

Technical Note

Praxis der Kontaktwinkelmessung (4)

Technical Note: TN314d
Industry section: alle
Author: FT
Date: 05/2008

Method:



Keywords: methods, contact angle, sessile drop



Drop Shape Analyzer –
DSA100

Messen mit Methode – aber mit welcher?

Für die computergestützte Tropfenkonturanalyse werden mathematische Modelle verwendet, welche die optisch ermittelte Kontur beschreiben. Die DSA-Software von KRÜSS stellt dafür verschiedene Methoden mit unterschiedlichen Anwendungs- und Gültigkeitsbereichen bereit. Dieser vierte Teil zur Praxis der Kontaktwinkelmessung bietet einen Überblick über die Methoden und gibt Kriterien zur Auswahl des geeigneten Verfahrens an die Hand.

Die Benutzer der historischen Goniometer für Kontaktwinkel kannten noch keine Qual der Methodenwahl: Mit Hilfe einer skalierten Drehscheibe wurde von Hand eine Tangente an die Tropfenkontur angelegt. Heute übernehmen Kamera und Software die optische Auswertung, was einerseits einen großen Schritt in Richtung Auflösungsvermögen und Reproduzierbarkeit bedeutet, andererseits aber mehr Know-how vom Anwender verlangt.

Wahl des Tropfentyps

Vor der eigentlichen Konturanalyse wird in der DSA-Software der Tropfentyp ausgewählt, der die Anordnung von Probe und Tropfen im Bild beschreibt. Der zu wählende Typ ergibt sich daher zwangsläufig aus der verwendeten Messanordnung.

Sessile Drop

Der Sessile Drop („Liegender Tropfen“) ist die Standardanordnung für die Kontaktwinkelmessung. Ein auf der Festkörperoberfläche liegender Tropfen bildet mit dieser am Phasenkontaktpunkt einen charakteristischen Kontaktwinkel aus.

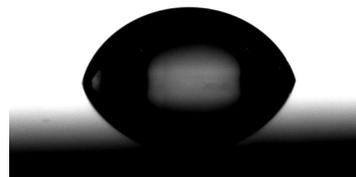


Abb. 1: Sessile Drop: Ein Tropfen liegt auf der Festkörperprobe

Captive Bubble

Bei hochenergetischen Proben steht der Anwender vor dem Problem, dass mit jeder Flüssigkeit ein sehr kleiner, kaum messbarer Kontaktwinkel ausgebildet wird. Auch kommt es vor, dass die Probe nur untersucht werden kann, während sie in Flüssigkeit eingetaucht ist – zum Beispiel weiche Kontaktlinsen. Für solche Fälle ist die Captive-Bubble-Methode die klassische Anwendung: Statt eines Tropfens wird eine Luftblase unterhalb einer festen Probe dosiert, die sich in einer flüssigen Phase befindet.

Der innerhalb der Blasenkontur gemessene Winkel ist noch nicht der gesuchte Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Dieser resultiert aus der Differenz zwischen 180° und dem Blasenwinkel. Die DSA-Programme führen diesen Rechenschritt automatisch durch.

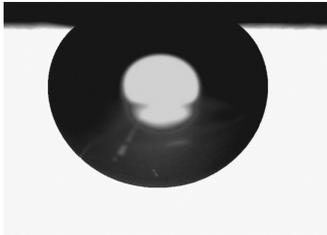


Abb. 2: Captive Bubble: eine Luftblase sitzt unterhalb der Festkörperprobe

Pendant Drop

Der Pendant Drop („Hängender Tropfen“) wird nicht für Kontaktwinkelmessungen verwendet. Bei dieser Anordnung hängt ein (möglichst großer) Tropfen an einer Dosiernadel. Bei Kenntnis des Abbildungsmaßstabs kann aus der Kontur eines Pendant Drop die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berechnet werden.

