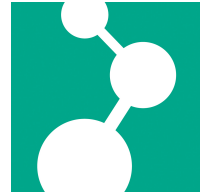




Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Max-Planck-Institut für Polymerforschung



Messung des Kontaktwinkels bei erzwungener dynamischer Be- und Entnetzung unter Verwendung eines reflektierten Laserstrahls

Wissenschaftliche Prüfungsarbeit gemäß § 12 der Landesverordnung über die Erste
Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien vom 07. Mai 1982, in der derzeit
gültigen Fassung

Vorgelegt am

1. Juni 2012

von:

Thomas Felix Eibach

Hallgarten 3

55595 Bockenheim

Erstgutachter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt

Zweitgutachter: Prof. Dr. Heinz-Georg Sander

Die Logos der Johannes Gutenberg-Universität sowie des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung wurden [16] und [23] entnommen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 5 |
| 2 | Theoretische und experimentelle Grundlagen | 9 |
| 2.1 | Theorie statischer und dynamischer Benetzung | 9 |
| 2.1.1 | Youngsche Gleichung | 9 |
| 2.1.2 | Cox-Voinov Beziehung | 10 |
| 2.1.3 | Landau Levich Derjaguin-Theorie | 11 |
| 2.2 | Varianten zur Bestimmung des Kontaktwinkels | 12 |
| 2.2.1 | Wilhelmy-Platte | 13 |
| 2.2.2 | Kontinuierliche Benetzung eines langen Bandes (nach Blake) | 14 |
| 2.2.3 | Rotierender Zylinder (nach Fell et al.) | 15 |
| 2.2.4 | Optische Bestimmung des Kontaktwinkels | 15 |
| 2.3 | Tenside | 16 |
| 2.3.1 | Adsorption und Isotherme | 18 |
| 2.4 | Einflüsse auf das Be- und Entnetzungsverhalten von Flüssigkeiten | 21 |
| 2.5 | Rasterkraftmikroskop | 23 |
| 3 | Simulation der Reflexion eines Laserstrahls an der zurückweichenden Kontaktlinie | 25 |
| 3.1 | Motivation | 25 |
| 3.2 | Mathematische Grundlagen | 25 |
| 3.2.1 | Skalarprodukt | 25 |
| 3.2.2 | Vektorprodukt | 26 |
| 3.2.3 | Definition einer Geraden und einer Ebene im Raum | 26 |
| 3.2.4 | Schnittpunkt zwischen einer Geraden und einer Ebene | 27 |
| 3.2.5 | Reflexion einer Geraden an einer Ebene | 27 |
| 3.3 | Beschreibung des Aufbaus | 28 |
| 3.4 | Simulation des Strahlengangs und des Reflexionsbildes | 29 |
| 3.5 | Bedeutung der simulierten Reflexion und Bestimmung des Kontaktwinkels | 31 |
| 4 | Experimentelle Umsetzung | 33 |
| 4.1 | Design des verwendeten Aufbaus | 33 |
| 4.2 | Probensystem | 35 |
| 4.2.1 | Materialien | 35 |
| 4.2.2 | Beschichtung des Zylinders | 37 |
| 4.2.3 | Oberflächencharakterisierung | 37 |
| 4.2.4 | Lösungen | 39 |
| 4.3 | Durchführung einer Messung | 40 |
| 4.4 | Kontaktwinkelbestimmung | 40 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.5 | Kurzbeschreibung der Kontrollmessungen | 44 |
| 5 | Verifizierung der Reflexionsmethode | 47 |
| 5.1 | Vergleich zwischen Simulation und Reflexion | 47 |
| 5.2 | Verwendete Systeme | 49 |
| 5.2.1 | Wasser auf mit PS beschichteter Stahloberfläche | 49 |
| 5.2.2 | CTAB auf hydrophober Glasoberfläche | 51 |
| 5.2.3 | SDS auf hydrophober Glasoberfläche | 56 |
| 6 | Diskussion und Ausblick | 61 |
| 6.1 | Zugänglicher Kontaktwinkelbereich | 61 |
| 6.2 | Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tensidkonzentration | 62 |
| 6.3 | Dynamisches Verhalten des Meniskus im zeitlichen Verlauf | 63 |
| 6.4 | Einordnung der Reflexionsmethode | 64 |
| 6.5 | Ausblick | 65 |
| | Notationsverzeichnis | 68 |
| | Abbildungsverzeichnis | 70 |
| | Tabellenverzeichnis | 71 |
| | Literaturverzeichnis | 74 |
| | Danksagung | 75 |
| | Eidesstattliche Erklärung | 76 |

Kapitel 1

Einleitung

Uns begegnen täglich Situationen, in denen Be- oder Entnetzungsprozesse auftreten, angefangen bei dem morgendlichen Gang ins Badezimmer. Es kommt häufig vor, dass Wasser auf den Spiegel an der Wand spritzt. Dieses bleibt entweder in Form von Tropfen auf der Oberfläche „sitzen“, oder aber es perlt ab und läuft hinunter. Es stellt sich die Frage: Was passiert bei diesen Vorgängen? Im Fall des Haftens spricht man von statischer Benetzung, da Flüssigkeit sowie Festkörper in Ruhe sind. Perlt der Tropfen ab, herrscht eine relative Geschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper, sodass von dynamischer Be- und Entnetzung gesprochen wird.

Beim anschließenden Frühstück, dem Braten eines Spiegeleis, sind heutzutage Teflonpfannen weit verbreitet. Hierbei wird durch die Verwendung von Teflon als Bratoberfläche verhindert, dass das Ei in der Pfanne anhängt. Wer nach dem Essen sein Geschirr spült, verwendet Spülmittel. Dieses ist wichtig, um den Schmutz, der meistens aus fettigen Rückständen besteht, von dem Geschirr zu entfernen. Die Zusätze in dem Spülmittel (Tenside, siehe Kapitel 2.3) sorgen dafür, dass sich die Fettpartikel lösen lassen, was mit Wasser allein nicht möglich wäre.

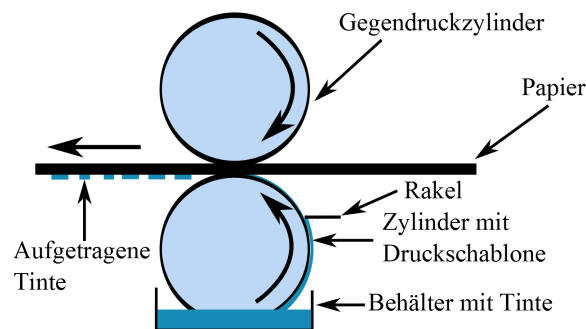


Abbildung 1.1: Schema des Tiefdruckverfahrens: Zwischen zwei gegenläufig rotierenden Zylindern läuft das zu bedruckende Papier hindurch. Auf dem unteren Zylinder befindet sich die Druckschablone, auf die aus einem Behälter die Druckertinte aufgetragen wird. Mit Hilfe einer Rakel wird die überschüssige Tinte entfernt. Durch hohen Druck zwischen den Zylindern wird die Tinte auf das Papier übertragen.

Während des Frühstücks lesen viele Menschen eine Zeitung, die in der Regel mittels Tiefdruck bedruckt worden ist (Abbildung 1.1). Dabei werden zwei Zylinder verwendet, die gegenläufig rotieren. Auf dem unteren Zylinder befindet sich die Druckschablone, in die die zu druckenden Stellen auf dem Papier in Form kleiner Vertiefungen eingelassen sind. Beim Rotieren durchläuft die Schablone einen Behälter mit Druckertinte, die auf die Schablone aufgetragen wird. Anschließend wird mit Hilfe einer Rakel die überschüssige Tinte von der Oberfläche entfernt. Eine Rakel ist ein Blech, das parallel zum Zylinder angeordnet ist und durch direkten Kontakt mit der Schablone die Tinte entfernt. Durch

einen hohen Anpressdruck wird die Druckertinte aus den Vertiefungen auf das zwischen den Zylindern durchlaufende Papier aufgetragen. Das zeigt, dass mehrere Be- und Entnetzungs Vorgänge während eines solchen Druckverfahrens ablaufen.

Wie die obigen Beispiele zeigen, begegnen uns Be- und Entnetzungs Vorgänge nahezu täglich. Diese Verfahren und die Abläufe funktionieren alle in ihrer heutigen Form, jedoch ist in vielen Fällen noch nicht verstanden, was genau passiert, und vor allem warum. Aufgrund technischer Neuerungen und Entwicklungen in den vergangenen Jahren ist ein Verständnis der Vorgänge immer wichtiger geworden, was die heutigen Bestrebungen zeigen, auch Elektronik wie Halbleiter oder Solarzellen mittels Druck herzustellen. Hierbei sind die zu druckenden Materialien zu den bisher in der „klassischen Drucktechnik“ verwendeten grundlegend verschieden. Somit kommt der Klärung grundlegender Fragen vermehrt Bedeutung zu, sodass dieses ein attraktives und auch aktives Forschungsfeld ist. Die Zahl der Veröffentlichungen zum Thema „dynamische Benetzung“ haben sich seit dem Jahr 2000 mehr als verdoppelt (Abbildung 1.2).

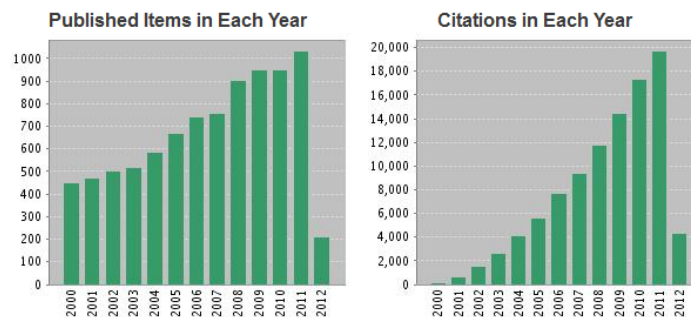


Abbildung 1.2: Zahl der Veröffentlichungen und Zitate dieser Veröffentlichungen zum Thema „dynamische Benetzung“ im Zeitraum von 2000 bis 2012 (Stand: 17-04-2012) [29].

Im Fall der Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit können zwei Fälle auftreten: zum Einen eine teilweise Benetzung (Abbildung 1.3), oder aber eine vollständige Benetzung (Abbildung 1.4). Im Fall der teilweisen Benetzung bilden sich Tropfen auf dem Festkörper, wobei sich ein endlicher Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit ausbildet. Bei der vollständigen Benetzung hingegen ist der Kontaktwinkel Null, da die Flüssigkeit einen Film auf dem Festkörper bildet.

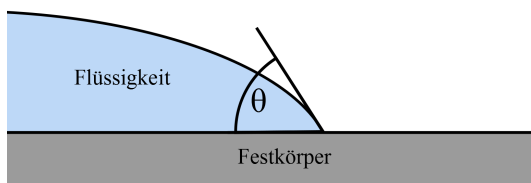


Abbildung 1.3: Teilweise Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit. Es bildet sich ein endlicher Kontaktwinkel θ aus.

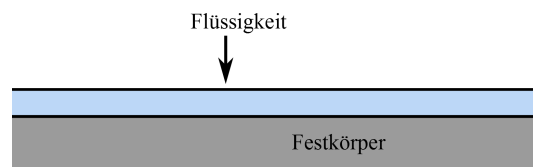


Abbildung 1.4: Vollständige Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit. Es bildet sich kein endlicher Kontaktwinkel aus.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neu entwickelte Methode vorgestellt, mit deren Hilfe endliche Kontaktwinkel bei Entnetzung bestimmt werden können. Zentrales Element der Methode ist ein zu einem Lichtblatt aufgeweiteter Laserstrahl, der die Grenzlinie zwischen Flüssigkeit und Festkörper ausleuchtet und dort reflektiert wird. Anhand des dabei entstehenden Reflexionsmusters ist es mög-

lich, den Kontaktwinkel zu bestimmen.

Kapitel 2 gibt einen Überblick über theoretische Grundlagen der statischen und der dynamischen Benetzung sowie über verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kontaktwinkels. Zudem werden theoretische Grundlagen über Tenside gegeben, die den entnetzenden Flüssigkeiten zugesetzt werden. Hieran wird die Adsorption, die Anlagerung der Tensidmoleküle an der Wasseroberfläche eingeführt sowie zwei Modelle zur Adsorption gegenübergestellt.

Weiterhin wurde ein Programm zur Simulation der entstehenden Reflexionsbilder geschrieben, das in Kapitel 3 erläutert wird. Das Programm dient dazu, ein Verständnis über das Aussehen der Reflexionsbilder zu entwickeln und wird als ein weiteres Instrument zur Verifikation der neuen Reflexionsmethode verwendet. Die Simulation ist geometrisch basiert, sodass zu Beginn analytisch geometrische Grundbegriffe geklärt werden.

Kapitel 4 widmet sich der experimentellen Umsetzung der Methode. Zu Beginn wird der verwendete Aufbau beschrieben, woran sich eine Erläuterung der Messvorbereitungen sowie der Durchführung der Messungen anschließen. Zentraler Punkt des Kapitels ist die automatisierte Bestimmung des Kontaktwinkels aus den entstehenden Reflexionsbildern, die in Kapitel 5 angewandt wird. Die erhaltenen Kontaktwinkel werden mit denen einer alternativen Bestimmungsmethode verglichen und diskutiert, was zur Verifikation der neu entwickelten Methode zur Bestimmung von Kontaktwinkeln führt.

In Kapitel 6 folgt eine abschließende Diskussion über die vorliegende Methode, sowie deren Vor- und Nachteilen. Es wird ein Ausblick auf Entwicklungsmöglichkeiten der Methode gegeben.

Kapitel 2

Theoretische und experimentelle Grundlagen

2.1 Theorie statischer und dynamischer Benetzung

2.1.1 Youngsche Gleichung

Bringt man einen Tropfen einer Flüssigkeit auf einen Festkörper auf, so benetzt dieser den Festkörper. Hierbei existieren zwei Möglichkeiten: Entweder wird der Festkörper vollständig von der Flüssigkeit benetzt, oder es bildet sich ein endlicher Kontaktwinkel. Im zweiten Fall befindet sich an der Grenze zwischen Flüssigkeit, Festkörper und Luft die so genannte *Dreiphasenkontaktlinie* (kurz Kontaktlinie oder TPCL vom Englischen: Three phase contact line). An dieser ist der so genannte Kontaktwinkel θ definiert (Abbildung 2.1), der Werte zwischen 0° (vollständig benetzend) und 180° (vollständig entnetzend) annehmen kann. Dieser wird immer zwischen der Flüssig-Luft- und der Flüssig-Fest-Grenzfläche gemessen.

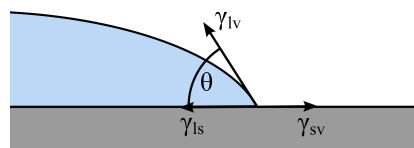


Abbildung 2.1: Ein Flüssigkeitstropfen sitzt auf einem Festkörper. An der Kontaktlinie wird der Kontaktwinkel θ gemessen und die Oberflächenspannungen werden aufgesplittet.

Im Jahre 1805 fand Thomas Young, dass auf die Teilchen an der Kontaktlinie drei Kräfte wirken (dargestellt durch die Pfeile in Abbildung 2.1), die im Gleichgewicht zueinander stehen. Dies lässt sich auch mit dem d'Alembertschen Prinzip erklären, nach dem sich die auf einen ruhenden Körper wirkenden Trägheitskräfte \vec{F}_t , Zwangskräfte \vec{F}_z und äußeren Kräfte \vec{F}_a zu Null aufaddieren, es also $\vec{F}_t + \vec{F}_z + \vec{F}_a = 0$ gilt [27]. Weiterhin beschreibt Young den Zusammenhang zwischen diesen Kräften und dem Kontaktwinkel, nennt jedoch keine Formel für diese Beziehung [35, Seite 83]. Diese stammt wahrscheinlich von Pierre-Simon Laplace [20] und beinhaltet die heute gängige Betrachtung der Oberflächenspannungen anstatt der wirkenden Kräfte:

$$\cos \theta_G = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}}. \quad (2.1)$$

θ_G ist der Kontaktwinkel im Gleichgewicht. γ_{ls} bezeichnet hier die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper. γ_{sv} und γ_{lv} sind die Oberflächenspannungen zwischen Festkörper und Luft sowie zwischen Flüssigkeit und Luft. Die Indices bezeichnen die unterschiedlichen Oberflächen: l steht für *liquid*, also die Flüssigkeit, s ist die Abkürzung für *solid* und bezeichnet den Festkörper. v wiederum steht für *vapour*, den Dampf, für den verallgemeinert die Luft betrachtet wird. Für die Youngsche Gleichung müssen sich die einzelnen Oberflächen im Kräftegleichgewicht befinden, also der Tropfen muss in Ruhe sein.

Die Oberflächenspannung γ gibt das Verhältnis zwischen der verrichteten Arbeit ΔW und der resultierenden Oberflächenvergrößerung ΔA an. Es gilt also $\gamma = \frac{\Delta W}{\Delta A}$. In Abwesenheit der Gravitation sind Flüssigkeitstropfen kugelförmig, da hierbei die Oberfläche minimal ist. In der Natur gilt das Bestreben, die Energie eines Systems minimal zu halten. Oberfläche kostet ein System Energie, sodass eine Form mit minimaler Oberfläche angestrebt wird. Die Oberflächenspannung wird in der Einheit $[\gamma] = \frac{J}{m^2} = \frac{N}{m}$ angegeben. Bei Festkörpern verwendet man auch den Begriff der Oberflächenenergie ([7], [9]).

2.1.2 Cox-Voinov Beziehung

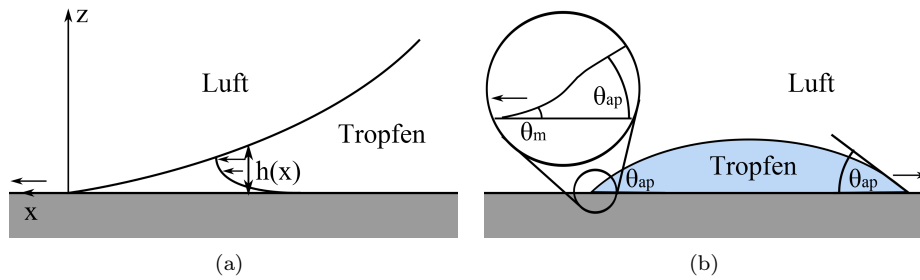


Abbildung 2.2: Ein Flüssigkeitstropfen breitet sich auf einem Festkörper aus. a) Nahe der Kontaktlinie bildet sich im Meniskus ein parabelförmiges Flussprofil aus. b) Mikroskopischer θ_m und sichtbarer Kontaktwinkel θ_{ap} bei einer sich bewegenden Kontaktlinie, wobei θ_{ap} größer ist als θ_m .

