

## Technical Note

### Abrollwinkel und dynamischer Kontaktwinkel

Technical note: TN317d  
Industry section: all  
Author: FT, TW  
Date: 04/2012



Drop Shape Analyzer –  
DSA100



Drop Shape Analyzer – DSA30

Method:



Keywords: sessile drop, tilting table, dynamic contact angle

### Neigung zum Know-how

#### Abrollwinkel und dynamische Kontaktwinkel professionell messen

Oberflächen, von denen Regentropfen einfach abrollen und Schmutz mit sich reißen – das populäre Markenzeichen Lotus-Effekt® beschreibt Eigenschaften hydrophober Oberflächen, die wie das Lotusblatt nanostrukturiert sind. Für Fassadenfarben und andere Beschichtungen wie Nanoimprägnierungen oder oberflächenbehandeltes Glas für Windschutzscheiben greifen Hersteller auf die Forschungen an dieser Pflanze zurück.



Abb. 1: Das Lotusblatt: Symbol der Reinheit dank natürlicher „Nanotechnologie“

Ein Messverfahren für hydrophobe und selbstreinigende Oberflächen – nanostrukturiert oder nicht – ist die Untersuchung des Abrollverhaltens von Tropfen auf geneigten Oberflächen. Doch bisher gibt es noch keine Standardprozedur, die Randbedingungen wie Tropfenvolumen oder Neigegeschwindigkeit angemessen berücksichtigt. In diesem Artikel stellen wir Ergebnisse einer umfangreichen Messreihe vor, die den Weg zur Vergleichbarkeit von Messungen des Abrollwinkels und des dynamischen Kontaktwinkels von Tropfen auf geneigten Oberflächen weisen.

## Neigemessung mit KRÜSS Kontaktwinkelmessgeräten

KRÜSS Kontaktwinkelmessgeräte untersuchen die Benetzbarkeit von Festkörpern durch das Aufbringen von Tropfen, deren Videobild analysiert wird. Der gemessene Kontaktwinkel ist der Winkel zwischen Tropfenkontur und Oberflächenlinie der Probe (Basislinie); er ist ein Maß für die Benetzbarkeit und erlaubt – bei Messungen mit verschiedenen Testflüssigkeiten – die Berechnung der freien Oberflächenenergie des Festkörpers.

Bei der Neigemessung liegt das Interesse beim Verhalten des Tropfens, wenn die Oberfläche eine schiefe Ebene bildet. Dabei richtet sich das Augenmerk auf den Abrollwinkel (AW) einerseits und auf den dynamischen Kontaktwinkel andererseits.

### Abrollwinkel

In der Regel wird der Tropfen zunächst auf die ebene Fläche dosiert. Anschließend wird der Tisch langsam geneigt – der Neigewinkel nimmt zu. Dabei bewegt sich der Tropfen zunächst nicht, wird aber verformt – je nach Dichte, Volumen und Oberflächenspannung unterschiedlich stark. Bei einem bestimmten Neigewinkel kommt der Tropfen in Bewegung und gleitet oder rollt über die Oberfläche.

Der Abrollwinkel AW ist der Neigewinkel NW, bei dem die Bewegung des Tropfens über die Oberfläche beginnt.

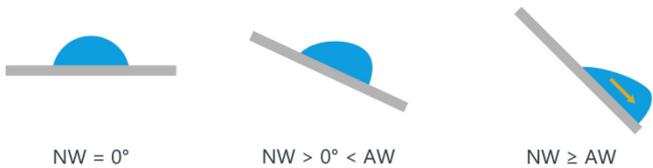


Abb. 2: Kontinuierliche Neigung bis zum Erreichen des AW

### Dynamischer Kontaktwinkel

Der dynamische Kontaktwinkel beschreibt den Kontaktwinkel, der sich im Zuge der Benetzung (Fortschreitwinkel  $\theta_{Adv}$ ) und Entnetzung (Rückzugswinkel  $\theta_{Rec}$ ) einstellt, also während der Bewegung des Tropfens über die Fläche (Abb. 3 rechts).

