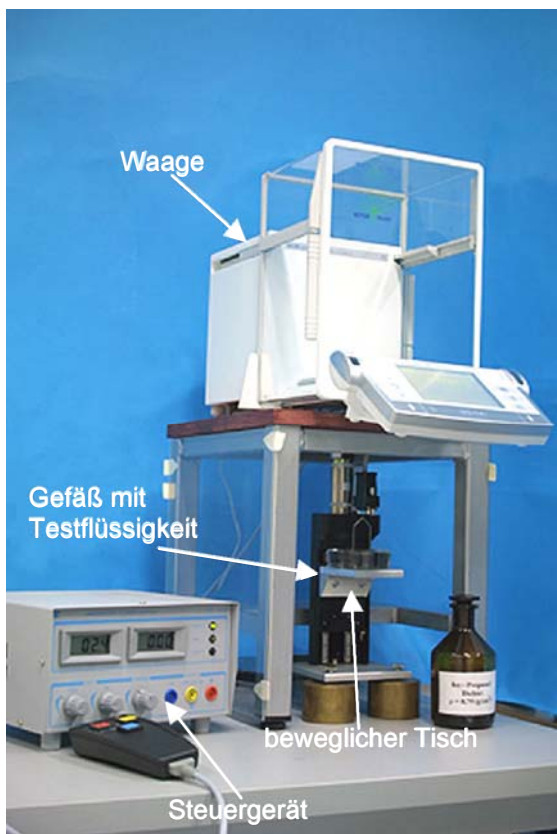


Bild 4: Tensiometrische Messapparatur für die Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

rechts: Detailaufnahme des Ringes

Ein waagrecht an einer Waage aufgehängter, zuvor in einer Alkoholflamme ausgeglühter Platinring mit bekannten Abmessungen wird in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht, die sich in einem Gefäß befindet. Bei langsamem Herausziehen des Ringes bildet sich eine Flüssigkeitslamelle aus. Die beim Reißen der Lamelle auftretende maximale Kraft wird gemessen.

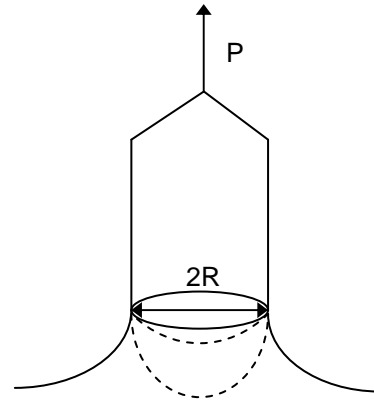
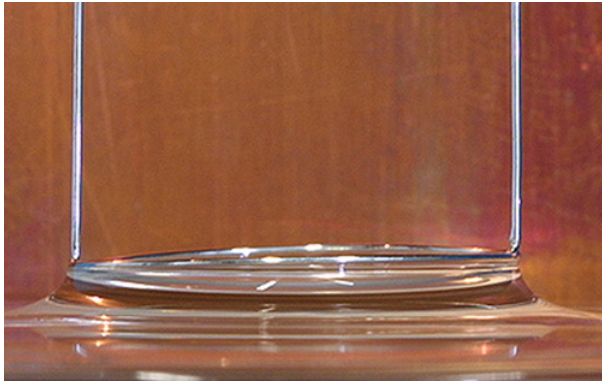


Bild 5: Ringabreiß - Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Oberflächenspannung ergibt sich nach **Lecomte de Noüy**:

$$\sigma_l = \frac{P}{4 \cdot \pi \cdot R} \cdot F = \frac{mg}{4 \cdot \pi \cdot R} \cdot F \quad (7)$$

mit	σ_l	- Oberflächenspannung der Flüssigkeit	[mN/m]
	P	- maximale Kraft beim Herausziehen des Ringes	[N]
	R	- Radius des Ringes	[cm]
	m	- Masse der hochgezogenen Flüssigkeit	[g]
	g	- Erdbeschleunigung	[cm/s ²]
	F	- Korrekturfaktor	[-]

Die sich ergebende Oberflächenspannung ist nur ein angenäherter Wert und muss noch korrigiert werden. Der Korrekturfaktor berücksichtigt das Gewicht der vom Ring angehobenen Flüssigkeit [6].

Korrekturfaktor

William D. Harkins und **Hubert F. Jordan** haben festgestellt, dass der Korrekturfaktor eine Funktion von R^3/V und R/r ist.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (8)$$

mit	V	- Volumen aufgehobener Flüssigkeit vor dem Abreiß von Ring	[cm ³]
	m	- Masse der aufgehobenen Flüssigkeit	[g]
	ρ	- Dichte der Flüssigkeit	[g/cm ³]
	r	- Ringdrahradius	[cm]

Der Korrekturwert wird anhand des Quotienten R^3/V und R/r aus den Tabellen von Harkins und Jordan (Anhang 7.1) entnommen [7]. Der Tabellenwert ist mit dem unkorrigierten Oberflächenspannungswert zu multiplizieren. Der Korrekturfaktor von Harkins und Jordan ist zu verwenden, wenn R^3/V zwischen 0,30 und 3,50 liegt.

Bei kleineren R^3/V als 0,30 wird der Korrekturfaktor nach dem Formel von **Zuidema und Watters** [8] berechnet.

$$F = 0,725 + \sqrt{\frac{0,01452 \cdot \sigma_1^*}{4(\pi \cdot R^2)^2 \cdot (\rho - \rho_u)} + 0,04534} - \frac{1,679}{R} \quad (9)$$

mit σ_1^* - unkorrigierte Oberflächenspannung der Testflüssigkeit [mN/m]
 ρ_u - Dichte der Umgebung (z.B. Luft) [g/cm³]

Falls R^3/V größer 3,50 ist, zur Berechnung die Oberflächenspannung, sind die Tabellenwerte von **Fox und Chrisman** [9] zu verwenden, Anhang 7.2.

Beispiel

Die Oberflächenspannung von Wasser wurde mit der Ringabreiß - Methode gemessen und mit dem Korrekturfaktor von Harkins und Jordan ausgewertet.

	m [g]	R [cm]	r [cm]	σ_1^* [mN/m]	ρ [g/cm ³]	R^3/V [-]	R/r [-]	F_{H-J} [-]	σ_1 [mN/m] _i
Wasser	0,923006	0,9724	0,0182	74,1	0,9950	0,99	53	0,935	69,3

Tabelle 2: Oberflächenspannung von Wasser, Ringabreiß - Methode

σ_1^* - Oberflächenspannung ohne Korrektur
 F_{H-J} - Korrekturfaktor nach Harkins und Jordan

2.1.2 Wilhelmy - Plättchen Methode

Die nach ihrem Erfinder Wilhelmy (1863) benannte Methode basiert wie die Ringabreiß - Methode auf einer Kraftmessung.

Ein dünnes aufgerautes in einer Alkoholflamme ausgeglühtes Platin - Plättchen mit bekannten Abmessungen wird senkrecht auf eine Flüssigkeitsoberfläche aufgesetzt. Die zu messende Flüssigkeit bildet am Plättchen eine Lamelle. Das Plättchen wird langsam aus der Flüssigkeit herausgezogen. Mit der Waage, die nach Anhängen des Plättchens auf Null eingestellt wird, wird die maximale Kraft gemessen, bei der die Lamelle abreißt [6].

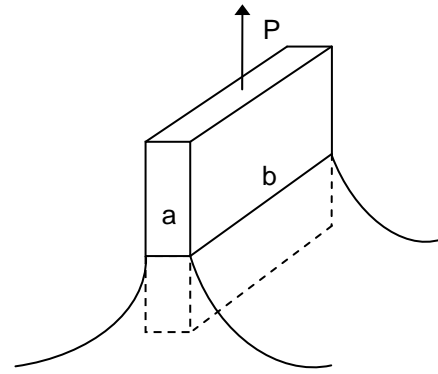


Bild 6: Wilhelmy - Plättchen Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Oberflächenspannung nach der **Wilhelmy - Plättchen Methode** wird aus der Kraft P berechnet:

$$\sigma_l = \frac{P}{2(a+b)} = \frac{m \cdot g}{2(a+b)} \quad (10)$$

mit	σ_l	- Oberflächenspannung der Flüssigkeit	[mN/m]
	P	- gemessene Kraft	[N]
	a,b	- Länge und Breite der Platte; 2(a+b): benetzende Linie	[cm]
	m	- Masse der hochgezogenen Flüssigkeit	[g]
	g	- Erdbeschleunigung	[cm/s ²]

Beispiel

Mit der Wilhelmy - Plättchen Methode wurde die Oberflächenspannung von Wasser gemessen. Die Tabelle 3 stellt das Ergebnis dar:

	m [g]	g [cm/s ²]	a [cm]	b [cm]	σ_l [mN/m]
Wasser	0,29053	980,665	0,0593	1,9638	72,4

Tabelle 3: Oberflächenspannung von Wasser, Wilhelmy - Plättchen Methode

2.1.3 Pendant Drop Methode (Methode des hängenden Tropfens)

Die Methode des hängenden Tropfens ist eine universelle Methode, um die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten schnell zu bestimmen. Hierbei wird die Oberflächenspannung aus der Kontur eines hängenden Tropfens bestimmt.

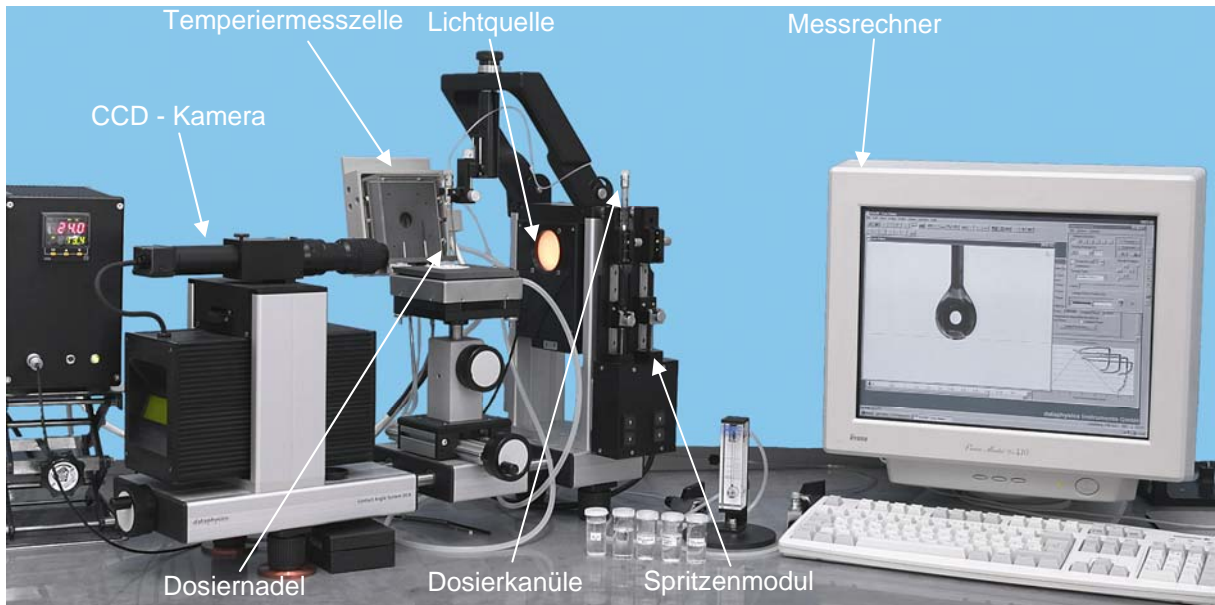


Bild 7: Oberflächenspannungsmessgerät OCA 20 mit Temperierzelle, Fa. DataPhysics

Mit einem manuellen oder elektronischen Spritzenmodul wird ein Tropfen aus einer Nadel dosiert. Der Tropfen bildet sich am unteren Ende der Dosiernadel. Er sollte so groß wie möglich sein, was bei langsamer und kontinuierlicher Dosierung einfach möglich ist.

Die Form des Tropfens wird hauptsächlich durch zwei Kräfte bestimmt (die Schwerkraft und die Oberflächenspannung). Die Tropfenform ist charakteristisch für den Gleichgewichtszustand der beiden Kräfte. Dieses Kräftegleichgewicht wird durch die Young - Laplace Gleichung mathematisch exakt beschrieben [10].

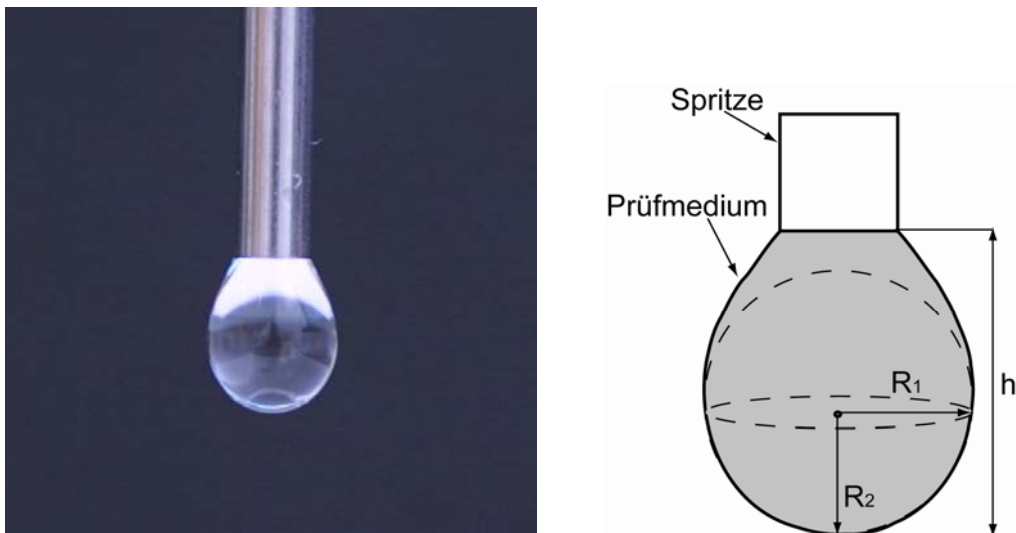


Bild 8: Hängender Tropfen Methode (Pendant Drop) zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Oberflächenspannung nach der **Methode des hängenden Tropfens** wird mit Hilfe der Software SCA 20 mittels Young – Laplace Gleichung berechnet [11].

$$\sigma_1 \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho \cdot g \cdot h \quad (11)$$

mit	σ_1	- Oberflächenspannung der Flüssigkeit	[mN/m]
	R_1, R_2	- Hauptkrümmungsradien	[m]
	ρ	- Dichte der Flüssigkeit	[g/cm ³]
	g	- Erdbeschleunigung	[m/s ²]
	h	- vertikale Höhe des Tropfens	[m]

Die Methode eignet sich zur Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen. Die Messung wird in einer bis zu 400° erhitzten Messzelle durchgeführt. Um z.B. Abbaureaktionen an heißen Kunststoffschmelzen zu verhindern, kann die Messzelle mit inertem Gas gespült werden.

