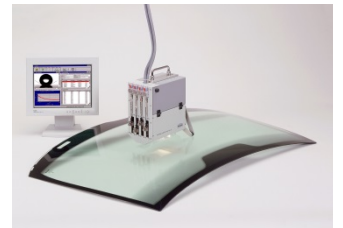


# Application Report

## Kontaktwinkelmessungen an großen Flächen

Application report: AR229d  
Industry section: Glass, construction, printing  
Author: UR  
Date: 09/2002



GH100

Method:



Keywords: Mobile contact angle measurements, surface free energy, large surfaces, glass, windshield, paper roller, coating

## Kontaktwinkelmessungen an großen Flächen

### Abstract

Funktionale Beschichtungen an großen Oberflächen können nun unter realen Bedingungen zerstörungsfrei auf ihre Benetzungseigenschaften hin überprüft werden. Anhand der Beispiele Windschutzscheibe und Papierwalze werden konkrete Auswirkungen dargelegt.

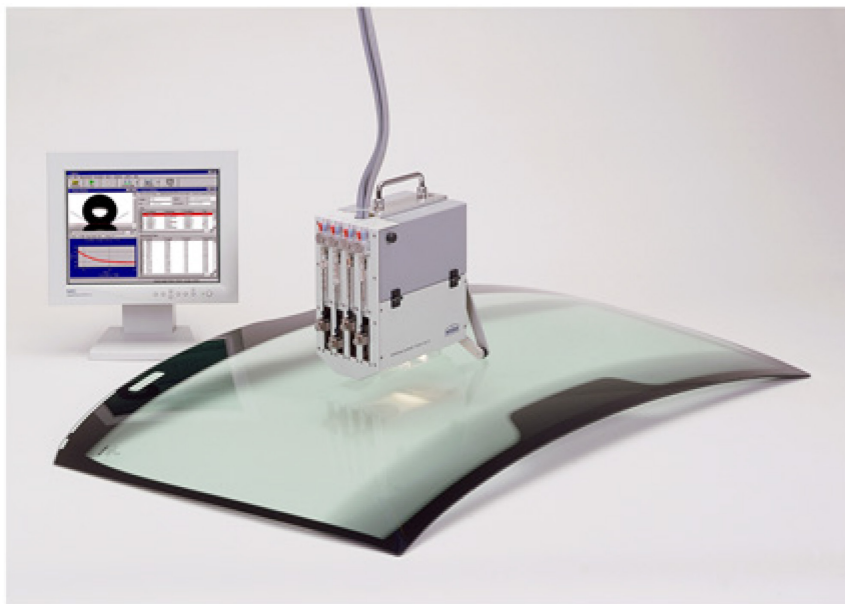
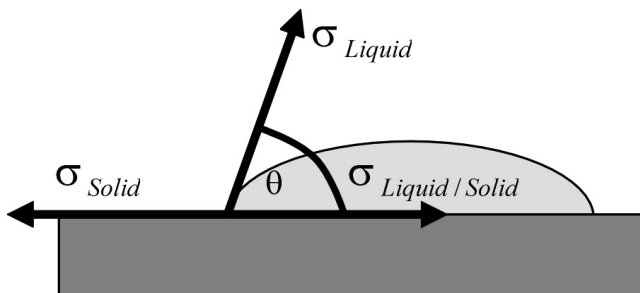


Abb. 1: Der Universal Surface Tester GH100 als mobile Einheit beim Test einer Windschutzscheibe

Was haben Fassaden, Windschutzscheiben, Duschwände und TFT-Flachbildschirme gemeinsam? Alle diese Materialien können durch funktionale Beschichtungen in ihren Anwendungseigenschaften entscheidend verbessert werden. Schmutz- und wasserabweisende Fassadenfarben auf Silikonbasis erhalten über lange Zeit den ästhetischen Wert eines Hauses dadurch, dass Schmutz, Ruß und Moos sich nur schwer anlagern können. Hydrophob beschichtete Windschutz- und Seitenscheiben erhöhen die Fahrsicherheit, da bei ihnen das Regenwasser abperlt. Hydrophob beschichtete Duschwände und Kacheln und Sanitärobjekte vermeiden Wasserflecken.

