

Kontaktwinkel- und Oberflächenenergiebestimmung

1 Zielstellung

Die Kontaktwinkel von verschiedenen, funktionalisierten Oberflächen werden mit der „sessile drop drop-shape Analysis“ (DSA) vermessen. Die Oberflächen werden in die Klassen hydrophil, hydrophob und superhydrophob eingeteilt und die Oberflächenenergien über mathematische Modelle berechnet.

2 Theoretische Grundlagen

Die DSA stellt eine praktische Methode dar um Kontaktwinkel zu messen und dadurch Erkenntnisse über die Oberflächenenergien zu erlangen.^{1,2} Dazu werden folgende Annahmen verwendet: Der Tropfen ist perfekt symmetrisch und nicht in Bewegung, es handelt sich um eine feste, glatte, chemisch homogene, unlösliche und unreaktive Oberfläche. Die Tropfenform wird also nur durch die Grenzflächenspannung und die Gewichtskraft bestimmt. An der Dreiphasengrenze bildet sich ein thermodynamisches Gleichgewicht aus, welches durch die Young-Gleichung³ beschrieben werden kann.

Methode des liegenden Tropfens

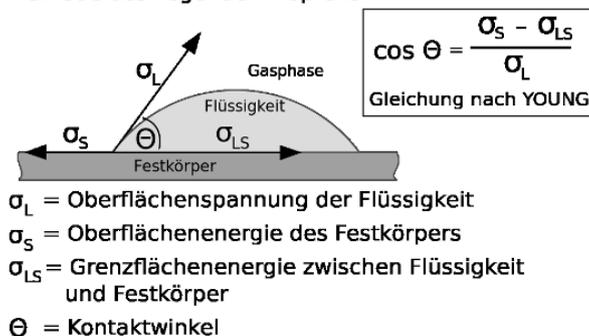
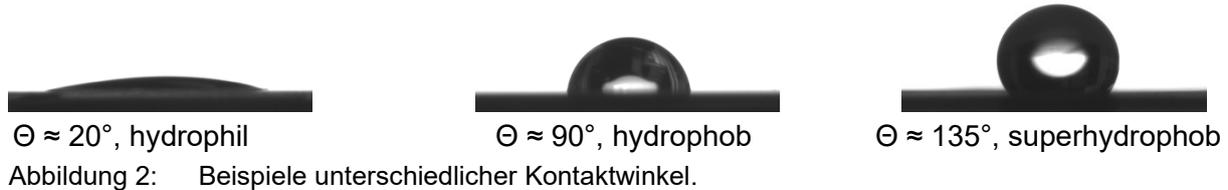


Abbildung 1: Physikalische Definition der Young-Gleichung.³

In der Praxis werden Kontaktwinkel entweder nach der Wilhelmy-Methode mit einem Tensiometer oder durch die Goniometer Methode bestimmt. Für die hier verwendete Goniometer Methode wird durch eine Kanüle ein geringes Volumen Flüssigkeit (meist Wasser) auf die Oberfläche aufgebracht. Mit einer Kamera wird ein Bild des entstehenden Tropfens von der Seite aufgenommen und dieses ausgewertet. Die Tropfenform wird anhand des Kontrastunterschieds des Bildes nachgebildet und mit

verschiedenen mathematischen Modellen gefittet. Der Kontaktwinkel ergibt sich dann aus der Steigung der Tangente an den Tropfen durch die Drei-Phasen-Grenze.

Die Oberflächen können, je nach dem sich ausbildenden Kontaktwinkel grob in drei Klassen unterteilt werden: hydrophil für Kontaktwinkel $\Theta < 90^\circ$, hydrophob für Kontaktwinkel $\Theta > 90^\circ$ und superhydrophob für Kontaktwinkel $\Theta > 120^\circ$.



Neben der oben beschriebenen statischen Kontaktwinkelmessung gibt es auch noch die dynamische Kontaktwinkelmessung. Hierbei wird das Volumen des Tropfens während der Messung langsam vergrößert oder verkleinert. Der Kontaktwinkel wird dabei in bestimmten Abständen gemessen. Der Vorteil liegt hierbei vor allem darin, dass die Drei-Phasen-Grenze beim fortschreitenden Winkel immer frisch gebildet wird und dadurch weniger anfällig ist. Diese Methode stellt daher die am besten reproduzierbare Kontaktwinkelmessung dar.

Bei der Messung des rückschreitenden Winkels, wird der Kontaktwinkel während der Entzerrung der Oberfläche gemessen. Der Unterschied zwischen dem fortschreitenden und dem rückschreitenden Winkel wird Hysterese genannt und kann Aufschluss über die Oberflächenrauigkeit oder Inhomogenitäten geben. Zur Berechnung von Oberflächenenergien ist der rückschreitende Winkel allerdings nicht geeignet.

