



Dosierung fallender Tropfen mit definiertem Volumen für Kontakt- und Abrollwinkel

Exakte Wiederholbarkeit durch softwaregestützte Tropfenerzeugung

Stefan Benn, Ming Jin, Frank Thomsen, Thomas Willers

KRÜSS GmbH

Bei Messungen mit fallenden Tropfen müssen Tropfengröße und Fallhöhe konstant gehalten werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Bei gleichem Durchmesser der Dosiernadel sind die herunterfallenden Tropfen derselben Flüssigkeit zwar immer gleich groß, aber es ist kaum möglich, das Volumen vorzugeben oder unterschiedliche Flüssigkeiten mit gleichem Volumen zu dosieren. In dieser Technical Note stellen wir eine Methode vor, mit deren Hilfe Tropfen mit exakt definiertem Volumen erzeugt und gezielt von der Nadel abgelöst werden können.

Hintergrund

Wenngleich die Messung mit fallenden Tropfen keine Standardmethode für den Kontaktwinkel ist, gibt es doch einige Fälle, bei denen ihr Einsatz sinnvoll ist. Zum Beispiel lässt sich bei stark absorbierenden Proben der Kontaktwinkel häufig nur anhand eines auf die Probe fallenden Tropfens messen – meist unter Zuhilfenahme einer Hochgeschwindigkeitskamera. Auch zur Simulation der Benetzung im Regen können fallende

Tropfen zum Einsatz kommen. So ist etwa das Fallenlassen von Tropfen auf eine geneigte Oberfläche eine gängige Methode zur Messung des Abrollwinkels, zum Beispiel für die Analyse selbstreinigender Oberflächen.

Für solche Fragestellungen ist die Arbeit mit definierten Versuchsparametern wichtig. Die Fallhöhe einzustellen ist dabei keine technische Herausforderung. Größere Schwierigkeiten bereitet die Messung mit einem definierten Volumen. Wird einfach so lange dosiert, bis der Tropfen fällt, dann ist das Volumen nur bei derselben Flüssigkeit und demselben Nadeldurchmesser konstant. Gezielt einstellen ließe sich das Volumen nur durch feinste Änderungen des Kapillardurchmessers, also mit verhältnismäßig großem Aufwand. Dieser Umstand erschwert nicht nur die Variation von Versuchsparametern, zum Beispiel bei Zugabe von Tensiden, welche die Oberflächenspannung reduzieren. Er verringert auch die Wiederholbarkeit von Benetzungsuntersuchungen mit fallenden Tropfen.

Verfahren zur Dosierung fallender Tropfen mit definiertem Volumen

In unserem *Applications & Science Center* haben wir eine Methode entwickelt, um Tropfen mit genau definiertem Volumen zu erzeugen und von der gewünschten Höhe auf die Probe fallen zu lassen.

Wir verwenden dazu einen Drop Shape Analyzer – DSA25 mit einem softwaregesteuerten Dosiersystem zusammen mit unserer Software ADVANCE. Anhand einer einfach durchzuführenden Bestimmung des Abbildungsmaßstabs kann ADVANCE das Volumen eines Tropfens aus dessen Videobild bestimmen. Eine neue Funktion der Software macht es darüber hinaus möglich, das Volumen des Tropfens, der an der Dosiernadel erzeugt wird, vorzugeben. Über einen Regelkreis wird dabei die Kolbenposition der automatischen Spritze korrigiert, bis Istwert des Volumens mit dem Sollwert übereinstimmt.

In einem zweiten Schritt nutzen wir den Federmechanismus einer unserer Dosiereinheiten, der eigentlich zum bequemen und reproduzierbaren Absetzen von