Darüber hinaus spielen definiert eingestellte Benetzungseigenschaften eine entscheidende Rolle im Elektroniksektor, beispielsweise bei der Fertigung von TFT-Flachbildschirmen, Siliziumchips oder bei Festplatten.

Die Oberflächenenergie stellt für alle diese Anwendungsfälle den entscheidenden Parameter dar. Messtechnisch ist dieser Wert gut zugänglich durch Kontaktwinkelmessungen mit definierten Testflüssigkeiten, wie Wasser, Diiodmethan, Ethylenglycol, Formamid oder Glycerin. Hierbei werden 2 bis 10 µl große Tropfen von Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität auf die Probe gebracht und die Tangente des Benetzungswinkels am Dreiphasenpunkt in der Projektion mittels eines Videosystems ermittelt (Abb. 2).



$$\sigma_{\text{Solid}} = \sigma_{\text{Liquid}} \cos\theta + \sigma_{\text{Liquid/Solid}}$$

Abb. 2: Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einem Festkörper und die Beschreibung über die Young-Gleichung.

### Messprobleme bei großen Proben

Bedingt durch den Aufbau einer optischen Bank war bisher allerdings kein Gerät in der Lage, Proben mit größeren Kantenlängen als 0,5 m zu vermessen, ohne die Probe durch Teilung auf laborgerechte Größe zu bringen. Eine Qualitätssicherung an fertigen Windschutzscheiben, Druckwalzen oder Badewannen war damit nicht möglich.

Abhilfe schafft hier erstmals der Universal Surface Tester GH100 (Abb. 1). Durch eine neuartige Anordnung der optischen Komponenten besteht nun keinerlei Begrenzung in der Probengröße mehr. Kontaktwinkelmessungen können daher auch auf fertigen Produkten, auf beschichteten großflächigen Objekten oder sogar mobil vor Ort, in der Produktion oder auf dem Teststand durchgeführt werden.

An zwei Beispielen soll im Folgenden erläutert werden, welche praxisrelevanten Aussagen durch diese Messungen gewonnen werden können.

### Messungen an Windschutzscheiben und Papierwalzen

Bei hydrophob beschichteten Windschutzscheiben, die bei höheren Geschwindigkeiten für freie Sicht sorgen, interessiert den Autofahrer primär die Standfestigkeit und die Lebensdauer einer solch teuren Beschichtung. Bedingt durch UV-Einstrahlung und mechanischer Belastung durch die Scheibenwischer ist hier mit einer Abnutzung zu rechnen, die mit Kontaktwinkelmessungen bei fertigen Scheiben quantifiziert werden soll.

Offenkundig ist dieses mit Laborgeräten allerdings unmöglich, da weder aus der Scheibe eine Probe herausgeschnitten werden kann oder noch die moderne Verklebungstechnik ein zerstörungsfreies Entfernen der Scheibe von dem Fahrzeug zulässt. Ein typischer Fall für das GH100!

Bei den Papierwalzen steht weniger die Hydrophobie einer Beschichtung als die Gleichmäßigkeit der Wechselwirkungen zwischen Papier und Walze über die gesamte Walzenfläche im Vordergrund. Bei den heute üblichen hohen Bahngeschwindigkeiten bis 60 m/s können unterschiedliche Haftungskräfte zu Spannungen oder gar zum Reißen der Papierbahn führen. Angesichts der immensen Betriebskosten ist es offenkundig, dass die Kenntnisse über Verteilung von Wechselwirkungen, d.h. der Beschaffenheit von Oberflächen und deren Abnutzung von elementarer Bedeutung für einen Hersteller solcher Walzen ist.