3 Berechnung der Oberflächenenergie

Mit Hilfe der Kontaktwinkelmethode lässt sich die Oberflächenenergie eines Festkörpers berechnen. Um die Energie berechnen zu können, müssen die Kontaktwinkel von unterschiedlichen Flüssigkeiten, deren Oberflächenspannungen bekannt sind, bestimmt werden.

Die Oberflächenenergie setzt sich aus unterschiedlichen Komponenten zusammen. Es spielen dispersive Kräfte (van der Waals), Wasserstoffbrückenbindungen, polare Wechselwirkungen, Säure/Base Wechselwirkungen etc. eine Rolle.

Es gilt:

$$\sigma_s = \sum \sigma_s^n \quad | \text{ (Gleichung 1)}$$

Meist werden aber nur disperse und polare Wechselwirkungen betrachtet:

$$\sigma_s = \sigma_s^D + \sigma_s^P \quad | \text{ (Gleichung 2)}$$

Der Anteil der einzelnen Komponenten hängt stark von den untersuchten Oberflächen ab. Eine Metalloxidschicht besitzt z.B. viele polare Gruppen und kann auch Säure/Base Wechselwirkungen aufweisen, wohingegen PTFE dagegen lediglich disperse Wechselwirkungen zeigt.

Die einfachste Theorie zur Bestimmung der Oberflächenenergie ist die Zisman Theorie (vgl. Abb. 3). Sie definiert die Grenzflächenenergie als die höchste Energie, der Flüssigkeit, welche die Probe noch komplett benetzt. Um diese herauszufinden wird $\cos\Theta$ gegen die jeweilige Oberflächenspannungen der Testflüssigkeiten aufgetragen. Aus dem sogenannten Zisman Plot lässt sich die Oberflächenenergie ablesen. Da die Zisman Theorie nicht zwischen den einzelnen Komponenten unterscheidet, eignet sich diese Vorgehensweise aber streng-genommen nur für hauptsächlich dispers wechselwirkende Oberflächen. Je größer der polare Anteil auf den Oberflächen wird, desto ungenauer wird die Methode.

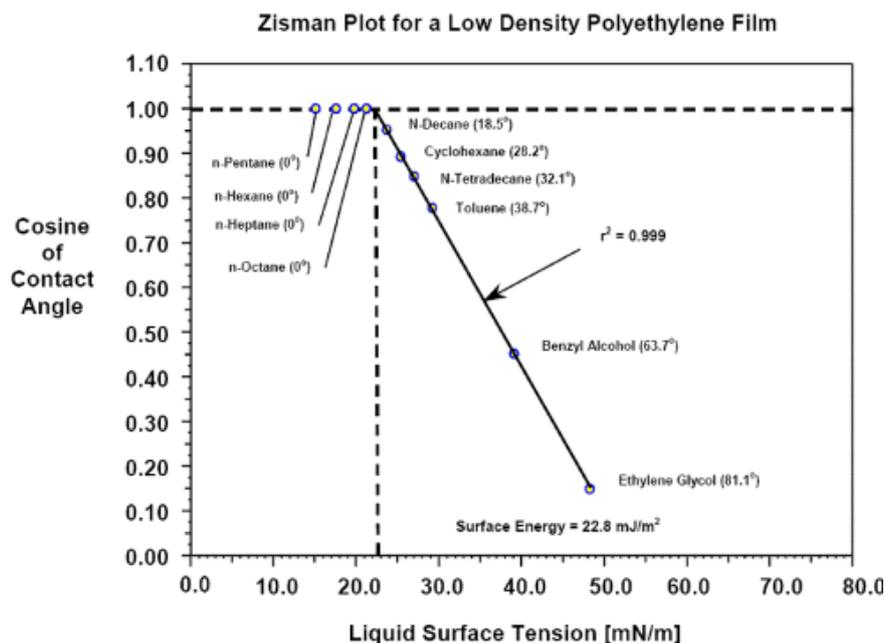


Abbildung 3: Beispiel eines Zisman Plot für HDPE.

Die Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble berücksichtigt die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenspannung und berechnet sie in einem Schritt.⁴

Nach Fowkes gilt:

$$\gamma = \sigma_s + \sigma_l - 2[(\sigma_s^D * \sigma_l^D)^{1/2} + (\sigma_s^P * \sigma_l^P)^{1/2}] \quad | \text{ (Gleichung 3)}$$

Diese Gleichung wird mit der Gleichung nach Young kombiniert und erhält folgende Gleichung für den Kontaktwinkel Θ :

$$0,5 (1 + \cos\Theta) \sigma_l (\sigma_l^D)^{-1/2} = \sigma_s^P^{1/2} (\sigma_l^P / \sigma_l^D)^{1/2} + \sigma_s^D^{1/2} \quad | \text{ (Gleichung 4)}$$

$$\text{vgl.: } y = m \quad x \quad + \quad n$$

Gleichung 4 besitzt die Form einer Geradengleichung. Trägt man nun die indizierten Faktoren für verschiedene Testflüssigkeiten gegeneinander auf (vgl. Abb 4), so wird der disperse Anteil als Quadrat des y-Achsenabschnitts, und den polaren Anteil als Quadrat der Geradensteigung erhalten.