Möchte man nun den Kontaktwinkel im dynamischen Fall, also bei einer Bewegung des Festkörpers relativ zur Flüssigkeit betrachten, reicht hierfür die Youngsche Gleichung nicht mehr aus. Eine Möglichkeit bietet die Cox-Voinov Beziehung [7, Seite 765-771]. Hierbei wird die „hydraulische Näherung“ (im Englischen: lubrication approximation) der Hydrodynamik angenommen ([17], [19]). Es handelt sich um eine Gradientenentwicklung, bei der nur die dominanten Gradienten berücksichtigt werden. In Abbildung 2.2(a) ist im Wesentlichen der Fluss in x-Richtung dominant, sodass der Fluss in y- und z-Richtung vernachlässigt wird. Als Folge dieser Näherung vereinfacht sich die Navier-Stokes-Gleichung, die die Bewegung einer realen strömenden Flüssigkeit beschreibt und man erhält ein parabelförmiges Flussprofil im Meniskus. Diese Annahmen sind jedoch nur für kleine Kontaktwinkel ($< 10^\circ$) und einfache Flüssigkeiten gerechtfertigt. Es lässt sich nun folgende Beziehung für das Profil aufstellen:

$$\frac{3Ca}{h(x)^2} = -\frac{d^3 h(x)}{dx^3}, \quad (2.2)$$

mit der Kapillarzahl $Ca = \frac{\eta v}{\gamma}$. η ist die Viskosität bzw. die Zähflüssigkeit des Fluids, gemessen in der Einheit $[\eta] = \frac{Ns}{m^2}$. Je größer der Wert von η ist, desto zähflüssiger ist der Stoff. v bezeichnet die charakteristische Geschwindigkeit. Dies ist die relative Geschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper. Demzufolge stellt Ca ein Maß für das Verhältnis von Viskositätskräften und Oberflächenspannungskräften einer Flüssigkeit dar. Die Kapillarzahl ist einheitslos. $h(x)$ beschreibt die Form eines

stationären Profils (Abbildung 2.2(a)). Als Lösung von $h(x)$ erhält man:

$$\left(\frac{dh}{dx}\right)^3 = \theta_m^3 + 9Ca \cdot \ln\left(\frac{x}{L}\right) \quad (2.3)$$

mit der *Abschnittlänge* (im Englischen: cut-off length) L , die von ihrer Größenordnung her im Nanometerbereich angesiedelt ist. Sie bezeichnet den Bereich des Meniskus an der Kontaktlinie, in dem keine Hydrodynamik gilt, sodass dieser Bereich aus den hydrodynamischen Betrachtungen herausgenommen wird. Um den dynamischen Kontaktwinkel als Funktion der Kapillanzahl Ca zu erhalten, wird folgendermaßen vorgegangen: Das Profil h lässt sich als $h(x) = x \cdot \theta(x)$, also als Funktion von x und θ schreiben. θ hängt wiederum von x ab, ist aber nur kleinen Änderungen unterlegen. Somit wird das Profil nahe der Kontaktlinie als linear angenommen und die Ableitung von h ergibt $\frac{dh}{dx} = h'(x) = \theta(x) = \theta_{ap}(x)$. Einsetzen in Gleichung 2.3 ergibt:

$$\theta_{ap}^3 = \theta_m^3 + 9Ca \cdot \ln\left(\frac{x}{L}\right). \quad (2.4)$$

θ_m beschreibt den mikroskopischen Kontaktwinkel, θ_{ap} ist der sichtbare Kontaktwinkel (Abbildung 2.2(b)). Experimentell sind für θ_m jedoch keine verwendbaren Werte ermittelbar, da sich der mikroskopische Kontaktwinkel im Nanometerbereich und damit in optisch nicht beobachtbaren Längenskalen befindet. Der Fall $\theta_C = 0$ erfüllt die Näherungen hinter der obigen Rechnung gut. Man geht von einer vollständigen Benetzung des Festkörpers aus, sodass $\theta_m = 0$ gesetzt werden kann. Damit ergeben sich aus der Cox-Voinov-Beziehung:

$$\theta_{ap} \sim \gamma^{-\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

und

$$\theta_{ap} \sim v^{\frac{1}{3}}. \quad (2.6)$$

Diese Gleichungen gelten nur für einfache, also einkomponentige und newtonische Fluide (die Scherspannung, die auf die Flüssigkeit wirkt ist proportional zur Schergeschwindigkeit). Für alle anderen Flüssigkeiten (zum Beispiel Tensidlösungen) gibt es noch viele offene Fragen bezüglich der Art der Abhängigkeiten der Kontaktwinkel. Fell et al. haben dies für Geschwindigkeiten untersucht, bei denen noch keine Totalbenetzung auftritt, sodass für diesen Fall die Cox-Voinov-Beziehung nicht anwendbar ist [12].

2.1.3 Landau Levich Derjaguin-Theorie

Mit Hilfe der *Landau Levich Derjaguin-Theorie* (LLD) wird der Vorgang betrachtet, wenn eine Flüssigkeit einen Festkörper nicht mehr vollständig entnetzt, sondern einen Film zurücklässt. Die grundlegende Annahme ist, dass es im statischen Fall einen statischen Meniskus (gestrichelte Kurve in Abbildung 2.3) gibt. Die Höhe des statischen Meniskus wird als *Kapillarlänge* $a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ bezeichnet, mit der Dichte der Flüssigkeit ρ und der Gravitationskonstanten $g \approx 9,81 \frac{m}{s^2}$. Wird der Festkörper mit der Geschwindigkeit v_0 aus der Flüssigkeit herausgezogen, bleibt das Profil des Meniskus konstant, außer nahe des Festkörpers, wo ein dünner Flüssigkeitsfilm vom Festkörper aus der Flüssigkeit herausgezogen wird (durchgezogene Linie). Die *charakteristische Länge* λ des Meniskus bezeichnet den Abstand zwischen statischem Meniskus und konstantem Flüssigkeitsfilm. Mit Hilfe der LLD-Theorie können Aussagen über die Dicke des Flüssigkeitsfilms h_0 sowie über dessen Länge gemacht werden. Für die folgenden Gleichungen wird die Näherung $\lambda \ll a$ angenommen, die besagt, dass die Filme im Vergleich zu ihrer Länge sehr dünn sind. Es gilt:

$$h_0 = 0,94a \cdot Ca^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

$$\lambda = 0,65a \cdot Ca^{\frac{1}{3}}. \quad (2.8)$$

(vergleiche [18], [22], [28], [33]).

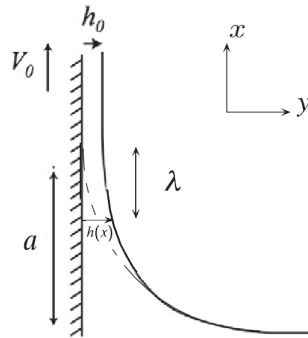


Abbildung 2.3: Skizze des statischen (gestrichelte Linie) und des dynamischen (durchgezogene Linie) Meniskus nach der LLD-Theorie mit der Dicke des Flüssigkeitsfilms h_0 , der charakteristischen Länge des Meniskus λ , der Kapillarlänge a sowie der Geschwindigkeit v_0 des Festkörpers [22, Seite 361].

Hydrodynamischer Fluss

Flüssigkeiten haben aufgrund ihrer Viskosität die Möglichkeit zu „fließen“, wobei damit der Transport von Flüssigkeitsmolekülen bezeichnet wird. Für diesen Fluss gibt es bestimmte Bedingungen, die *hydrodynamischen Randbedingungen*. Hierbei wird zwischen festen und freien Randbedingungen unterschieden. Zu einem festen Rand zählen zum Beispiel Festkörperoberflächen wie im Modell von Cox-Voinov. An diesen Oberflächen gilt die so genannte „no-slip“-Bedingung. Diese besagt, dass der Geschwindigkeitsunterschied zwischen Flüssigkeit und Festkörper verschwindet, also die Geschwindigkeiten der Flüssigkeit und des Festkörpers gleich sind ($v_l = v_s$).

Weiterhin gibt es die Annahme, dass an freien Oberflächen, beispielsweise der Gas-Flüssigkeit Grenzfläche, andere Randbedingungen gelten. Hierbei müssen sich im Gleichgewichtsfall alle an der Grenzfläche angreifenden Kräfte aufheben. Gibt es lokale Unterschiede zwischen den Kräften, kann Flüssigkeit „fließen“, um diese lokalen Unterschiede auszugleichen. Es ist jedoch noch unklar, welche der Randbedingungen an der Gas-Flüssigkeit Grenzfläche gelten [4].

2.2 Varianten zur Bestimmung des Kontaktwinkels

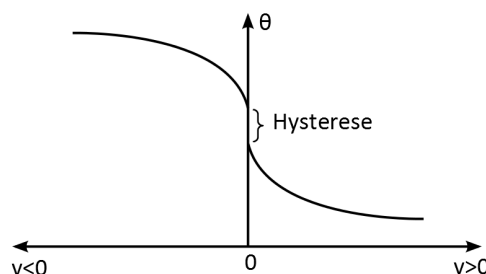


Abbildung 2.4: Geschwindigkeitsabhängiger Kontaktwinkel für Teilbenetzung für den voranschreitenden Kontaktwinkel $v < 0$ und den zurückweichenden Kontaktwinkel $v > 0$ mit der Kontaktwinkel-Hysterese im Grenzfall $v \rightarrow 0$.

Kontaktwinkel können sowohl im statischen als auch im dynamischen Fall bestimmt werden. Im dynamischen Fall muss zwischen der Benetzung und der Entnetzung unterschieden werden. Eine Fläche

wird durch eine Flüssigkeit benetzt, wenn Grenzfläche zwischen Festkörper und Luft zu Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit wird, wobei man hier von einem *voranschreitenden Kontaktwinkel* θ_A (oder auch *advancing contact angle*; ACA) spricht. Hierbei ist der Kontaktwinkel θ_A größer als der Gleichgewichtskontaktwinkel θ_G . Entzetzung wiederum findet statt, wenn Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit zu Grenzfläche zwischen Festkörper und Luft wird. Man redet hierbei von einem *zurückweichenden Kontaktwinkel* θ_R (oder auch *receding contact angle*; RCA), dessen Wert kleiner als der Gleichgewichtskontaktwinkel θ_G ist. Es gibt eine Besonderheit: Betrachtet man die beiden Fälle des voranschreitenden ($v < 0$) und des zurückweichenden ($v > 0$) Kontaktwinkels und untersucht den Grenzfall $v \rightarrow 0$, so erhält man zwei verschiedene Grenzwerte (Abbildung 2.4). Die Differenz zwischen diesen beiden Grenzwerten nennt man *Kontaktwinkel-Hysterese*. Im Folgenden werden einige Methoden beschrieben, mit denen statische und dynamische Kontaktwinkel gemessen werden können. Ebenso wird eine allgemeine Beschreibung zur optischen Bestimmung von Kontaktwinkeln gegeben.

2.2.1 Wilhelmy-Platte

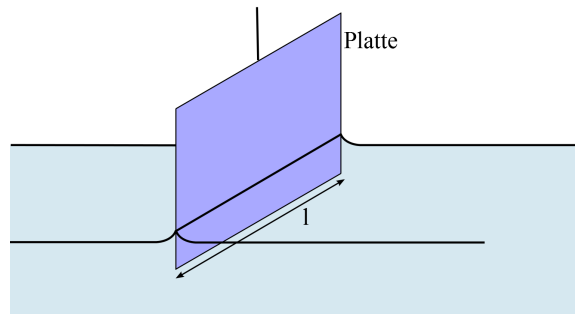


Abbildung 2.5: Schematische Zeichnung einer Wilhelmy-Platte mit deren Länge l . Sie wird senkrecht befestigt und in eine Flüssigkeit getaucht.

Eine weit verbreitete Methode ist die *Wilhelmy-Platten-Methode*, die nach dem deutschen Physiker Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-1864) benannt wurde. Sie besteht aus einer vertikal orientierten Platte, zum Beispiel aus Glas, die in eine Flüssigkeit eingetaucht bzw. aus ihr herausgezogen wird (Abbildung 2.5). Ursprünglich wurde diese Methode entwickelt, um Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten zu bestimmen. Hierfür wird die Wilhelmy-Platte fest aufgehängt, sodass sie teilweise von der Flüssigkeit benetzt wird. Es wird die Kraft gemessen, die die Platte auf ihre Aufhängung ausübt:

$$F = F_G - F_A + F_{\gamma,\theta} \quad (2.9)$$

Diese Kraft setzt sich aus der Gewichtskraft der Platte F_G , der Auftriebskraft F_A und der durch die Oberflächenspannung bedingten Kraft $F_{\gamma,\theta}$ zusammen. Die Gewichtskraft ist konstant und ergibt sich als $F_G = mg$ mit der Masse m der Platte. Die Auftriebskraft wirkt ihr entgegen und berechnet sich als $F_A = g\rho V$ mit dem Volumen V des verdrängten Wassers und dessen Dichte ρ . Die Auftriebskraft ist abhängig von der Eintauchtiefe der Platte in die Flüssigkeit und ist der Gewichtskraft entgegengerichtet. Von der gemessenen Kraft wird die Differenz zwischen Gewichtskraft und Auftriebskraft abgezogen, sodass sich die durch die Oberflächenspannung bedingte Kraft zu

$$F_{\gamma,\theta} = F - F_G + F_A = 2(l + d) \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (2.10)$$

ergibt, mit der Länge l und der Dicke d der Platte sowie dem statischen Kontaktwinkel θ . $2(l + d)$ ist die Länge der Kontaktlinie. Für den Fall $\theta = 0$, also $\cos \theta = 1$ hängt die Kraft lediglich von γ ab.

Allgemein lässt sich aus der Kenntnis von γ oder θ aus der Kraft F immer der jeweils andere Wert berechnen. Heute wird die Apparatur zur Bestimmung von Oberflächenspannungen und Kontaktwinkeln verwendet [9, Seite 14].

Diese Methode erlaubt aufgrund ihrer Einfachheit automatisierte Messungen von Oberflächenspannungen. Man muss jedoch die möglichen Probleme dieser Methode vermeiden. Hierzu zählt die Gestaltung der Platte. Es muss beachtet werden, dass die Kanten der Platte die selbe Struktur aufweisen wie Vorder- und Rückseite. Ist das nicht der Fall, können hier Effekte auftreten, die die gesamte Messung unbrauchbar machen, zum Beispiel ein wie in einer Kapillare aufsteigender Wasserfilm, der die Gewichtskraft erhöht. Dies kann durch ringförmige „Platten“ vermieden werden. Heterogenitäten der Oberfläche mitteln sich über die gesamte Fläche heraus.

Mit der Wilhelmy-Methode lässt sich der dynamische Kontaktwinkel bestimmen, indem die Platte mit Hilfe eines Motors aus dem Becken herausgezogen oder in das Becken hinein bewegt wird. Die Spannweite an möglichen Geschwindigkeiten ist jedoch durch die Abmessungen der Platte und des Flüssigkeitsbades auf Geschwindigkeiten im Bereich von $\frac{mm}{s}$ begrenzt.

2.2.2 Kontinuierliche Benetzung eines langen Bandes (nach Blake)

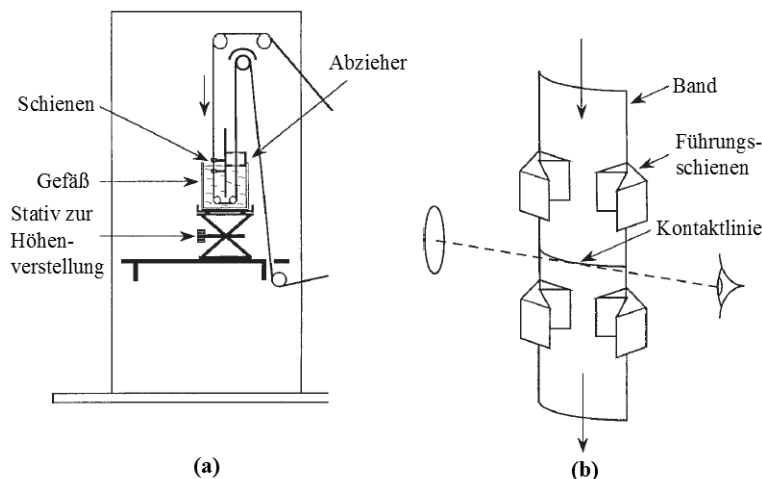


Abbildung 2.6: a) Schematischer Aufbau zum Bestimmen von Kontaktwinkeln mit Hilfe eines langen Bandes, das durch eine Flüssigkeit geführt wird. b) Führungsschienen krümmen das Band vor dessen Eintritt in die Flüssigkeit leicht, damit durch seitliche Beobachtung der Kontaktwinkel bestimmt werden kann [6].

Eine weitere Methode zum Beobachten von Kontaktwinkeln stammt von T. D. Blake [6]. Mit dem in Abbildung 2.6(a) zu sehenden Aufbau untersucht Blake statische und dynamische Kontaktwinkel. Als zu benetzendes Substrat verwendet Blake dünne Bänder aus PET (in diesem Fall Filmrollen von Kodak). Diese werden von einer großen Rolle abgewickelt und über ein System von Rollen und Spulen durch die Flüssigkeit befördert und anschließend wieder aufgerollt. Kurz bevor das Band in die Flüssigkeit eintaucht, wird es von Führungsschienen auf einen Kreisabschnitt von 8 cm Radius gebogen. Durch die Krümmung wird sichergestellt, dass der Kontaktwinkel an genau einem Punkt der Kontaktlinie bestimmt werden kann, was durch seitliche Beobachtung der Kontaktlinie mit einem Mikroskop geschieht (Abbildung 2.6(b) für die Beobachtungsrichtung). Prinzipiell ist auch die Betrachtung von zurückweichenden Kontaktwinkeln möglich.