Papierwalzen sind nicht selten bis zu 10 m lang und haben einen Durchmesser von bis zu 2 m, was eine Messung im Labor unmöglich macht, mit dem GH100 aber kein Problem darstellt (Abb. 3).

### Experimentelles:

Es lag eine Windschutzscheibe vor, die definierte Belastungszyklen eines Scheibenwischers von 2500, 5000, 10000, 15000, 20000, 22000, 25000 und 42500 durchlaufen hatte, wobei jeweils nach den entsprechenden Zyklen ein Teil der Scheibe abgedeckt wurde. Hierdurch wurde die definierte Messung der Beschichtungseigenschaften bei unterschiedlichen Belastungszuständen möglich.

Im Falle der Papierwalze untersuchte man eine neue hydrophob beschichtete Walze sowie dieselbe nach einigen Wochen Betriebszeit. Hier nahm man die Messungen direkt vor Ort vor. Über eine Länge von 10 m wurde alle 100 cm eine Bestimmung der Benetzungseigenschaften vorgenommen.

Die Messungen selber erfolgten in beiden Fällen mit dem GH100 als Handgerät. Als Testflüssigkeiten kamen Wasser (polar, hohe Oberflächenspannung) und Diiodmethan (unpolar, mittlere Oberflächenspannung) zum

Einsatz. Pro Zyklus wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt, die ihrerseits zehnmal wiederholt wurden.

Die Analyse der mit dem Video-System aufgenommenen Bilder erfolgte ebenso wie die Berechnung der Oberflächenenergie innerhalb der Krüss Drop Shape Analysis Software DAS II nach der Young-Laplace-Gleichung.

$$\sigma_{Liquid / Solid} = \sigma_{Solid} + \sigma_{Liquid} - 2\sqrt{\sigma_{Liquid}^{Dispers} \cdot \sigma_{Solid}^{Dispers}} - 2\sqrt{\sigma_{Liquid}^{Polar} \cdot \sigma_{Solid}^{Polar}}$$

Setzt man diese Gleichung in die Young-Gleichung ein, erhält man:

$$\frac{\sigma_{Liquid} (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{Liquid}^{Dispers}}} = \sqrt{\sigma_{Solid}^{Polar}} \frac{\sqrt{\sigma_{Liquid}^{Polar}}}{\sqrt{\sigma_{Liquid}^{Dispers}}} + \sqrt{\sigma_{Solid}^{Dispers}}$$

$$y = m \cdot x + b$$

### Oberflächenenergie

Genauso wie bei Flüssigkeiten können auch bei Festkörpern die Wechselwirkungen mit der umgebenden Phase charakterisiert werden. Im ersten Fall ist dieses die Oberflächenspannung (z.B. mit einem Tensiometer), im zweiten die Oberflächenenergie.

Die mit verschiedenen Flüssigkeiten gemessenen Kontaktwinkel stehen in einem direkten Zusammenhang zu der Oberflächenenergie des Festkörpers, wie er in der Gleichung in Abbildung 2 dargestellt ist. Diese Gleichung kann mit Hilfe zweier voneinander unabhängiger Messungen unterschiedlicher Flüssigkeiten mit bekannter, jedoch unterschiedlicher Oberflächenspannung gelöst werden.

Kleine Kontaktwinkel bedeuten hierbei jeweils gute Benetzbarkeit und große Oberflächenenergien, große Kontaktwinkel dementsprechend schlechte Benetzbarkeiten und kleine Oberflächenenergien.

Darüber hinaus kann aber über verschiedene Modellvorstellungen (Owens/ Wendt-, Zismann-, Wu- oder Säure/Base-Methode) eine genauere Differenzierung der Wechselwirkungen in polare und disperse Anteile der Oberflächenenergie des Festkörpers zu erfolgen.