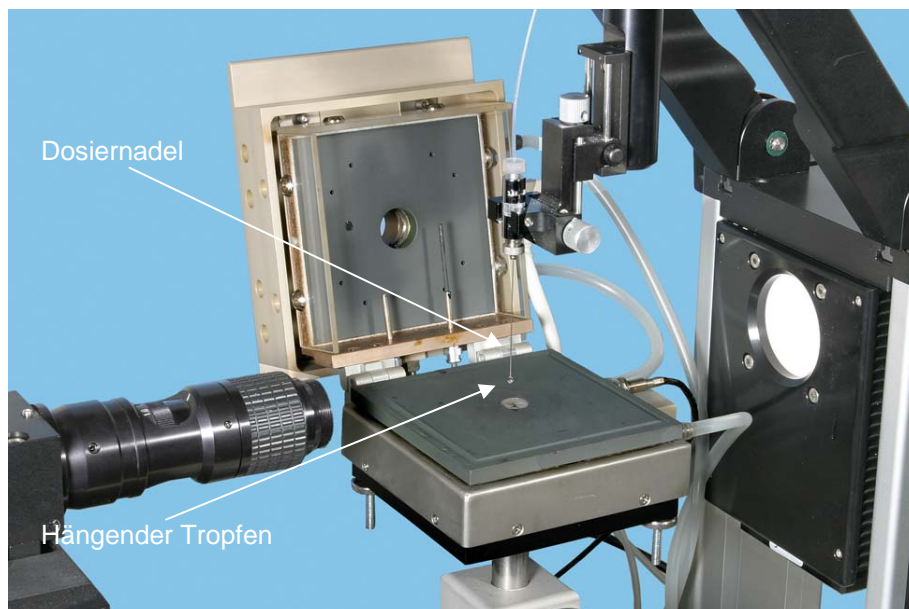


Bild 9: *Temperierte Messzelle (geöffnet) mit hängendem Tropfen, Fa. DataPhysics*

Beispiel

In Tabelle 4 ist die Oberflächenspannung von Wasser, die mit der hängenden Tropfen Methode gemessen wurde, dargestellt.

	ρ [g/cm ³]	σ_1 [mN/m]
Wasser	0,9969	71,2

Tabelle 4: *Oberflächenspannung von Wasser, hängender Tropfen Methode*

2.1.4 Lamellen Methode

Mit der Lamellen - Methode lassen sich Oberflächenspannungen hochviskoser Medien schnell auch bei höheren Temperaturen bestimmen. Die Methode basiert wie die Pendant Drop Methode auf dem Kräftegewicht zwischen Oberflächenspannung und Schwerkraft.

Der Probebehälter muss ganz gefüllt (leicht überfüllt) werden. Die Flüssigkeit soll die gesamte Oberfläche des Behälters überdecken und soll so eben wie möglich sein. Der kugelförmige Probekörper (Nadel) wird in Kontakt mit der Flüssigkeitsoberfläche gebracht. Es bildet sich dabei eine Flüssigkeitslamelle über die ganze Oberfläche aus [10].

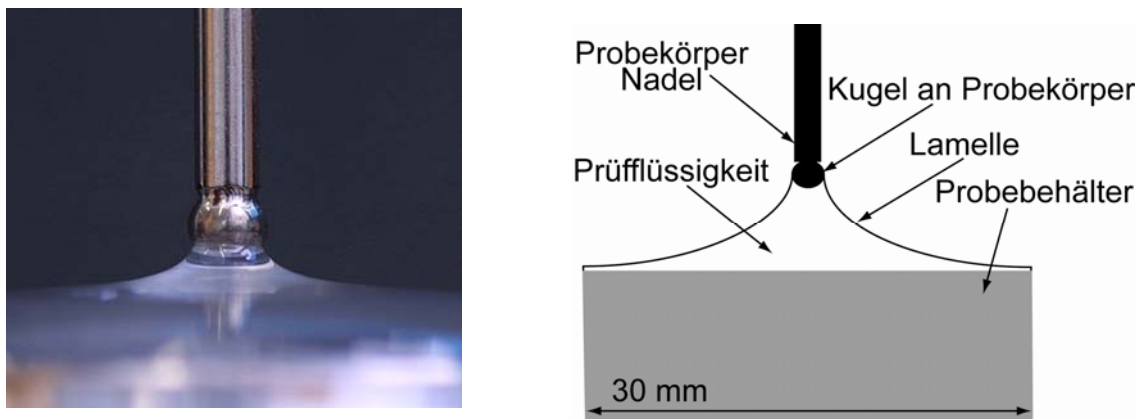


Bild 10: Lamellen - Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Polymerschmelzen

Basierend auf die Young – Laplace'schen Gleichung (10) kann die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit der Software SCA 20 berechnet werden, wenn die Kontur der Lamelle, die Schwerkraft und die Dichte der Flüssigkeit bekannt sind.

Beispiel

Die Oberflächenspannung von Wasser, die mit der Lamellen - Methode gemessen wurde, stellt die Tabelle 5 dar:

	ρ [g/cm ³]	σ_1 [mN/m]
Wasser	0,9969	69,5

Tabelle 5: Oberflächenspannung von Wasser, Lamellen – Methode

ρ - Dichte des Wassers

σ_1 - Oberflächenspannung des Wassers

2.1.5 Stempel Methode

Mit dem Metallstempel kann die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und hochviskosen Medien (z.B. Polymerschmelzen, Klebstoffe) bestimmt werden. Zur Messung bei höheren

Temperaturen sollte zur Vermeidung von Reaktionen zwischen dem Stempelmaterial und der Prüflüssigkeit ein goldbeschichteten Metallstempel verwendet werden. Auf dem Stempel wird die Flüssigkeit aufgebracht, die die ganze Oberfläche des Stempels benetzt und einen Tropfen ausbildet. Die Methode eignet sich für Messungen bei höheren Temperaturen [12, 19].

Aus der Tropfenkontur und der Dichte der Flüssigkeit kann mit Hilfe der Software SCA 20 mittels der Young - Laplace Gleichung (11) die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berechnet werden. Außer der Oberflächenspannung werden auch der Randwinkel und das Volumen des Tropfens gemessen, Tabelle 6.

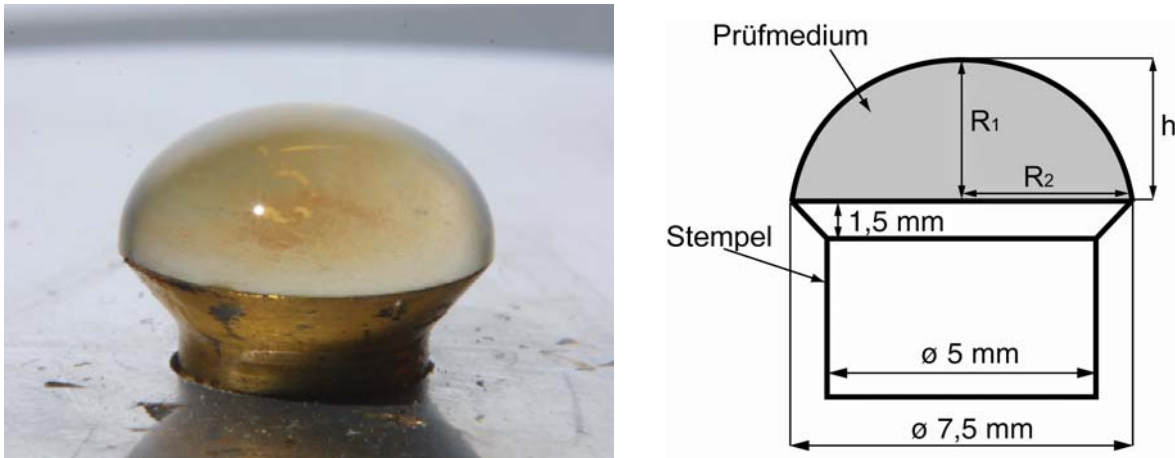


Bild 11: Stempel Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Polymerschmelzen

Die mit der Stempel - Methode gemessene Oberflächenspannung ist vom Randwinkel unabhängig. Sowohl bei Vergrößerung des Tropfens als auch bei Verkleinerung durch Absaugen werden die gleichen Oberflächenspannungswerte gemessen. Um Tropfen mit verschiedenen Winkeln zu bekommen, wurde in den Stempel ein Loch gebohrt und die Flüssigkeit von unten dosiert. Trotz unterschiedlicher Randwinkel ergibt sich praktisch stets der gleiche Wert für die Oberflächenspannung.

Das Stempelmaterial hat keinen Einfluss auf das Messergebnis.

Die Diagramme im Bild 11 stellen die Oberflächenspannungswerte von Glycerin nach Zudosierung bzw. Absaugen der Flüssigkeit dar. Die Messung wurde mit dem unvergoldeten Metall- und dem Kunststoffstempel durchgeführt.

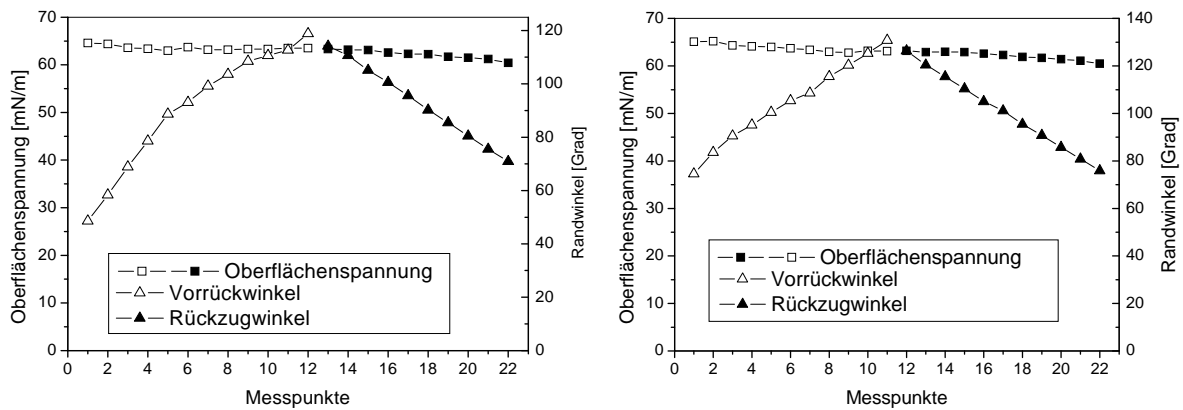


Bild 12: Oberflächenspannung von Glycerin in Abhängigkeit vom Randwinkel und dem Stempelmaterial
 links: Metallstempel
 rechts: Kunststoffstempel

Beispiel

Auf dem Stempel wurde die Oberflächenspannung von Wasser gemessen. Die Tabelle 6 stellt die Ergebnisse dar:

	ρ [g/cm ³]	σ_l [mN/m]	θ [°]	V [ml]
Wasser	0,9969	71,1	115,7	137,0

Tabelle 6: Oberflächenspannung von Wasser, Stempel – Methode

- ρ - Dichte des Wassers
- σ_l - Oberflächenspannung des Wassers
- θ - Randwinkel des Tropfens
- V - Volumen des Tropfens

2.2 Oberflächenspannung von festen Kunststoffen

Die Oberflächenspannung von Festkörpern kann nicht direkt bestimmen werden. Dieses geschieht indirekt über eine Randwinkelmessung mit einer Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung bekannt ist. Dabei ist darauf zu achten, dass sich ein klar erkennbarer Randwinkel bildet. Ein Randwinkel bildet sich nur aus, wenn die Oberflächenspannung der Messflüssigkeit größer als die des festen Substrats ist. Ist die Oberflächenspannung der Messflüssigkeit gleich oder kleiner als die Oberflächenspannung des Substrats findet eine vollständige Spreitung (Randwinkel = 0°) statt. Man unterscheidet zwischen den statischen und dynamischen Winkel, sowie Vorrück- und Rückzugwinkel.

Die Oberflächenspannungen geläufiger Messflüssigkeiten sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Sie sollten vor jeder Messung kontrolliert werden.