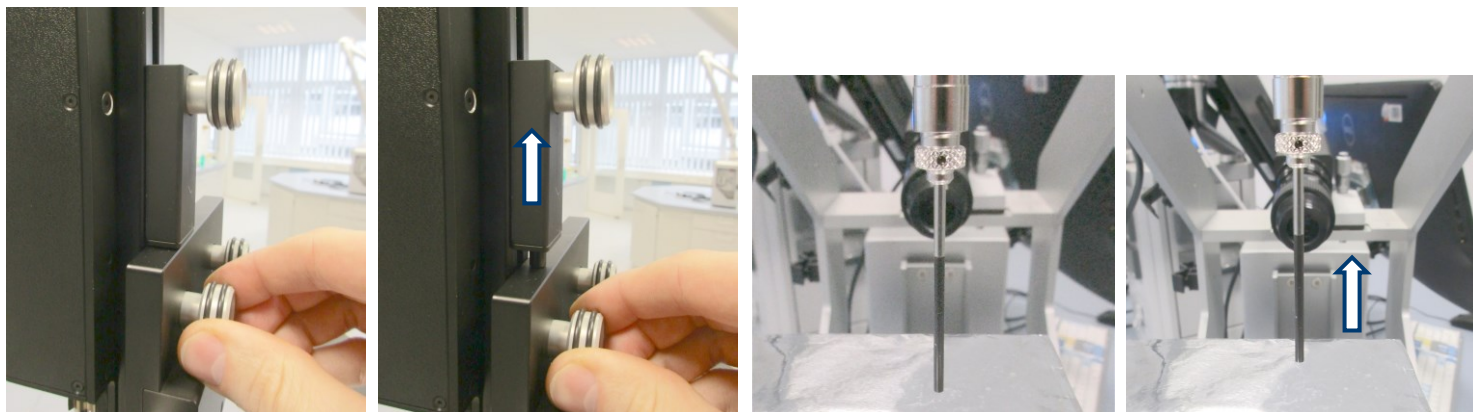


Abb. 1: links: Lösen der Arretierung für den Federmechanismus der Dosierhalterung; rechts: Bewegung der Nadel nach oben



Abb. 2: Versuchsabfolge bei der Volumenüberprüfung

Tropfen entwickelt wurde. Statt wie sonst die Dosiereinheit zum Tropfenabsetzen gegen die Federkraft nach unten zu drücken, arretieren wir den Dosierschlitten an der unteren Position und erzeugen erst dann den Tropfen oberhalb der Probe. Wenn das gewünschte Volumen dosiert ist, lösen wir die Arretierung und lassen den Träger nach oben schnellen (siehe Abb. 1). Der an der Kanüle befindliche Tropfen löst sich dabei ab und fällt auf die Probe (siehe Abb. 2).

Überprüfung der Volumengenauigkeit

Um zu überprüfen, ob das Verfahren für Analysen mit fallenden Tropfen geeignet ist, musste geklärt werden, ob das Dosiervolumen mit dem auf der Probe ankommenden Volumen übereinstimmt oder ob Flüssigkeit an der Kanüle verbleibt bzw. sich Satellitentropfen bilden. Dazu wurden die Volumina optisch anhand des Videobildes bestimmt. Die Volumenstimmung wird in ADVANCE normalerweise verwendet, um anhand eines hängenden Tropfens (Pendant Drop; PD) die Oberflächenspannung zu bestimmen. Da mit dieser Methode Literaturwerte für die Oberflächenspannung sehr genau erreicht werden, konnten wir von einer zuverlässigen Volumenmessung ausgehen.

Zunächst bestimmten wir so das Volumen des PD an der Kanüle per Bildanalyse, um die Abweichung des durch den Regelzyklus erreichten Ist-Volumens vom Soll-Volumen festzustellen. Danach ließen wir den Tropfen in der beschriebenen Weise aus einer Höhe von 2 cm nach unten fallen. Das Volumen des

Tropfens auf der Probe ermittelten wir mit der Methode des liegenden Tropfens (Sessile Drop; SD).

Als Probe für den Volumentest verwendeten wir eine glatte und chemisch homogene Oberfläche aus PDMS, um einen symmetrischen, möglichst gut analysierbaren Tropfen zu erzeugen. Untersucht wurden Tropfen der Testflüssigkeiten Wasser und Diiodmethan mit verschiedenen Volumina. Wasser ist für die meisten Fragestellungen der Benetzungsanalyse und auch für die Messung des Abrollwinkels die wichtigste Flüssigkeit. Die Dosierung von Diiodmethan untersuchten wir zusätzlich, weil diese Substanz häufig für Bestimmungen der freien Oberflächenenergie von Festkörpern herangezogen wird.

Für die verschiedenen Tropfenvolumina verwendeten wir Kanülen mit unterschiedlichen Durchmesser. Bei größeren Tropfen kamen dickere Nadeln zum Einsatz, um ein vorzeitiges Ablösen zu vermeiden.