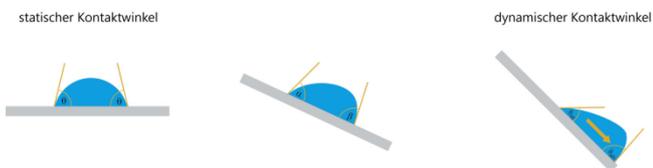


Abb. 3: Messung des dynamischen Kontaktwinkels im Zuge des Abrollens

## Verfügbare Neigetische

Für KRÜSS Kontaktwinkelmesssysteme stehen zwei verschiedene Neigetische mit unterschiedlichen Anordnungen zur Verfügung. Beim *externen* Neigetisch PA3220 für das DSA100 wird das gesamte Messgerät auf den Neigetisch gebracht. Dabei wird die Videokamera mitgedreht, so dass sich die Position der Probe im Videobild nicht ändert. Dadurch werden die Ermittlung der Basislinie und die Bildauswertung erleichtert. Das Dosiersystem zum Aufbringen des Tropfens dreht sich mit, so dass Tropfen sinnvoll nur im ungeneigten Zustand aufgebracht werden können.



Abb. 4: DSA100 mit externer Neigeeinrichtung PA3220

Beim *internen* Neigetisch PA3240/4240 für die Messsysteme DSA100 und DSA30 dreht sich nur die Auflagefläche des Tisches mit der Probe; Kamera und Dosierung bleiben unbeweglich. Dadurch wird die Neigung auch im Bild sichtbar. Der Tropfen kann wahlweise auf die ebene oder die bereits geneigte Fläche dosiert werden.



Abb. 5: DSA30 mit interner Neigeeinrichtung PA3230

Für beide Messgeräte gibt es manuelle und softwaregesteuerte Dosiereinheiten; beide Neigetische werden mit der Tropfenkonturanalyse-Software DSA4 gesteuert.

## Untersuchtes Beispielsystem

Für die vorgestellten Messungen wurde als Festkörper KASI®-beschichtetes PMMA verwendet; mit Wasser als Tropfenflüssigkeit. Das anhand dieses Systems beschriebene Verfahren dient der Suche der Messbedingungen, unter denen AW und dynamischer Kontaktwinkel zuverlässig gemessen werden können.

## Bestimmung des Abrollwinkels

Bei der Auswertung einer Bildfolge kann der AW anhand der Tropfenkonturanalyse ermittelt werden. Empfehlenswertes Kriterium ist die Bewegung der Dreiphasenpunkte (3PP), also der links- und rechtsseitigen Phasenübergangspunkte zwischen Festkörper, Flüssigkeit und umgebender Gasphase.

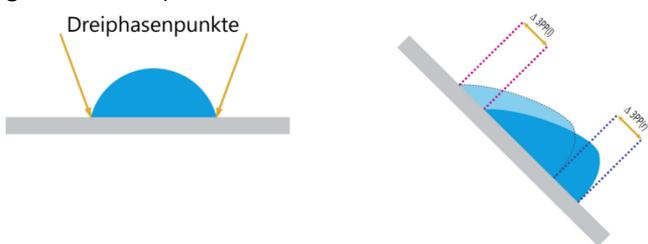


Abb. 6: Bewegung der Dreiphasenpunkte als Kriterium für den AW

Bei den vorliegenden Messungen wurde bei kontinuierlicher Neigung derjenige Neigewinkel als AW definiert, bei dem sich die Position des sich langsamer bewegenden Dreiphasenpunktes um 40 Pixel verschob.

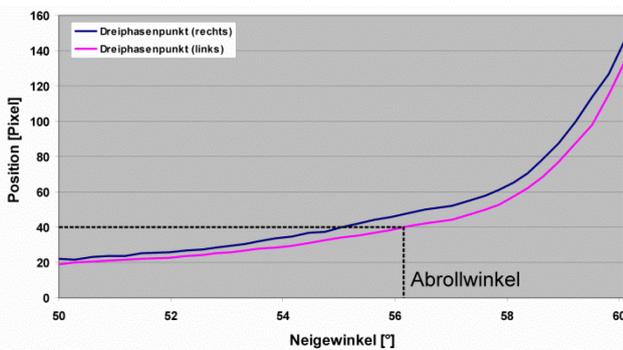


Abb. 7: Bestimmung des AW anhand der Koordinaten der Dreiphasenpunkte im Videobild

Der AW ist eine empirische Größe, die von gewählten Messparametern wie Neigegeschwindigkeit oder Tropfenvolumen abhängt. Für Vergleichsmessungen zwischen verschiedenen Proben ist es daher wichtig, nach den im Folgenden genannten Kriterien geeignete Messbedingungen zu ermitteln.