Flüssigkeit	σ_1^d [mN/m]	σ_1^p [mN/m]	σ_1 [mN/m]
Wasser	19,9	52,2	72,1
Glycerin	21,2	41,5	62,7
Formamid	23,5	33,4	56,9
Methyleniodid	47,4	2,6	50,0
Ethylenglycol	29,0	19,0	48,0
Dimethylsulfoxid	36,0	8,0	44,0
Benzylalkohol	30,3	8,7	39,0
N,N Dimethylformamid	32,4	4,9	37,3
Fumarsäurediethylester	29,3	2,1	31,4
1-Decanol	22,2	6,3	28,5
p- Cymol	21,8	6,3	28,1
Ethanol	17,5	4,6	22,1
Octanol	21,6	0,0	21,6

Tabelle 7: Oberflächenspannungen von Messflüssigkeiten (σ_1)
dispersive (σ_1^d) und polare (σ_1^p) Anteile nach Wu

2.2.1 Methode des liegenden Tropfens (Sessile Drop Methode)

Die Methode des liegenden Tropfens ist ein Verfahren, bei dem ein Tropfen einer Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung auf einen zu charakterisierenden Festkörper mit Hilfe einer Kanüle aufgebracht wird. Der Randwinkel wird dann gemessen.

Man unterscheidet zwischen zwei Arten von Randwinkelmessungen, der statischen und dynamischen Methode.

Statische Randwinkelmessung

Bei der statischen Randwinkelmessung wird ein Tropfen auf den Festkörper aufgebracht und anschließend der Winkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit bestimmt. Der Randwinkel ändert sich kaum. Allerdings können Sedimentationseffekte, Verdunstungen, Anlösen des Festkörpers und eine chemisch - physikalische Veränderung der Festkörperoberfläche zu einer Zeitabhängigkeit führen [13].

Dynamische Randwinkelmessung

Bei der dynamischen Messung verbleibt die Kanüle im Tropfen. Die Flüssigkeit wird dabei stetig dosiert. Wird das Volumen des Tropfens erhöht, so beginnt der Tropfen sich auf der Oberfläche auszubreiten. Während seiner fortschreitenden Bewegung wird der Kontaktwinkel gemessen. Dieser Winkel wird als **Vorrückwinkel** bzw. Fortschreitwinkel bezeichnet

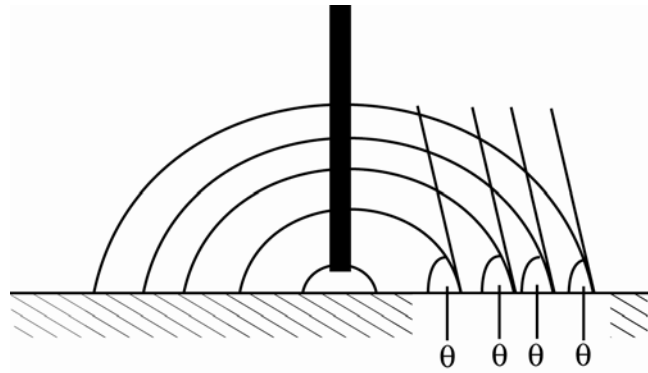


Bild 13: Aufbringen eines Tropfens durch eine Kanüle zur dynamischen Messung des Vorrückwinkels

Wird durch die Kanüle Flüssigkeit aus dem Tropfen abgesaugt, zieht sich der Tropfen zurück. Der **Rückzugswinkel** ist kleiner als der Vorrückwinkel und nicht so leicht zu bestimmen wie dieser.

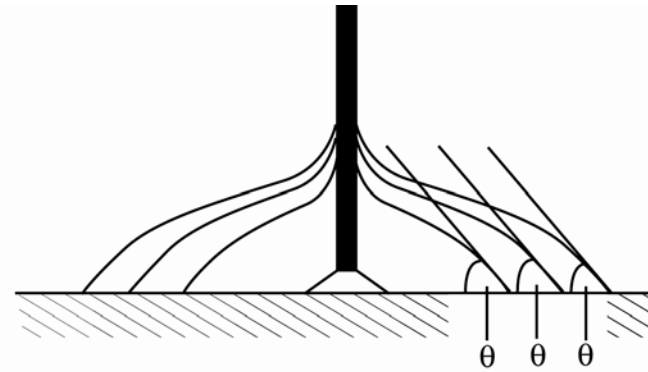


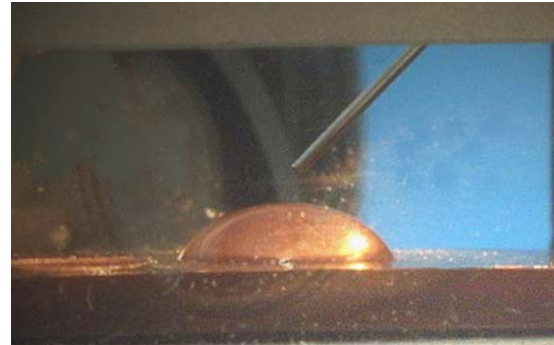
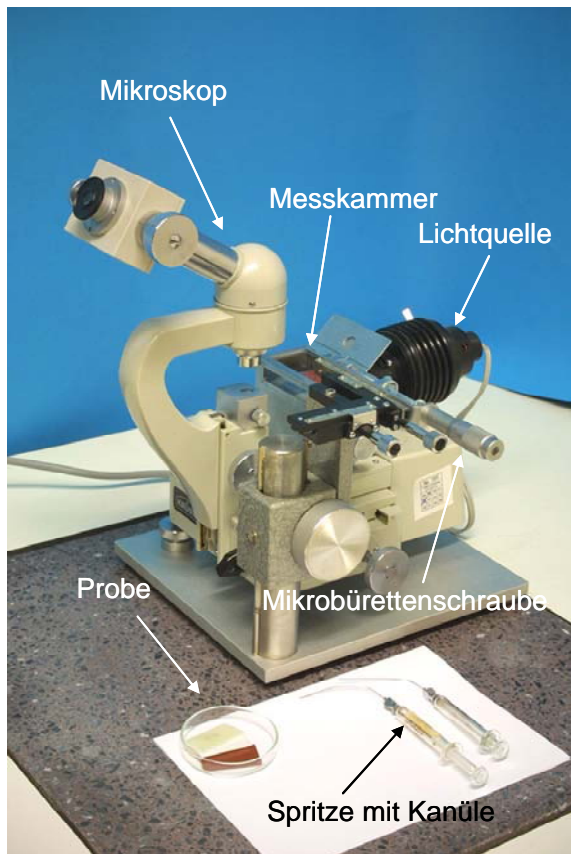
Bild 14: Absaugen eines Tropfens durch eine Kanüle zur dynamischen Messung des Rückzugwinkels

Beide Winkel kennzeichnen die Oberflächenbenetzung durch die Messflüssigkeit. Da das Vorrücken wie auch das Rückziehen der Flüssigkeit durch geometrische und andere Effekte auf der Oberfläche bestimmt wird, ergibt sich die „wahre“ Oberflächenspannung des Substrats aus einem „wahren“ Kontaktwinkel zwischen dem Vorrückwinkel und Rückzugswinkel, der aber nicht messtechnisch erfasst werden kann.

2.2.2 Messung des Randwinkels mit dem Goniometer Fa. Krüss

Mit dem Goniometer der Fa. Krüss ist die Messung von statischen oder dynamischen Randwinkeln am liegenden Tropfen möglich.

Die Apparatur besteht aus einem Mikroskop, einem Probentisch, einer Lichtquelle und einer Spritze mit Kanüle.



*Bild 15: Randwinkelmessgerät der Fa. Krüss
recht: Messkammer mit Tropfen*

Ein Tropfen einer Testflüssigkeit wird über die Spitze auf die Substratoberfläche abgesetzt. Hierzu wird die Spritze der Kanüle knapp über der Oberfläche platziert. Dabei sollte sich die Kanüle nicht mittig im Sichtfeld der Messoptik, sondern etwas seitlich versetzt befinden, da sich der Tropfen zur Winkelablesung noch im Sichtfeld des Okulars befinden muss.

Zunächst wird ein Tropfen von ca. 1-2 mm Durchmesser auf die Oberfläche aufgebracht und durch Drehen der Mikrobürettenschraube kontinuierlich vergrößert bis ein Tropfendurchmesser von etwa 4-5 mm erreicht wird. Nun wird die Flüssigkeitszufuhr gestoppt und unmittelbar der Vorrückwinkel gemessen. Der Randwinkel wird mittels einer an den Fußpunkt (Fp) gelegten Tangente bestimmt. Es wird direkt an der Skala im Okular des Mikroskops abgelesen, Bild 16.

Die genaue Ablesung des Winkels ist deutlich von der messenden Person abhängig.

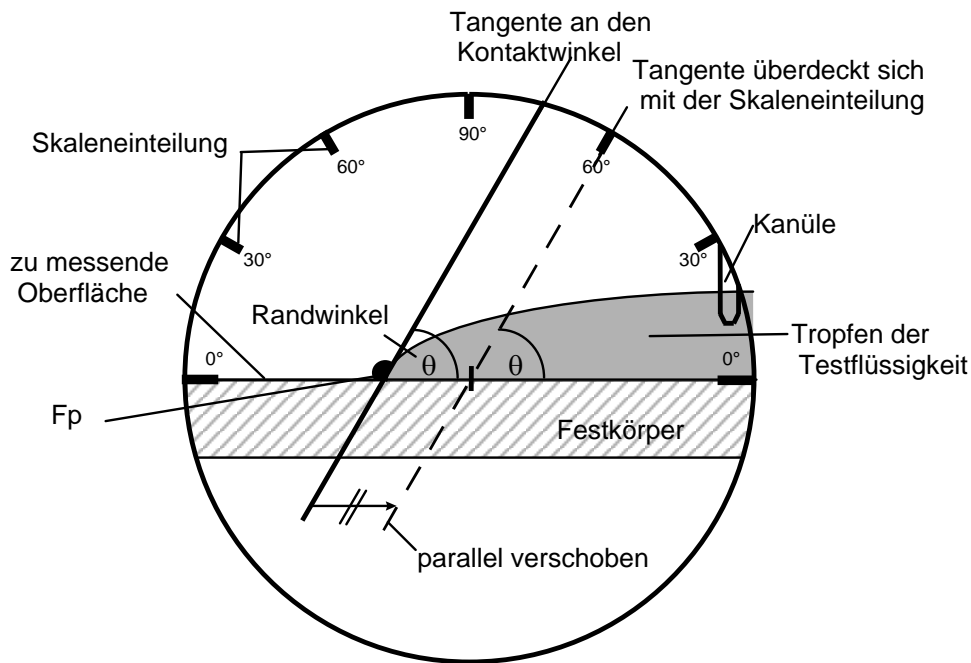


Bild 15: Blick in das Okular eines Randwinkelmessgerät

Bei der Messung des Randwinkels ist zu berücksichtigen, dass dieser nur an einer Stelle gemessen werden kann. Es ist darauf zu achten, dass sich die Kanüle immer in der Mitte des Tropfens befindet, da bei ungleichmäßiger Tropfenausbreitung die Messwerte nicht repräsentativ sind. Wenn Stick - Slip Effekte mit einer Flüssigkeit auftreten, dann ist die Flüssigkeit für diesen Werkstoff ungeeignet. Stick - Slip Effekte kann man daran erkennen, dass der Flüssigkeitstropfen nicht kontinuierlich ausbreitet, sondern sich der Tropfen zunächst aufbläht, der Randwinkel größer wird und dann durch Verfließen abplattet [14].

Beispiel

Mit dem Goniometer wurden dynamisch Randwinkel eines Wassertropfens auf dem PBT gemessen. Es wurden die Winkeln nur an einer Seite des Tropfens gemessen. Über die gemessenen Randwinkel und die Oberflächenspannung von Wasser wurde die Oberflächenspannung der PBT - Probe berechnet, Tabelle 12.

Testflüssigkeit	Randwinkel θ [°]	
	Vorrück-	Rückzugwinkel
Wasser	$72,0 \pm 2,6$	$38,5 \pm 2,3$

Tabelle 8: Randwinkel von Wasser auf PBT - Probe

2.2.3 Messung des Randwinkels mit dem Kontaktwinkelmeßgerät OCA 20, Fa. DataPhysics

Die Sessile Drop - Methode ist die Standardmethode, um Kontaktwinkel zu messen. Dabei wird ein auf der Probe liegender Tropfen der Testflüssigkeit von einer Seite mit einer diffusen Lichtquelle beleuchtet und von der anderen Seite die Form des Tropfens beobachtet. Der Tropfen sollte so klein wie möglich sein, weil kleine Tropfen am ehesten eine kugelförmige oder elliptische Kontur haben. Andererseits besteht die Gefahr der Deformation der Kontur durch die eingeführte Kanüle.

Bei Verwendung eines manuellen Spritzenmoduls als Tropfengeber wird aus der Nadel durch Drehen an der Mikrometerschraube dosiert. Bei der Verwendung eines elektronischen Spritzenmoduls kann die Dosierung des Tropfens im Dosierfenster der Software SCA 20 erfolgen. Der Tropfen kann mit der gewünschten Größe (Volumen) dosiert werden [10].

