

Technical Note

Praxis der Kontaktwinkelmessung (2)

Technical note: TN312d
Industry section: alle
Author: FT
Date: 07/2007

Method:



Keywords: methods, sample preparation, contact angle, sessile drop, plate



Drop Shape Analyzer –
DSA100

Messung mit wohl dosierten Tropfen

Im zweiten Teil unserer Serie zur Praxis der Kontaktwinkelmessung dreht sich alles um die Dosierung. Was unterscheidet statische von dynamischen Kontaktwinkeln? Welchen Einfluss hat das Tropfenvolumen? Wie kann der Tropfen auf die Probe aufgebracht werden? Die Klärung dieser Fragen verhilft dazu, die Dosierbedingungen genau auf die Fragestellung und den Einsatzbereich der Proben abzustimmen und mit einigen in der Praxis auftretenden Problemen umzugehen.

Kontaktwinkelgeräte mit computergesteuerten Proben-tischen und Multidosiersystemen bieten eine Vielfalt von Möglichkeiten für die Tropfendosierung. Die Art und Weise der Tropfenerzeugung und des Kontaktes mit der Probe kann genau auf die jeweilige Problemstellung abgestimmt werden.

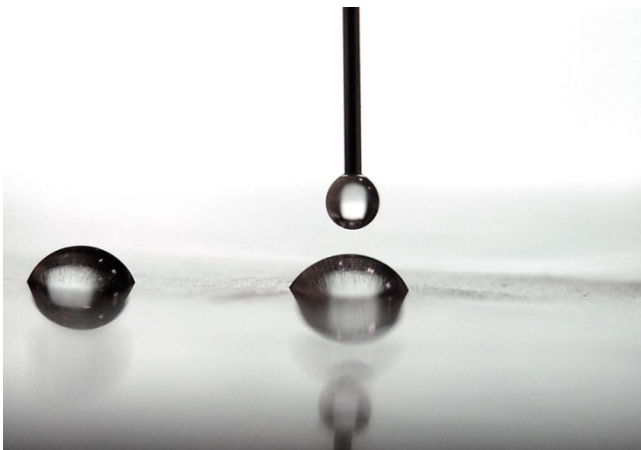


Abb. 1: Tropfen mit Dosierkanüle

Dynamische oder statische Messung

Der Kontaktwinkel beschreibt nach Young den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und des Festkörpers sowie der Grenzflächenspannung zwischen den Phasen. Aufgrund dieses Zusammenhangs wird der Young-Kontaktwinkel θ zur Beschreibung von Benetzungsvorgängen herangezogen:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \gamma_{sl}}{\sigma_l},$$

wobei σ_s und σ_l die Oberflächenspannung des Festkörpers und der Flüssigkeit und γ_{sl} die Grenzflächenspannung beschreiben.

Der Kontaktwinkel kann entweder mit konstantem oder veränderlichem Tropfenvolumen bestimmt werden. Im ersten Fall spricht man von statischen Kontaktwinkeln, im zweiten von dynamischen, wobei zwischen Fortschreitwinkeln (bei anwachsendem Tropfenvolumen) und Rückschreit- oder Rückzugswinkeln (bei abnehmendem Tropfenvolumen) unterschieden wird – die seltener gemessenen Rückzugswinkel werden in diesem Artikel nicht behandelt.

Bei einer theoretischen, idealen Festkörperoberfläche bestehen weder chemische noch topographische Inhomogenitäten, so dass der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit an jeder Position gleich ist. Eine weitere Voraussetzung für die Ausbildung des idealen Young-Kontaktwinkels lautet, dass beim Phasenkontakt keine chemische Reaktion zwischen den Komponenten abläuft.