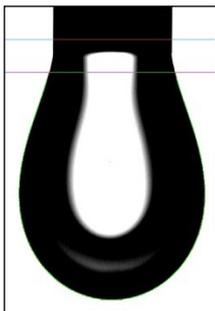


Abb. 3: Bestimmung der Oberflächenspannung an einem hängenden Tropfen

Konturanalyse und Basislinie

Alle Tropfenkonturanalyseprogramme von KRÜSS bestimmen den Kontaktwinkel in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird das Tropfenbild einer Graustufenanalyse unterzogen. Das Ergebnis ist eine optisch ermittelte Konturlinie um die Phasengrenze im Tropfenbild. Im zweiten Schritt wird die Tropfenkontur mathematisch beschrieben. Der Kontaktwinkel ergibt sich aus dem Winkel zwischen dieser Tropfenkontur-Funktion und der Probenoberfläche, deren Projektion im Tropfenbild als *Basislinie* bezeichnet wird (s. Abb. 4).

Die mathematische Beschreibung der Basislinie ist abhängig von deren Form: eine Geradengleichung für ebene Oberflächen, eine Kreisfunktion für gerundete Substrate.

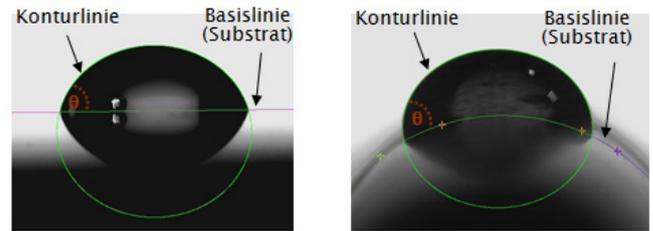


Abb. 4 Konturanalyse auf ebener und auf gekrümmter Probenoberfläche

Für die Analyse der Tropfenkontur stehen mehrere Modelle zur Auswahl.

Modelle für die Konturanalyse

Die Tropfenkontur ist eine gekrümmte Linie, für deren mathematische Beschreibung mehrere Modelle in die Tropfenkonturanalyseprogramme (DSA) von KRÜSS implementiert sind.

Je mehr die tatsächliche Kontur den Voraussetzungen des Modells folgt, desto besser ist es für die Analyse der Kontur geeignet. Die DSA-Programme zeigen aus diesem Grund Konturlinien sowohl für die optisch ermittelte als auch für die berechnete Konturlinie an. Die Übereinstimmung der beiden Linien ist ein wichtiges Kriterium für die Güte der Konturanalyse.

Kreismethode

Bei der *Kreismethode* wird eine kreisbogenförmig verlaufende Tropfenkontur angenommen. Diese Voraussetzung ist nur bei sehr kleinen Kontaktwinkeln und Volumina weitgehend erfüllt.

Eine Variante dieses Verfahrens ist die *Höhen-Breiten-Methode*, bei der die Höhe und die Breite des den Kreisbogen umschließenden Rechtecks bestimmt wird.

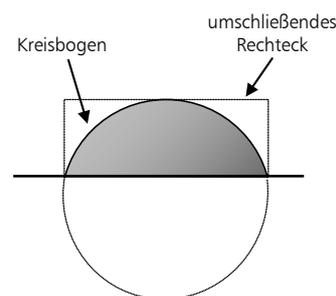


Abb.5 Kreis- und Höhen-Breiten-Methode: Tropfenkontur als Kreisbogen

Ein Nachteil gegenüber der Kreismethode lautet, dass statt der gesamten Kontur nur wenige Pixel am Scheitelpunkt und an den beiden Seiten verwendet werden. Die Messung ist daher anfälliger gegen Störungen in diesen Bereichen.

Kegelschnittmethode

Bei diesem Modell wird von einem ellipsenförmigen Konturverlauf ausgegangen. Die *Kegelschnittmethode* oder auch *Tangentenmethode 1* fittet eine allgemeine Kegelschnittgleichung an die Tropfenkontur. Der Kontaktwinkel wird als Winkel zwischen der Basislinie und der Tangente an der Kegelschnittkurve im Dreiphasen-Kontaktpunkt ermittelt.

Polynommethode

Die *Polynommethode* oder *Tangentenmethode 2* wertet ebenfalls den Phasenkontaktbereich aus. Im Grunde gibt es dabei keine geometrische Voraussetzung für den Konturverlauf: das verwendete Polynom passt sich an jede erdenkliche Kurve am Dreiphasen-Kontaktpunkt an.