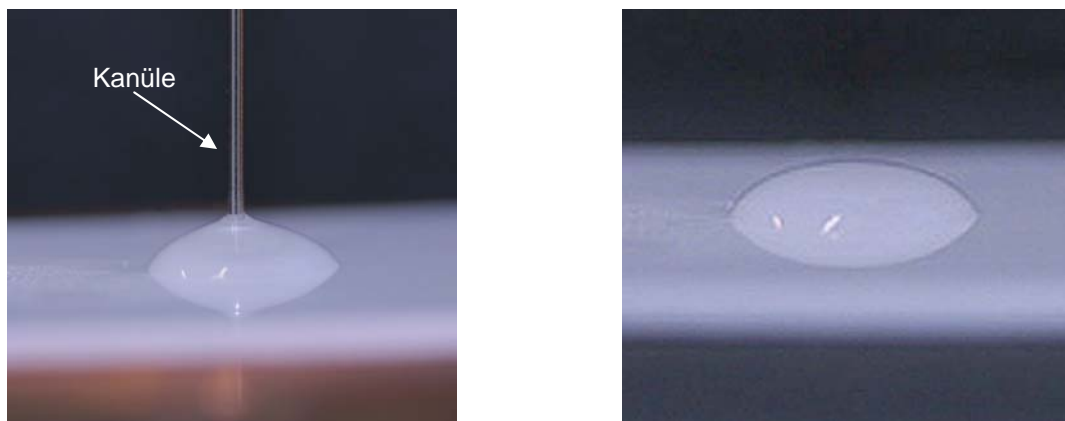


Bild 17: Liegende - Tropfen - Methode (Sessile Drop) zur Bestimmung des Randwinkels

*links: dynamische Randwinkelmessung,
rechts: statische Randwinkelmessung*

Mit dieser Methode werden mit Hilfe der Software SCA 20 folgende Messwerte erfasst werden:

- statischer und dynamischer Kontaktwinkel:
 - Tangenten - Methode → legt eine Tangente an den Tropfen
 - Young - Laplace - Methode → aus dem Kontur des Tropfens wird der Kontaktwinkel berechnet
- Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mittels Young - Laplace - Gleichung

Beispiel

Der Randwinkel zwischen des Wassertropfens und PBT. Mit Hilfe der Tangenten - Methode werden linker und rechter Randwinkel gemessen. Mittels der Software SCA 20 wird ein Mittelwert berechnet.

Testflüssigkeit	Randwinkel (links)		Randwinkel (rechts)		Randwinkel (Mittelwert)	
	Vorrück-	Rückzug-	Vorrück-	Rückzug-	Vorrück-	Rückzug-
Wasser	$81,9 \pm 0,3$	$43,9 \pm 1,5$	$82,3 \pm 0,7$	$36,3 \pm 1,2$	$82,1 \pm 0,5$	$40,1 \pm 1,1$

Tabelle 9: Randwinkel eines Wassertropfens auf PBT Probe, Tangenten - Methode

2.2.4 Steighöhenverfahren

Die Methode erlaubt, die Oberflächenspannung von Festkörper zu charakterisieren. Es können Oberflächeninhomogenitäten eines Festkörpers über eine gewisse Länge analysiert werden.

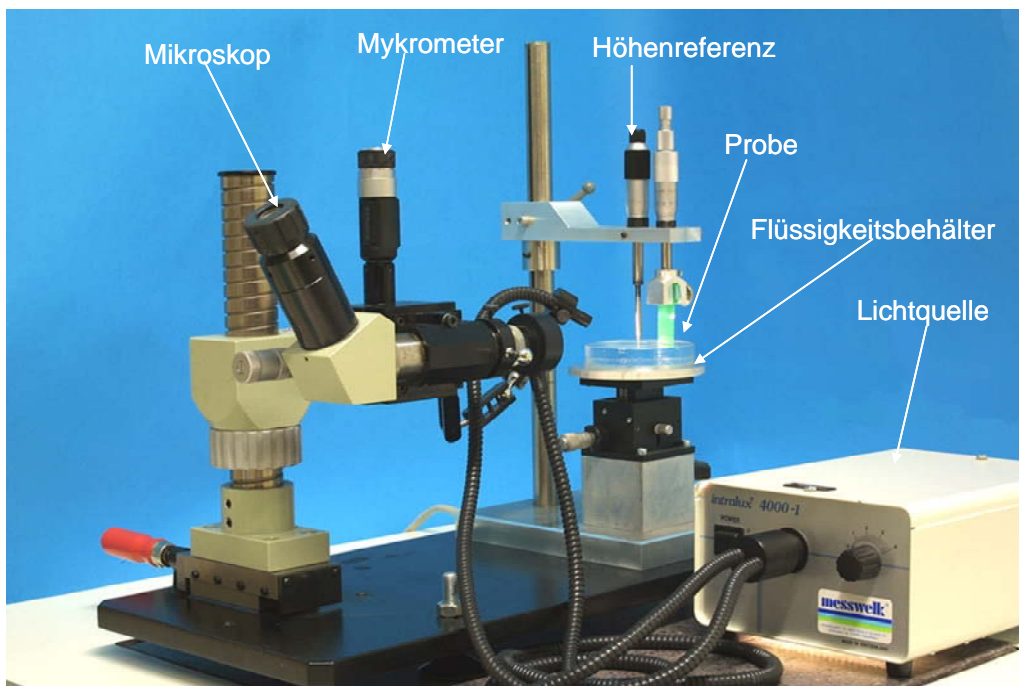


Bild 18: Steighöhenmessgerät

Mit dieser Methode wird die benetzte Oberfläche, im speziellen Fall die benetzte Höhe und der Benetzungsrandwinkel, über formale Beziehungen aus der Steighöhe bestimmt.

Beim Steighöhenverfahren wird der Festkörper in Plattenform senkrecht in eine Flüssigkeit eingetaucht. Dabei bildet sich ein ansteigender (oder bei fehlender Benetzung auch abfallender) Meniskus aus. Die Höhe der Oberfläche der Messflüssigkeit wird mittels einer sich spiegelnden Spitze gemessen. Sie ergibt sich als Mitte zwischen der Spitze und deren Spiegelung in der Flüssigkeit.

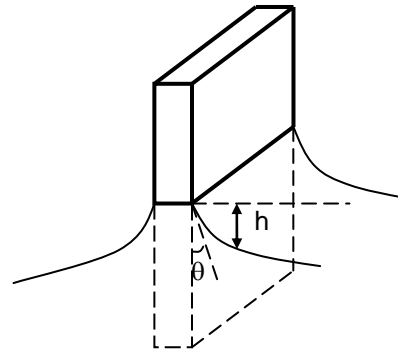
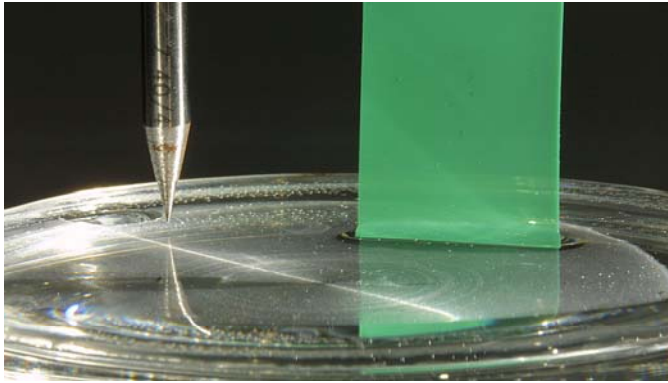


Bild 19: Methode zur Bestimmung des Randwinkels, Steighöhenverfahren

Die Probe wird mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit in die Flüssigkeit eingetaucht. Beim Eintauchen des Plättchens aus dem zu messenden Substrat bildet sich der Vorrückwinkel. Wird die Probe herausgezogen bildet sich der Rückzugwinkel. Als die Steighöhe wird die Höhe abgelesen, die sich einstellt, wenn der Vorschub gestoppt wurde und keine neuen Bereiche benetzt werden [14].

Die **Steighöhe** wird optisch bestimmt und daraus der Randwinkel θ berechnet:

$$\sin \theta = 1 - \frac{\rho \cdot g \cdot h^2}{2 \cdot \sigma_1} \quad (12)$$

mit ρ - Dichte der Testflüssigkeit [g/cm³]
 σ_1 - Oberflächenspannung der Testflüssigkeit [mN/m]
 g - Erdbeschleunigung [m/s²]
 h - Steighöhe an der Platte [mm]

Beispiel

Mit dem Steighöhenverfahren wurde der Randwinkel, der beim Eintauchen der PBT Probe in die Flüssigkeit (Wasser) bzw. beim Herausziehen entsteht, aus der Steighöhe an der Platte berechnet.

Wasser	ρ [g/cm ³]	σ_1 [mN/m]	h [mm]	$\sin \theta$	θ [Grad]
Vorrücken	0,9972	71,9	0,4023	0,9890	81,5
Rückziehen	0,9972	71,9	1,4014	0,8664	60,1

Tabelle 10: Randwinkel (Vorrück- und Rückzugwinkel) nach Steighöhenverfahren berechnet

3 Auswertung der Oberflächenspannung von festen Kunststoffen

Die Oberflächenspannung von Festkörper kann ebenso wenig direkt gemessen werden wie die Grenzflächenspannung, somit ergeben sich in der Young'schen Gleichung 2 unbekannte Terme. Diese können durch Verwenden von 2 oder mehreren Messungen mit unterschiedlichen Messflüssigkeiten bestimmt werden. Voraussetzung ist, dass die Flüssigkeiten auf dem Substrat definierte Randwinkel bilden.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Zustandsgleichungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Grenzflächenspannung eliminiert wurde. Sie enthalten die Festkörperoberflächenspannung, die Oberflächenspannung der Messflüssigkeit und den Randwinkel. Grundsätzlich gilt, dass Oberflächenspannungen von Festkörpern höchstens auf die Stelle vor dem Komma einigermaßen sicher gemessen werden können. Die Zustandsgleichungen existieren nicht in expliziter Form d.h. sie sind nicht nach der Festkörperoberflächenspannung aufgelöst.

Bei den Nebervalenzkräften in Kunststoffen ist zwischen polaren und dispersiven Kräften zu unterscheiden. Während für viele Messungen der Gesamtwert für die Oberflächenspannung genügt, kann es sinnvoll sein, wenn die Oberfläche speziell behandelt z.B. mit polaren Gruppen versehen wird, zwischen beiden Arten zu unterscheiden.

Eine Aufspaltung der Oberflächenspannung in polare und dispersive Anteile nahmen erstmals Owens und Wendt vor:

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (13)$$

mit σ^d - dispersiver Oberflächenspannungsanteil [mN/m]
 σ^p - polarer Oberflächenspannungsanteil [mN/m]

Mittels der Gleichung von **Fowkes** [11]

$$(1 + \cos \theta) \sigma_1 = 2(\sigma_s^d \sigma_1^d)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

kann der dispersive Anteil der Festkörperoberflächenspannung σ_s^d bei Verwendung einer Testflüssigkeit mit bekanntem dispersiven und polaren Anteil der Oberflächenspannung ermittelt werden. Zur Bestimmung der dispersiven und polaren Anteile der Festkörperoberflächenspannung nach den Methoden des geometrischen (19) oder harmonischen (20) Mittels sind mindestens zwei Testflüssigkeiten erforderlich, womit das Gleichungssystem nach σ_s^d und σ_s^p gelöst werden kann. Voraussetzung ist, dass eine der beiden Testflüssigkeiten einen polaren Anteil aufweist.

Wählt man eine der Testflüssigkeit mit nur dispersivem Oberflächenspannungsanteil,

$$\sigma_{11} = \sigma_{11}^d \quad \sigma_{12} = \sigma_{12}^d + \sigma_{12}^p \quad (15)$$

so ergeben sich die Oberflächenspannungsanteile des Festkörpers nach der Gleichung des geometrischen Mittel zu

$$\sigma_s^d = \frac{\sigma_{11}^2 (1 + \cos \theta_1)^2}{4\sigma_{11}^d} \quad (16)$$

$$\sigma_s^p = \frac{1}{4\sigma_{12}^p} [\sigma_{12} (1 + \cos \theta_2) - 2\sqrt{\sigma_{12}^d \sigma_s^d}]^2 \quad (17)$$

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörper werden verschieden Verfahren verwendet.

3.1 Verfahren nach Neumann

Neumann stellte eine Zustandgleichung auf, mit der die Oberflächenspannung von Festkörpern durch Messen des Randwinkels mit einer einzigen definierten Flüssigkeit bestimmt werden kann. Bei Verwendung mehrerer Testflüssigkeiten kann das arithmetische Mittel gebildet werden.

1. Zustandgleichung nach Neumann

$$\cos \theta = \frac{(0,015\sigma_s - 2)\sqrt{\sigma_s\sigma_l}}{\sigma_l(0,015\sqrt{\sigma_l\sigma_s} - 1)} \quad (18)$$

mit	θ	- Randwinkel	[Grad]
	σ_s	- Oberflächenspannung von Festkörper	[mN/m]
	σ_l	- Oberflächenspannung von Flüssigkeit	[mN/m]

Aufgrund mathematischer Gründe (Polstelle im Nenner) hat Neumann eine neue Formel zur Berechnung der Oberflächenspannung aufgestellt.

2. Zustandgleichung nach Neumann

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\sigma_s}{\sigma_l}} \cdot e^{-\beta(\sigma_l - \sigma_s)^2} \quad (19)$$

mit	β	- Konstante: 0,0001247	[m ² /mJ] ²
-----	---------	------------------------	-----------------------------------

Die Auswerteverfahren nach Neumann treffen keine Unterteilung nach dispersiven und polaren Anteilen [1, 11].

3.2 Verfahren nach Owens und Wendt

Owens und Wendt stellten die „Gleichung des geometrischen Mittel“ auf:

$$\sigma_l(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p}) \quad (20)$$

mit σ^d - dispersiver Oberflächenspannungsanteil
 σ^p - polarer Oberflächenspannungsanteil

Mit der Gleichung aus Randwinkelmessungen an Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche fester Polymere werden sowohl die gesamte Oberflächenspannung des Festkörpers als auch die polare und dispersive Anteile bestimmt [5, 15].

Für die Auswertung sind mindestens zwei Flüssigkeiten notwendig.