Bei einem idealen System unterscheidet sich der statische Kontaktwinkel nicht vom dynamischen, in beiden Fällen wird ein Gleichgewichtskontaktwinkel ausgebildet, wie die Young-Gleichung ihn beschreibt. In der Praxis auftretende Systeme weichen jedoch mehr oder weniger stark vom idealen Zustand ab: Rauigkeiten beeinflussen die Benetzbarkeit, die Oberfläche kann chemisch inhomogen sein, oder lösliche Komponenten können von der festen Oberfläche in die Lösung diffundieren – je nach Beschaffenheit des Systems können diese Einflüsse den realen Kontaktwinkel vergrößern oder verkleinern. Außerdem können aufgrund energetischer Unterschiede zwischen benachbarten Positionen Energiebarrieren auftreten, die zu einem Benetzungswiderstand und so zu einem Kontaktwinkel führen, der nicht dem Gleichgewichtswert der Young-Gleichung entspricht. Dadurch wird der Kontaktwinkel nicht "falsch" – gerade durch die Empfindlichkeit gegenüber Inhomogenitäten ist der Kontaktwinkel ein hilfreiches Werkzeug für die Qualitätsprüfung von Oberflächen. Doch müssen die Bedingungen einer Messung bewertet werden, um Kontaktwinkel und deren Änderungen angemessen zu interpretieren. Bei einem Vergleich zwischen verschiedenen Proben sollte auf Konsistenz geachtet werden: Statische sollten nicht mit dynamischen Werten verglichen werden; dasselbe gilt für Oberflächenenergien, die aus Kontaktwinkeldaten berechnet wurden.

Beim Fortschreitwinkel wird der Tropfen durch das ansteigende Dosiervolumen „gezwungen“, eine benachbarte Position zu benetzen. Bei der Messung des Fortschreitwinkels kann häufig beobachtet werden, dass bei zunehmendem Volumen zunächst der Kontaktwinkel ansteigt, ohne dass sich die Kontaktfläche ändert. Nach Erreichen eines Grenz-Kontaktwinkels ändert sich dieser nicht mehr, stattdessen wandert die Grenzlinie des Tropfens bei konstantem Kontaktwinkel nach außen – erst in diesem Bereich wird vom Fortschreitwinkel gesprochen. Bei einer Online-Messung des Fortschreitwinkels wird dieser an sehr vielen eng nebeneinander liegenden Positionen aufgenommen, so dass ein aussagekräftiger Mittelwert erhalten wird. Aus diesem Grund und weil der Winkel immer an einer „frischen“ Kontaktlinie gemessen wird, kommt der Fortschreitwinkel häufig zum Einsatz. Soll eine inhomogene Oberfläche mittels *statischer* Kontaktwinkel bestimmt werden, ist zumeist eine höhere Zahl an Einzeltropfenmessungen notwendig, um einen verlässlichen Mittelwert zu erhalten.

Beim dynamischen Kontaktwinkel reduzieren sich jedoch die zur Verfügung stehenden Auswertemethoden. Einige Methoden, vor allem die wissenschaftlich genaueste Young-Laplace-Methode, beziehen die gesamte Tropfenkontur in die Analyse ein. Bei der dynamischen Messung befindet sich aber die Dosierkanüle im oberen Bereich des Tropfens, so dass die Kontur durchbrochen wird und nur der Kontaktbereich des Tropfens ausgewertet werden kann.

Ein wichtiges Kriterium für die Entscheidung zwischen statischem und dynamischem Kontaktwinkel ist der technische Benetzungsvorgang, der mit Hilfe der Messung beurteilt werden soll. Handelt es sich um einen dynamischen Vorgang, wie etwa das Aufbringen von Beschichtungen auf sich bewegende Flächen, dann wird die Realität durch dynamische Messungen besser modelliert. Für die Beurteilung von quasi-statischen Prozessen, z.B. Bonden in der Halbleitertechnologie, sind statische Kontaktwinkel häufig aussagekräftiger.

Statische Messungen sind meistens auch dann angebracht, wenn Inhomogenitäten nicht statistisch eliminiert, sondern ermittelt werden sollen. Ein Mapping der Probe – die Messung des statischen Kontaktwinkels an vielen Probenpositionen – verhilft zu einer aussagekräftigen Korrelation zwischen Position und Benetzbarkeit.

