

Application Report

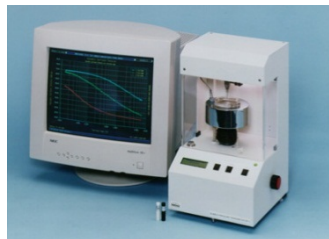
Tensidadditive für Pflanzenschutzmittel

Application report: AR261d
Industry section: Agrarwirtschaft, Biotechnologie
Author: Dr. Christopher Rulison
Date: 12/2007

Method:



Keywords: dynamic surface tension, contact angle, atomization, wettability, pesticides



Bubble Pressure Tensiometer
BP2



Drop Shape Analyzer –
DSA100

Tensidadditive für Pflanzenschutzmittel – Einflüsse auf die Sprühverteilung und die Benetzung

Einleitung

Die effiziente Anwendung von Pestiziden, Herbiziden und Fungiziden durch Versprühen – sowohl im kleinen Maßstab als auch im großflächigen landwirtschaftlichen Einsatz - hängt von einigen Basisgrößen der Grenzflächenwissenschaft ab. So bestimmt die Grenzflächenspannung – bei gegebenem Druck und gegebener Beschaffenheit der Düse – die Größe der Tröpfchen beim Sprühen.

Die Verkleinerung der Tröpfchen auf eine bestimmte Größe (typischerweise 100 µm; darunter kommt es im großflächigen Einsatz zu Verwehungen) bedeutet einen gleichmäßigeren Kontakt zwischen Nutzpflanze und Wirkstoff. Um dies zu erreichen, wird die Oberflächenspannung mittels Tensiden reduziert. Der Sachverhalt ist jedoch komplex, denn es darf bei der Auswahl des Tensids nicht nur die Gleichgewichts-Oberflächenspannung betrachtet werden, da das Sprühen ein dynamischer Prozess ist. Es muss auch in Erwägung gezogen werden, wie schnell ein Tensid in der Pestizid-Formulierung die Oberflächenspannung einer frisch gebildeten Oberfläche herabsetzen kann.

Dass Spray-Tropfen keine statischen, sondern dynamische Oberflächen besitzen, hat auch Auswirkungen auf die Benetzung – die zweite wichtige Funktion des Tensids in der Formulierung, wenn die Tropfen auf die Oberfläche (in der Regel die Blätter der Nutzpflanze) treffen. Die hier präsentierten Daten und Methoden dokumentieren eine jüngere Untersuchung in unseren und anderen Laboratorien. Ziel war es, für einen Kunden ein gutes Additiv für eine Pestizidformulierung zu finden, bei dem sowohl Versprühungs- als auch Benetzungsaspekte berücksichtigt sind. In diesem Bericht wollen wir vorrangig die Methodik der Untersuchung vermitteln und weder für eines der erwähnten Tenside werben, noch eine endgültige Lösung der Aufgabe präsentieren.

Hintergrund

Bei der Ausgangsformulierung des Pflanzenschutzmittels mit einer Gleichgewichtsoberflächenspannung von 55,3 mN/m waren die Tropfen bei dem vorgesehenen Sprühapparat und der eingesetzten Düse zu groß, wie aus Untersuchungen mit einem VisiSizer S100 (Oxford Lasers, Ltd.) hervorging. Nur 29% der erzeugten Tropfen hatten eine Größe von weniger als 350 μm – ein Wert, der entsprechend dem Standard S-57: *Spray Nozzle Classification by Droplet Spectra* der American Society of Agricultural Engineers (ASAE) als mittlere Tropfengröße definiert ist. Zudem kam es bei den unabhängigen Benetzungstests unseres Kunden bei den stärker wachstypigen Blatt-Typen in einem inakzeptablen Maß zum Abfließen des Pestizids.

Diese beiden Faktoren (Tropfengröße und Benetzung) galt es nun zu verändern, um die Wirkung des Pflanzenschutzmittels zu optimieren.

Methoden

Das KRÜSS Blasendruck-Tensiometer BP2 wurde eingesetzt, um den Oberflächenspannungseinfluss durch die jeweilige Addition von 0,5 gew-% Agrosurf SSP (Natriumdioctylsulfosuccinat; anionisches Tensid in Ethylenglycol) und Agrosurf NEC38 (ein nichtionisches Alkoholethoxylat) zur Pflanzenschutzmittel-Formulierung unseres Kunden zu untersuchen.

Als Konsequenz aus dem angesprochen Benetzungsproblem führten wir mit dem KRÜSS Drop Shape Analyzer – DSA100 zusätzliche zeitabhängige Untersuchungen des Kontaktwinkels liegender Tropfen auf einer Parafilm®-Oberfläche durch, um die Wirkung der Tenside auf die Benetzung zu quantifizieren. Parafilm® ist ein gebräuchliches Abdichtmaterial mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten im Labor, das wegen des hohen Wasserkontaktwinkels (ca. 120°) häufig als Modell für wachstypige Blätter verwendet wird. Die Kontaktwinkel von Wasser auf wachstypigen Blattoberflächen variiert zwischen 90° und etwa 150° in extremen Fällen, aber generell ist 120° ein Obermedian, so dass Parafilm® als Modelloberfläche gut geeignet ist.