Beispielsweise wird bei der hier eingesetzten Owens/Wendt-Methode die Young-Gleichung (Abb. 2) ergänzt, indem die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit weiter aufgeteilt wird in polare und disperse Anteile:

Dies lässt sich grafisch wiederum leicht lösen wenn man Testflüssigkeiten mit unterschiedlichen polaren und dispersen Anteilen für die Versuche einsetzt. Dieses wurde in den vorliegenden Versuchen durch die Messung mit Wasser und Diiodmethan ermöglicht.

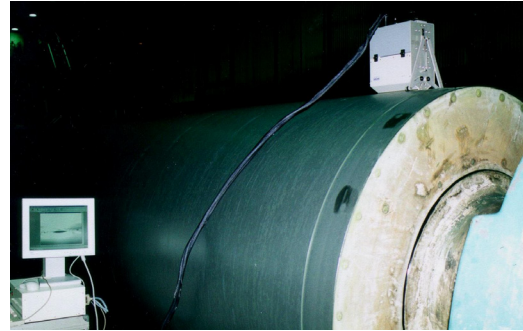


Abb. 3: Das GH100 beim Test einer Papierwalze direkt an einer Produktionsstätte.

### Ergebnisse der Windschutzscheibe

Die Lebensdauer einer hydrophoben Beschichtung einer Windschutzscheibe kann stark von der mechanischen Belastung abhängen. Diese Vermutung wurde im Experiment bestätigt, wie in Abbildung 4 deutlich wird.

Zu Beginn weist die Windschutzscheibe gute hydrophobe Eigenschaften auf, die sich allerdings ab 20000 Belastungszyklen auf ein deutlich schlechteres Eigenschaftsbild vermindern. Offenkundig ist hier die hydrophobe Beschichtung durch mechanische Einwirkung abgetragen worden. Eine mögliche Behebung des Problems läge beispielsweise in der besseren Bindung an die Oberfläche oder in der Vernetzung der hydrophoben Gruppen untereinander.

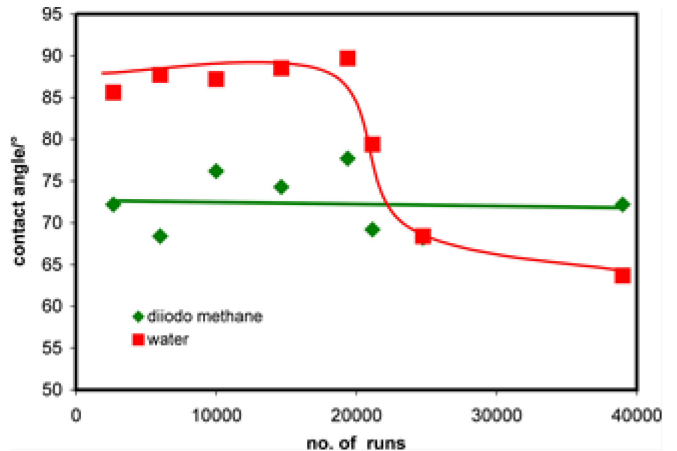


Abb. 4: Darstellung der Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan als Funktion der Belastungszyklen durch Scheibenwischer einer Windschutzscheibe

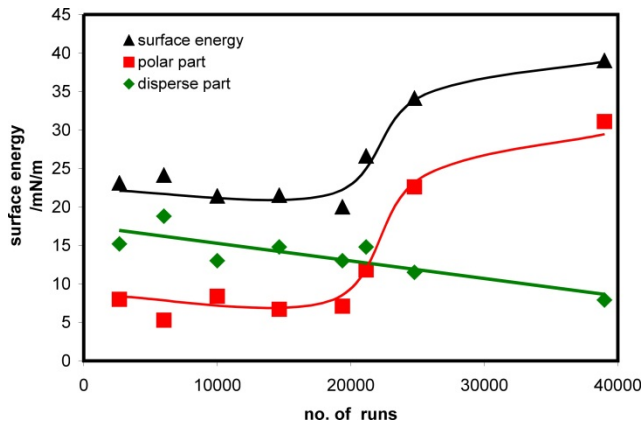


Abb. 5: Darstellung der gesamten und der polaren bzw. dispersen Anteile der Oberflächenenergie als Funktion der Belastungszyklen durch Scheibenwischer einer Windschutzscheibe.