3.3 Verfahren nach Wu

Im Gegensatz zu Owens und Wendt geht Wu von der sogenannten „Gleichung des harmonischen Mittels“ aus [2]:

$$\sigma_l(1 + \cos \theta) = 4 \left(\frac{\sigma_l^d \sigma_s^d}{\sigma_l^d + \sigma_s^d} + \frac{\sigma_l^p \sigma_s^p}{\sigma_l^p + \sigma_s^p} \right) \quad (21)$$

Es ist auch hier zur Ermittlung der Oberflächenspannung notwendig, die Messung mit mindestens zwei Testflüssigkeiten durchzuführen. Dadurch erhält man wie bei der Auswertung nach Owens und Wendt außer der gesamten Oberflächenspannung des Festkörpers seine dispersiven und polaren Oberflächenspannungsanteile [2, 15].

4 Praktische Oberflächenspannungs-Messungen

4.1 Flüssigkeiten (Prüfflüssigkeiten)

Die Oberflächenspannung von Wasser und Ethanol wurde mit den oben aufgeführten Messmethoden durchgeführt. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

In Tabelle 11 sind die Oberflächenspannungswerte von Wasser und Ethanol, an LKT gemessen, aufgeführt.

Flüssigkeit	Oberflächenspannung [mN/m]				
	Ring (1)	Wilhelmy - Plättchen	Hängender Tropfen	Lamelle	Stempel
Wasser	69,3 ± 0,1	72,4 ± 0,1	71,2 ± 1,0	69,5 ± 1,5	71,1 ± 0,2
Ethanol	21,2 ± 0,1	22,9 ± 0,1	22,2 ± 0,4	22,7 ± 0,5	22,0 ± 0,1

Tabelle 11: Oberflächenspannung von Wasser und Ethanol
(1) mit dem Korrekturfaktor nach Harkins und Jordan

4.2 Festkörper (verschiedene Auswerteverfahren)

Zur Messung der Oberflächenspannung von PBT werden Vorrück- und Rückzugwinkel ausgewertet. Die Messung wird mit Wasser ($\sigma_1 = 71,4$ mN/m) und Formamid ($\sigma_1 = 58,2$ mN/m) mittels dem Goniometer und dem Kontaktwinkelmessgerät OCA20 durchgeführt, während beim Steighöhenverfahren zusätzlich noch Ethylenglycol ($\sigma_1 = 48,0$ mN/m) verwendet wird.

Die Tabelle 12 stellt die Ergebnisse zusammen:

	Auswertung	Oberflächenspannung [mN/m]	
		Vorrückwinkel	Rückzugwinkel
Goniometer	Neumann II	38,4 ± 1,62	54,5 ± 5,7
	Owens/Wendt	33,4 d: 22,5 p: 15,2	57,3 d: 14,6 p: 42,7
	Wu	37,3 d: 17,8 p: 19,5	58,7 d: 20,8 p: 37,9
Kontaktwinkelmessgerät OCA 20	Neumann II	33,9 ± 0,21	55,5 ± 3,4
	Owens/Wendt	29,6 d: 21,9 p: 7,8	56,8 d: 21,1 p: 35,6
	Wu	32,6 d: 19,1 p: 13,6	59,3 d: 24,8 p: 34,5
Steighöhenverfahren	Neumann II	34,4 ± 1,5	45,8 ± 2,4
	Owens/Wendt	30,4 ± 0,9 d: 22,5 ± 0,8 p: 7,8 ± 0,4	41,5 ± 0,9 d: 17,7 ± 0,5 p: 23,9 ± 0,7
	Wu	31,5 ± 0,5 d: 16,4 ± 0,4 p: 15,1 ± 0,3	46,6 d: 22,6 p: 24,0

Tabelle 12: Oberflächenspannung (Vorrück- und Rückzugwinkel von PBT
d: dispersiver Anteil, p: polarer Anteil

Der Randwinkel wird mittels dynamischer Messung bestimmt.

Es ist zu berücksichtigen, dass bei Auswertung nach Owens/Wendt und Wu bei Messung mit 2 Testflüssigkeiten keine Standardabweichung berechnet wird. Um eine Standardabweichung berechnen zu können, sollten die Messungen mit mindestens drei Flüssigkeiten durchgeführt werden.

4.3 Reaktionsharze im flüssigen und festen Zustand

Es wurden Epoxid- und UP - Harze (Harz + Härter) in flüssigen und festen (ausgehärteten) Zustand gemessen. Der flüssige Zustand wurde mit der Ringabreiß-, dem Wilhelmy - Plättchen, der Stempel- und der Lamellen- Methoden gemessen. Die Oberflächenspannung der Harze im festen Zustand wurde aus dem Randwinkel berechnet, der mit der Tangenten - Methode gemessen wird. Die Messungen wurden mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA20 durchgeführt.

Bild 20 stellt die Oberflächenspannung von beiden Harzen in flüssigen und festen Zustand zusammen:

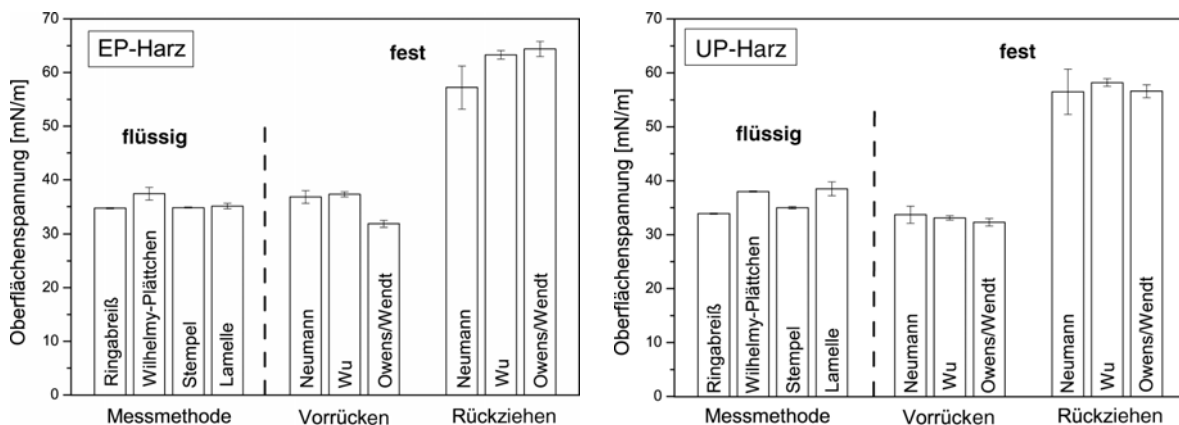


Bild 20: Oberflächenspannung von Harzen (Harz + Härter) im flüssigen und festen, ausgehärteten Zustand

links: Epoxidharz
rechts: UP-Harz

Die Oberflächenspannung von Harzen im flüssigen Zustand entspricht der Oberflächenspannung von Harzen in festen Zustand, die nach Vorrückwinkel berechnet wird.

4.4 Thermoplaste im festen und schmelzflüssigen Zustand

Es wurde die Oberflächenspannung von PBT in Abhängigkeit der Temperatur gemessen.

Die Messung des Festkörpers (bis 150°C) wurde mit der dynamischen liegenden Tropfen Methode durchgeführt. Es wurden die dynamischen Vorrück- und Rückzugwinkel gemessen. Die Oberflächenspannung wurde nach der 2. Neumann Gleichung ausgewertet.

Testflüssigkeiten: Wasser, Formamid, Glycerin, Thiodiglycol

Die Messungen von PBT - Schmelzen (205°C - 235°C) wurden mit der Stempel Methode erreicht. Die Dichtewerte von Schmelzen in Abhängigkeit der Temperatur wurden aus MVR - Messungen ermittelt.

Die Untersuchung fand in der temperierten Messzelle unter Stickstoffatmosphäre statt.

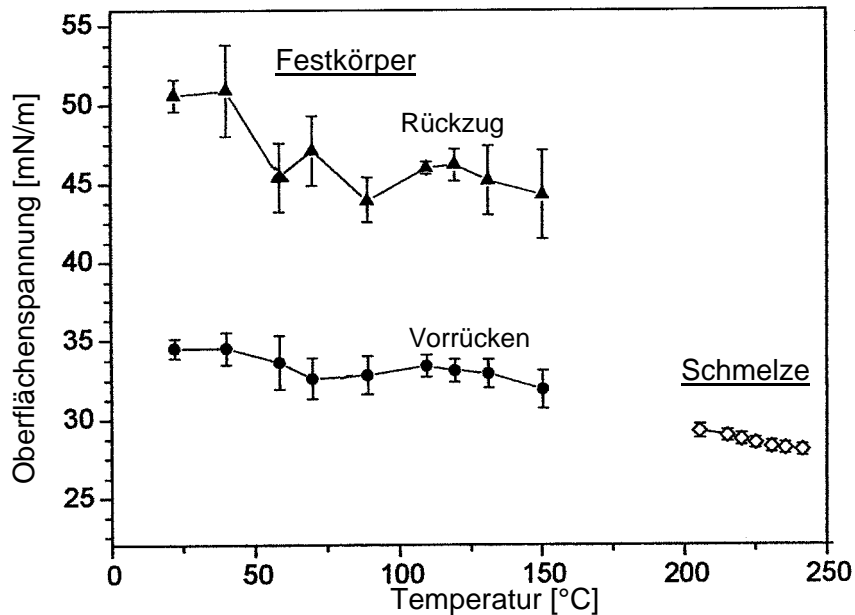


Bild 21: Oberflächenspannung von PBT im festen und schmelzflüssigen Zustand in der Abhängigkeit von der Temperatur

5 Praktische Anwendungen

5.1 Reaktionsharze im festen und flüssigen Zustand

Die Harze wechseln nach dem Aushärten ihren physikalischen Zustand von flüssig in fest. Die Oberflächenspannung der flüssigen Harz/Härter - Mischung wird durch die Oberflächenspannung des reinen Harzes bestimmt, da bei den meisten Harzen (Polyesterharz, Methacrylatharz) die Härteranteile so gering sind, dass sie kaum eine Wirkung auf die Oberflächenspannung haben. Bei Epoxidharzen ist der Härteranteil deutlich größer und die Oberflächenspannung des Harz/Härter - Gemischs lässt sich aus der linearen Mischungsgeraden, deren Endprodukte durch die beiden reinen Komponenten gegeben sind, abschätzen, Bild 22.

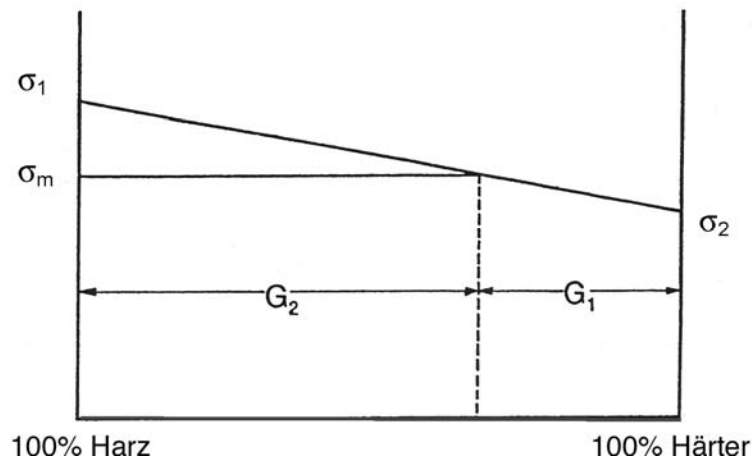


Bild 22: Mischungsgerade zur Bestimmung der Oberflächenspannung eines Harz/Härter - Gemischs

Harzsystem	flüssig			fest	
	$\sigma_{\text{I Harz}}$ [mN/m]	$\sigma_{\text{I Härter}}$ [mN/m]	$\sigma_{\text{I Harz/Härter}}$ [mN/m]	$\sigma_{\text{sv Vor-rück}}$ [mN/m]	$\sigma_{\text{sr Rückzug}}$ [mN/m]
Stickstoffmodifiziertes Epoxidharz/aliphatisches Polyamin	47,2	40,8	45,7	41,3	47,7
Standardpolyesterharz II MEKP/CO	34,7	36,1	34,6	34,3	45,1
Standardpolyesterharz III MEKP/CO	35,3	36,1	34,7	34,3	47,5
Standardpolyesterharz IV MEKP/CO	35,5	36,1	34,9	36,6	47,7
Alkalibeständiges Polyesterharz/MEKP/CC	35,2	36,1	34,8	34,7	46,7
Methacrylatharz/BP	25,8	-	27,4	31,9	38,4

Tabelle 13: Oberflächenspannungen vor Harzsystemen vor und nach der Polymerisation

Prüfflüssigkeiten: Formamid, Ethylenglycol

Nach der Gleichung (5) zur Bestimmung der Kohäsionsarbeit wird vorausgesetzt, dass die Oberflächenspannung fester und flüssiger Stoffe gleich ist. Tabelle 13 gibt Oberflächenspannungen für einige Harzsysteme vor und nach dem Aushärten wieder. Die Oberflächenspannungen der Harz/Härterssysteme in flüssigem Zustand stimmen mit den Festkörper - Oberflächenspannungen, die aus dem Vorzugswinkel bestimmt sind, nahezu überein. Bei den Harzen mit größerem Harzanteil stellt sich ein mittlerer Wert ein [16].

5.2 Gleitreibungsverhalten

Die Gleitreibungszahl μ setzt sich aus einer adhäsiven μ_{ad} und einer deformativen μ_{def} Komponente zusammen

$$\mu = \mu_{ad} + \mu_{def} \quad (22)$$

Die adhäsive Komponente wird durch die Adhäsionskräfte zwischen den Reibungspartnern bestimmt, während die deformative Komponente im wesentlichen durch die Rauheit beeinflusst wird. Modellhaft kann man sich vorstellen, dass eine einzelne Rauheitsspitze des Metallpartners in die Oberfläche des Polymeren deformierend eindringt, Bild 23.