Young-Laplace-Methode

Der *Young-Laplace-Fit* ist besonders für symmetrische Tropfenkonturen geeignet, die nicht durch Störeinflüsse wie Probenneigung oder Kontakt mit der Dosiernadel beeinträchtigt sind.

Die Young-Laplace-Methode trägt der charakteristischen Tropfenform unter Schwerkräfteinfluss mit einem aufwändigen Iterationsverfahren Rechnung. Sie wird außerdem verwendet, um die Oberflächenspannung aus der Kontur eines hängenden Tropfens zu bestimmen (s.o.).

Auswahl des passenden Modells

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Kriterien helfen dabei, das für den jeweiligen Tropfen geeignete Modell für den Konturfit auszuwählen.

Kleiner oder großer Kontaktwinkel?

Bei kleinen Kontaktwinkeln, insbesondere in Kombination mit kleinen Volumina, lässt sich die Kontur gut als Kreisbogen beschreiben. Für den unteren Messbereich bis 10° liefert die Kreismethode das genaueste Ergebnis. Ab etwa 20° wird die Kontur stärker ellipsenförmig, um schließlich bei großen Kontaktwinkeln auch von dieser Form abzuweichen.

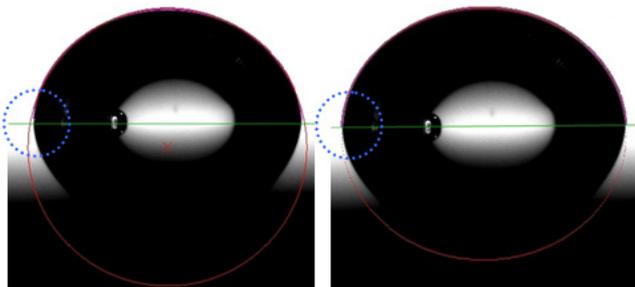


Abb. 6: Links: Kreismethode, rechts: Kegelschnittmethode. Bei derselben Tropfenkontur liegt der links gemessene Kontaktwinkel etwa 6° zu niedrig.

Entsprechend sollten die Kreis- bzw. Höhe-Breite-Methode nur bis 20° und die Kegelschnittmethode nur bis etwa 100° zum Einsatz kommen. Die Polynommethode und der Young-Laplace-Fit können über den gesamten Messbereich oberhalb von 10° verwendet werden.

Bei der Captive-Bubble-Messung ist der Winkel zwischen Luftblase und Festkörper in der Regel sehr groß. Aus diesem Grund kommen für diese Methode ebenfalls nur die Polynommethode und der Young-Laplace-Fit in Frage.

Kleiner oder großer Tropfen?

Bei großen Tropfen kommt es ebenfalls zu einer stärkeren Abweichung der Tropfenkontur von der Kreisbogen- bzw. Ellipsenform. Durch das Eigengewicht flacht der Tropfen merklich ab. Dieser Einfluss kommt besonders bei der Testflüssigkeit Dijodmethan zum Tragen, bei der eine geringe Oberflächenspannung mit einer hohen Dichte zusammentrifft. Für Flüssigkeiten mit solchen Eigenschaften sollten für Tropfen mit mehr als $3 \mu\text{l}$ die Polynommethode oder der Young-Laplace-Fit verwendet werden.

Dynamischer oder statischer Tropfen?

Dieses Kriterium hängt nicht mit der Tropfenform selbst, sondern mit dem Dosierverfahren zusammen: bei der Messung von Fortschritt- oder Rückzugswinkeln ändert sich das Dosiervolumen permanent, wobei sich die Nadelspitze im Tropfen befindet. Es können daher nur Methoden verwendet werden, die gegen den Kontakt zwischen Tropfen und Nadel weitgehend unempfindlich sind – die beiden Tangentenmethoden Kegelschnitt und Polynom.

In jedem Fall sollte darauf geachtet werden, dass die Verzerrung der Tropfenkontur durch den Kontakt mit der Nadel sich nicht auf den Drei-Phasen-Kontaktbereich ausdehnt. Deshalb sind für Messungen von Fortschritt- oder Rückzugswinkeln größere Dosiervolumina zu empfehlen als für statische Tropfen. Verformt die Adhäsion der Flüssigkeit an der Nadel den Tropfen zu stark, dann schafft die Verwendung einer PTFE-Dosierkanüle Abhilfe.