## Einfluss der Neigegeschwindigkeit

Eine der möglichen Störgrößen bei der Messung des AW ist eine zu hohe Neigegeschwindigkeit, die aufgrund der Trägheit des Tropfens das Messergebnis beeinflusst. Um Messungen an verschiedenen Proben vergleichen zu können, sollten sie im Bereich langsamer Neigung durchgeführt werden, bei der der AW noch von der Geschwindigkeit unabhängig ist. Da dieser Geschwindig-

keitsbereich von verschiedenen Faktoren wie Tropfengewicht, Kontaktwinkel und Rauigkeit abhängt, sollte er durch Messungen bei verschiedenen Neigegeschwindigkeiten eruiert werden.

Der Einfluss der Geschwindigkeit auf den AW wird aus den folgenden Kurven für die Änderung der Dreiphasenpunkt-Positionen bei unterschiedlichen Neigegeschwindigkeiten ersichtlich:

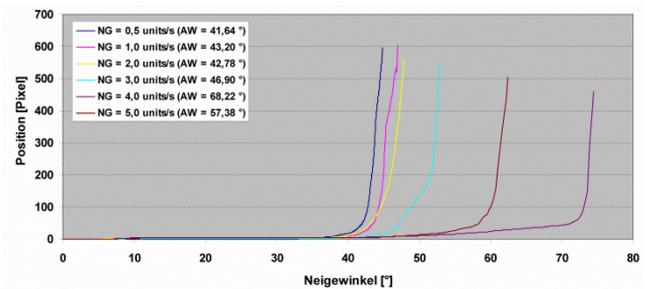


Abb. 8: Mögliche Verfälschung des AW durch zu schnelle Neigung

Zwischen 0,5 und 2°/s liegen die Unterschiede im AW im Bereich der Messwertstreuung. Ab 3°/s ist ein deutlicher Einfluss der Neigegeschwindigkeit auf das Abrollverhalten zu verzeichnen.

## Einfluss des Tropfenvolumens

Der Einfluss des Tropfenvolumens auf den AW liegt auf der Hand: Aufgrund des höheren Gewichts wirkt eine höhere Kraft entlang der geneigten Fläche, so dass der Tropfen sich schon bei geringerer Neigung bewegt. Der AW sinkt also bei steigendem Volumen, wie aus folgender Ergebnisauftragung ersichtlich wird:

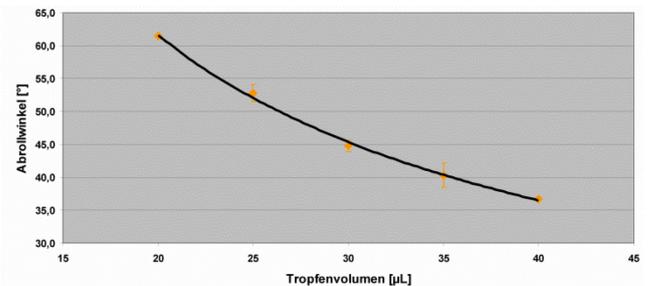


Abb. 9: Abhängigkeit des AW vom Tropfenvolumen

Sollen verschiedene Proben verglichen werden, muss deshalb auf ein einheitliches Dosiervolumen geachtet werden. Insgesamt werden in der Regel deutlich höhere Dosiervolumina gewählt (zwischen 20 und 40 µL als bei einer Standard-Kontaktwinkelmessung (1 bis 3 µL)).

## Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels

Dynamische Kontaktwinkel werden im Zuge der Benetzung und Entnetzung einer Oberfläche gemessen – im Gegensatz zum statischen Kontaktwinkel, bei dem sich die Dreiphasenpunkte nicht bewegen. Eine häufig verwendete Messmethode besteht in der Vergrößerung (Fortschreitwinkel) oder Verkleinerung (Rückzugswinkel) des Dosiervolumens während der Messung auf einer ebenen Probe. Dynamische Kontaktwinkel können aber

auch im Zuge der Bewegung eines Tropfens über eine geneigte Oberfläche gemessen werden. Daher hängen die Messung des AW einerseits und Fortschritt- und Rückzugswinkel andererseits eng zusammen.

### Ermittlung des konstanten Bereichs

Bei beginnender Neigung bewegt sich der Tropfen unterhalb des AW zunächst nicht, wird aber deformiert. Dabei wird der auf der tiefer gelegenen Seite gemessene Winkel größer, der auf der höheren Seite kleiner (vgl. Abb. 3). Diese Winkel sagen jedoch wenig über die Benetzungseigenschaften aus, weil sie in erster Linie durch die Verformung aufgrund des Eigengewichts des Tropfens entstehen. Doch auch, wenn der Tropfen oberhalb des AW in Bewegung kommt, stellen sich erst nach einiger Zeit auf beiden Seiten des Tropfens konstante Werte ein. Erst diese Plateauwerte sind die gesuchten Größen Fortschrittswinkel und Rückzugswinkel.