Unser schlichter Abfließ-Test mit dem KRÜSS-Neigetisch des DSA100 bestand darin, die Parafilm®-Oberfläche für jeweils 20 Tropfen der beiden Formulierungen auf der frischen Oberfläche in 10°-Schritten zwischen 10° und 60° zu neigen. Das Volumen betrug jeweils etwa 2 μl und die Tropfen wurden aus 1 cm Höhe auf die Probe getropft.

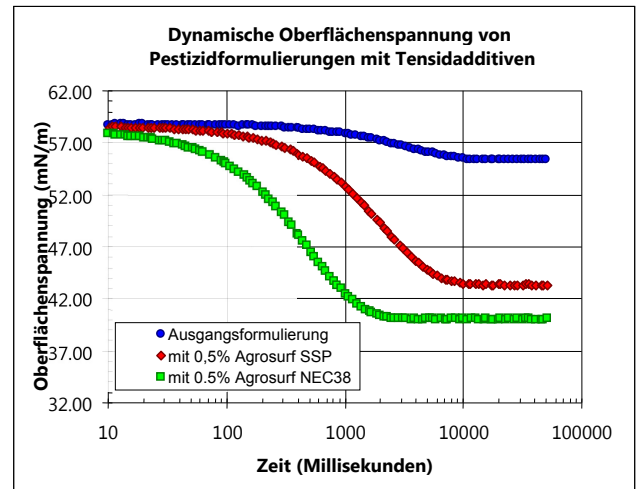


Wir betrachteten einen simplen Sachverhalt: ob der Tropfen von der Probe herunterlief oder ob er dort blieb, wo er gelandet war.

Ergebnisse

Dynamische OFS-Messung

Die Ergebnisse der dynamischen Oberflächenspannungsmessungen der ursprünglichen Formulierung des Kunden und derjenigen mit 0,5 gew-% Tensid sind in der unteren Abbildung dargestellt.



Jede der Proben weist eine Oberflächenspannung von etwa 58 mN/m bei einem Oberflächenalter im Bereich von 10 Millisekunden auf. Bei der ursprünglichen Formulierung geht die Oberflächenspannung geringfügig auf einen Wert von 55,3 mN/m zurück. Die Probe mit 0,5% Agrosurf SSP erreicht eine Gleichgewichtsoberflächenspannung von 43,3 mN/m, die Probe mit 0,5% Agrosurf NEC38 erzielt einen Gleichgewichtswert von 40,1 mN/m, und das mit höherer Geschwindigkeit.

Der Schlüssel zu kleinen Spraytropfen ist der schnelle Rückgang der Oberflächenspannung nach der Entstehung der Oberfläche – man geht davon aus, dass die Tropfengröße von der Oberflächenspannung nach den ersten 250 Millisekunden abhängt. Keines der beiden Tenside ist in diesem Zeitraum wirklich effektiv. Immerhin ist die Oberflächenspannung beim Agrosurf NEC 38 um 7,7 mN/m niedriger als die der ursprünglichen Formulierung, während 0,5% Agrosurf SPS die Reduktion nach 250 Millisekunden lediglich 1,7 mN/m beträgt.

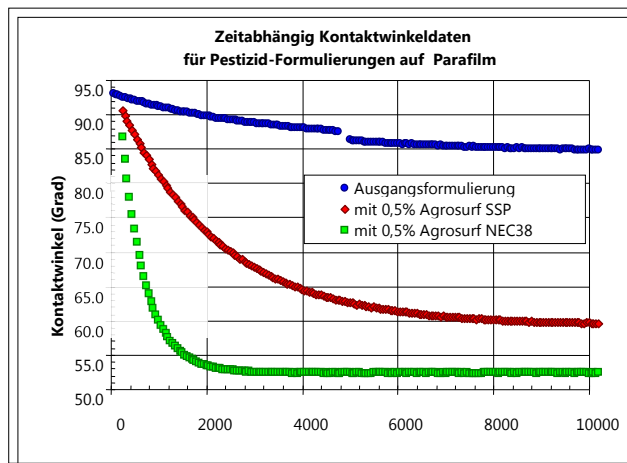
Die folgende Tabelle zeigt die prozentuale Aufteilung der Tropfengrößen (bestimmt mit dem VisiSizer S100) in die Standardkategorien gemäß ASAE-Standard S-572 für jede der Proben.