2.2.3 Rotierender Zylinder (nach Fell et al.)

Aufbauend auf der Methode von Blake (Kapitel 2.2.2), haben Fell et al. ([12], [13]) einen veränderten Aufbau entwickelt. Anders als bei Blake wird kein langes Band durch eine Flüssigkeit geführt, sondern es wird ein Zylinder mit einem Kugelausschnitt als Oberfläche verwendet, der in einem Wasserbad rotiert (Abbildung 2.7). Fell et al. haben mit diesem Aufbau das Be- und Entnetzungsverhalten verschiedener Tensidlösungen beobachtet. Weiterhin ist es möglich, die Oberfläche beispielsweise hydrophil oder hydrophob zu beschichten. Die Beobachtung der Kontaktlinie erfolgt mit Hilfe von Kamera 2 (Cam 2), wobei von vorne auf die Zylinderoberfläche geschaut wird. Die seitliche Beobachtung zur Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgt mit Hilfe von Kamera 1 (Cam 1).

Ein weiteres Merkmal dieser Methode ist, dass die zu benetzende Oberfläche stets erneut be- und entnetzt wird. Es entsteht insofern kein „Materialverbrauch“ wie bei Blake, bei dessen Aufbau nach Abwickeln einer Spule diese prinzipiell ersetzt werden muss. Dauerhaft die gleiche Oberfläche zu verwenden kann für den Fall, eine andere Oberflächenstruktur oder -beschaffenheit benutzen zu wollen, hinderlich sein. Für diesen Fall sind mehrere Zylinder notwendig. Unterschiedliche Rotationsrichtungen des Zylinders ermöglichen zudem auch eine Untersuchung des zurückweichenden Kontaktwinkels. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Fell et al. bilden den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit und werden in Kapitel 2.4 ausführlich diskutiert.

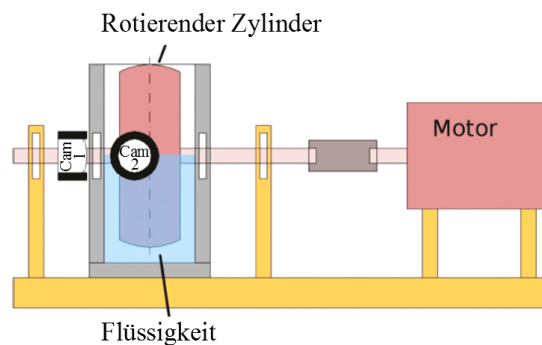


Abbildung 2.7: Seitenansicht des schematischen Aufbaus zum Bestimmen von Kontaktwinkeln nach Fell et al. [12]. Ein Edelstahlzylinder befindet sich in einem Becken und wird von Wasser benetzt. Er wird von einem Motor angetrieben und rotiert in der Flüssigkeit.

2.2.4 Optische Bestimmung des Kontaktwinkels

In der heutigen Forschung besteht das Bestreben, den Kontaktwinkel und die Form der Kontaktlinie möglichst gut zu dokumentieren, um hieraus bessere Aussagen über das Be- und Entnetzungsverhalten von Flüssigkeiten treffen zu können. Um möglichst nah an diesen Bereich heranzukommen, wird eine hochauflösende Optik benötigt. Diese kann zum Beispiel aus einem an eine Kamera angeschlossenen Mikroskop [6] oder einem hochauflösenden Objektiv [12] bestehen. Hierfür ist eine entsprechende Beleuchtung, zum Beispiel in Form von Kaltlichtquellen, notwendig, um Verdunstung durch eingebrachte Wärmeenergie zu vermeiden.

In Abbildung 2.8 ist das Profil der Wasseroberfläche für den entnetzenden (a) und den benetzenden (b) Fall zu sehen, die mit der Methode von Fell et al. ([12], [13]) aufgenommen wurden. Man erhält solche Bilder auch nach der Methode von Blake. Sie entstehen durch das seitliche Beobachten der Kontaktlinie. Die seitliche Beobachtung ist notwendig, um das Profil des Meniskus zu erhalten und damit den Kontaktwinkel bestimmen zu können.

Im entnetzenden Fall wird das Wasser wie eine Art Keil von dem Festkörper mit nach oben gezogen.

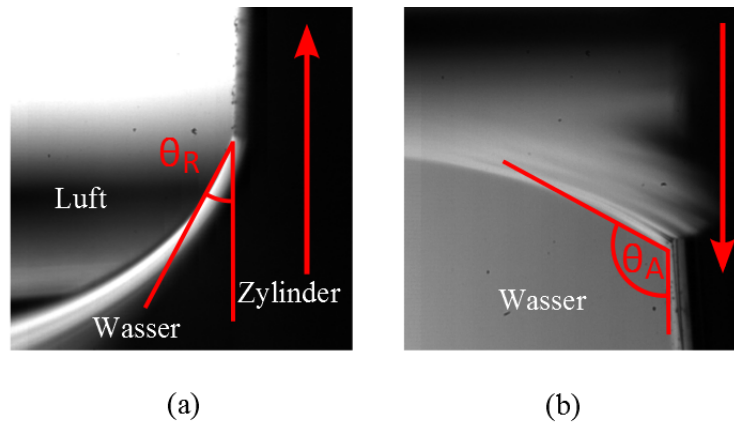


Abbildung 2.8: Profil der Wasseroberfläche nahe der Kontaktlinie am rotierenden Zylinder für die a) zurückweichende und die b) voranschreitende Kontaktlinie. Rechts in den Bildern befindet sich der Zylinder, dessen Rotationsrichtung durch einen Pfeil angegeben ist.

Der Kontaktwinkel ist hierbei kleiner als der Gleichgewichtskontaktwinkel θ_G . Im benetzenden Fall wiederum zieht der Festkörper das Wasser unter das Niveau der planen Wasseroberfläche. Es entsteht quasi eine Art Luftkeil und ein Kontaktwinkel, der größer ist als θ_G . Vom Aussehen her ist zu sagen, dass die Wasseroberfläche im entnetzenden Fall in größerer Entfernung vom Zylinder beginnt sich anzuheben, als sie im benetzenden Fall beginnt sich abzusenken.

2.3 Tenside

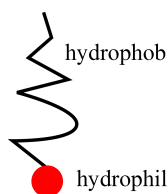


Abbildung 2.9: Schema eines Tensidmoleküls mit hydrophilem Kopf und hydrophobem Schwanz.

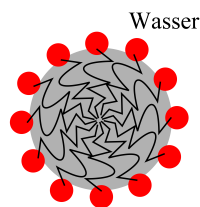


Abbildung 2.10: Schema einer Mizelle, die von Wasser umgeben ist. Im Inneren befinden sich nur die Schwänze der Tensidmoleküle.

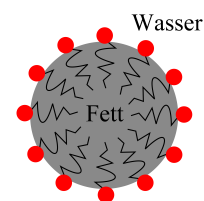


Abbildung 2.11: Schema einer Mizelle mit Fetttropfchen in der Mitte und Wasser bzw. Umgebungsflüssigkeit außerhalb.

Tenside sind so genannte amphiphile Moleküle, was wörtlich bedeutet, dass sie „auf beiden Seiten lieben“. Der Ursprung dieser Bezeichnung liegt darin, dass Tenside aus zwei verschiedenen Teilen bestehen: Einem *hydrophilen*, also wasserliebenden Kopf und einem *hydrophoben*, also wasserabweisenden Schwanz. In Abbildung 2.9 sieht man ein Schema eines Tensidmoleküls. Der hydrophile Kopf ist hier rot dargestellt. Abbildung 2.12 zeigt die Strukturformel des typischen Tensids SDS (Natriumdodecylsulfat; Kapitel 4.2.1). Der Schwanz des Tensids besteht typischerweise aus einer einfach gebundenen Kohlenwasserstoffkette, hier aus 12 Kohlenstoffatomen, das hydrophile Ende hingegen besteht aus einer Sulfatgruppe R-SO_4^- und einem Natriumgegenion (Na^+).

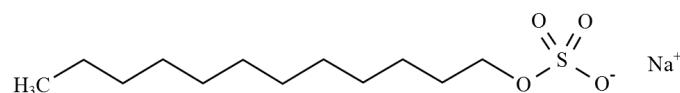


Abbildung 2.12: Strukturformel eines SDS-Moleküls

Tenside sind Moleküle, die uns häufig begegnen. Sie finden unter anderem Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, wo sie eine schmutzlösende Wirkung haben. Auch werden sie in der Lebensmitteltechnik als Emulgatoren verwendet, wobei sie dazu dienen, zwei eigentlich nicht mischbare Flüssigkeiten zu mischen. Ein Beispiel für eine Emulsion ist Milch, in der Fett in Form kleiner Tröpfchen in Wasser gelöst ist. Die erste dem Menschen bekannte Tensidmischung ist die Seife. Sie wurde bereits um Christi Geburt von Germanen und Galliern verwendet [11, Seite 403].

Die Englische Übersetzung *surfactant* ist eine Verkürzung des Ausdrucks *surface active agent*, was soviel wie „oberflächenaktiver Stoff“ heißt. Gibt man Tenside in Wasser, findet deren Anreicherung bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften statt. Hierbei befindet sich ihr hydrophober Schwanz in der Luft, der hydrophile Kopf im Wasser. Eine Erhöhung der Tensidkonzentration führt aufgrund des Konzentrationsgleichgewichts zwischen Grenzfläche und Volumen auch zu einer Anreicherungen an beiden Orten. Je höher die Konzentration von Tensiden an der Grenzfläche Wasser-Luft ist, desto stärker wird die Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt. Diese Eigenschaft gab den Tensiden auch ihren Namen, der sich vom lateinischen Wort „tensio“, Spannung, ableitet. Bei steigenden Konzentrationen beginnen die Tensidmoleküle im Wasser *Mizellen* zu bilden, wobei auch noch gelöste Moleküle im Wasser existieren, die nicht in Mizellen gebunden sind. Mizellen sind Aggregate, also lockere, energiearme Zusammenlagerungen von Molekülen mit Größen zwischen 5 und 150 nm ([11], [3]). Die Tensidmoleküle sind hierbei so angeordnet, dass die hydrophilen Köpfe in Richtung Wasser ausgerichtet sind (in den Abbildungen 2.10 und 2.11 zeigen sie nach außen). Innerhalb dieser Mizellen können Öl- oder Fetttröpfchen gebunden sein. Diese können vorher mit Hilfe von Tensiden von Oberflächen entfernt worden sein, was die Verwendung in Reinigungsmitteln erklärt. Im Fall der Emulsion Milch befindet sich im Innern der Mizelle ein hydrophober Fetttropfen. In dem von uns verwendeten hochreinen Wasser gibt es theoretisch keine Moleküle, die von Mizellen eingeschlossen werden können, sodass die Tensidmoleküle in der Mizelle enger angeordnet sind (Abbildung 2.10). Bei der *kritischen Mizellenkonzentration (CMC)* eines Tensids, gemessen in der Einheit $[CMC] = \frac{mol}{l}$, sind jeweils 50% der Tensidmoleküle in Mizellen bzw. molekular gelöst. Ab der CMC lagern sich keine weiteren Moleküle mehr an der Wasseroberfläche an, sodass die Oberflächenspannung nicht mehr weiter abnimmt.

Insgesamt gibt es vier verschiedene Arten von Tensiden (Abbildung 2.13), die sich hinsichtlich der Ladung ihres hydrophilen Kopfes unterscheiden [9]:

- *anionische* Tenside besitzen eine negative Ladung. Diese Gruppe wird am häufigsten produziert.
- *Kationische* Tenside wiederum tragen eine positive Ladung.
- *Nichtionische* Tenside sind gänzlich ungeladen.
- Als letzten Vertreter gibt es so genannte *amphotere* oder *zwitterionische* Tenside. Deren hydrophiler Teil besitzt sowohl eine positive als auch eine negative Ladung. Insgesamt ist er aber ungeladen.

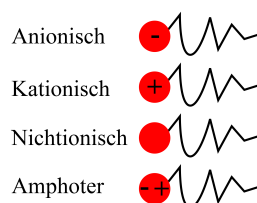


Abbildung 2.13: Charakterisierung von Tensidtypen anhand ihrer Ladung in anionische, kationische, nichtionische und amphotere Tenside.

2.3.1 Adsorption und Isotherme

Definition und Begriffsbildung

Als *Adsorption* bezeichnet man das „Haftenbleiben von Molekülen an der Oberfläche eines Feststoffs“ [25]. In der Regel wird hierbei die Anreicherung von Molekülen aus Gasen oder Flüssigkeiten an Feststoffen betrachtet. Für die in dieser Arbeit betrachteten Versuche ist hingegen die Adsorption an der Gas-Flüssigkeit Grenzfläche entscheidend. Zunächst werden die allgemeinen Begrifflichkeiten geklärt (Abbildung 2.14). Die Oberfläche, an der adsorbiert wird, heißt *Adsorbens*. An ihr haben sich die *Adsorbate*, die bereits adsorbierten Moleküle, angesiedelt. Im Gas bzw. in der Flüssigkeit befinden sich die *Adsorptive*, also noch nicht adsorbierten Moleküle.

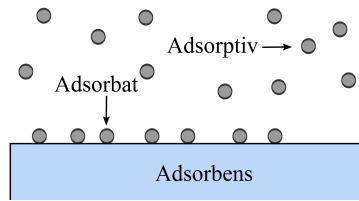


Abbildung 2.14: Bei der Adsorption lagern sich die Adsorbate an dem Adsorbens, der Oberfläche, an. Noch nicht adsorbierte Moleküle heißen Adsorptive.

Als Maß für die Menge an adsorbierten Molekülen wird die *Oberflächenkonzentration*

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A_s}. \quad (2.11)$$

verwendet. n_i bezeichnet die an der Oberfläche A_s befindliche Stoffmenge des Moleküls i [10], Γ_i gibt jedoch keine absoluten Werte an. Sie stellt stattdessen die Konzentration der Oberfläche im Verhältnis zur Konzentration des Volumens dar. Somit kann Γ_i sowohl positive als auch negative Werte annehmen, je nachdem ob die Oberfläche an- oder abgereichert gegenüber des Volumens ist. Zusätzlich wird eine so genannte *Adsorptionsfunktion* $\Gamma = f(p, T)$ eingeführt, mit dem Druck p des Gases und dessen Temperatur T . Der Druck p entspricht in dem von uns verwendeten System der Volumenkonzentration der Tensidmoleküle. Hält man die Temperatur T konstant, so erhält man eine Funktion $\Gamma(p)$, die nur noch vom Druck p abhängt. Eine solche Funktion nennt man *Adsorptions-Isotherme* [9].

In der vorliegenden Arbeit spielt die Adsorption hin zur Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft sowie zwischen Festkörper und Flüssigkeit eine große Rolle, wobei der Adsorption an die freie Oberfläche eine größere Bedeutung zukommt. Im statischen Fall befindet sich die Tensidkonzentration auf der Wasseroberfläche im Gleichgewicht zur Volumenkonzentration. Im dynamischen Fall hat die Flüssigkeit am Zylinder auf der Seite der voranschreitenden Kontaktlinie (Abbildung 2.8(b)) aufgrund der festen Randbedingung (Kapitel 2.1.3) die gleiche Geschwindigkeit wie der Zylinder. Es wird ständig Wasseroberfläche „vernichtet“. In diesem Bereich kommt es zusätzlich zu einem Tensidtransport von der Wasseroberfläche hin auf den Zylinder, sodass die Wasseroberfläche nahe der Kontaktlinie verarmt. Es findet auch ein Tensidtransport an der Zylinderoberfläche auf die Seite der zurückweichenden Kontaktlinie statt.

Auf der Seite der zurückweichenden Kontaktlinie entsteht ständig neue Oberfläche, die ebenfalls eine niedrigere Tensidkonzentration aufweist. Aufgrund der freien hydrodynamischen Randbedingung entsteht ein Fluss der neu entstandenen Oberfläche weg von der Kontaktlinie, wobei sich durch Adsorption deren Tensidkonzentration der Gleichgewichtskonzentration annähert. Für den Ausgleich der Oberflächenkonzentration spielen sowohl kurz- als auch langreichweitige Transportprozesse eine Rolle [13]. Dies führt zu Gradienten der Oberflächenspannung und der Tensidkonzentration auf der Oberfläche, die senkrecht zur Zylinderoberfläche orientiert sind. Dieser Gradient führt zu einer Tangentialkraft

entlang der Oberfläche, die dem hydrodynamischen Fluss entgegenwirkt (Kapitel 6.2). Der beschriebene Vorgang ist unter dem Namen *Marangoni-Effekt* bekannt [21]. Um all diese Fragestellungen zu betrachten, sind die zuvor genannten Adsorptionsisothermen wichtig, da das beobachtete System in der Regel bei konstanter Temperatur betrieben wird und die Adsorption von Tensidmolekülen an die Grenzfläche Wasser-Luft eine große Rolle spielt.

In Fachkreisen herrscht Unstimmigkeit darüber, ob Adsorption eher durch thermodynamische oder molekular-kinetische Prozesse beeinflusst wird. Dementsprechend werden im Folgenden zwei Isothermen, jeweils ein Vertreter des thermodynamischen sowie des molekular-kinetischen Modells, aufgeführt: die Gibbs-Isotherme und die Langmuir-Isotherme.

Gibbs-Adsorptionsisotherme

Die *Gibbs Adsorptionsisotherme* wurde von Josiah Willard Gibbs (1839-1903) aufgestellt. Hierbei wird zu Beginn ein Modell angenommen, das aus zwei Komponenten besteht, dem Lösungsmittel (1) und der gelösten Komponente (2). Weiterhin treffen zwei Phasen, eine fluide und eine Gasphase aneinander, an deren Grenzschicht Adsorption stattfindet.

Zu Beginn der Herleitung steht die *Gibbs-Energie* eines Systems, also die innere Energie einer Oberfläche:

$$dU = TdS + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA_s. \quad (2.12)$$

dS bezeichnet die Entropieänderung des Systems und μ_i das *chemische Potential* des Moleküls i . Das chemische Potential gibt die Möglichkeit eines Stoffs an, mit anderen zu reagieren bzw. sich umzuwandeln. Es hängt von der inneren Energie U des Systems ab. Durch Integration und erneutes totales Ableiten erhält man:

$$dU = TdS + SdT + \sum \mu_i dn_i + \sum d\mu_i n_i + \gamma dA_s + d\gamma A_s. \quad (2.13)$$

Anschließend werden die Gleichungen 2.12 und 2.13 subtrahiert. Da wir eine Isotherme betrachten, ist die Temperatur konstant und damit $dT = 0$. Es folgt:

$$0 = \sum n_i d\mu_i + A_s d\gamma. \quad (2.14)$$

Auflösen nach γ und einsetzen der Gleichung 2.11 ergibt

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2, \quad (2.15)$$

wobei die Lage der Oberfläche so gewählt wird, dass deren Konzentration des Stoffs 1 gleich Null ist. Stoff 1 ist das Lösungsmittel, in unserem Fall Wasser und 2 der zu lösende Stoff, in unserem Fall meist ein Tensid. $\Gamma_1 = 0$ bedeutet, dass sich an der Oberfläche keine Wassermoleküle befinden. Durch Einsetzen der Änderung des chemischen Potentials $d\mu_2 = RT \cdot \frac{dc}{c}$ erhält man nun die *Gibbs Adsorptionsisotherme*

$$\Gamma_2 = -\frac{c}{2RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad (2.16)$$

mit der Konzentration des Stoffs 2 in der Lösung. $R \approx 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$ ist die universelle Gaskonstante. Für ionische Tenside muss aufgrund ihrer Gegenionen der Faktor 2 im Nenner eingefügt werden, für ungeladene Tenside, die keine Gegenionen haben, wird dieser Faktor weggelassen. c ist die Konzentration des im Wasser gelösten Tensids.