Exemplarisch wird an einem ursprünglich rechtwinkligen Volumenelement (1) die Deformation verdeutlicht. Zunächst wird das Volumenelement am Beginn der vorauseilenden Bugwelle durch Scherkräfte verformt (2). In der Bugwellenmitte ist das Element senkrecht zur Oberfläche gedehnt (3). Dann erfährt es wieder eine Winkelverformung in der zur Position (2) umgekehrten Richtung (4). Exemplarisch wird an einem ursprünglich rechtwinkligen Volumenelement (1) die Deformation verdeutlicht. Zunächst wird das Volumenelement am Beginn der vorauseilenden Bugwelle durch Scherkräfte verformt (2). In der Bugwellenmitte ist das Element senkrecht zur Oberfläche gedehnt (3). Dann erfährt es wieder eine Winkelverformung in der zur Position (2) umgekehrten Richtung (4).

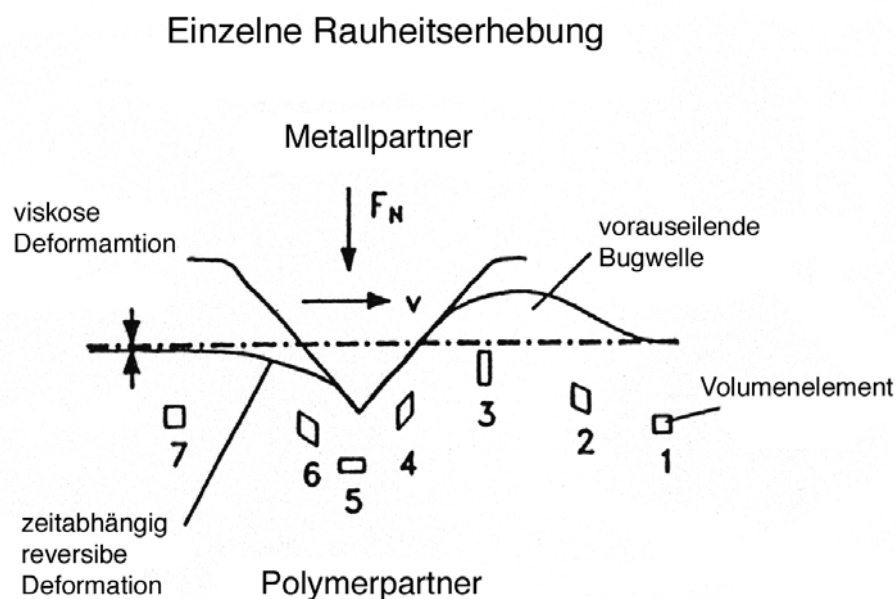


Bild 23: Modellvorstellung für die Deformation durch eine tangential bewegte, harte Rauheitsspitze (nach Erhard)

Unter der Rauheitsspitze wird das Volumen gestaucht (5), und über der Position (6) geht das betrachtete Volumenelement schließlich mehr oder weniger in seine ursprüngliche Form zurück (7). Aus dieser modellhaften Vorstellung ist zu erkennen, dass das Verformungsverhalten des Polymeren eine große Rolle spielt.

Bei der Beurteilung der Abhängigkeit der Gleitreibungszahl von der Oberflächenrauheit wird daher zwischen Werkstoffen mit hoher Streckgrenze, d.h. geringer nichtelastischer Verformung, und Werkstoffen mit niedriger Streckgrenze d.h. größer nichtelastischen Verformung,

unterschieden. Bei geringer Oberflächenrauheit überwiegen die adhäsiven Kontakte, die mit zunehmender Oberflächenrauheit wegen der weniger werdenden Auflagepunkte abnehmen. Umgekehrt nimmt mit zunehmender Oberflächenrauheit die Deformation und damit der deformative Reibungsanteil zu, Bild 24.

Da nichtelastische Verformungsanteile bei den Polymeren mit niedriger Streckgrenze größer sind, ist der deformative Verformungsanteil stärker von der Oberflächenrauheit abhängig. Das führt dazu, dass bei Polymeren mit hoher Streckgrenze die Gesamtgleitreibungszahl mit zunehmender Oberflächenrauheit, abnimmt, während sie bei Polymeren mit niedriger Streckgrenze ein Minimum durchläuft.

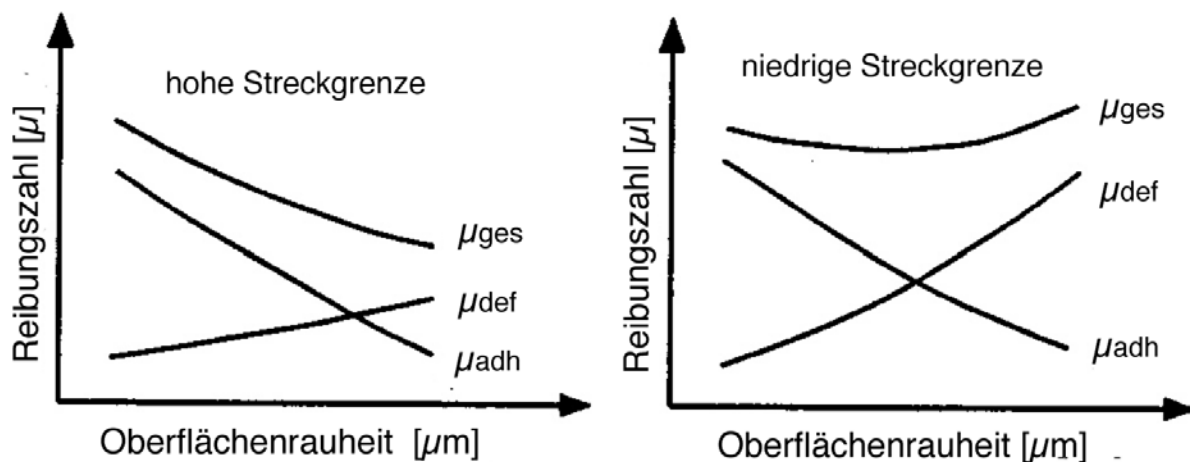


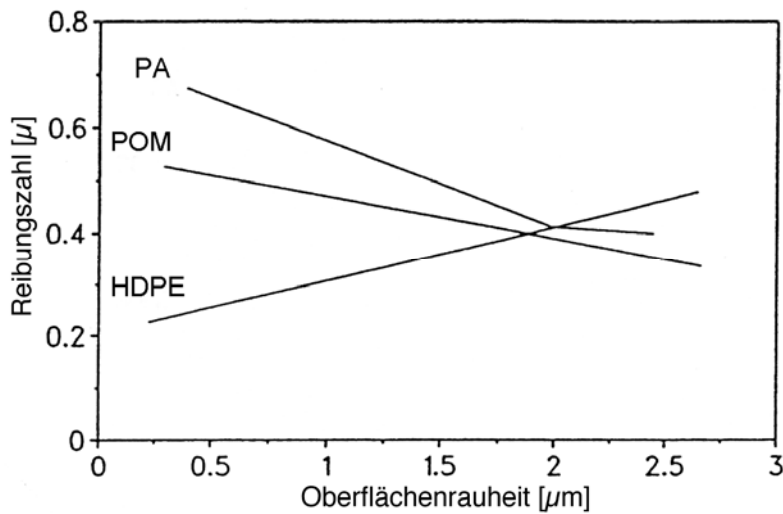
Bild 24: Adhäsive und deformative Anteile der Gleitreibungszahl in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit, schematisch (nach Erhard)

links: Werkstoffe mit hoher Streckgrenze
rechts: Werkstoffe mit niedriger Streckgrenze

Das bedeutet, dass bei einer niedrigen Oberflächenrauheit die polaren Gruppen eines Polymeren sehr viel stärker adhäsive Bindungen zu dem polaren Stahl ausbilden. Das heißt, je polarer ein Polymer ist, umso höher ist die Gleitreibungszahl bei geringer Oberflächenrauheit. Nimmt die Oberflächenrauheit dagegen zu, erweist sich der Werkstoff mit der geringsten nichtelastischen Verformungskomponente und der gleichzeitig höchsten Streckgrenze als der Werkstoff mit der niedrigsten Reibungszahl. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Verschleiß hiervon unabhängig ist und dass Polyamid bei einer Oberflächenrauheit von 2,5 μm das günstigste Verschleißverhalten aufweist, Bild 25.

Eine ähnliche Wirkung kann die Zugabe eines polaren Schmieröls bewirken. Bei unpolaren Kunststoffen führt die Zugabe von Schmieröl gegenüber einer technisch trockenen Reibung zu einer erhöhten Reibungszahl, während bei raueren Stahlpartnern die Reibungszahl aufgrund der Schmiereffekte reduziert wird. Umgekehrt wird bei einem stark polaren Kunststoff die Reibungszahl durch Zugabe eines Öls bei überwiegend adhäsiver Reibung reduziert, während sie bei deformativer Reibung z.T. sogar zunimmt. Daraus ist zu folgen, dass bei

sehr glatten Reibpartnern und unpolaren Polymeren ein unpolares Schmiermittel vorteilhaft ist, während bei stark polaren Polymeren ein polares Öl vorteilhaft sein kann, Bild 26, 27.



	σ^p [mN/m]	σ [mN/m]	E [N/mm ²]	σ_s [mN/m]
HDPE	0,1	34,6	1280	29
POM	6,1	42,1	3210	60
PA	10,7	47,5	1900	57

Bild 25: Verlauf der Reibungszahl in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit für verschiedene Kunststoff/Stahl-Paarungen,

Stift/Scheibe-Apparatur, $\bar{p} = 1 \text{ N/mm}$, $\bar{v} = 0,5 \text{ m/s}$
 techn. trocken, Raumtemperatur

σ^p - polarer Anteil der Oberflächenspannung (σ), E - E-Modul, σ_s - Streckspannung

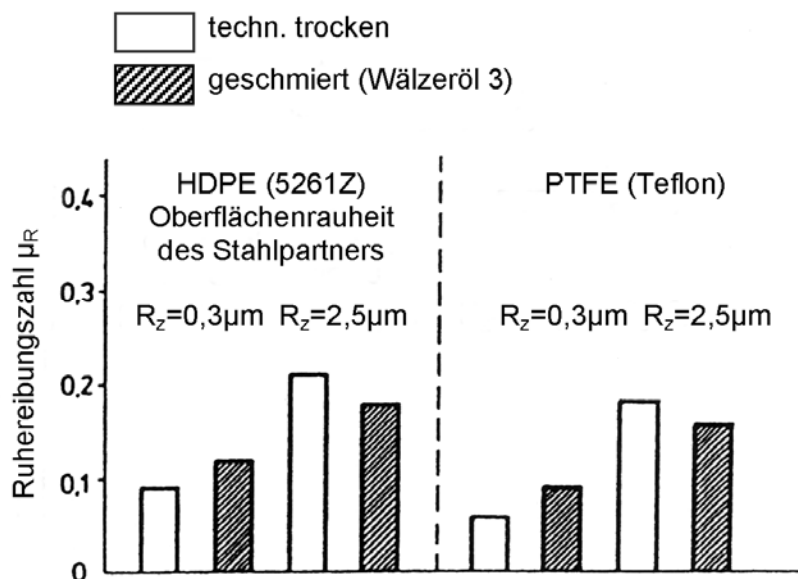


Bild 26: Reibungszahlen der Ruhe von unpolaren Kunststoffen gegen Stahl 100 Cr 6. $p = 0,29 \text{ N/mm}^2$,

techn. trocken und geschmiert mit Wälzeröl 3

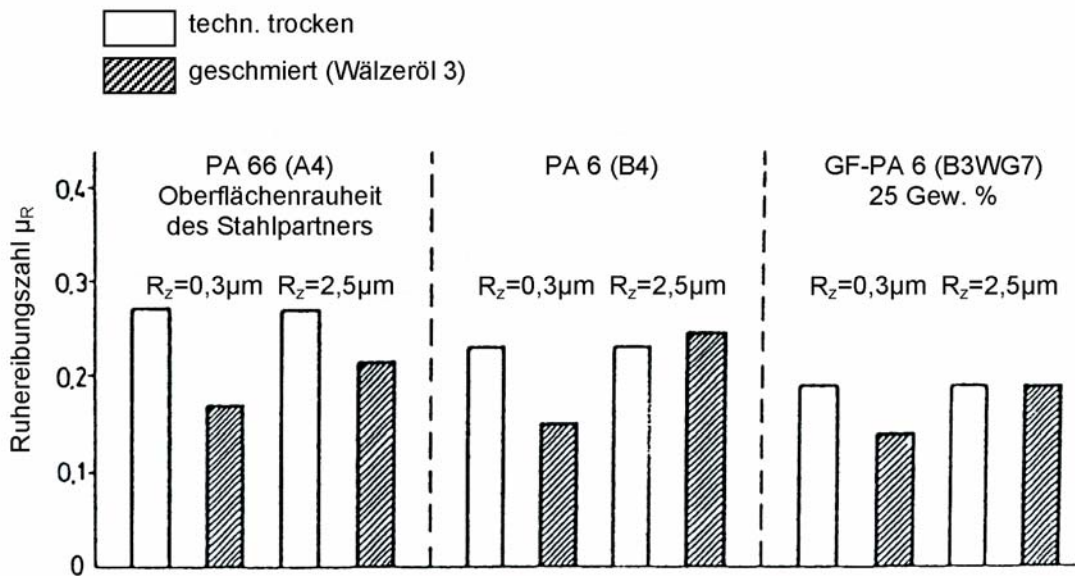


Bild 27: Reibungszahlen der Ruhe von stark polaren Kunststoffen gegen Stahl 100 Cr 6. $p = 0,29 \text{ N/mm}^2$,
 techn. trocken und geschmiert mit Wälzeröl 3