Für die Methodenwahl gilt auch folgende, paradox anmutende Regel: soll die Dynamik der Grenzflächenbildung untersucht werden, sind statische Kontaktwinkelmessungen angebracht. Zum Beispiel wird bei Absorptionsprozessen eine zeitliche Verringerung des Kontaktwinkels nach dem Oberflächenkontakt beobachtet, die mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera quantifiziert werden kann. Auch oberflächenaktive Substanzen führen zu einer zeitlichen Abhängigkeit des statischen Kontaktwinkels – von einer interessanten Anwendung aus der Zahntechnik [\[Hyperlink\]](#) berichteten wir in der letzten Ausgabe dieses Newsletters.

Knapp zusammengefasst nutzen viele Anwender den dynamischen Kontaktwinkel wegen seiner geringeren Streuanfälligkeit. Zugleich gibt es Gründe, den statischen Kontaktwinkel vorzuziehen – bedingt durch die Fragestellung oder aus messpraktischen Erwägungen.

Tropfenvolumen

Für die Wahl des Dosiervolumens gibt es keine „goldene Regel“. In der Theorie ist der Young-Kontaktwinkel vom Tropfenvolumen unabhängig – jedenfalls im makroskopischen Bereich. Erst bei sehr kleinen Tropfen, zum Beispiel bei Kondensationsprozessen, kommt die „Line Tension“ ins Spiel, die mit der Überschuss-Energie der Phasen-Kontaktlinie gegenüber den freien Oberflächenenergien der einzelnen Phasen zusammenhängt. Diese Größe ist bei Tropfendimensionen, wie sie bei Kontaktwinkelmessungen vorkommen, vernachlässigbar klein – auch bei Mikrodosierungen wie für das DSA100M spielt die Line Tension keine Rolle.

Wie weiter oben beschrieben, kann sich aber für die dynamische Messung ein Mindestvolumen ergeben, oberhalb dessen sich der Kontaktwinkel nicht mehr vergrößert und als Fortschreitwinkel gemessen werden kann. Bei idealen, völlig homogenen Oberflächen sind Messungen mit nahezu beliebig kleinen Tropfen möglich.

Nach oben hin wird das Tropfenvolumen durch das Eigengewicht der Flüssigkeit begrenzt, das zu Verzerrungen der Tropfenkontur führt. Die Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit und das volumenabhängige Tropfengewicht $\rho \cdot g$ bestimmen den maximalen Tropfenradius, der durch die Kapillarlänge κ^{-1} wiedergegeben wird:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot g}}$$

Für Wasser ergibt sich ein maximaler Radius von 2,7 mm; oberhalb dieses Wertes ist ein nennenswerter Einfluss des Gewichts auf die Tropfenkontur zu erwarten. Kranias¹ ... konnte zeigen, dass im Volumenbereich zwischen 1 und 10 μl kein Einfluss des Volumens auf den Wasser-Kontaktwinkel festgestellt werden kann. Bei höheren Dichten bzw. kleineren Oberflächenspannungen sollte das Volumen nicht zu groß gewählt werden; das gilt insbesondere für die Standard-Testflüssigkeit Diiodmethan mit einem κ^{-1} -Wert von 1,2 mm.

¹ Kranias, Spiridon: Effect of drop volume on static contact angles. KRÜSS Technical Note TN310e.

Dosiergeschwindigkeit

Die Dosiergeschwindigkeit spielt vor allem bei dynamischen Kontaktwinkelmessungen eine Rolle. Wird sie zu hoch gewählt, dann wird die Tropfenkontur zusätzlich durch den Volumenstrom bestimmt – es kommt zu Verfälschungen des Kontaktwinkels. Bei niedrigviskosen Testflüssigkeiten wie Wasser oder Diiodmethan sollte eine Geschwindigkeit von 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ nicht überschritten werden. Deutlich reduziert werden sollte die Geschwindigkeit bei hochviskosen Flüssigkeiten, bei denen die endgültige Tropfenform erst nach einiger Zeit ausgebildet ist. Wenn unbedingt dynamisch gemessen werden muss, dann bieten sich Testmessungen bei verschiedenen Geschwindigkeiten an, um den geschwindigkeitsunabhängigen Bereich zu ermitteln.