Aus der Gibbsschen Adsorptionsgleichung lässt sich anhand der Oberflächenspannung bestimmen, ob sich der in der Flüssigkeit gelöste Stoff 2 an der Oberfläche anreichert oder ob eine Verarmung

stattfindet. Ist Γ_2 bei steigender Konzentration von Stoff 2 negativ, so verarmt die Oberfläche, d. h. die Oberflächenkonzentration von Stoff 2 nimmt ab. Tenside haben die Eigenschaft, dass sie immer an der Grenzfläche Luft-Flüssigkeit adsorbieren: Die Oberflächenkonzentration nimmt zu und die Oberflächenspannung ab ([9], [10]).

Langmuir-Modell

Die folgende Adsorptionsisotherme wurde von Irving Langmuir (1881-1957) aufgestellt. Die Annahme dieses Modells ist, dass eine Monoschichtadsorption stattfindet, also bei vollständiger Adsorption die Oberfläche aus einer Lage gleichverteilter Adsorbate besteht. Das bedeutet, dass an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen N_{mon} gleichwertige Adsorptionsplätze existieren, die weder von der lokalen Umgebung, also den Nachbarmolekülen, noch vom Bedeckungsgrad abhängig sind [10]. Von diesen sind N_S durch Adsorption belegt, $N_{mon} - N_S$ sind noch unbesetzt. Adsorption kann nur an freien Plätzen stattfinden. Daraus lassen sich die Adsorptionsgeschwindigkeit

$$v_{ads} = k_{ads}(N_{mon} - N_S) \cdot p \quad (2.17)$$

und die Desorptionsgeschwindigkeit

$$v_{des} = k_{des}N_S \quad (2.18)$$

bestimmen. Sie geben an, wie viele Moleküle adsorbieren oder desorbieren, also sich an der Oberfläche anreichern bzw. von ihr loslösen. Die Einheit lautet $[v_{des}] = [v_{ads}] = \frac{1}{s} \cdot k_{ads}$ und k_{des} sind Parameter, die nach Annahme von Langmuir für die jeweils verwendeten Stoffe konstant sind. Die Einheiten der beiden Größen lauten $[k_{ads}] = \frac{1}{Pa \cdot s}$ und $[k_{des}] = \frac{1}{s}$. Die Adsorptionsgeschwindigkeit hängt also von k_{ads} , dem herrschenden Druck p und der Zahl der noch freien Plätze $N_{mon} - N_S$ ab. Die Desorptionsgeschwindigkeit hingegen hängt von der Zahl der besetzten Plätze N_S in der Grenzschicht und k_{des} ab. In der weiteren Herleitung werden feste Oberflächen betrachtet, an denen Adsorption stattfindet. Für flüssige Oberflächen ist die Herleitung analog, wenn statt dem Druck p die Konzentration c betrachtet wird. Im dynamischen Gleichgewicht gilt $v_{ads} = v_{des}$, sodass gleich viele Moleküle adsorbieren wie desorbieren. Dies ergibt:

$$k_{des}N_S = k_{ads}(N_{mon} - N_S) \cdot p, \quad (2.19)$$

wobei weitere Umformungen

$$\frac{k_{des}}{k_{ads}} \cdot \frac{N_S}{N_{mon}} = \left(1 - \frac{N_S}{N_{mon}}\right) p \quad (2.20)$$

sowie

$$\frac{N_S}{N_{mon}} \left(\frac{k_{des}}{k_{ads}} + p \right) = p \quad (2.21)$$

ergeben. Nach letztmaligem Umformen erhält man den durch Θ_{Bed} definierten *Bedeckungsgrad* der Oberfläche mit der Einheit $[\Theta_{Bed}] = \frac{1}{Pa}$. Dieser ist das Verhältnis der besetzten Plätze zur Gesamtzahl an Plätzen:

$$\Theta_{Bed} := \frac{N_S}{N_{mon}} = \frac{p}{\frac{k_{des}}{k_{ads}} + p} \quad (2.22)$$

Dies ist bereits die *Langmuir-Adsorptionsisotherme*. Häufig wird die folgende Schreibweise verwendet, wobei für die *Langmuir-Konstante* $K_L = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ mit der Einheit $[K_L] = \frac{1}{Pa}$ gilt:

$$\Theta_{Bed} = \frac{K_L \cdot p}{1 + K_L \cdot p}. \quad (2.23)$$

Abbildung 2.15 zeigt einige Langmuir-Isothermen als Funktion des Bedeckungsgrades Θ_{Bed} gegen den Druck p . Diese sind für verschiedene Werte für K_L aufgetragen. Auf der x-Achse ist nicht direkt der Druck p aufgetragen, sondern sein Verhältnis zu p_0 dem *Sättigungsdampfdruck* bei der Temperatur T [34, Seite 623]. Bei diesem Druck stehen die flüssige und gasförmige Phase eines Stoffs im Gleichgewicht zueinander. Das heißt, in einem bestimmten Zeitintervall verdampft dieselbe Menge Flüssigkeit wie Gas kondensiert. p_0 ist temperaturabhängig. Für den Fall einer flüssigen Oberfläche an der Adsorption stattfindet, wird in den Gleichungen 2.22 und 2.23 der Druck p durch die Konzentration c des zu adsorbierenden Stoffs im Wasser ersetzt. Somit hat die Langmuir-Konstante die Einheit $[K_L] = \frac{l}{mol}$. Andere Modelle wie das BET-Modell (Brunauer-Emmett-Teller-Modell) gehen davon aus, dass Adsorption auch an Adsorbaten (bereits adsorbierten Molekülen) stattfinden kann, sodass keine Monoschichtadsorption mehr vorliegt ([1], [9], [10]).

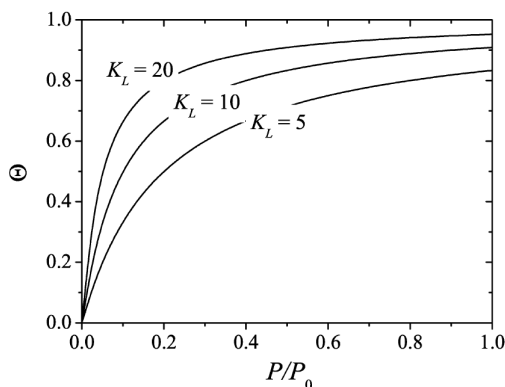


Abbildung 2.15: Langmuir-Adsorptionsisothermen. Funktion des Bedeckungsgrades Θ_{Bed} in Abhängigkeit vom Druck p , die beide normiert sind [9, Seite 186].

2.4 Einflüsse auf das Be- und Entnetzungsverhalten von Flüssigkeiten

Fell et al. ([12], [13]) haben den in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Versuchsaufbau verwendet. Hieran haben sie verschiedene Faktoren untersucht, die auf den Kontaktwinkel und damit das Benetzungsverhalten Einfluss haben. Diese lassen sich in drei Gruppen einordnen: das Probensystem, die Geometrie bzw. die Hydrodynamik und die Oberflächeneigenschaften.

Für das Probensystem werden wässrige Lösungen mit den Tensiden SDS und CTAB verwendet, die in unterschiedlichen Konzentrationen zur Verfügung stehen (Näheres zu Tensiden: Kapitel 2.3. Näheres zu den Materialien: Kapitel 4.2). Weiterhin wird die Geometrie und damit das Strömungsverhalten im Behältnis verändert. Dafür werden drei Varianten untersucht: zum Einen eine Teilung des Beckens in zwei Hälften mittels einer Barriere (Abbildung 2.16(e)). Diese wird parallel zur Zylinderachse senkrecht im Becken aufgestellt und trennt die Seite der voranschreitenden von der zurückweichenden Kontaktlinie (Abbildung 2.16(d)). Des Weiteren wird nur die Wasseroberfläche durch die Zylinderachse unterbrochen (Abbildung 2.16(c)). Im dritten Fall ist die Wasseroberfläche ebenfalls durchgängig, da sich diese ober- oder unterhalb der Achse befindet (Abbildung 2.16(b)). Für die Oberflächenbeschaffenheit werden unterschiedliche Beschichtungen (PS und eine Versiegelung für Autofelgen) verwendet. In allen Fällen wird die Drehgeschwindigkeit variiert.

Über den Einfluss der Geschwindigkeit lässt sich sagen, dass der zurückweichende Kontaktwinkel (RCA) für steigende Geschwindigkeiten abnimmt, der voranschreitende Kontaktwinkel (ACA) für steigende Geschwindigkeiten zunimmt (Abbildung 2.17). Das wird zunächst für Wasser auf beiden

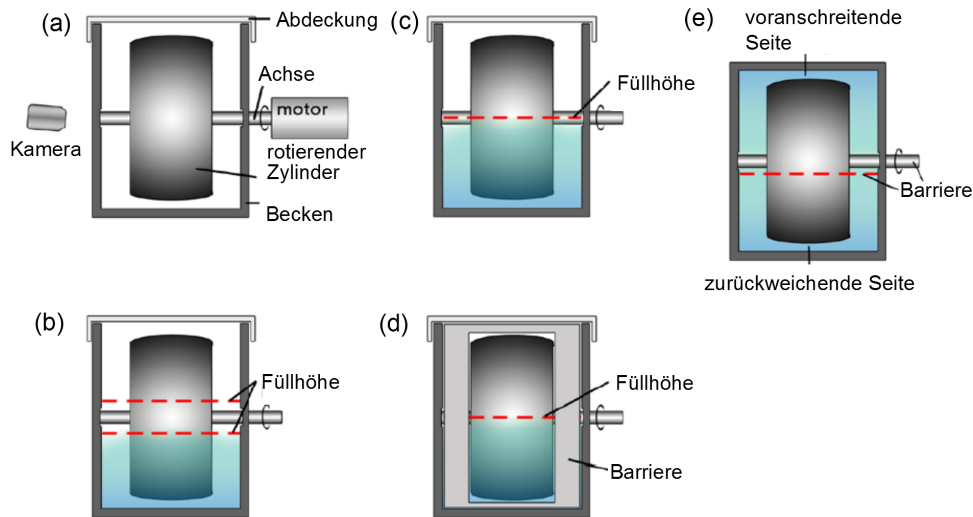


Abbildung 2.16: (a) Schematische Seitenansicht des Aufbaus. (b) Variation der Füllhöhe ober- oder unterhalb der Achse, um den Oberflächentransport von Tensiden zuzulassen. (c) Füllhöhe des Wassers auf Höhe der Achse. Der Oberflächentransport ist blockiert, der Volumentransport ist möglich. (d) Vollständige Blockade des Volumen- und Oberflächentransports mittels einer Barriere. (e) Draufsicht auf das Becken mit Position der Barriere [13].

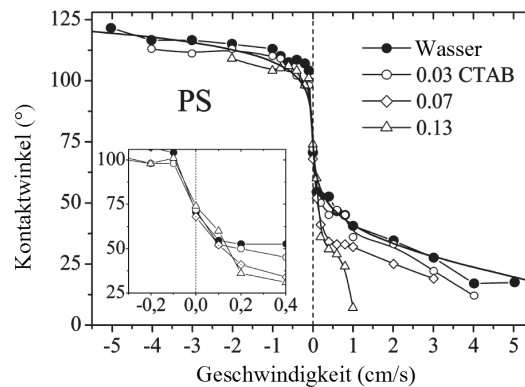


Abbildung 2.17: Durch Zugabe von CTAB nimmt der Kontaktwinkel für den voranschreitenden und den zurückweichenden Fall ab. Dieses Verhalten wird durch die Erhöhung der Konzentration des Tensids verstärkt [12].

Beschichtungen untersucht, wobei das Verhalten auf beiden Beschichtungen vergleichbar ist. Durch Zugabe von CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) wird die Abnahme des RCA verstärkt, die Zunahme des ACA ist hingegen weniger stark ausgeprägt; es kommt also zu einem generellen Abfallen des Kontaktwinkels. Das kann auch durch die Änderung des Gleichgewichtskontaktwinkels bedingt sein. Je höher die Konzentration des Tensids in der Lösung ist, desto stärker ist die Ausprägung des Verhaltens. Bei Erhöhung der Tensidkonzentration verringert sich demnach der Kontaktwinkel bei gleichbleibender Geschwindigkeit. Das wird durch die Eigenschaften von Tensiden erreicht, die sich an der Grenzfläche Wasser-Luft anreichern und die Oberflächenspannung herabzusetzen. Des Weiteren wird zusätzlich die Geometrie verändert (Abbildung 2.16). Die Blockierung des Tensidtransports über die Wasseroberfläche bzw. durch das Volumen haben bei reinem Wasser keine Auswirkungen auf den Kontaktwinkel. Sie sind für alle drei Fälle gleich. Durch Zugabe von Tensiden wird ein anderes Verhalten deutlich: Die bereits beschriebene Abnahme der Kontaktwinkel durch Zugabe von Tensid, also eine verstärkte Abnahme des RCA sowie eine verringerte Zunahme des ACA bei steigender Geschwindigkeit tritt hier ebenfalls auf. Sie wird durch das Einbringen einer Barriere

verstärkt. Es findet eine Staffelung statt: Die Abnahme des Kontaktwinkels ist bei der Verhinderung des Volumen- und Oberflächentransports stärker ausgeprägt als bei alleiniger Behinderung des Oberflächentransports. Am geringsten ist die Abnahme bei freier Oberfläche und freiem Volumen. Als Erklärung dient hierbei die Adsorption (Kapitel 2.3.1). Die beiden Blockaden verhindern bzw. erschweren den Konzentrationsausgleich von Tensiden zwischen den beiden Seiten des Beckens, also zwischen der Hälfte des ACA und der des RCA.

Die Ladung des Schwanzes der Tenside wird besonders dann relevant, wenn die Festkörperoberfläche ebenfalls geladen ist, wie es im Fall von CTAB und Glas gegeben ist. Glas besitzt an seiner Oberfläche negative Ladungen. Mit diesen kann CTAB als kationisches Tensid eine elektrostatische Bindung eingehen, sodass es schwer ist, dieses wieder vollständig von der Oberfläche zu entfernen.

2.5 Rasterkraftmikroskop

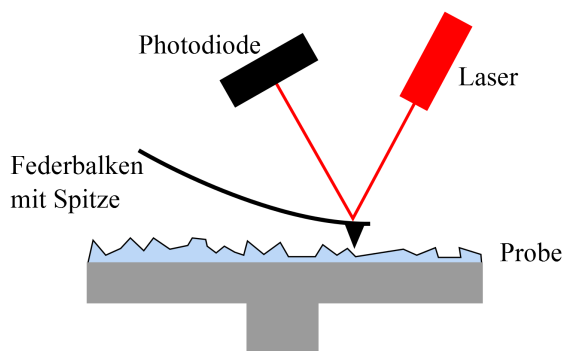


Abbildung 2.18: Bei einem Rasterkraftmikroskop rastert eine an einem Federbalken angebrachte sehr dünne Spitze die Oberfläche der zu untersuchenden Probe ab. Die Änderung der Höhe des Federbalkens wird anhand der Reflexion eines Lasers am Federbalken bestimmt, die von einer Photodiode detektiert wird.

Ein *Rasterkraftmikroskop* oder auch *AFM* (vom Englischen: atomic force microscope) ist ein Mikroskop, mit dessen Hilfe Strukturen von Oberflächen im Nanometerbereich untersucht werden. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Ein AFM besteht aus einem *Federbalken* (Englisch: Cantilever), an dem die Messnadel angebracht ist, deren Spitze einen Radius von $10 - 20 \text{ nm}$ hat. Diese rastert die zu untersuchende Probe ab. Der Federbalken wird mit einem Laser beleuchtet, dessen Reflexion mit einer Photodiode detektiert wird. Verändert sich die Position der Spitze, wird der Federbalken verbogen und der Laserstrahl an einen anderen Ort reflektiert, was durch die Photodiode detektiert wird.

Mit einem AFM kann man grundsätzlich in zwei verschiedenen Modi messen. Im *Kontakt-Modus* stehen Oberfläche und Spitze in direktem Kontakt zueinander. Die Spitze wird hierbei in einem definierten Muster über die Oberfläche bewegt und passt sich deren Struktur an. Dabei biegt sich der Federbalken entsprechend. Anhand der veränderten Signale der Photodiode lässt sich die Topografie der Oberfläche bestimmen.

Im *Nicht-Kontakt-Modus* oder *Tapping-Modus* (vom Englischen: tapping - Klopfen) hingegen findet keine Berührung zwischen Spitze und Oberfläche statt. Hierbei wird der Federbalken in Schwingung versetzt. Wechselwirkungen zwischen der Spitze und den Atomen auf der Oberfläche sorgen dafür, dass Kräfte auf den Federbalken wirken und sich die Schwingfrequenz ändert. In diesem Fall wird durch einen phasenverschobenen Schwingkreis gegengesteuert, um die anfängliche Frequenz aufrecht zu erhalten. Die Phasenverschiebung gibt Aufschluss darüber, welche Materialien sich an der Oberfläche befinden. Gleichzeitig lässt sich anhand der Wechselwirkungen auch die Topografie der Oberfläche

bestimmen. Der Vorteil gegenüber dem Kontakt-Modus ist, dass Spitze und Probe nicht miteinander in Berührung kommen und somit weder Oberfläche noch Spitze einen Materialverlust oder einen Materialauftrag vom Gegenüber erfahren ([5], [8]).