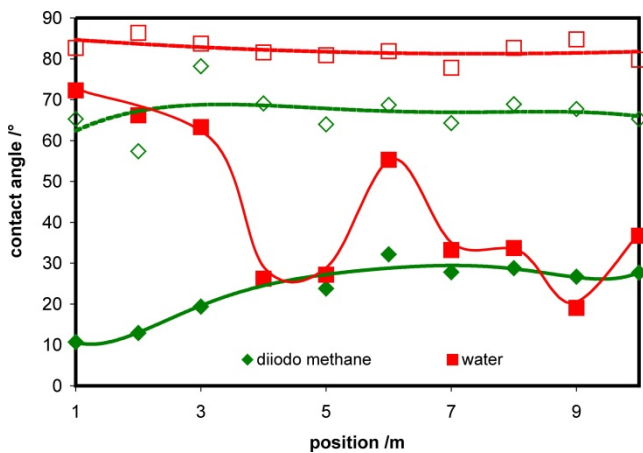


Abb. 6: Darstellung der Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan als Funktion der Position auf der Papierwalze.

Die Kontaktwinkel der unpolaren Flüssigkeit Diiodmethan zeigen durch die mechanische Belastung hingegen keinerlei Veränderung. Vielmehr sind hier Schwankungen zu beobachten, die aus Verschmutzungen der Oberfläche und anderen Inhomogenitäten resultieren.

Berechnet man hieraus entsprechend der Owens/Wendt-Methode die Oberflächenenergie, ergeben sich die in Abbildung 5 dargestellten Werte. Deutlich ist hier der Anstieg der polaren Wechselwirkungen oberhalb von 20000 Belastungen zu beobachten, während der disperse Anteil nahezu konstant bleibt. Mit steigender Belastung der Scheibe ist also eine bessere Benetzbarkeit, somit eine schlechtere Sicht zu prognostizieren, was einer steigenden Oberflächenenergie bzw. Polarität gleichzusetzen ist.

## Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung von Papierwalzen

Wie in Abbildung 6 deutlich wird, weist die hier untersuchte Walze im neuen Zustand gute hydrophobe Eigenschaften auf, d.h. es werden Kontaktwinkel von Wasser um die 90° gemessen. Ebenfalls fällt auf, dass dieser Wert sehr konstant über die gesamte Walze gehalten wird. Gleiches lässt sich auch für die unpolare Flüssigkeit Diiodmethan feststellen, deren Kontaktwinkel ebenfalls auffällig hoch sind. Dieses Bild ändert sich aber grundlegend nach einigen Wochen Laufzeit. An einigen Stellen sind die ursprünglichen Eigenschaften zwar erhalten geblieben, jedoch werden an vielen Positionen deutlich kleinere Kontaktwinkel gemessen. Auffallend ist somit insbesondere die sehr inhomogene Verteilung der flächeneigenschaften. Gerade diese Verteilung kann allerdings aufgrund der unterschiedlichen Adhäsionen der Papierbahn führen und Papierrisse und Ausfallzeiten der Maschine verursachen.

## Fazit

Kontaktwinkelmessungen mit dem GH100 ermöglichen auch auf großflächigen Proben eine exakte Charakterisierung von Benetzungseigenschaften. Sowohl für die Windschutzscheibe als auch für die Papierwalze zeigen einfache Messungen die Problempunkte der mechanischen Belastbarkeit. Ohne zusätzliche Testläufe ließen sich konkrete Anhaltspunkte zur Produktverbesserung unter realen Nutzungsbedingungen gewinnen.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>