Die folgende Abbildung zeigt die allmähliche Einstellung der konstanten dynamischen Kontaktwinkel während des Neigexperiments. Das obere Plateau entspricht dem Fortschrittswinkel  $\theta_{Adv}$ , das untere dem Rückzugswinkel  $\theta_{Rec}$ .

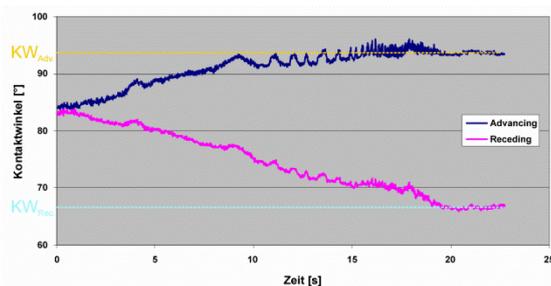


Abb. 10: Allmähliche Ausbildung von Plateau-werten beim Neigexperiment (blaue Kurve = Fortschrittswinkel; rote Kurve = Rückzugswinkel)

### Einfluss des Neigewinkels

Je höher der Neigewinkel oberhalb des AW liegt, desto schneller bewegt sich der Tropfen, und desto schwieriger wird die Messung der konstanten dynamischen Kontaktwinkel. Der für die Messung gewählte Neigewinkel sollte idealerweise knapp oberhalb des AW liegen.

### Einfluss des Tropfenvolumens

Der Fortschrittswinkel, so konnte festgestellt werden, kann weitgehend unabhängig von der Änderung des Tropfenvolumens gemessen werden. Im Volumenbereich von 20 bis 40  $\mu\text{L}$  lag das gesuchte Plateau auf demselben Niveau. Der Rückzugswinkel war im mittleren Volumenbereich ebenfalls unabhängig vom Tropfenvolumen, wenn auch mit größerer Streuung als der Fortschrittswinkel. Bei kleinen Volumina lag der Messwert tendenziell höher. Insgesamt stellten sich aber beide dynamischen Kontaktwinkel in weiten Bereichen als volumenunabhängig heraus.

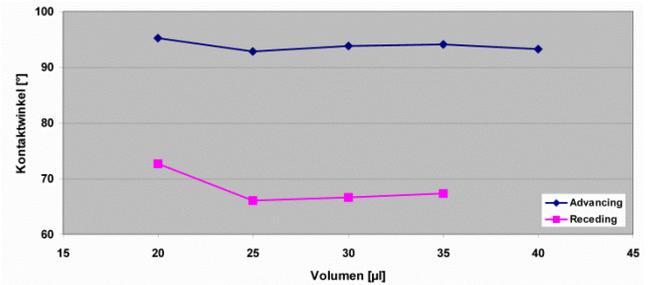


Abb. 11: Fortschritt- und Rückzugswinkel bei verschiedenen Tropfenvolumina

### Zusammenfassung

An einer KAST<sup>®</sup>-beschichteten PMMA-Oberfläche wurden mit Hilfe dosierter Wassertropfen Messungen des Abrollwinkels (AW) und des dynamischen Kontaktwinkels durchgeführt. Zunächst wurde die Bewegung der Dreiphasenpunkte im Videobild um 40 Pixel als Kriterium für den erreichten AW festgelegt.

Die Neigegeschwindigkeit, so hat sich gezeigt, darf einen bestimmten kritischen Wert nicht überschreiten, oberhalb dessen sie den AW signifikant beeinflusst.

Da der AW vom Tropfenvolumen abhängt, muss dieses aus Gründen der Vergleichbarkeit konstant gehalten werden.

Fortschreit- und Rückzugswinkel können bei Neigewinkeln oberhalb des AW als Plateauwerte der links und rechts im Tropfenbild gemessenen Winkel erfasst werden. Der gewählte Neigewinkel sollte dabei knapp oberhalb des AW liegen, da sonst der Tropfen zu schnell und das Zeitfenster für die Ausbildung der Plateaus zu klein wird.

Auf Änderungen des Volumens reagierte der Fortschrittswinkel weitgehend unempfindlich; der Rückzugswinkel wurde in einem mittleren Volumenbereich am zuverlässigsten gemessen.

Die Vorgehensweise, um die von kritischen Messparametern unabhängigen und für die Messung günstigsten Bereiche im Experiment zu ermitteln, kann auf andere Systeme übertragen werden.

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

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