Kategorie	ASAE-Definition	Ausgangs-Formulierung	mit 0,5% Agrosurf SSP	mit 0,5% Agrosurf NEC38
	µm	Prozentanteile der Tropfen		
(VF) – Very Fine	< 150	0 %	1 %	1 %
(F) – Fine	150-250	7 %	12 %	21 %
(M) - Medium	250-350	22 %	25 %	38 %
(C) - Coarse	350-400	38 %	33 %	24 %
(VC) -Very Coarse	450-550	28 %	22 %	10 %
(XC) – Extreme	> 550	9 %	7 %	6 %

Die Addition der ersten drei Zeilen ergibt, dass bei der ursprünglichen Formulierung 29% der Tropfen kleiner als 350 µm sind; bei 0,5 % Agrosurf SSP sind es 38% und bei 0.5% Agrosurf NEC38 60%. Unser Kunde strebt an, die Tropfengröße auf der Grundlage von dynamischen Oberflächenspannungsmessungen weiter zu reduzieren – dieses Prüfverfahren ist sehr viel einfacher und kostengünstiger als jedes denkbare Verfahren zur Tropfengrößenbestimmung. Ziel ist es, die Oberflächenspannung nach 250 Millisekunden so zu verringern, dass mindestens 85% der Tropfen einen Durchmesser von 350 µm oder weniger haben.

Kontaktwinkelmessung

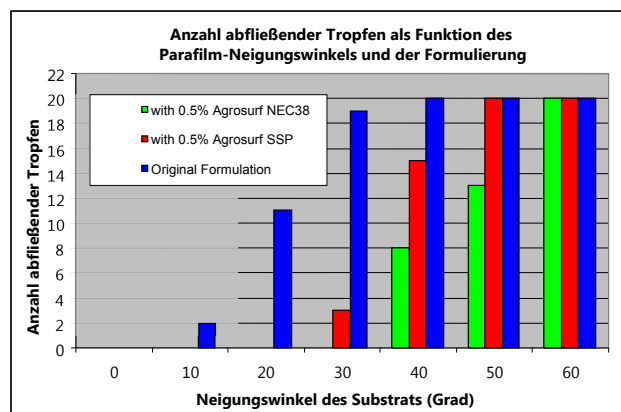
Die folgende Abbildung zeigt den zeitabhängigen Kontaktwinkel von Tropfen auf einer Parafilm®-Oberfläche für jede der Formulierungen mit einer Datenrate von 20 Kontaktwinkeln pro Sekunde, gemessen mit dem DSA100 von KRÜSS.



Jede der Proben bildet mit Parafilm® einen Anfangskontaktwinkel um 90° aus. Der Wert für die ursprüngliche Formulierung reduziert sich nur auf etwa 86°. Die Probe mit 0,5% Agrosurf SSP erreicht einen Gleichgewichtskontaktwinkel von 61°, die mit 0,5% Agrosurf NEC38 geht auf 54° zurück und erreicht den Endwert schneller.

Auf Geschwindigkeit kommt es nicht nur bei der Entwicklung der Oberflächenspannung der Spraytropfen an, sondern auch bei der Benetzung. Sicherlich wäre es bei Benetzungsversuchen mittels Kontaktwinkelmessungen aussagekräftiger, die Gleichgewichtswerte der Proben miteinander zu vergleichen, als bei der Bewertung der Tröpfchenbildung während des Sprayprozesses. Schließlich steht für den Benetzungsvorgang auf einer ebenen Oberfläche unbegrenzt Zeit zur Verfügung – von der Verdunstung einmal abgesehen. Doch sind die meisten Blätter gerade nicht eben (horizontal), und es kommt zum Abfließen, wenn die Benetzung nach dem Kontakt mit dem Blatt nicht schnell genug ist und sich keine Adhäsion ausbilden kann, die den Tropfen am schwerkraftbedingten Abfließen hindert.

Aus diesem Grund konzipierten wir das oben beschriebene Experiment mit geneigten Oberflächen mit Neigungswinkeln von 10°, 20°, 30°, 40°, 50° und 60°. Die folgende Abbildung zeigt die Anzahl der heruntergelaufenen Tropfen bei 20 Versuchen je Neigungswinkel und Probe.



Es wird deutlich, dass der Tensidzusatz tendenziell die Tropfen am Abfließen von der Modelloberfläche hindert. Mehr als die Hälfte der Tropfen der ursprünglichen Formulierung fließt bei einem Neigungswinkel von 20° ab, und ab 40° verlassen alle Tropfen die Oberfläche. NEC38 verhindert bei 30° das Abfließen vollständig und bei 40° noch bei 60% der Tropfen (12 von 20) und ist damit effektiver als Agrosurf SSP mit 85% (17 von 20) haftenden Tropfen bei 30° und 25 % (5 von 20) bei 40° Neigungswinkel. Unser Kunde plant, diese Messtechnik für die Suche nach einem noch besseren Tensid als Additiv für sein Pflanzenschutzmittel zu nutzen.

Zusammenfassung

Die Optimierung des Pflanzenschutzes hinsichtlich des Versprühens und der Benetzung der Pflanzenblätter beinhaltet Messungen der dynamischen Oberflächenspannung, des zeitabhängigen Kontaktwinkels und der Tropfenhaftung auf nicht-horizontalen Oberflächen. In der Regel werden Tenside eingesetzt, um die Sprühverteilung und die Benetzung einzustellen.

Wir hoffen, dass dieser kurze Bericht über ein Anwendungsbeispiel aus unserem Labor deutlich machen konnte, wie wichtig gründliche Untersuchungen dieser Basisgrößen sind, um die besten Tensidzusätze für Ihre Formulierungen zu finden.

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

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