Folgende Standardnadeln von KRÜSS wurden genutzt:

| Nadel | Durchmesser | Material |
|-------|-------------|-------------------------------|
| NE30 | 0.2 mm | Edelstahl PTFE-beschichtet |
| NE44 | 0.5 mm | Edelstahl |
| NE62 | 1.0 mm | Edelstahl |
| NE45 | 1.8 mm | Edelstahl |
| NE33 | 2.0 mm | Edelstahl PTFE-beschichtet |

Bei der Untersuchung wurden für jedes Dosiervolumen mindestens 10 Tropfen erzeugt und analysiert.

Ergebnisse der Überprüfung

Wasser

Die Ergebnisse für Wasser zeigen eine sehr gute Übereinstimmung sowohl zwischen Soll- und Ist-Volumen bei der Tropfenerzeugung als auch zwischen Volumina hängender Tropfen (PD, blau) und liegender Tropfen (SD, gelb) wie in Abb. 3 dargestellt.

Die dosierte Flüssigkeit kommt demnach vollständig auf der Probe an. Die absolute Abweichung zwischen Istwert und Sollwert und die Streuung der Volumenmessung nehmen mit steigendem Volumen tendenziell etwas zu. Das könnte zum einen damit zusammenhängen, dass bei den Stahladeln NE44 und NE62 eine stärkere Adhäsion zum Wasser besteht als zwischen Wasser und der PTFE-Beschichtung der Nadel NE30. Vermutlich ist aber auch nur die Streuung der Volumenmessung beim liegenden Tropfen mit zunehmendem Volumen größer, weil die Basisfläche des Tropfens nach dem Auftreffen nicht mehr genau kreisrund ist – eine Voraussetzung der genauen Volumenberechnung. Dieser Umstand wirkt sich jedoch nur auf die Überprüfbarkeit der Volumengenauigkeit bei großen Tropfen aus, nicht auf die eigentliche Messung eines Kontakt- oder Abrollwinkels.

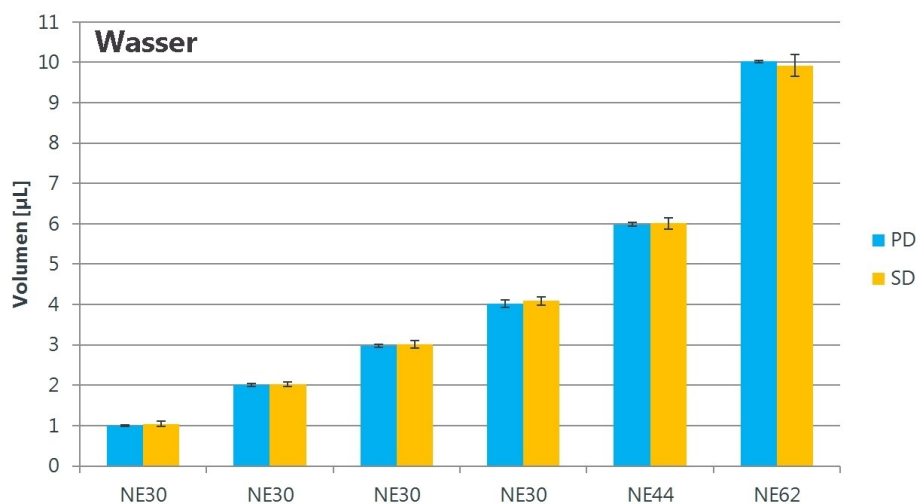


Abb.3: Volumenüberprüfung des jeweils gleichen Wassertropfens, einmal als Pendant Drop (DP) und einmal als Sessile Drop (SD) nach dem Abfallen. Gezeigt sind die Mittelwerte aus mindestens 10 einzelnen Tropfen je Volumen.