Kapitel 3

Simulation der Reflexion eines Laserstrahls an der zurückweichenden Kontaktlinie

3.1 Motivation

Thema dieser Staatsexamensarbeit ist das Entwickeln einer neuen Methode zur Bestimmung des zurückweichenden Kontaktwinkels. Das geschieht mit Hilfe eines reflektierten, zum Lichtblatt aufgeweiteten, Laserstrahls. In dem folgenden Kapitel wird zunächst die Simulation einer solchen Reflexion beschrieben, die als Grundlage für die neue Messmethode dient. Diese hat den Zweck, in der Entwicklungsphase ein Grundverständnis des Aussehens der Reflexionen zu schaffen, aber auch die richtige Interpretation der experimentellen Daten sicherzustellen. Die Simulation basiert auf geometrischer Strahlenoptik, sodass zu Beginn Grundbegriffe der analytischen Geometrie aufgegriffen werden. Anschließend werden das von mir geschriebene Simulationsprogramm erklärt, sowie die entstehenden Simulationen erläutert.

3.2 Mathematische Grundlagen

Im Zuge der Arbeit sind einige mathematische, insbesondere geometrische Grundlagen wichtig. Diese werden im Folgenden eingeführt und erläutert ([2], [15]).

3.2.1 Skalarprodukt

Das *Skalarprodukt* ist zwischen zwei Vektoren definiert. Diese müssen beide die gleiche Dimension haben. Als Beispiel seien die beiden Vektoren $\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$ und $\vec{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix}$ aus dem \mathbb{R}^3 , also dem „normalen“ dreidimensionalen Raum in dem wir leben, gegeben. Das Skalarprodukt zwischen diesen beiden Vektoren ist definiert als

$$\vec{x} \cdot \vec{y} = x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3. \quad (3.1)$$

Es liefert als Ergebnis ein Skalar. Zudem lässt sich das Skalarprodukt auch als

$$\vec{x} \cdot \vec{y} = |\vec{x}| \cdot |\vec{y}| \cdot \cos(\angle(\vec{x}, \vec{y})) \quad (3.2)$$

schreiben, wobei $\sphericalangle(\vec{x}, \vec{y})$ den Winkel zwischen den beiden Vektoren \vec{x} und \vec{y} beschreibt. Das wird im Simulationsprogramm verwendet, um den Kontaktwinkel zwischen Zylinder und Meniskus an der Kontaktlinie zu berechnen (Kapitel 3.4).

3.2.2 Vektorprodukt

Für das *Vektorprodukt* betrachten wir uns wieder die beiden Vektoren \vec{x} und \vec{y} aus Kapitel 3.2.1. Das Vektorprodukt zwischen diesen beiden ist definiert als:

$$\vec{z} = \vec{x} \times \vec{y} = \begin{pmatrix} x_2y_3 - x_3y_2 \\ x_3y_1 - x_1y_3 \\ x_1y_2 - x_2y_1 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Der Name hat seinen Ursprung darin, dass hierbei das Produkt zweier Vektoren wieder einen Vektor \vec{z} ergibt. Dieser steht senkrecht auf die von \vec{x} und \vec{y} aufgespannte Ebene.

3.2.3 Definition einer Geraden und einer Ebene im Raum

Geraden und Ebenen lassen sich im dreidimensionalen Raum durch Vektoren eindeutig bestimmen. Die Darstellung für Geraden hat die Form

$$g : \vec{x} = \vec{a} + \nu \cdot \vec{b}, \quad (3.4)$$

wobei $\vec{a} = \overrightarrow{0P}$ der so genannte *Stützvektor* ist. Dieser bildet die Verbindung zwischen dem Nullpunkt des Koordinatensystems und einem Punkt P auf der Geraden. $\vec{b} = \overrightarrow{PQ}$ heißt *Richtungsvektor* und ist über zwei Punkte P und Q definiert, die beide auf der Geraden liegen (Abbildung 3.1). Über die Variable ν wird der Richtungsvektor skaliert, sodass jeder Punkt auf der Geraden erreicht werden kann. ν ist seinem Namen entsprechend eine skalare Größe.

Für Ebenen im Raum gibt es verschiedene Darstellungsarten, wobei im Folgenden die *Normalenform* verwendet wird (Abbildung 3.2). Diese hat die Form

$$E : (\vec{c} - \vec{x}) \cdot \vec{n} = 0. \quad (3.5)$$

Der Vektor \vec{n} bezeichnet den *Normalenvektor* der Ebene, der senkrecht auf der Ebene steht. \vec{c} ist der Ortsvektor eines Punktes auf der Ebene. Für jeden Ortsvektor \vec{x} eines Punktes gilt, dass der Vektor $\vec{c} - \vec{x}$ auf der Ebene liegt. Dieser ist orthogonal zu \vec{n} und das Skalarprodukt zweier orthogonaler Vektoren ist Null. Somit ist die Normalenform nur für Vektoren \vec{x} erfüllt, die einen Punkt auf der Ebene E bezeichnen.

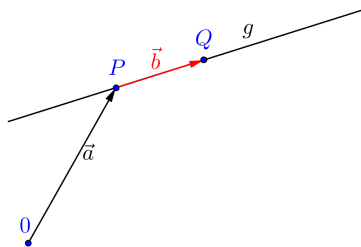


Abbildung 3.1: Gerade in Vektordarstellung im dreidimensionalen Raum.

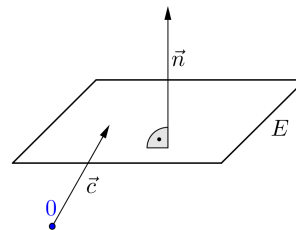


Abbildung 3.2: Ebene in Normalenform im dreidimensionalen Raum.

3.2.4 Schnittpunkt zwischen einer Geraden und einer Ebene

Es seien eine Gerade und eine Ebene durch die Gleichungen 3.4 und 3.5 gegeben. Um den Schnittpunkt zwischen diesen zu erhalten, setzt man die Geradengleichung für \vec{x} in die Ebenengleichung ein, die man wiederum nach ν auflöst. Man erhält

$$\nu = \frac{(\vec{c} - \vec{a}) \cdot \vec{n}}{\vec{b} \cdot \vec{n}}. \quad (3.6)$$

ν gibt an, wo der Schnittpunkt auf der Geraden g liegt. Durch Einsetzen in die Geradengleichung erhält man den Ortsvektor des Schnittpunkts \vec{s} zwischen Gerade und Ebene.

3.2.5 Reflexion einer Geraden an einer Ebene

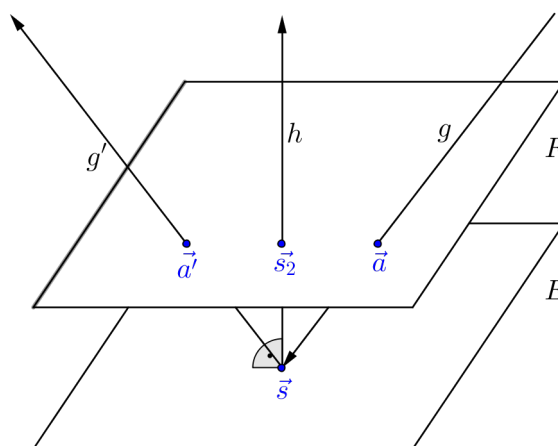


Abbildung 3.3: Die Gerade g wird an der Ebene E reflektiert, wobei man die reflektierte Gerade g' erhält. \vec{s}_2 bezeichnet den Schnittpunkt zwischen der Geraden h und der Hilfsebene F .

Die Reflexion einer Geraden an einer Ebene kann mathematisch auch als die Spiegelung an der Normalen der reflektierenden Ebene betrachtet werden. Die Normale verläuft durch den Schnittpunkt \vec{s} zwischen der Geraden und der Ebene (Abbildung 3.3). Die einfallende Gerade und die reflektierende Ebene E haben die Form

$$g : \vec{x} = \vec{a} + \nu \cdot \vec{b}, \quad (3.7)$$

und

$$E : (\vec{s} - \vec{x}) \cdot \vec{n} = 0, \quad (3.8)$$

mit dem Normalenvektor \vec{n} und dem Schnittpunkt \vec{s} zwischen der Geraden und der Ebene (Kapitel 3.2.4). Um die Spiegelung der Geraden g durchzuführen, wird deren Stützvektor \vec{a} an der Normalen gespiegelt. Dies kann mittels einer Hilfsebene F geschehen, die parallel zur Ebene E orientiert ist und durch den Punkt \vec{a} geht. Diese hat die Form

$$F : (\vec{a} - \vec{x}) \cdot \vec{n} = 0. \quad (3.9)$$

Es wird eine Gerade h aufgestellt, die die Normale zu beiden Ebenen E und F als deren Richtungsvektor beinhaltet:

$$h : \vec{x} = \vec{s} + \nu \cdot \vec{n}. \quad (3.10)$$

Zwischen der Geraden h und der Hilfsebene F wird der Schnittpunkt \vec{s}_2 bestimmt. Die Spiegelung

des Punkts \vec{a} an der Normalen h ergibt den Punkt \vec{a}' [31, Seite 74]. Das geschieht nach:

$$\vec{a}' = \vec{a} + 2 \cdot (\vec{s}_2 - \vec{a}). \quad (3.11)$$

Die an der Ebene E reflektierte Gerade g' lautet:

$$g' : \vec{x} = \vec{a}' + \nu \cdot \vec{b}' = \vec{a}' + \nu \cdot (\vec{a}' - \vec{s}). \quad (3.12)$$

Der Stützvektor wird durch \vec{a}' gegeben, der Richtungsvektor durch die beiden Vektoren \vec{a}' und \vec{s} aufgestellt, die beide auf der Geraden liegen.

3.3 Beschreibung des Aufbaus

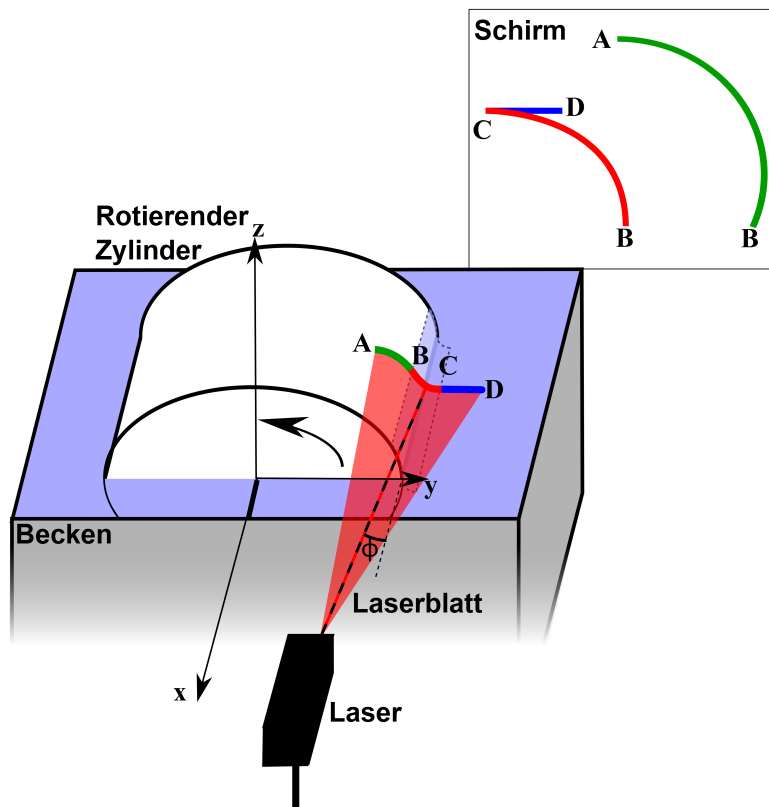


Abbildung 3.4: Der Aufbau besteht aus einem mit Wasser gefüllten Becken, in dem ein Zylinder rotiert. Mit einem zum Laserblatt aufgeweiteten Laserstrahl wird die Kontaktlinie beleuchtet. Die Ebene des Laserblattes ist um den Winkel ϕ gegen die ungestörte Wasseroberfläche geneigt, wobei die Schnittgerade zwischen Wasseroberfläche und Laserblatt parallel zur y -Achse liegt. Das Laserblatt wird am Zylinder (grün), dem Meniskus (rot) sowie der glatten Wasseroberfläche (blau) reflektiert und auf einem Schirm aufgefangen. A bezeichnet den äußersten vom Laser ausgeleuchteten Punkt auf dem Zylinder, B den ausgeleuchteten Schnittpunkt zwischen Zylinder und Meniskus, C den Schnittpunkt zwischen Meniskus und glatter Wasseroberfläche sowie D den äußersten auf dem Wasser ausgeleuchteten Punkt.

In Abbildung 3.4 ist eine Skizze des Aufbaus zu sehen. Hierin sieht man das mit Wasser gefüllte Becken, in dem sich ein rotierender Zylinder mit glatten Oberfläche befindet, der von einem Motor angetrieben wird. Der Zylinder taucht bis zur Hälfte in die Flüssigkeit ein. An der Grenze zwischen Zylinder und Wasseroberfläche befindet sich der Meniskus, der bei Kontaktwinkeln $< 90^\circ$ als ein Flüssigkeitskeil an dem Zylinder nach oben gezogen wird (Abbildung 2.8(a)). Das Koordinatensystem

ist so orientiert, dass die x -Achse gleich der Achse des Zylinders, dieser also rotationssymmetrisch zur x -Achse ist. Weiterhin bildet die x - y -Ebene die Wasseroberfläche. Die z -Achse zeigt nach oben, steht also senkrecht zur x - y -Ebene und ist parallel zu den Seitenkanten des Wasserbeckens.

Weiterhin ist ein Laser mit einem mit Hilfe einer Zylinderlinse in eine Raumrichtung aufgefächerten Laserblatt zu sehen. Das Laserblatt ist so im Raum orientiert, dass die Ebene des Laserblatts um den Winkel ϕ gegen die ungestörte Wasseroberfläche geneigt ist, wobei die Schnittgerade zwischen Laserblatt und Wasseroberfläche parallel zur y -Achse liegt. Somit ist die Projektion des zentralen Strahls des Laserblatts (in Abbildung 3.4 im Zentrum des Laserblattes als schwarz-rot gestrichelte Linie zu sehen) auf die x - y -Ebene parallel zur x -Achse orientiert. Das Laserblatt beleuchtet den Zylinder, den Meniskus und ca. 1 cm von der Kontaktlinie entfernt die näherungsweise glatte Wasseroberfläche. Wie weit die Punkte A und D von der Kontaktlinie entfernt sind, hängt vom Öffnungswinkel des Laserblatts sowie der Entfernung des Lasers zum Zylinder ab. Die so entstehenden Reflexionen des Laserstrahls werden auf einem Schirm hinter dem Aufbau aufgefangen, der parallel zur y - z -Ebene orientiert ist.

3.4 Simulation des Strahlengangs und des Reflexionsbildes

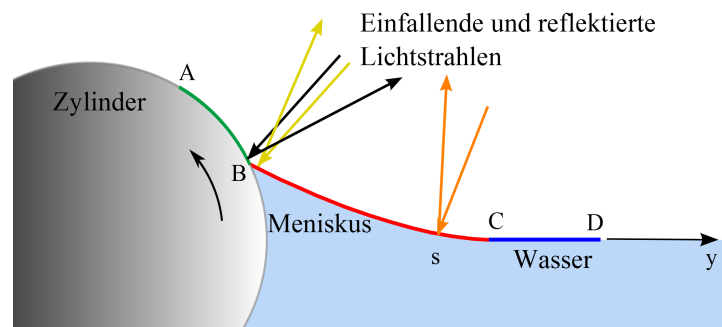


Abbildung 3.5: Skizze der Seitenansicht des rotierenden Zylinders für die zurückweichende Kontaktlinie. Die Reflexionsorte des Lasers sind in den Farben grün (Zylinder), rot (Meniskus) und blau (glatte Wasseroberfläche) dargestellt. Die Punkte B und C stellen die Reflexionsorte auf den Schnittgeraden zwischen Zylinder und Meniskus sowie Meniskus und glatter Wasseroberfläche dar. A und D sind die äußersten reflektierten Punkte. \vec{s} stellt den Schnittpunkt eines einfallenden Laserstrahls mit dem Meniskus dar.

Der in Kapitel 3.3 beschriebene Aufbau dient dazu, anhand des Reflexionsbildes den Kontaktwinkel zu bestimmen. Hierzu wurde von mir zu Beginn ein Simulationsprogramm mit MATLAB geschrieben, in dem die Reflexion des Laserblattes an der Wasseroberfläche, dem Meniskus und dem Zylinder simuliert werden kann. Dieses gab in der Entwicklungsphase der Methode eine Vorstellung über die Art und das Aussehen des Reflexionsbildes auf dem Schirm und diente später als weiteres Instrument zur Verifizierung der neuen Messmethode. Abbildung 3.6 fasst den Ablauf des Simulationsprogramms schematisch zusammen.

In dem Programm werden die Stützvektoren des Lasers als Punkt \vec{p} und der Ebene des Schirms als Punkt \vec{q} im Raum angegeben, wobei beide frei wählbar aber fest sind. Die Positionen von Zylinder und Wasserbad sowie die Höhe der Wasseroberfläche sind im Koordinatensystem fest. Zudem wird der Neigungswinkel ϕ vom Laserblatt zur Wasseroberfläche angegeben. Das Profil des Meniskus wird als eine Funktion der Form $z = f(y)$ angegeben, die zum Beispiel aus der optischen Beobachtung der Seitenansicht gewonnen werden kann (Abbildung 3.5). Hierfür wird das Profil des Meniskus gefittet (Kapitel 4.5).

Nachdem in das Programm alle notwendigen Parameter eingegeben wurden, werden die in Abbildung 3.5 mit B und C bezeichneten Punkte bestimmt. Dies ist jeweils ein Punkt auf der Schnittgeraden zwischen Zylinder und Meniskus sowie zwischen Meniskus und glatter Wasseroberfläche. Diese Schnittgeraden sind Parallelen zur x -Achse, sodass die y - und z -Komponenten aller Punkte auf den beiden Geraden konstant sind. Lediglich die x -Koordinate variiert, die für weitere Betrachtungen nicht notwendig ist. Somit reicht es aus, einen Punkt auf jeder Geraden zu berechnen, was nach den Überlegungen aus Kapitel 3.2 geschieht.