Symmetrischer oder asymmetrischer Tropfen?

Häufig dienen Kontaktwinkelmessungen dazu, die Homogenität einer Probe zu untersuchen. Ist die Probenoberfläche inhomogen, unterscheiden sich oft nicht nur die Kontaktwinkelwerte verschiedener Tropfen. Auch der einzelne Tropfen kann sich verformen, so dass sich die Kontaktwinkel auf der linken und rechten Seite unterscheiden. Dasselbe gilt für Messungen mit einer Neigung, bei denen der Tropfen durch die Neigung deformiert wird.

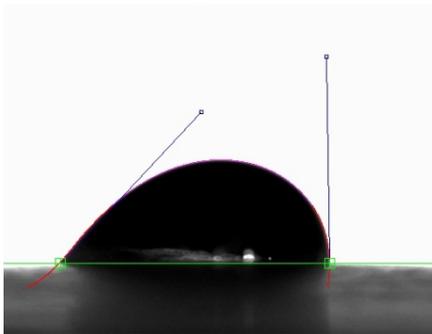


Abb. 7: Polynomfit bei einer Neigetisch-Messung. Der abgebildete Tropfen befindet sich auf einer geneigten Oberfläche.

Die Kreismethode und die Young-Laplace-Methode können mit solchen Tropfen nichts anfangen: Sie ergeben einen einzigen Kontaktwinkelwert, der bei asymmetrischen Tropfen ungenau oder gänzlich unsinnig wird. Für solche Fälle kommen nur die beiden Tangentenmethoden in Frage, da sie Differenzen zwischen dem links- und rechtsseitigen Kontaktwinkel detektieren können. Bei starken Asymmetrien liefert nur noch die Polynommethode verlässliche Werte.

Robustheit

Bisher lautet der Befund, dass die Polynommethode für jede Tropfenform und -größe in Frage kommt und auch für dynamische Tropfen verwendet werden kann – warum also nicht immer mit dieser Methode arbeiten? Die Antwort lautet, dass der Polynomfit zwar jede erdenkliche Kurvenform im Kontaktbereich analysieren kann, aber auch auf Störungen empfindlicher reagiert als andere Methoden. Ist das Tropfenbild nicht lupenrein, dann lässt sich sporadisch ein "Umklappen" der Tangente beobachten – der so gemessene Winkel hat mit dem realen Wert nichts zu tun. Die Polynommethode benötigt, mehr als andere Methoden, eine saubere, kontrastreich abgebildete Tropfenkontur.

Der Young-Laplace-Fit ist das Modell der Wahl, wenn eine symmetrische, ungestörte Tropfenkontur vorliegt - und wenn die längere Rechenzeit für diesen Fit in Kauf genommen werden kann. Ein symmetrischer Tropfen wird durch das Young-Laplace-Modell mathematisch exakt wiedergegeben, so dass mit der besten Übereinstimmung zwischen theoretischer und optisch ermittelter Kontur gerechnet werden kann. Ein weiterer Vorteil lautet, dass bei Kenntnis des Abbildungsmaßstabs die realen Tropfendimensionen – Volumen und benetzte Fläche – bestimmt werden können.

Zusammenfassung

Ein universelles, für alle Tropfengrößen und -formen geeignetes Modell für die Tropfenkonturanalyse gibt es nicht. Die Größe des Kontaktwinkels und des Tropfens, die Dosiermethode und die Symmetrie des Tropfens sind wichtige Kriterien für die Auswahl der geeigneten Messmethode. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in diesem Artikel beschriebenen Richtlinien für die Auswahl.

	Kreis	Kegelschnitt	Polynom	Young-Laplace
Messbereich				
0-20°	✓			
10-100°		✓	✓	✓
100-180°			✓	✓
Tropfengewicht (Volumen*Dichte)				
klein	✓	✓	✓	✓
groß		✓	✓	✓
sehr groß			✓	✓
Dosierung				
statisch (Kontur ohne Nadel)	✓	✓	✓	✓
dynamisch (Kontur mit Nadel)		✓	✓	
Konturform				
symmetrisch	✓	✓	✓	✓
leicht asymmetrisch		✓	✓	
stark asymmetrisch			✓	

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

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