Bei überwiegend adhäsiven Reibbedingungen ist daher die Gleitreibungszahl stark von der Adhäsionsarbeit abhängig, Bild 28. Bei der Reibung von Kunststoffen auf Kunststoffen ist wegen des niedrigen E-Moduls der deformative Reibungsanteil von vornherein gering. Die **Gleitreibungszahl** wird weitgehend durch die Adhäsionsarbeit W_a bestimmt:

$$\mu = 0,12 + 4,8 \cdot 10^{-6} e^{0,13 \cdot W_a} \quad (23)$$

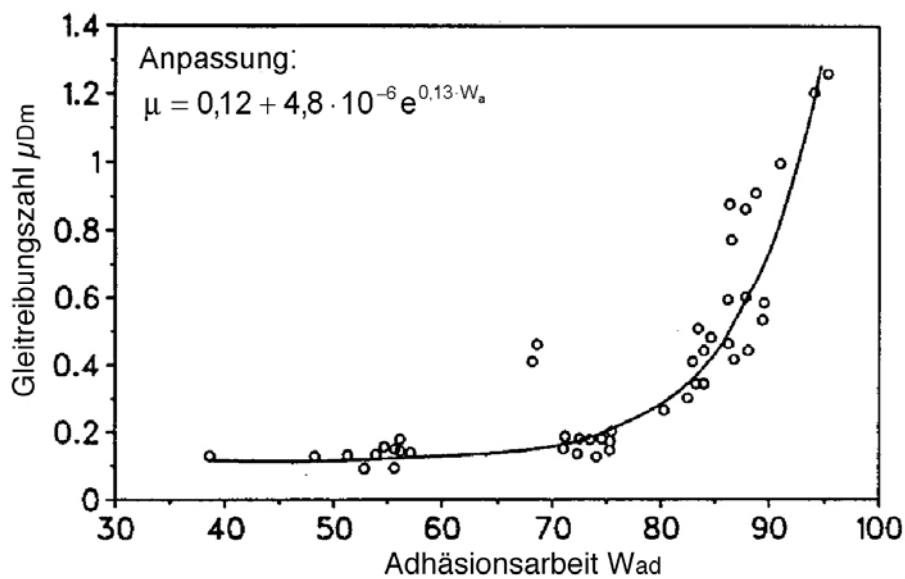


Bild 28: Gleitreibungszahl μ_{Dm} als Funktion der Adhäsionsarbeit W_a verschiedener Kunststoff/Kunststoff-Paarungen und empirische Anpassung

Bei einer Fülle von Kunststoffen wurden verschiedene Kunststoff/ Kunststoffpaarungen untersucht und die Gleitreibungszahl über der Adhäsionsarbeit aufgetragen. Dabei ergibt sich ein typischer Verlauf, der durch eine e-Funktion gut angenähert werden kann. Die Gleitreibungszahl bei der Reibung Kunststoff gegen Kunststoff kann daher mit ausreichender Genauigkeit aus den Oberflächenspannungen der einzelnen Partner vorher berechnet werden [17].

5.3 Lack und Kunststoff

Beim Trennen von adhäsiven Verbindungen wird dann ein Maximum an Energie gewonnen, wenn beide Partner eine Weitergehend gleiche Oberflächenspannung aufweisen. Dieses gilt besonders für die polaren Anteile der Oberflächenspannung. Das heißt, eine optimale Haftung sollte erreicht werden, wenn die aufzuwendende Energie der Grenzflächenspannung möglichst gering ist, was der Fall ist, wenn die polaren Oberflächenspannungsanteile beider Haftpartner gleich bzw. ihr Verhältnis gleich 1 ist. Bild 29 zeigt dies exemplarisch für einen Alkyd-Harzlack und einen Akrylat-Harzlack [18].

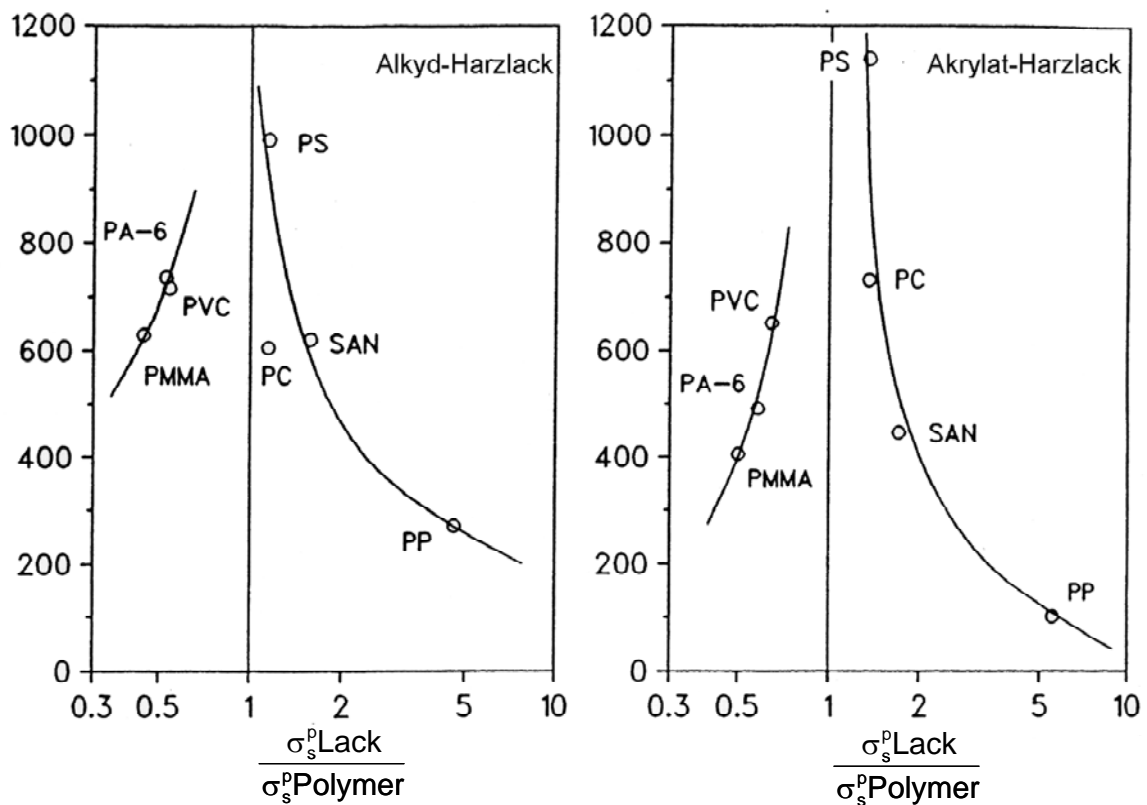


Bild 29: Haftfestigkeit als Funktion der polaren Oberflächenspannungsanteile beim Alkyd-Harzlack 1 und beim Akrylat-Harzlack

5.4 Wandernder Tropfen

Flüssigkeitstropfen können unter dem Einfluss eines Temperaturgradienten in einer Richtung auf einer ebenen Unterlage wandern. Die Bewegung verläuft hierbei von der wärmeren Zone zur kälteren.

Wird ein symmetrischer Tropfen gleichmäßig von der Unterseite her erwärmt, so nimmt der Randwinkel unter Beibehaltung der Symmetrie ab, wird er abgekühlt, so nimmt der Randwinkel zu und es kann bei Überschreiten eines kritischen Randwinkels θ_{krit} zu einem Auseinanderfließen des Tropfens kommen. Dieses Verhalten beruht auf der veränderten Oberflächenspannung, die mit der Temperatur abnimmt, und der Strömung von den wärmeren zu den kälteren Bereichen innerhalb des Tropfens, die zu einer Zirkulation führt, solange sich kein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Liegt ein Temperaturgradient entlang der Unterlage vor, so wird sich aufgrund dieser Effekte ein unsymmetrisches Tropfen ausbilden, Bild 30. Die größere Oberflächenspannung des Flüssigkeitstropfens und der Drehsinn der Zirkulation vergrößern den Randwinkel θ_k im kalten Bereich der Unterlage, während der Randwinkel θ_w im warmen Bereich abnimmt. Wird im kalten Bereich der kritische Randwinkel θ_{krit} überschritten, so beginnt der Tropfen an dieser Stelle auszufließen. Wird die warme Begrenzungslinie nachgezogen, so bewegt sich der Tropfen wegen der Zirkulation gleichsam rollend in die Kälte.

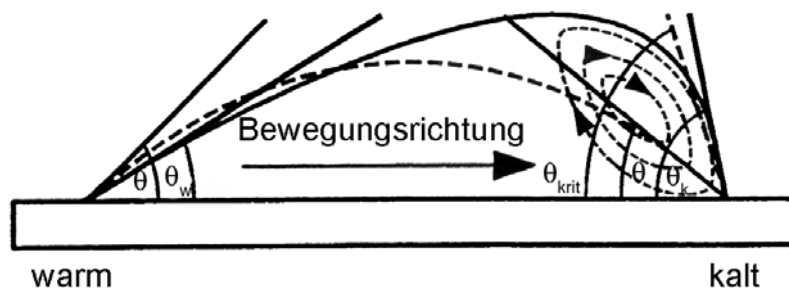


Bild 30: Verformung eines ursprünglich symmetrischen Tropfens (Randwinkel θ) aufgrund eines Temperaturgradienten in der Unterlage

θ_w θ_k Randwinkel der wärmeren und kälteren Tropfenzone
 θ_{krit} kritischer Randwinkel

5.5 Kommunizierende Luftblase

Es werden eine kleine und große Luftblase (bzw. Seifenblase) miteinander verbunden. Zunächst sei die Verbindung geschlossen, die Blasen behalten ihre Größe bei. Nun wird die Verbindung geöffnet, man kann beobachten, dass die große Blase vergrößert, und kleine verkleinert wird.

Beispiel

Die eine Kugel hat den doppelt so großen Radius wie die andere. Wenn das Volumen der großen Kugel um 10 % zunimmt, um wie viel % nimmt dann das Volumen der kleinen Kugel ab, bzw. um wie viel % nimmt die Oberfläche der großen Kugel zu und die Oberfläche der kleinen Kugel ab. Warum verschwindet die kleinere Kugel?

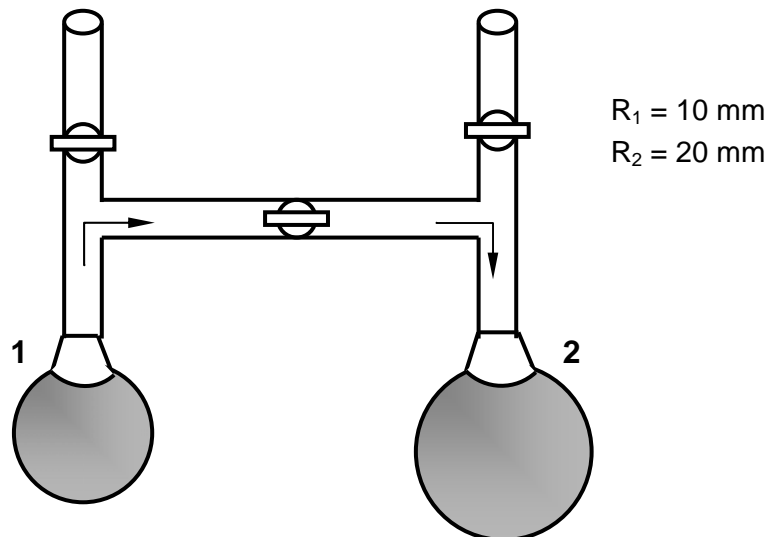


Bild 31: Kommunizierende Luftblasen

Das Volumen und die Oberfläche der Kugel werden nach den folgenden Formeln berechnet:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (24)$$

$$O = 4\pi R^2 \quad (25)$$

mit	V	- Volumen der Kugel	$[\text{mm}^3]$
	O	- Oberfläche der Kugel	$[\text{mm}^2]$
	R	- Radius der Kugel	$[\text{mm}]$

Wenn das Volumen der großen Kugel um 10 % vergrößert wird, vergrößert sich ihre Oberfläche um $329,6 \text{ mm}^2$ (+6,6 %). Gleichzeitig verkleinert sich die Oberfläche der kleinen Kugel um $826,4 \text{ mm}^2$ (-65,8 %), d.h. die Summe der Oberflächen beider Kugel verkleinert sich insgesamt um $496,8 \text{ mm}^2$ (-7,9 %) und bei gleicher Oberflächenspannung dementsprechend auch die potentielle Energie (1). Dementsprechend ist es energetisch günstig, wenn die kleinere Kugel verschwindet, weil beim Verkleinern der kleineren Kugel mehr Oberfläche verschwindet als beim korrespondierenden Vergrößern der großen Kugel entsteht.