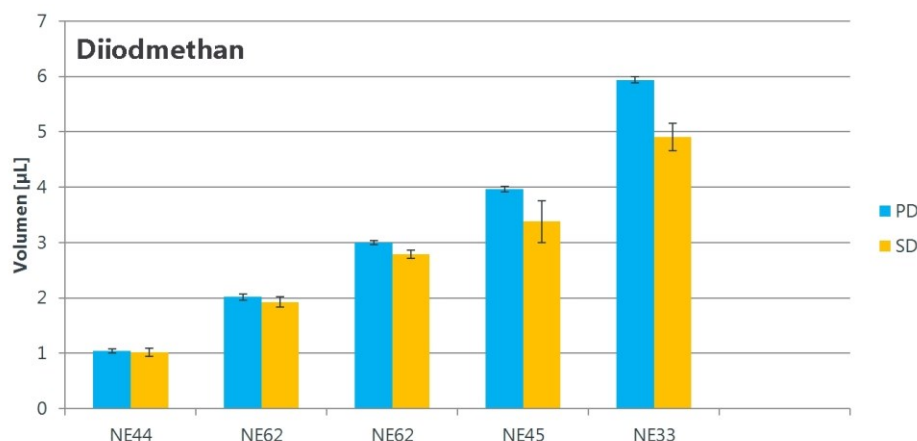


Abb.4: Volumenüberprüfung des jeweils gleichen Diiodmethantropfens, einmal als Pendant Drop (DP) und einmal als Sessile Drop (SD) nach dem Abfallen. Gezeigt sind die Mittelwerte aus mindestens 10 einzelnen Tropfen je Volumen.

Diiodmethan

Diiodmethan hat eine deutlich höhere Dichte als Wasser (3,3 g/mL) bei zugleich geringerer Oberflächenspannung (50,8 mN/m gegenüber 72,8 mN/m). Beides führt dazu, dass dosierte Tropfen wesentlich früher von der Nadel abfallen, weshalb mit größeren Nadeldurchmessern (in dieser Untersuchung bis zu 2 mm) dosiert werden muss.

Bei kleinen Dosiervolumina ist die Übereinstimmung zwischen hängendem und liegendem Tropfen noch gut, sodass die vorgestellte Methode bedenkenlos für Messungen mit fallenden Tropfen verwendet werden kann. Erst oberhalb von 3 µL – ein für Kontaktwinkelmessungen

schon recht großes Volumen – wird die Dosiergenauigkeit unzureichend.

Die Differenzen sind dabei eindeutig auf das Verbleiben einer Restmenge Diiodmethan an der Nadel zurückzuführen. Die Adhäsion einer gewissen Flüssigkeitsmenge an der Nadel hinterließ dort einen kleinen Pendant Drop. Eine Volumenbestimmung dieses Resttropfens anhand einer weiteren PD-Messung ergab, dass diese Menge dem unten fehlenden Volumen genau entsprach. So ist es bei den größeren Diiodmethantropfen möglich, das Volumen des fallenden Tropfens zunächst ungefähr festzulegen und im Nachhinein genau zu bestimmen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Technical Note beschreibt ein Verfahren zur Dosierung fallender Tropfen mit vorgegebenem Volumen. Dazu nutzten wir eine automatische Dosiereinheit und die Volumenmessung der ADVANCE-Software zur genauen Einstellung des Dosiervolumens. Mithilfe des Federmechanismus der Dosiereinheit ließen wir den Tropfen auf die Probe fallen.

Die Übereinstimmung des erzeugten Volumens mit der auf der Probe auftretenden Menge überprüften wir anhand optischer Volumenmessungen im Rahmen von Analysen hängender und liegender Tropfen. Bei der Dosierflüssigkeit Wasser konnten wir im gesamten untersuchten Bereich von 1 µL bis 10 µL eine sehr gute Übereinstimmung feststellen. Auch für Diiodmethan funktionierte die Methode bis zu einer Tropfengröße von 3 µL sehr gut und führte erst bei höheren Volumina zu relevanten Abweichungen. Diese haben jedoch keinen großen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit des Volumens der auf die Probe auftretenden Tropfen.

Auf Grundlage der Ergebnisse für Wasser und Diiodmethan können wir davon ausgehen, dass diese Dosiermethode auch für jegliche alternative Testflüssigkeit analog verwendet werden kann.

Insgesamt erweitert die Methode die Messmöglichkeiten für fallende Tropfen, weil kein zwingender Zusammenhang zwischen Volumen und Kanüldurchmesser mehr besteht und die Volumina der fallenden Tropfen bis auf etwa 0,1 µL genau eingestellt werden können.