Zur Simulation wird das Laserblatt in eine frei wählbare Anzahl an Teilstrahlen aufgeteilt, die einzeln betrachtet werden. Jeder Teilstrahl hat seinen Ursprung im Laser. Die Position des Lasers bildet den Stützvektor der Geraden, der Richtungsvektor wird durch den Neigungswinkel zur Wasseroberfläche ϕ und den Winkel ϵ , den der jeweilige Teilstrahl zum Mittelstrahl hat, bestimmt. Mit Hilfe von Kugelkoordinaten errechnet sich der Richtungsvektor eines Teilstrahls über

$$\begin{pmatrix} -\cos(\phi) \cdot \cos(\epsilon) \\ \sin(\epsilon) \\ -\sin(\phi) \cdot \cos(\epsilon) \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Für jeden der so aufgestellten Teilstrahlen wird entschieden, ob er am Zylinder, am Meniskus oder an der glatten Wasseroberfläche reflektiert wird. Abbildung 3.5 zeigt die Reflexionsorte des Lasers: „grün“ heißt Reflexion am Zylinder, „rot“ bezeichnet den Meniskus und „blau“ die glatte Wasseroberfläche. Hierfür werden die Schnittpunkte des Strahls mit dem Zylinder und der ebenen Wasseroberfläche bestimmt, wobei der wertmäßig kleinste Skalierungsfaktor ν angibt, welche dieser beiden Flächen zuerst getroffen wird (Gleichung 3.6). Dieser Schnittpunkt heißt \vec{s} . Als nächstes muss eine Reflexion am Meniskus überprüft werden. Hierfür wird die y -Koordinate des Punktes \vec{s} mit den y -Koordinaten der Punkte B und C verglichen, wobei für $B_y < s_y < C_y$ eine Reflexion am Meniskus erfolgt.

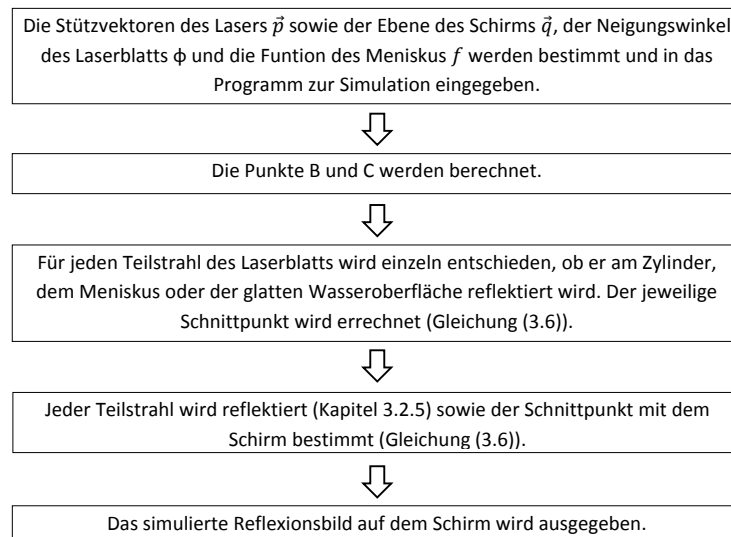


Abbildung 3.6: Schematischer Ablauf des Programms zur Simulation der Reflexion des aufgeweiteten Laserblatts.

Die Reflexion wird an der jeweils getroffenen Fläche durchgeführt. Die Tangentialvektoren der Zylinderoberfläche und des Meniskus erhält man durch differenzieren der die jeweilige Fläche beschreibenden Funktion. Das Vektorprodukt aus dem Tangentialvektor und dem Einheitsvektor in x -Richtung ergibt den Normalenvektor, sodass reflektiert werden kann. Dies geschieht dadurch, dass nach Kapitel 3.2.5

die Position des Lasers an der Normalen der Ebene gespiegelt wird, wodurch der reflektierte Strahl sowie dessen Schnittpunkt mit dem Schirm, der einen Punkt des Reflexionsbildes darstellt, aufgestellt werden. Der beschriebene Vorgang wird für alle Teilstrahlen einzeln wiederholt, woraus sich viele Reflexionspunkte auf dem Schirm ergeben. Diese werden als gesamtes Reflexionsbild geplottet und je nach Reflexionsort unterschiedlich eingefärbt (Abbildung 3.7).

Der Kontaktwinkel θ zwischen Meniskus und Zylinderoberfläche wird mittels der Winkelbeziehung des Skalarprodukts berechnet (Gleichung 3.2).

3.5 Bedeutung der simulierten Reflexion und Bestimmung des Kontaktwinkels

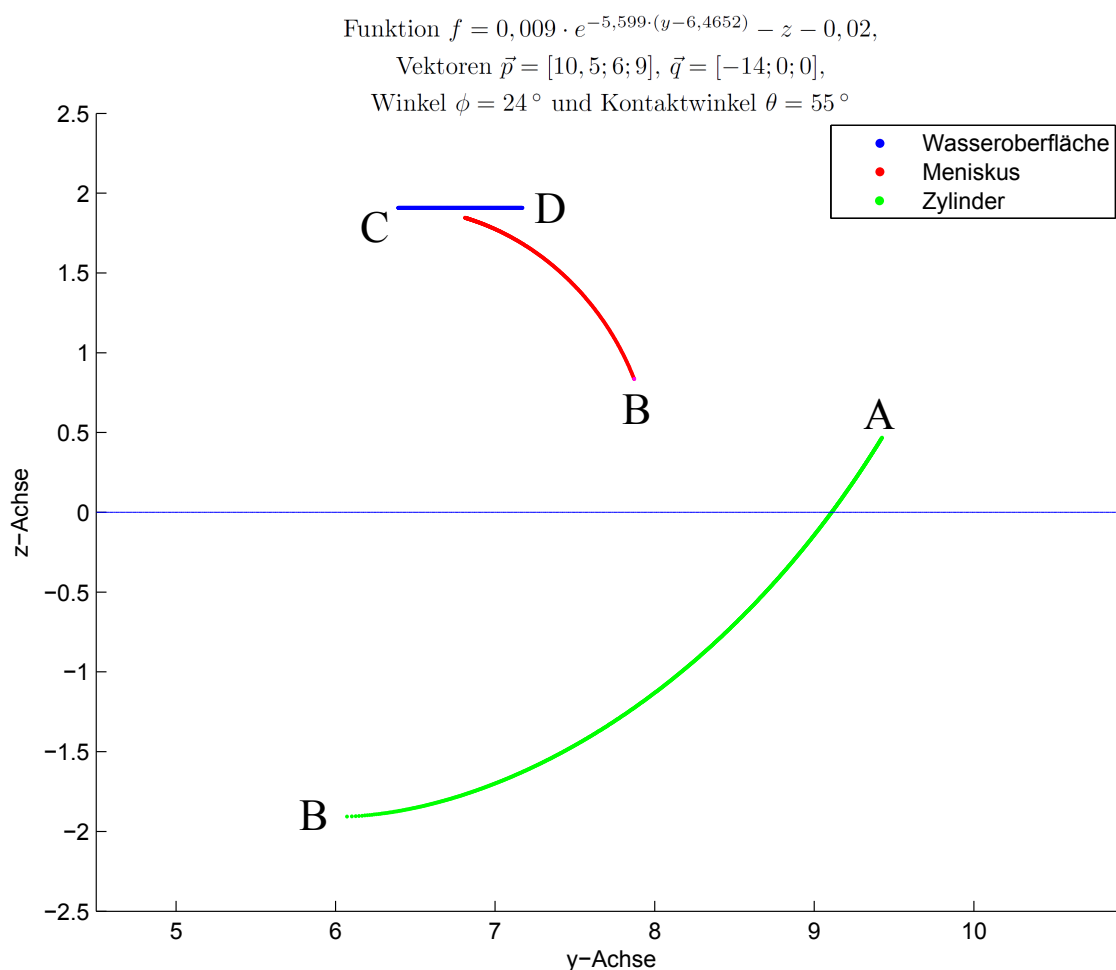


Abbildung 3.7: Simulation der Reflexion. Die Farben der simulierten Linien geben den jeweiligen Reflexionsort an: grün (Zylinder), rot (Meniskus) und blau (glatte Wasseroberfläche). Die Punkte B und C stellen die Reflexionsorte auf den Schnittgeraden zwischen Zylinder und Meniskus sowie Meniskus und glatter Wasseroberfläche dar. A und D sind die äußersten reflektierten Punkte. In der Überschrift sind die Position des Schirms, des Lasers, sowie dessen Neigungswinkel zur Wasseroberfläche, die Funktion des Meniskusprofils und der errechnete Kontaktwinkel angegeben, die die entscheidenden Parameter der Simulation darstellen.

Abbildung 3.7 zeigt ein Beispiel für ein simuliertes Reflexionsbild. In der Überschrift ist die Funktion angegeben, die den Meniskus beschreibt, sie wurde anhand optischer Beobachtung der Seitenansicht bestimmt (Kapitel 4.5). Der Vektor \vec{p} lokalisiert den Laser, \vec{q} ist der Stützvektor der Ebene des Schirms. ϕ ist der Neigungswinkel des Lasers gegenüber der Wasseroberfläche. θ bezeichnet den Kontaktwinkel

zwischen Flüssigkeit und Zylinder an der Kontaktlinie. Zur Berechnung des Kontaktwinkels werden die Tangentialvektoren der Zylinderoberfläche sowie des Meniskus am Punkt B bestimmt. Mittels der Winkelbeziehung in Gleichung 3.2 wird der Kontaktwinkel bestimmt und ohne Fehlerangabe betrachtet, was durch die Wahl der Funktion des Meniskus bedingt ist. Um die Simulation in Abbildung 3.7 zu erhalten, wird das Laserblatt in 2000 Einzelstrahlen zerlegt, die nach der in Kapitel 3.4 beschriebenen Methode reflektiert werden. Im simulierten Reflexionsbild sind die Linien in drei verschiedenen Farben eingefärbt (blau: glatte Wasseroberfläche; rot: Meniskus; grün: Zylinder). Die Kennzeichnung mit Buchstaben ist identisch zu Abbildung 3.4.

Die grüne Linie verläuft zwischen den Punkten A und B. Punkt A ist der am weitesten links auf dem Zylinder befindliche Punkt, der von dem Laser getroffen wird und an dem eine Reflexion stattfindet. Punkt B ist der Punkt, an dem sich die Kontaktlinie befindet, also Zylinder und Meniskus aneinander stoßen.

Hieran anschließend folgt die rote Kurve, ausgehend von Punkt B hin zu Punkt C. Zwischen beiden Punkten B in der Reflexion befindet sich eine Lücke. Diese Lücke hat ihren Ursprung darin, dass Meniskus und Zylinder unterschiedliche Steigungen haben, es also eine Knickstelle, d. h. einen endlichen Kontaktwinkel gibt. Findet an einer solchen Stelle eine Reflexion statt, werden beide Strahlen links und rechts der Knickstelle in unterschiedliche Richtungen reflektiert. In Abbildung 3.5 ist dies anhand von 2 einfallenden und reflektierten Strahlen dargestellt (gelbe und schwarze Pfeile).

Als letztes schließt sich die blaue Linie an, die von C nach D reicht. Das ist die Reflexion an der glatten Wasseroberfläche. Die Lücke am Punkt C zwischen der Reflexion am Meniskus und der glatten Wasseroberfläche stammt daher, dass die gewählte Funktion des Meniskus sich nicht glatt an die glatte Wasseroberfläche anschmiegt. In der Realität findet sich dort keine Lücke. Der Knick im Reflexionsbild hat seine Ursache darin, dass es an dem Ort, an dem der Meniskus in die glatte Wasseroberfläche übergeht, zu einem Wechsel der Steigung vom Negativen zur Steigung Null kommt. Am Meniskus erhalten die reflektierten Strahlen eine zusätzliche Ablenkung in positive y -Richtung, an der glatten Wasseroberfläche nicht mehr. Somit werden die am Meniskus reflektierten Strahlen stärker in positive y -Richtung abgelenkt als die an der glatten Wasseroberfläche reflektierten Strahlen.

Zusätzlich ist eine horizontale Linie bei $z = 0$ eingezeichnet. Diese zeigt die Wasseroberfläche an. Alle Reflexionen, die oberhalb dieser Linie liegen, dringen nicht in das Wasser ein. Der Abschnitt der Zylinderreflexion unterhalb dieser Linie wäre auf dem Schirm unterhalb der Wasseroberfläche. Etwai-ge Lichtbrechungen der Strahlen beim Wechsel des Mediums werden in der hier zugrunde liegenden Simulation aber nicht betrachtet, weil eventuell auftretende Oberflächenwellen des Wassers in der Realität zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Interpretation führen würden. Aufgrund dessen werden zur Bestimmung des Kontaktwinkels nur Reflexionen aufgenommen, bei denen sich die Reflexion des Meniskus vollständig oberhalb der Wasseroberfläche befinden.

Kapitel 4

Experimentelle Umsetzung

4.1 Design des verwendeten Aufbaus

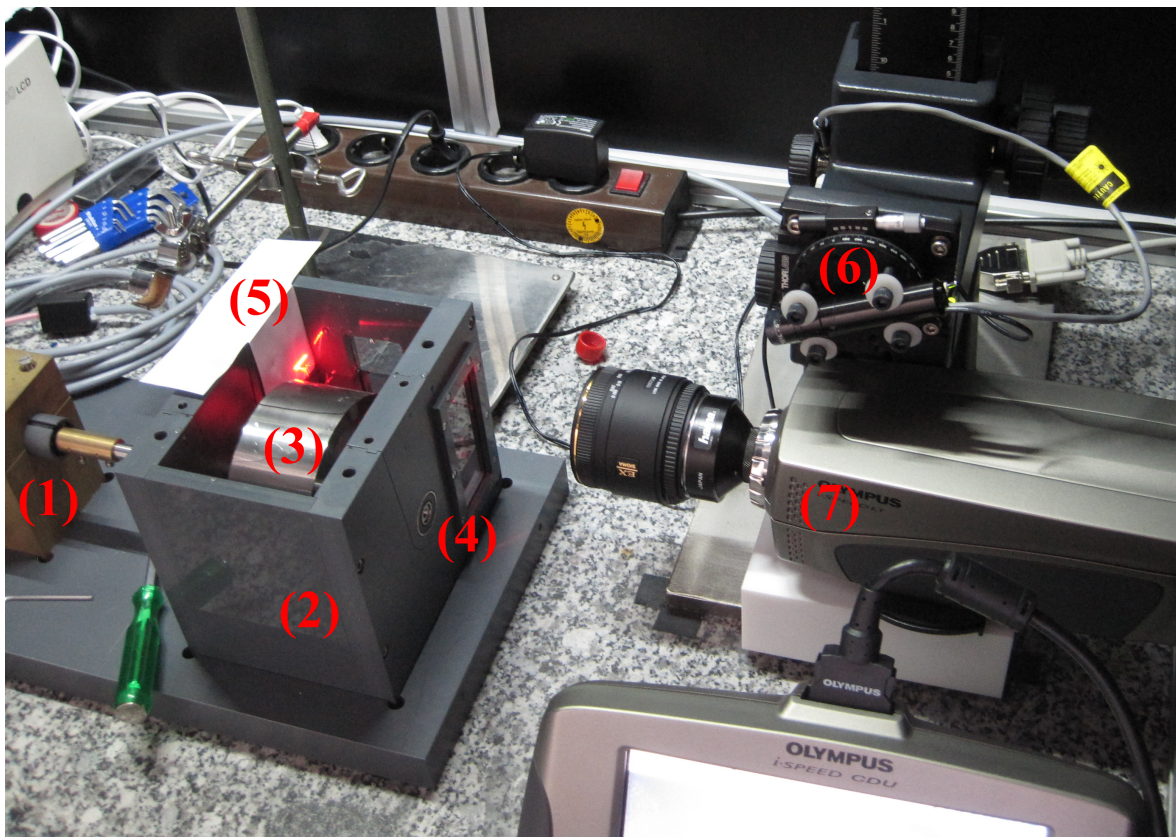


Abbildung 4.1: Das Foto zeigt den verwendeten Aufbau mit folgenden Bauteilen: (1) Motor zum Drehen des Zylinders; (2) mit Wasser gefülltes Becken; (3) Zylinder; (4) Fenster, durch das mit dem Laser eingestrahlt und mit der Kamera die Reflexion beobachtet wird; (5) Schirm zum Auffangen der Reflexion; (6) Laser mit Drehtisch und Stativ; (7) Kamera mit Makroobjektiv.

Im Folgenden wird der verwendete Aufbau beschrieben. Die Skizze hiervon findet sich in Abbildung 3.4 auf Seite 28, Abbildung 4.1 zeigt ein Foto des Aufbaus. Zu dem Aufbau gehört das Becken (2). Es besteht aus dem Kunststoff Polyvinylchlorid (PVC) und hat in drei Seitenwänden Fenster aus Fensterglas eingelassen, durch die Einblicke in das Innere des Beckens möglich sind (4). Das Becken ist insgesamt 15 cm lang, 9 cm breit und 15 cm hoch, sodass es abzüglich des Zylinders ein ungefähres Volumen von 1600 ml hat. In dem Becken befindet sich der Zylinder (3), der nicht aus diesem heraus-

ragt, sodass der Behälter abgedeckt werden kann, um das Innere von der Umgebung abzugrenzen und dadurch eine vergleichbare Atmosphäre erzeugen zu können. Der Zylinder besteht aus Edelstahl und hat einen Durchmesser von 12 cm sowie eine Breite von 5 cm . Anders als bei [12] und [13] handelt es sich hierbei nicht um einen Kugelausschnitt. Die zylindrische Geometrie ist für die eindeutige Interpretation der Reflexion des Laserblatts wichtig, denn die Verwendung eines Kugelausschnitts würde die Bestimmung des Punktes B aus Abbildung 3.4 und damit des Kontaktwinkels aus dem Reflexionsbild erschweren, da die y -Koordinate der Punkte auf der Kontaktlinie ebenfalls variiert. Zudem kann die in Kapitel 5 betrachtete Glasoberfläche nicht auf dem Kugelausschnitt aufgebracht werden. Die Oberfläche des Zylinders besteht aus vielen umlaufenden Riefen mit einem Abstand von ungefähr $52\text{ }\mu\text{m}$, die durch das Drehen des Zylinders in einer Drehbank entstanden sind. In der Mitte des Zylinders ist eine Achse angebracht, die im Becken auf beiden Seiten in Keramikdichtungen gelagert ist. Sie dichten gut gegen Wasser ab und haben zudem eine geringe Reibung und praktisch keinen Abrieb, was eine mögliche Quelle von Verunreinigungen im System ausschließt. An dieser Achse wird einer der vier Motoren (1) zum Antreiben des Zylinders befestigt, mit denen der Zylinder im Geschwindigkeitsbereich von $0,015 - 150 \frac{\text{Umdrehungen}}{\text{min}}$ angesteuert werden kann, was Geschwindigkeiten der Zylinderoberfläche von $0,1 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ bis $100 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ entspricht. Weiterhin ist es möglich, die Rotationsrichtung des Zylinders umzukehren. Dadurch sind sowohl voranschreitende als auch zurückweichende Kontaktlinien beobachtbar.