6 Literatur

- [1] Neumann, A.W.
Kwok, D.Y. Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation
Advances in Colloid and Interface Science 81 (1999), S. 167-249
- [2] Wu, S. Polymer Interface and Adhesion
Marcel Dekker, Inc., New York, 1996
- [3] Salmang, H.
Scholze, H. Keramik
Springer Verlag, Berlin, 1982
- [4] Krüger, R. Haftungsbestimmende Einflußgrößen beim Lackieren und Kleben von
Thermoplasten, Diss. RWTH Aachen
Fakultät für Maschinenwesen, 1980
- [5] Owens, D.K.
Wendt, R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers
J. Applied Science 13 (1969) S. 1741/47
- [6] N.N. DIN 53914: Prüfung von Tensiden. Bestimmung der Oberflächenspannung
Juli 1997
- [7] Harkins, D
Jordan, H.F. A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the
Maximum Pull on a Ring
J. American Chemical Society 2 (1930) S. 1751/72
- [8] Zuidema, H.H.
Waters, G.W. Ring Method for the Determination of Interfacial Tension
J. Industrial and Engineering Chemistry 13 (1941) 5 S. 312/13
- [9] Fox, H.W.
Chrisman, C.H. The Ring Method of Measuring Surface Tension for Liquids of high Density
and low Surface Tension
J. Physical Chemistry 56 (1952) S. 284/88
- [10] N.N. Betriebsanleitung DataPhysics OCA-Serie
- [11] Neumann, A.W.
Spelt, J.K. Applied Surface Thermodynamics
Marcel Dekker, Inc., New York, 1996
- [12] Kolb, R.
Ehrenstein, G.W. Bestimmung der Einflussgrößen auf die Oberflächenspannung
thermoplastischer Polymeren
Interner Bericht, Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Universität Erlangen-Nürnberg, 2002
- [13] Lechner, H. Die Kontaktwinkelmessung: Ein Verfahren zur Bestimmung der freien
Grenzflächenenergie von Festkörper
Krüss GmbH, 1993
- [14] Motzet, S.
Stampfer, S.
Ehrenstein, G.W. Bestimmung der Oberflächenspannung von Kunststoffen mit dem
Steighöhenverfahren
Studienarbeit, Lehrstuhl für Kunststofftechnik,
Universität Erlangen-Nürnberg, 1999
- [15] Brinkmann, S Verbesserte Vorhersage der Verbundfestigkeit von 2-Komponenten –
Spritzgießbauteilen, Diss. RWTH Aachen
Institut für Kunststoffverarbeitung, 1996

-
- [16] Ehrenstein, G.W. Grenzflächenenergetische Vorgänge und Eigenspannungszustände in glasfaserverstärkten Kunststoffen
Diss. TH Hannover, 1968
- [17] Erhard, G. Zum Reibungs- und Verschleißverhalten von Polymerwerkstoffen
Diss. Universität Karlsruhe, 1980
- [18] Potente, H.
Krüger, R. Bedeutung polarer und disperser Oberflächenspannungsanteile von Plastomeren und Beschichtungsstoffen für die Haftfestigkeit von Verbundsystemen
Z. Farbe und Lack 2 (1978) S. 72/74
- [19] Wulf, M.
Michel, S.
Jenschke, W.
Uhlmann, P.
Grundke, K. A new Method for the simultaneous Determination of Surface Tension and Density of Polymer Melts
J. Physical Chemistry 1 (1999) S. 3899/903

7 Anhang

7.1 Korrekturfaktor nach Harkins und Jordan [7]

R/r	R ³ /v=30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	65	70	75	80	
0,30	1,0120	1,0180	1,0240	1,0290	1,0340	1,0380	1,0420	1,0460	1,0490	1,0520	1,0340										
0,31	1,0060	1,0130	1,0180	1,0240	1,0280	1,0330	1,0390	1,0410	1,0440	1,0460	1,0490										
0,32	1,0010	1,0080	1,0120	1,0190	1,0230	1,0280	1,0330	1,0350	1,0390	1,0410	1,0450										
0,33	0,9959	1,0030	1,0080	1,0140	1,0180	1,0240	1,0280	1,0300	1,0350	1,0360	1,0400										
0,34	0,9918	0,9980	1,0030	1,0100	1,0140	1,0190	1,0230	1,0260	1,0310	1,0320	1,0360										
0,35	0,9865	0,9930	0,9990	1,0060	1,0080	1,0150	1,0190	1,0220	1,0260	1,0270	1,0310										
0,36	0,9824	0,9890	0,9950	1,0020	1,0050	1,0100	1,0150	1,0180	1,0220	1,0240	1,0270										
0,37	0,9781	0,9850	0,9910	0,9980	1,0010	1,0060	1,0110	1,0140	1,0180	1,0200	1,0240										
0,38	0,9743	0,9810	0,9870	0,9950	0,9980	1,0030	1,0070	1,0100	1,0150	1,0170	1,0200										
0,39	0,9707	0,9770	0,9830	0,9910	0,9940	0,9988	1,0040	1,0070	1,0110	1,0130	1,0170										
0,40	0,9672	0,9740	0,9800	0,9860	0,9910	0,9959	1,0000	1,0040	1,0080	1,0100	1,0130	1,0160	1,0180	1,0200	1,0210	1,0220					
0,41	0,9636	0,9700	0,9760	0,9830	0,9870	0,9922	0,9970	1,0010	1,0050	1,0070	1,0100	1,0130	1,0150	1,0170	1,0190	1,0190					
0,42	0,9605	0,9680	0,9730	0,9800	0,9840	0,9892	0,9940	0,9980	1,0020	1,0040	1,0070	1,0100	1,0130	1,0140	1,0160	1,0170					
0,43	0,9577	0,9640	0,9700	0,9770	0,9810	0,9863	0,9910	0,9950	0,9990	1,0010	1,0050	1,0070	1,0100	1,0110	1,0140	1,0140					
0,44	0,9546	0,9610	0,9670	0,9740	0,9790	0,9833	0,9880	0,9920	0,9970	0,9980	1,0020	1,0050	1,0070	1,0090	1,0110	1,0110					
0,45	0,9521	0,9590	0,9650	0,9710	0,9760	0,9809	0,9860	0,9900	0,9930	0,9960	0,9993	1,0020	1,0040	1,0060	1,0090	1,0090					
0,46	0,9491	0,9560	0,9620	0,9690	0,9730	0,9779	0,9830	0,9870	0,9910	0,9940	0,9968	1,0000	1,0020	1,0040	1,0060	1,0070					
0,47	0,9467	0,9540	0,9600	0,9660	0,9710	0,9757	0,9800	0,9850	0,9880	0,9920	0,9945	0,9980	1,0000	1,0020	1,0040	1,0050					
0,48	0,9443	0,9510	0,9570	0,9630	0,9680	0,9732	0,9780	0,9830	0,9860	0,9890	0,9922	0,9950	0,9970	0,9990	1,0020	1,0030					
0,49	0,9419	0,9490	0,9550	0,9610	0,9660	0,9710	0,9760	0,9810	0,9840	0,9870	0,9899	0,9930	0,9950	0,9970	1,0000	1,0010					
0,50	0,9402	0,9460	0,9520	0,9590	0,9640	0,9687	0,9730	0,9780	0,9810	0,9850	0,9876	0,9910	0,9930	0,9950	0,9970	0,9984					
0,51	0,9378	0,9440	0,9500	0,9560	0,9610	0,9665	0,9710	0,9760	0,9790	0,9830	0,9856	0,9890	0,9910	0,9930	0,9950	0,9965					
0,52	0,9354	0,9420	0,9480	0,9540	0,9590	0,9645	0,9690	0,9740	0,9770	0,9810	0,9836	0,9870	0,9890	0,9910	0,9940	0,9945					
0,53	0,9337	0,9400	0,9460	0,9520	0,9570	0,9625	0,9670	0,9720	0,9750	0,9790	0,9815	0,9850	0,9870	0,9900	0,9920	0,9929					
0,54	0,9315	0,9380	0,9440	0,9500	0,9550	0,9603	0,9650	0,9700	0,9740	0,9770	0,9797	0,9830	0,9860	0,9880	0,9900	0,9909					
0,55	0,9298	0,9360	0,9420	0,9480	0,9530	0,9585	0,9640	0,9680	0,9720	0,9750	0,9779	0,9810	0,9840	0,9860	0,9880	0,9892					
0,56	0,9281	0,9340	0,9400	0,9460	0,9510	0,9567	0,9620	0,9660	0,9700	0,9740	0,9763	0,9800	0,9820	0,9840	0,9860	0,9879					
0,57	0,9262	0,9320	0,9390	0,9440	0,9490	0,9550	0,9600	0,9640	0,9680	0,9720	0,9745	0,9780	0,9800	0,9830	0,9840	0,9861					
0,58	0,9247	0,9300	0,9380	0,9420	0,9470	0,9532	0,9580	0,9630	0,9660	0,9700	0,9730	0,9760	0,9790	0,9810	0,9820	0,9842					
0,59	0,9230	0,9290	0,9350	0,9400	0,9460	0,9515	0,9560	0,9610	0,9650	0,9680	0,9714	0,9750	0,9770	0,9790	0,9810	0,9827					
0,60	0,9215	0,9270	0,9330	0,9390	0,9440	0,9497	0,9540	0,9590	0,9630	0,9670	0,9701	0,9730	0,9760	0,9780	0,9790	0,9813					
0,62	0,9184	0,9240	0,9300	0,9360	0,9410	0,9467	0,9510	0,9560	0,9600	0,9640	0,9669	0,9700	0,9730	0,9750	0,9760	0,9784					
0,64	0,9150	0,9210	0,9270	0,9320	0,9380	0,9439	0,9480	0,9530	0,9570	0,9610	0,9643	0,9680	0,9700	0,9720	0,9730	0,9754					
0,66	0,9121	0,9180	0,9250	0,9300	0,9350	0,9408	0,9460	0,9500	0,9540	0,9590	0,9614	0,9650	0,9670	0,9690	0,9710	0,9728					
0,68	0,9093	0,9150	0,9210	0,9270	0,9320	0,9382	0,9430	0,9480	0,9510	0,9560	0,9590	0,9630	0,9650	0,9670	0,9680	0,9703					
0,70	0,9064	0,9120	0,9190	0,9240	0,9290	0,9352	0,9400	0,9450	0,9490	0,9530	0,9563	0,9600	0,9620	0,9640	0,9660	0,9678					
0,72	0,9037	0,9100	0,9160	0,9210	0,9270	0,9328	0,9370	0,9430	0,9460	0,9510	0,9542	0,9570	0,9600	0,9620	0,9640	0,9656					
0,74	0,9012	0,9070	0,9130	0,9190	0,9240	0,9303	0,9350	0,9400	0,9440	0,9490	0,9519	0,9550	0,9580	0,9600	0,9620	0,9636					
0,76	0,8987	0,9050	0,9110	0,9160	0,9220	0,9277	0,9330	0,9380	0,9420	0,9470	0,9459	0,9530	0,9560	0,9580	0,9600	0,9616					
0,78	0,8964	0,9020	0,9080	0,9140	0,9200	0,9258	0,9300	0,9360	0,9390	0,9440	0,9457	0,9510	0,9540	0,9560	0,9580	0,9598					
0,80	0,8937	0,9000	0,9060	0,9120	0,9180	0,9230	0,9280	0,9330	0,9370	0,9420	0,9454	0,9490	0,9520	0,9540	0,9560	0,9581					
0,82	0,8917	0,8980	0,9040	0,9090	0,9150	0,9211	0,9260	0,9310	0,9350	0,9400	0,9436	0,9470	0,9500	0,9520	0,9540	0,9563					
0,84	0,8894	0,8950	0,9020	0,9070	0,9130	0,9190	0,9240	0,9290	0,9330	0,9380	0,9419	0,9460	0,9490	0,9510	0,9530	0,9548					
0,86	0,8874	0,8930	0,9000	0,9050	0,9110	0,9171	0,9220	0,9270	0,9320	0,9360	0,9402	0,9440	0,9470	0,9490	0,9510	0,9534					
0,88	0,8853	0,8910	0,8980	0,9030	0,9090	0,9152	0,9210	0,9260	0,9300	0,9340	0,9384	0,9420	0,9450	0,9470	0,9500	0,9517					
0,90	0,8831	0,8890	0,8960	0,9020	0,9070	0,9131	0,9190	0,9240	0,9280	0,9330	0,9367	0,9400	0,9430	0,9460	0,9480	0,9504					
0,92	0,8809	0,8870	0,8940	0,9000	0,9050	0,9114	0,9170	0,9220	0,9260	0,9310	0,9350	0,9390	0,9420	0,9450	0,9470	0,9489					

7.2 Korrekturfaktor nach Fox und Chrisman [9]

R^3/V	$R/r=40$	50	52	54	56	58	60
3,50	0,8063	0,8407	0,847	0,852	0,858	0,863	0,8672
3,75	0,8002	0,8357	0,842	0,848	0,853	0,858	0,8629
4,00	0,7945	0,8311	0,837	0,843	0,849	0,854	0,8590
4,25	0,7890	0,8267	0,833	0,839	0,845	0,850	0,8553
4,50	0,7838	0,8225	0,829	0,835	0,841	0,847	0,8518
4,75	0,7787	0,8185	0,825	0,832	0,838	0,843	0,8483
5,00	0,7738	0,8147	0,822	0,828	0,834	0,840	0,8451
5,25	0,7691	0,8109	0,818	0,825	0,831	0,837	0,8420
5,50	0,7645	0,8073	0,815	0,821	0,828	0,834	0,8389
5,75	0,7599	0,8038	0,811	0,818	0,825	0,830	0,8359
6,00	0,7555	0,8003	0,808	0,815	0,821	0,827	0,8330
6,25	0,7511	0,7969	0,805	0,812	0,818	0,825	0,8302
6,50	0,7468	0,7936	0,801	0,808	0,815	0,822	0,8274
6,75	0,7426	0,7903	0,798	0,806	0,813	0,819	0,8246
7,00	0,7384	0,7871	0,795	0,803	0,810	0,816	0,8220
7,25	0,7343	0,7839	0,792	0,800	0,807	0,813	0,8194
7,59	0,7302	0,7807	0,789	0,797	0,804	0,811	0,8168

- V - Volumen aufgehobener Flüssigkeit vor dem Abreißen von Ring
r - Ringdrahradius
R - Radius des Ringes