Art des Oberflächenkontaktes

Bei computergesteuerten Dosiersystemen und Proben-tischen stehen viele Möglichkeiten für den Probenkontakt der Flüssigkeit zur Verfügung: Der Tropfen kann auf der Probe erzeugt, von der Probe abgeholt, auf die Probe abgesetzt und schließlich auf die Probe getropft werden. Theoretisch hängt der Wert des Kontaktwinkels nicht von der Art des Phasenkontakts ab – wieder sind es messpraktische Überlegungen, die die Messplanung bestimmen.

Bei der dynamischen Messung besteht hinsichtlich des Tropfenkontakts keine Wahl – da das Volumen während der Messung kontinuierlich verändert wird, erfolgt die Tropfendosierung auf der Probe und im Gesichtsfeld der Kamera.

Bei statischen Messungen kann der Tropfen oft nicht direkt auf der Probe erzeugt werden – beim Herausziehen der Nadel kann sich der Tropfen zurückziehen, so dass der Kontaktwinkel an einer bereits vorbenetzten Fläche gemessen wird. Dem kann entgegengewirkt werden, indem ein genügend großer, an der Dosierkanüle hängender Tropfen behutsam abgeholt oder abgesetzt wird. Da beim DSA100 von KRÜSS die Proben-tischbewegung sehr langsam eingestellt werden kann, ist das Abholen des Tropfens die schonendste Methode des Phasenkontakts. Dieses Verfahren ist auch bei kleinen Kontaktwinkeln zu empfehlen, bei denen jeder mechanische Energieeintrag zu einer unerwünschten stärkeren Benetzung der Probe führt. Das Abholen hat aber den Nachteil, dass der Tisch erst wieder in die Messposition zurückgefahren werden muss – die erste Phase der Tropfenbildung kann nicht beobachtet werden. Wenn es schnell gehen soll, bietet sich das etwas rasantere Absetzen des Tropfens auf eine Probe an, die sich bereits auf der Messhöhe befindet. Im Extremfall, etwa bei Adsorptionsprozessen, kann der Tropfen aus geringer Höhe auf die Probe getropft werden, um schon die ersten Millisekunden des Tropfenkontaktes zu erfassen – eine stärkere mechanische Beeinflussung der Tropfenkontur muss dabei in Kauf genommen werden.

Eine Sonderbehandlung benötigen extrem große Kontaktwinkel, zum Beispiel bei Wassertropfen auf ultrahydrophoben Proben. Häufig ist es schwierig, den Tropfen auf die Probe zu bringen, weil die Kohäsionskräfte der Flüssigkeit und die Adhäsion an der Nadel weitaus größer sind als die Adhäsion der Flüssigkeit auf der Probe. Oft hilft es, zunächst einen kleinen Tropfen zu dosieren und diesen durch Kanülen- oder Probentischbewegung mit der Probe in Kontakt zu bringen. Danach kann dann das Dosiervolumen langsam vergrößert werden, bis der Tropfen groß genug ist, um sich bei der Vergrößerung des Abstands von der Kanüle abzulösen. Abhilfe schaffen auch Spezialkanülen mit einem Teflon-Einsatz, an dem der Tropfen schlechter haftet.

Zusammenfassung

In diesem zweiten Teil unserer Serie zur Kontaktwinkel-messung ging es um die Tropfendosierung. Eine auf jeden Fall passende Dosierweise gibt es nicht, vielmehr muss die Entscheidung zwischen statischem und dynamischen Kontaktwinkel, die Wahl des Tropfenvolumens und der Dosiergeschwindigkeit sowie die Art des Grenzflächenkontakts auf die verwendeten Festkörper und Flüssigkeiten und auf die Fragestellung abgestimmt werden. Einige Kriterien für die Wahl der Dosierbedingungen wurden in diesem Artikel zusammengetragen.

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

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