In diesem Versuch wird ein Laser (6) der Marke „Lasiris SNF“ verwendet. Das Lasersystem hat eine Leistung von 10 mW und sendet rotes Licht der Wellenlänge 635 nm aus. Um das aufgeweitete Laserblatt zu erhalten, wird eine Linearlinse von Lasiris verwendet, die den Laserstrahl in einer Raumrichtung aufweitet. Der Öffnungswinkel des verwendeten Laserblattes beträgt 5° . Zusätzlich findet eine Fokussierung in der zweiten Raumrichtung des Laserstrahls statt. Zwischen Laser und Reflexionsort bzw. Schirm legt das Licht einen Weg von ungefähr 15 bis 20 cm zurück, sodass das Laserblatt eine Dicke von $50 - 75\text{ }\mu\text{m}$ erreicht. Die Wahl fiel auf einen Laser als Lichtquelle, da dessen Strahlqualität und hohe Lichtintensität bei geringer flächenmäßiger Ausdehnung des Lichtstrahls für den verwendeten Aufbau von Bedeutung sind. Dadurch ist die Aufweitung zu einem Lichtblatt einfach durchzuführen und die resultierende geringe Dicke des Laserstrahls ermöglicht klar abgegrenzte Reflexionen. Der Laser ist auf einem Stativ fixiert, sodass dessen Position einfach bestimmt, aber auch verändert werden kann. Zusätzlich befindet sich zwischen Laser und Stativ ein Drehtisch mit einer 360° -Winkelskala. Hieran kann der Neigungswinkel ϕ zwischen Laserstrahl und Wasseroberfläche abgelesen werden, der für die Simulation des Reflexionsbildes notwendig ist (Kapitel 3.4). Das Laserblatt wird durch eines der seitlichen Fenster des Beckens eingestrahlt (4). Als Schirm zur Beobachtung der Reflexionen wird vor die Wand auf der entgegengesetzten Seite des Beckens ein weißes Blatt Papier gehängt (5).

Die Aufnahmen zur Bestimmung der Kontaktwinkel werden mit einer Hochgeschwindigkeitskamera, entweder mit einer „Photron, Fastcam SA-1“ oder einer „Olympus, i-Speed LT“ durchgeführt. Mit der Kamera „Photron, Fastcam SA-1“ wird mit 500 Bildern pro Sekunde (fps) und einer Auflösung von 384×352 Pixel ein Bereich von $46\text{ mm} \times 42\text{ mm}$ aufgenommen, mit der „Olympus, i-Speed LT“ mit 100 fps und einer Auflösung von 800×600 Pixel ein Ausschnitt der Größe von $37\text{ mm} \times 28\text{ mm}$. Beide Kameras werden mit einem Objektiv „SIGMA AF 50/2,8 DG Macro“ betrieben (7). Die Beobachtung findet durch das selbe Fenster statt, durch das der Laser einstrahlt (4). Die anfänglichen Messungen wurden mit der Kamera von „Photron“ durchgeführt, die aufgrund eines anderen Verwendungszwecks nicht weiter zur Verfügung stand, sodass ein Umstieg zur Kamera von „Olympus“ notwendig war. Die Auflösung der Aufnahmen sowie die Aufnahmegeschwindigkeit wurden so gewählt, dass der notwendige Bildausschnitt bei den herrschenden Lichtverhältnissen gut dargestellt werden konnte. Die verwendete Auflösung der „Photron“-Kamera ist verglichen mit der der Kamera von „Olympus“ niedrig, da aus Platzgründen die Kamera von „Photron“ nicht näher an den Schirm herangeführt werden konnte.

Die gesamte Apparatur befindet sich in einer Laserschutzeinhausung, die andere im Labor befindliche Personen vor reflektierten Laserstrahlen schützt, aber auch Störlicht von außen abhält. Diese Einhausung wiederum befindet sich auf einem optischen Tisch, der die Übertragung von Schwingungen und Vibrationen auf den Aufbau, besonders die Wasseroberfläche, verringert.

Ein Teil des Aufbaus, bestehend aus Becken, Zylinder und Motor, war bereits vorhanden. Dies entspricht dem von Fell et al. verwendeten Aufbau (Kapitel 2.2.3 sowie [12] und [13]). Von mir wurde dem Aufbau der Laser samt Drehtisch und Stativ hinzugefügt. Daraus habe ich die neue Beobachtungsmethode zur Bestimmung von Kontaktwinkeln anhand des Reflexionsbildes entwickelt.

4.2 Probensystem

Im folgenden Kapitel wird das Probensystem beschrieben. Dies beginnt mit einer Auflistung der verwendeten Materialien. Hieran schließen sich eine Beschreibung des Beschichtungsverfahrens des Zylinders sowie die Charakterisierung der verwendeten Oberflächen an. Anschließend werden die verwendeten Lösungen zum Benetzen charakterisiert.

4.2.1 Materialien

Tenside

An alle verwendeten Tenside wird der Anspruch gestellt, dass sie ohne organische Lösungsmittel wie Aceton aus dem Becken entfernt werden können, da dieses nicht lösungsmittelbeständig ist.

Eines der verwendeten Tenside ist *Natriumdodecylsulfat*, wobei im weiteren Verlauf der Arbeit von *SDS* gesprochen wird, einer Abkürzung, die auf den englischen Namen *sodium dodecyl sulfate* zurückgeht. Es ist ein anionisches Tensid und wurde von der Firma „Acros Organics“ bezogen [26]. Früher

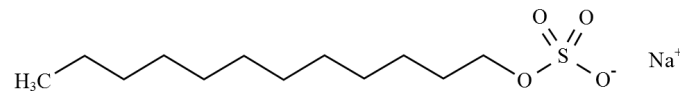


Abbildung 4.2: Strukturformel eines SDS-Moleküls mit hydrophilem Kopf SO_4Na und hydrophobem Schwanz $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

wurde es in vielen Drogerieartikeln verwendet, wird aber aufgrund des Verdachts, Allergien auszulösen, nicht weiter verwendet. SDS besitzt eine molare Masse von $288,4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und die CMC liegt bei $8 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = 2,307 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ [14]. SDS hat die Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (Abbildung 4.2).

Weiterhin wird *Cetyltrimethylammoniumbromid* verwendet (Abbildung 4.3). Es wurde von der Firma „Aldrich-Chemie“ bezogen und wird in dieser Arbeit kurz *CTAB* genannt [32]. Im Gegensatz

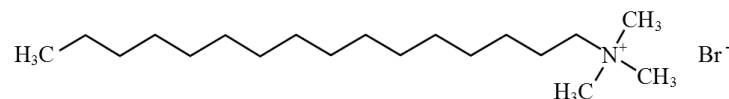


Abbildung 4.3: Strukturformel eines CTAB-Moleküls mit hydrophilem Kopf $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ und hydrophobem Schwanz $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$.

zu SDS ist es ein kationisches Tensid mit einer molaren Masse von $364,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und einer CMC von $1 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = 0,365 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ [14]. Die Summenformel lautet $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, die Kette des hydrophoben Teils des Moleküls ist also länger als bei SDS.

SDS und CTAB sind Bestandteile der wässrigen Lösungen (Kapitel 4.2.4), die zur Untersuchung der Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Oberflächenspannung verwendet werden (Kapitel 5.2.2 und

5.2.3). Eine Erhöhung der Tensidkonzentration in Wasser führt zu einem Absinken der Oberflächenspannung der Grenzfläche Wasser-Luft. Weitere Einzelheiten zu Tensiden finden sich in Kapitel 2.3.

Lösungsmittel

Zudem wird „Milli-Q Wasser“ aus einer „Arium 611 VF“-Anlage von „Sartorius“ verwendet. Hierbei handelt es sich um hochreines Wasser, dass in seiner Qualität der von doppelt destilliertem Wasser entspricht. Mittels verschiedener Filter- und Reinigungssysteme werden dem Wasser mehr als 99% der gelösten Ionen entzogen, sodass es einen spezifischen Widerstand von $18,2 \frac{M\Omega}{cm}$ aufweist [30]. „Milli-Q Wasser“ ist Hauptbestandteil der wässrigen Lösungen mit Tensiden (Kapitel 4.2.4), es wird auch zur Reinigung des Beckens verwendet (Kapitel 4.3).

Ein weiteres verwendetes Lösungsmittel ist „Toluol“ (Abbildung 4.4). Es ist ein organisches Lösungsmittel mit einer molaren Masse von $92,1 \frac{g}{mol}$ bei einer Dichte von $0,87 \frac{g}{cm^3}$. Seine Summenformel lautet $C_6H_5CH_3$.

Weiterhin wird „Tetrahydrofuran“, kurz THF, verwendet (Abbildung 4.5). Es hat eine molare Masse von $72,1 \frac{g}{mol}$ und eine Dichte von $0,89 \frac{g}{cm^3}$. Die Summenformel lautet C_4H_8O .

Als drittes Lösungsmittel wird „Aceton“ verwendet (Abbildung 4.6). Es wurde, ebenso wie Toluol und THF von „Sigma-Aldrich“ hergestellt und weist bei einer molaren Masse von $58,1 \frac{g}{mol}$ eine Dichte von $0,79 \frac{g}{cm^3}$ auf. Die Summenformel lautet C_3H_6O . [32]

Toluol und THF werden zum Beschichten der Zylinderoberfläche verwendet, in ihnen wird das aufzutragende Polymer gelöst. Aceton wird zum Entfernen einer Beschichtung von der Zylinderoberfläche verwendet (Kapitel 4.2.2). Die Lösungsmittel sollen nach Möglichkeit nur im Abzug verwendet werden, da sie gesundheitsschädlich bzw. reizend sind und somit nicht eingeatmet werden sollten.

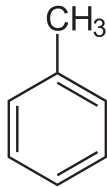


Abbildung 4.4: Strukturformel von Toluol.

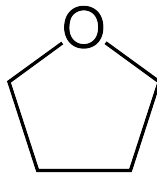


Abbildung 4.5: Strukturformel von THF.

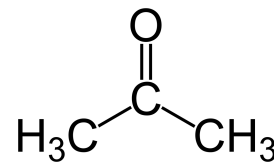


Abbildung 4.6: Strukturformel von Aceton.

Weitere Materialien

Es werden noch weitere Materialien verwendet. Hierzu gehört unter anderem „Polystyrol“ (kurz PS) (Abbildung 4.7). Das verwendete Polymer wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz hergestellt. Es weist eine molare Masse von $163 \frac{kg}{mol}$ auf. Polystyrol ist ein weit verbreiteter Kunststoff.

Weiterhin wird „Hexamethyldisilazan“, kurz „HMDS“ verwendet (Abbildung 4.8). Es wurde von „Sigma-Aldrich“ bezogen. Es weist eine molare Masse von $161,4 \frac{g}{mol}$ und eine Dichte von $0,78 \frac{g}{cm^3}$ auf. HMDS wird häufig zur Hydrophisierung von Festkörperoberflächen verwendet. Die Summenformel lautet $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ [32].

Zudem werden dünne Glasplatten der Firma „Menzel“ verwendet, die eine Dicke von $55-80 \mu m$ aufweisen. Sie haben Abmessungen von $200 mm \times 50 mm$ und sind damit deutlich größer als handelsübliche Deckgläschen [24].

Mit PS wird der Stahlzylinder zur Hydrophobisierung der Oberfläche beschichtet. HMDS hingegen wird verwendet, um den mit den Glasplatten beklebten Zylinder zu hydrophobisieren (Kapitel 4.2.2).

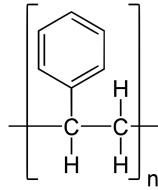


Abbildung 4.7: Strukturformel eines Polystyrol-Monomers. Je nach Art des Polymers, ist das Monomer n -Mal verlängert.

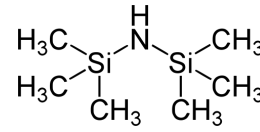


Abbildung 4.8: Strukturformel von HMDS.

4.2.2 Beschichtung des Zylinders

Um eine Vergleichbarkeit der gewonnenen Ergebnisse mit den Resultaten von Fell et al. ([12], [13]) zu erhalten, wird der Zylinder in gleicher Weise vorbereitet. Hierfür wird der Zylinder mit verschiedenen Beschichtungen versehen. Diese werden mit einer Art *Tauchbeschichtung* (im Englischen: dip coating) aufgebracht.

Eine Beschichtung besteht aus Polystyrol (Kapitel 4.2.1 für verwendete Materialien). Hierfür wird eine Lösung aus 180 ml THF und 0,8 Gewichtsprozent, also 1,28 g PS hergestellt. Die Lösung wird in einen Einsatz aus Teflon für das Becken gegeben, in der der Zylinder bei 12 Umdrehungen pro Minute für 5 Minuten rotiert. Anschließend wird die Lösung mit Hilfe einer Spritze möglichst schnell aus dem Behälter entfernt. Der Zylinder rotiert anschließend weitere 5 Minuten, bis sämtliches THF verdampft ist. Das weitere Rotieren verhindert ungleichmäßige Beschichtungen. Würde der Zylinder direkt angehalten, könnte noch nicht verdampfte Lösung am Zylinder nach unten fließen, sodass dort eine dickere PS-Beschichtung entstehen würde. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, stellt man den Zylinder zum *Ausheizen* oder *Annealen* für 16 Stunden bei 60 °C in den Ofen. Durch das Ausheizen sollen Verunreinigungen durch Wasser oder Lösungsmittel beseitigt werden.

Eine zweite Beschichtung besteht aus einer Lösung aus Toluol und 2,5 Gewichtsprozent HMDS, in der der Zylinder für 7 Stunden bei 10 Umdrehungen pro Minute rotiert. Danach kommt er für weitere 3 Stunden bei 50 °C zum Ausheizen in den Ofen. Diese Beschichtung wird auf die dünne Glasplatte aufgebracht, die auf den Zylinder geklebt wurde.

Bei dieser Art der Tauchbeschichtung findet ein ständiger Be- und Entnetzungsprozess der Zylinderoberfläche statt. Bei jedem Entnetzungsprozess bleibt eine Schicht der Lösung auf der Oberfläche zurück, wobei das Lösungsmittel verdampft und der darin gelöste Stoff zurückbleibt. Bei der darauffolgenden Benetzung löst sich wieder ein Teil der Beschichtung. Die Dicke der Beschichtung kann über die Konzentration der Lösung und über die Dauer der Beschichtung gesteuert werden.

Bevor eine Beschichtung auf den Zylinder aufgetragen werden kann, muss dieser zuvor gereinigt werden. Mit Hilfe von Aceton wird eine vorherige Beschichtung vom Zylinder entfernt. Anschließend sollte der Zylinder noch einige Stunden im Abzug ausdampfen.

4.2.3 Oberflächencharakterisierung

Als erste Oberfläche wird der Stahlzylinder verwendet. Hiervon werden mit dem AFM Aufnahmen zur Oberflächenrauigkeit gemacht (Kapitel 2.5). Dies wird an drei verschiedenen Stellen auf dem Zylinder durchgeführt, woraus sich eine gemittelte Rauigkeit von $138 \pm 35 \text{ nm}$ ergibt. Die Ausschnitte haben eine Größe von $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$, wobei Abbildung 4.9(a) die Topografie und Abbildung 4.9(b) die Phase im Tapping-Modus zeigt. Rechts neben den Aufnahmen befinden sich die Farbskalen, die für die Topografie in $[\mu\text{m}]$ und für die Phase in $[\circ]$ angegeben sind [14]. Für die Topografie zeigt sich, dass die Oberfläche unregelmäßig strukturiert ist und eine relativ große Rauigkeit aufweist. Durch die Phase in Abbildung 4.9(b) zeigt sich, dass die Oberfläche aus vermutlich den selben Materialien besteht, da

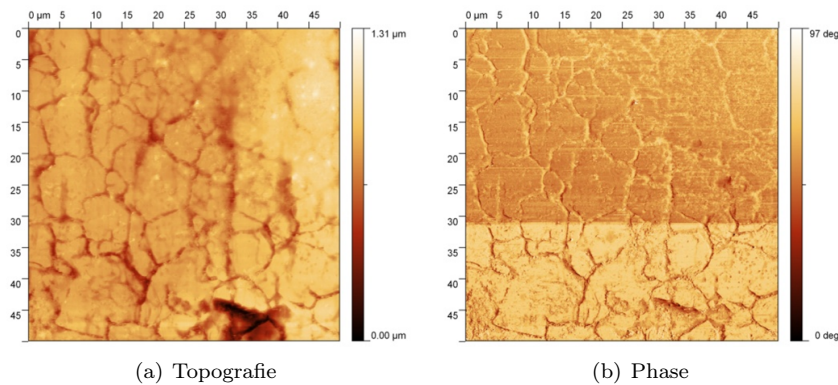


Abbildung 4.9: AFM-Aufnahme von Stahl im Tapping-Modus. Rauigkeit: 125 nm : (a) Topografie; (b) Phase [14].

die Farbunterschiede innerhalb des Bildes sehr gering sind.

Um Kontaktwinkel $> 45^\circ$ zu erreichen, wird der Zylinder mit PS beschichtet (Kapitel 4.2.1 und 4.2.2). Die beschichtete Oberfläche wird mit dem AFM auf ihre Rauigkeit untersucht. Aufnahmen von sechs verschiedenen Stellen auf dem Zylinder ergeben eine gemittelte Rauigkeit von $167 \pm 37\text{ nm}$. Die betrachteten Ausschnitte haben eine Größe von $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$. In der Topografie-Aufnahme in Abbildung 4.10(a) ist zu sehen, dass die Oberfläche unregelmäßig strukturiert ist, und eine relativ große Rauigkeit aufweist, wie dies schon für den unbeschichteten Stahlzylinder festgestellt wurde. Die Aufnahme der Phase in Abbildung 4.10(b) zeigt deutlich größere farbliche Unterschiede an den Rändern der in der Topografie zu sehenden Strukturen, als das in Abbildung 4.9(b) der Fall ist. Diese Farbunterschiede bedeuten große Phasenunterschiede und lassen auf unterschiedliche Materialien an der Oberfläche schließen. Möglich wäre, dass hierbei die aufgebraute PS-Schicht beim Trocknen oder Ausheizen rissig wurde, sodass die Spitze des AFM an diesen Stellen den Stahl der Zylinderoberfläche detektierte.