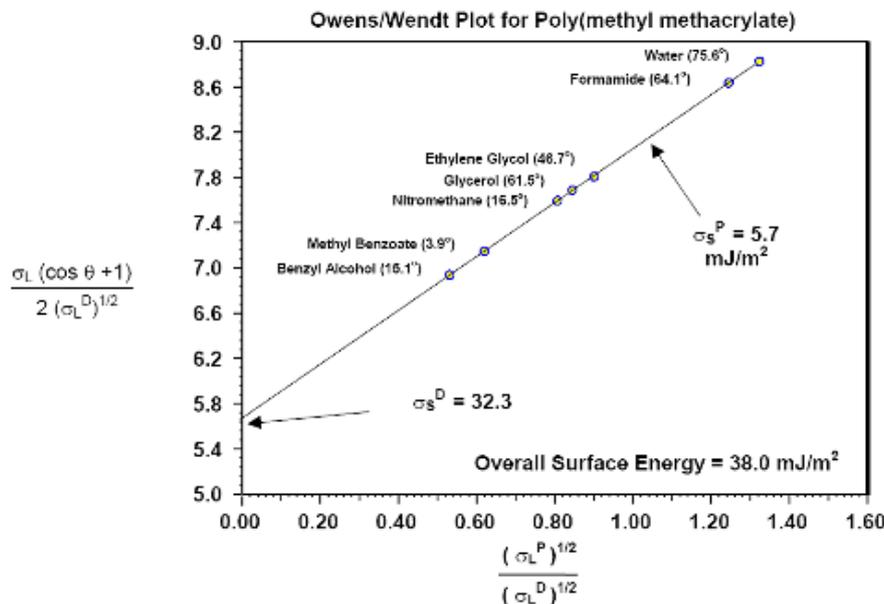


Abbildung 4: Beispiel eines Owens/Wendt Plot für PMMA.⁴

Als Probeflüssigkeiten besonders gut geeignet sind Stoffe, die hauptsächlich eine der oben genannten Wechselwirkungen zeigen. Lineare Alkane zeigen z.B. lediglich disperse WW. Diiodmethan besitzt hauptsächlich unpolare Wechselwirkungen. Der Einfachheit halber wird aber meist auch Wasser für die Berechnungen herangezogen. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften⁵ unterschiedlicher Testflüssigkeiten aufgeführt.

Tabelle 1: Energiewerte einiger Testflüssigkeiten.⁵

Flüssigkeit	Grenzflächenspannung gesamt [mN/m]	Dispersiver Anteil [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]
Wasser	72,8	26,4	46,4
Diiodmethan	50,8	50,8	0,0
Toluol	28,4	26,1	2,3
Methanol	22,7	16,0	6,7

3 Durchführung

Es werden die Kontaktwinkel von mehreren Proben gemessen. Zum einen werden die Oberflächen aus Versuch „**Oberflächeninitiierte Polymerisation**“ charakterisiert, zum anderen werden Oberflächen durch einfache Techniken modifiziert und anschließend vermessen.

Die Oberflächenenergien werden durch Messen der Kontaktwinkel unterschiedlicher Prüfflüssigkeiten mit Hilfe der Zisman-Methode sowie der Methode nach Owens und Wendt berechnet und ausgewertet.

4 Kontrollfragen

- Was versteht man unter einem Kontaktwinkel?
- Welche Parameter beeinflussen den Kontaktwinkel?
- Wie können Kontaktwinkel gemessen werden?
- Erklären Sie den Unterschied zwischen statischer und dynamischer Kontaktwinkelmessung!
- Was wird durch die Young-Gleichung beschrieben?
- Was versteht man unter Oberflächenenergie?
- Welche Annahmen führten zur Zisman Theorie? Was ist der Zisman Plot?
- Welchen Vorteil bietet die Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble?
- Welche Daten müssen von den verwendeten Testflüssigkeiten bekannt sein?

6. Literatur

- (1) <https://Shorturl.at/l5gT9>.
- (2) Hansen, F. K.; Rødsrud, G. Surface Tension by Pendant Drop: I. A Fast Standard Instrument Using Computer Image Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *141* (1), 1–9. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90296-K](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90296-K).
- (3) <https://Shorturl.at/k4II6>.
- (4) Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13* (8), 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- (5) Kaelble, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *J. Adhes.* **1970**, *2* (2), 66–81. <https://doi.org/10.1080/0021846708544582>.

Schließlich ist eine gute Zusammenfassung der Literatur auch über das Webarchiv Wayback Machine der Website <http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle.html> abrufbar.