Im Vergleich zum unbeschichteten Zylinder zeigt sich, dass die Oberfläche durch die Beschichtung nicht glatter geworden ist. Vielmehr ist sie etwas rauer geworden, wobei hier unklar ist, ob der Unterschied zwischen Stahl ($138 \pm 35\text{ nm}$) und PS auf Stahl ($167 \pm 37\text{ nm}$) signifikant ist.

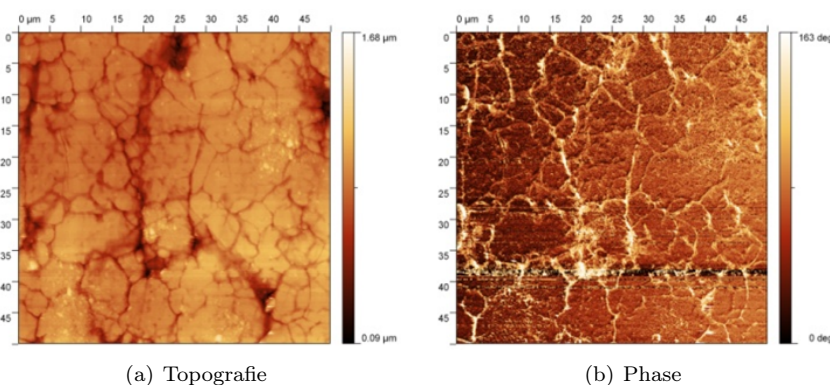


Abbildung 4.10: AFM-Aufnahme von Polystyrol auf Stahl im Tapping-Modus. Rauigkeit: 147 nm : (a) Topografie; (b) Phase [14].

Weiterhin wird auf die Zylinderoberfläche eine dünne Glasplatte mit Zwei-Komponentenkleber von „UHU“ geklebt, wobei sich das Glas aufgrund seiner geringen Dicke um den Zylinder legen lässt, ohne zu brechen (Kapitel 4.2.1). Diese Glasplatte hat eine Rauigkeit von $0,99\text{ nm}$, was um den Faktor 100 glatter ist als Polystyrol auf Stahl. Dies ergibt sich aus drei AFM-Messungen, wovon ein Beispiel

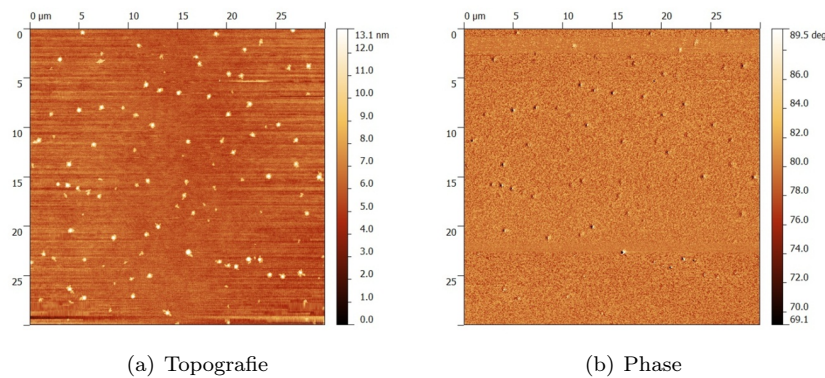


Abbildung 4.11: AFM-Aufnahme von Glas im Tapping-Modus. Rauigkeit: 1,01 nm: (a) Topografie; (b) Phase [14].

aufgeführt ist. Abbildung 4.11(a) zeigt die Topografie und Abbildung 4.11(b) die Phase eines Ausschnitts, die eine Größe von $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ haben. Der Vergleich der beiden Oberflächen Stahl und Glas erlaubt eine Analyse des Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf das Be- und Entnetzungsverhalten (Kapitel 6.3). Um Kontaktwinkel $> 45^\circ$ zu erreichen, wird das Glas mit HMDS beschichtet und somit hydrophobisiert (Kapitel 4.2.1 und 4.2.2).

4.2.4 Lösungen

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wird das Entnetzungsverhalten der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Oberflächen betrachtet. Als benetzende Flüssigkeiten werden Lösungen bestehend aus Milli-Q Wasser und den Tensiden SDS bzw. CTAB verwendet (Kapitel 4.2.1), sodass die Auswirkung der herabgesetzten Oberflächenspannung des Wassers auf den Kontaktwinkel durch die Zugabe von Tensiden untersucht werden kann. Die Lösungen liegen für jedes Tensid in den Konzentrationen 0,00 CMC, 0,05 CMC, 0,10 CMC und 0,20 CMC vor. 0,00 CMC bedeutet, dass es sich um reines Wasser ohne Tensid handelt, wohingegen bei 0,05 CMC das verwendete Tensid im 0,05-Fachen seiner kritischen Mizellenkonzentration gelöst ist (Kapitel 2.3). Es werden nur Lösungen unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration der Tenside verwendet (Tabelle 4.1).

| Tensid | SDS | CTAB |
|---------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Konzentration | | |
| 0,00 CMC | $0 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ | $0 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ |
| 0,05 CMC | $115 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ | $20 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ |
| 0,10 CMC | $230 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ | $40 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ |
| 0,20 CMC | $460 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ | $80 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ |

Tabelle 4.1: Auflistung der verwendeten wässrigen Tensidlösungen. Die Lösungen sind durch den prozentualen Anteil der kritischen Mizellenkonzentration des Tensids definiert. Zudem wird angegeben, welche Menge an Tensid in Wasser gegeben werden muss, um die Lösungen herzustellen.

Die Lösungen werden im laufenden Messbetrieb hergestellt. Um eine Lösung zu erhalten, wird der Flüssigkeit im Behälter die nötige Menge Tensid zugegeben. Der Behälter wird abgedeckt und der Zylinder rotiert bei 10 Umdrehungen pro Minute für 20 bis 30 Minuten in der Lösung. Dadurch kann angenommen werden, dass sich das Tensid vollständig im Wasser gelöst hat. Wie Messungen zeigen, bildet sich nach dieser Zeit eine Atmosphäre mit 90 – 95 % Luftfeuchtigkeit im Innern des Beckens aus. Diese Atmosphäre wird bei allen Messungen angestrebt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

4.3 Durchführung einer Messung

Der Zylinder wird mit der gewünschten Beschichtung versehen (Kapitel 4.2.2) und in das Becken eingebaut. Dieses wird fünf bis zehn Mal mit Milli-Q Wasser ausgespült und für die Messung bis zur gewünschten Füllhöhe mit Milli-Q Wasser gefüllt. Je nach Messung befindet sich die Wasseroberfläche in der Mitte der Zylinderachse oder gerade oberhalb der Zylinderachse (Abbildung 2.16). Der Schirm wird in das Becken gehängt und dieses verschlossen, damit sich die gewünschte Atmosphäre ausbildet (Kapitel 4.2.4), während der Zylinder rotiert, damit Luftblasen von dessen Oberfläche entfernt werden. Die Messungen werden durchgeführt, indem der Zylinder durch einen der Motoren mit der gewünschten Geschwindigkeit rotiert und dabei mit der Kamera Videos der entstehenden Reflexionen aufgenommen werden. Nach Abschluss der Messungen mit reinem Wasser wird die gewünschte Lösung aus Wasser und Tensid hergestellt (Kapitel 4.2.4), sodass weiter gemessen werden kann.

Nach Abschluss aller Messungen muss das Becken samt Zylinder gründlich mit Milli-Q Wasser ausgespült werden, um sämtliche Tensidrückstände zu entfernen. Mit einer anschließenden Vergleichsmessung mit reinem Wasser wird kontrolliert, ob die Anfangsbedingungen, die vor der Messung herrschten, wiederhergestellt sind. Das zeigt, dass die Reinigung erfolgreich war.

4.4 Kontaktwinkelbestimmung

Mit dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Aufbau werden Reflexionsbilder erzeugt, die mit Hilfe der Kamera in Form von Videos aufgenommen werden. Bei Videos besteht der Vorteil, dass für jedes Bild ein Kontaktwinkel bestimmt werden kann, sodass statistische Schwankungen berücksichtigt und im Mittelwert ausgeglichen werden. Beispielhaft zeigt Abbildung 4.12 ein Bild aus einem solchen Video. Abbildung 3.7 zeigt die entsprechende Simulation des Reflexionsbildes unter Verwendung der selben Parameter. Die Reflexion entstand bei der Entnetzung des mit Polystyrol beschichteten Zylinders durch Wasser und einer Geschwindigkeit von $7,9 \frac{mm}{s}$ (siehe Kapitel 4.2 für die verwendeten Materialien). In Kapitel 5.2.1 wird die gesamte Versuchsreihe zur Entnetzung von PS durch Wasser betrachtet. In der linken Hälfte des Bildes ist die Reflexion des Lasers an der glatten Wasseroberfläche und dem

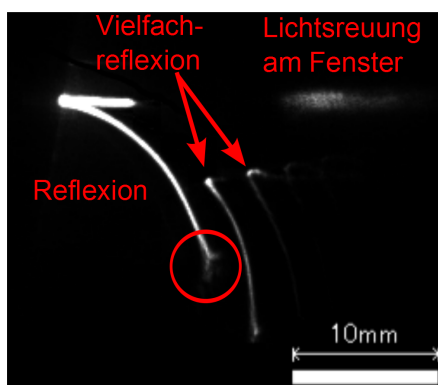


Abbildung 4.12: Originales Reflexionsbild bei $7,9 \frac{mm}{s}$ bei der Entnetzung von Wasser auf PS.

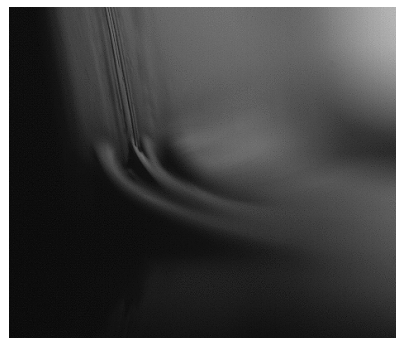


Abbildung 4.13: Die Kontaktlinie von SDS in Wasser auf hydrophobisiertem Glas ist nicht gerade. Dadurch unterliegt der Kontaktwinkel lokalen Schwankungen.

Meniskus zu erkennen, die Reflexion an der Zylinderoberfläche ist hingegen nicht mit auf der Aufnahme, im Gegensatz zur Simulation in Abbildung 3.7. Diese liegt in diesem Fall weiter rechts und unterhalb des Bildausschnitts. Sie ist für die Berechnungen des Kontaktwinkels aber auch nicht notwendig. Der helle Fleck in der rechten oberen Ecke stammt von Lichtstreuungen an dem Fenster des Beckens, durch das die Aufnahmen gemacht wurden. Durch dieses Fenster wird auch das Laserblatt eingestrahlt, sodass es immer zu Reflexen an dieser Scheibe kommen kann, je nach Position von Laser

und Kamera. Die weiteren Linien in der Mitte des Bildes sind wahrscheinlich Vielfachreflexionen, die ihre Form im gleichen Maße wie die direkte Reflexion am Zylinder verändern. Über deren Herkunft herrscht jedoch noch Unklarheit. Eine Möglichkeit wäre, dass die Laserstrahlen an der Meniskusoberfläche gebrochen und anschließend an der Zylinderoberfläche reflektiert werden, sodass auf dem Schirm mehrere Linien zu sehen sind. Weiterhin könnte es auch sein, dass das am Meniskus gebrochene Licht an der Zylinderoberfläche gebeugt wird. Diese besteht aus vielen umlaufenden Riefen mit einem Abstand von ungefähr $52\ \mu\text{m}$, die durch das Drehen des Zylinders in der Drehbank entstanden sind (Kapitel 4.1). Die Reflexionen wären einzelne Beugungsmaxima. Des Weiteren könnte die Ursache der Reflexionen bereits bei der Fensterscheibe liegen, durch die das Laserblatt in das Becken eingestrahlt wird. Beim Durchgang durch die Scheibe wird ein Teil beim Austritt aus der Scheibe zurückreflektiert, was an der anderen Seite der Scheibe ebenfalls wieder passiert. Der nun austretende Strahl ist zum direkt Durchgehenden parallelverschoben, was das veränderte Reflexionsbild erklären könnte. Der gesamte Vorgang kann auch mehr als ein Mal ablaufen, wobei die Intensität immer weiter abnimmt, was den Linien im Reflexionsbild entsprechen würde (Abbildung 4.14). Durch Verändern

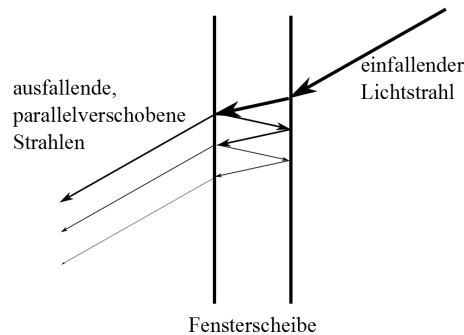


Abbildung 4.14: Beim Durchgang von Glas kann es zu Parallelverschiebungen von den ausfallenden Strahlen kommen. Dabei wird der Strahl beim Austritt aus dem Glas teilweise zurückreflektiert, was mehrmals passieren kann. Beim nächsten Austritt ist der Strahl zum direkt durchgehenden Strahl parallelverschoben und weist eine geringere Intensität auf.

der Position des Lasers können wie in Abbildung 4.12 Hauptreflexion und Nebenreflexionen getrennt werden, sodass die Nebenreflexionen die Bestimmung des Kontaktwinkels nicht behindern. Der Ursprung der Nebenreflexionen muss nicht eindeutig bekannt sein. Im roten Kreis ist zu erkennen, dass das Ende der Reflexionslinie „ausgefranst“ aussieht. Dies ist die Reflexion am Meniskus in der Nähe der Kontaktlinie. Diese Auffächerung ist bedingt durch die endliche Dicke des Laserstrahls ($50 - 75\ \mu\text{m}$, Kapitel 4.1). Die Oberfläche des benetzenden Festkörpers ist nicht immer gleich glatt bzw. die aufgebraute Beschichtung ist nicht immer homogen, wodurch die Kontaktlinie nicht immer gerade ist. Dadurch bedingt sind die Kontaktwinkel ebenfalls lokal unterschiedlich. Leuchtet das Laserblatt in seiner gesamten Dicke einen Bereich aus, in dem die Kontaktlinie nicht horizontal verläuft, also unterschiedliche Kontaktwinkel aufweist, entsteht eine solche Auffächerung im Reflexionsbild (Abbildung 4.12). Auffächerungen im Reflexionsbild sind bei dem Stahlzylinder deutlich stärker ausgeprägt als bei der Glasoberfläche. Abbildung 4.13 zeigt die lokalen Unterschiede der Kontaktlinie auf dem mit Glas beklebten und mit HMDS hydrophobisierten Zylinder.

In Abbildung 4.15 werden die störenden Reflexionen ausgeschnitten sowie der Kontrast des gesamten Bildes erhöht, um die rund um die Reflexionslinien auftretenden Überstrahleffekte herauszufiltern. Auch der untere aufgefücherte Bereich der Reflexion wird herausgenommen, da hiermit keine Aussagen über den Kontaktwinkel getroffen werden kann. Je nach Ausprägung der Auffächerung lassen sich für ein einzelnes Bild Kontaktwinkel mit Schwankungen von bis zu 10° bestimmen (Abbildung

4.12). Um die Genauigkeit zu erhöhen, wird die Steigung der Reflexion nahe der Kontaktlinie über Extrapolation bestimmt.

Um aus solchen Bildern mittels automatischer Bildanalyse den Kontaktwinkel zu erhalten, müssen einige Vorbereitungen getroffen werden. Zunächst muss der obere Teil der Reflexion, also die Reflexion an der glatten Wasseroberfläche abgeschnitten werden. Es bleibt die Reflexion am Meniskus übrig (roter Kasten in Abbildung 4.15). Mit Hilfe des Programms „ImageJ“ wird das so entstandene Bild in eine Textdatei bestehend aus Informationen aller Pixel des Bildes umgewandelt. Zu den Informationen gehören die x- und die y-Koordinaten jedes Pixels sowie dessen Helligkeit als Wert von 0 bis 255. Je größer dieser Wert ist, desto heller ist der Punkt. In Abbildung 4.16 werden alle Bildpunkte aufgetragen, die innerhalb des roten Kastens in Abbildung 4.15 liegen und die Reflexion des Meniskus charakterisieren.

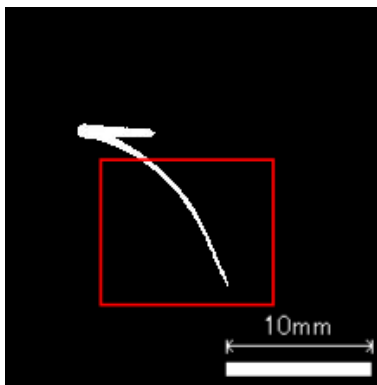


Abbildung 4.15: Bearbeitetes Reflexionsbild; störende Reflexionen wurden aus Abbildung 4.12 ausgeschnitten.

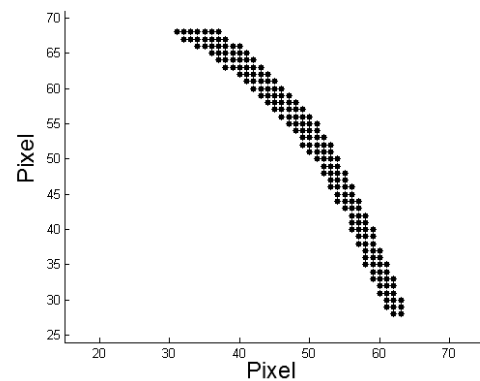


Abbildung 4.16: Plot der Bildpunkte der Reflexion des Meniskus. Der in Abbildung 4.15 rot eingefasste Bereich wird hierfür ausgewählt.

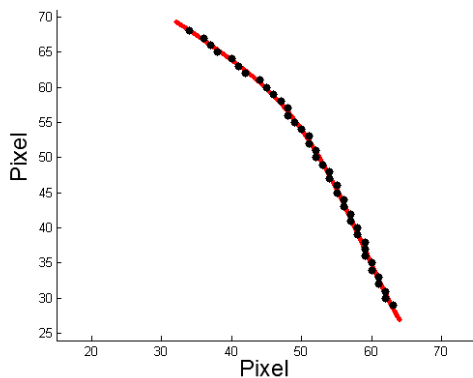


Abbildung 4.17: Gemittelte Form der Reflexion am Meniskus mit gefitteter Funktion.

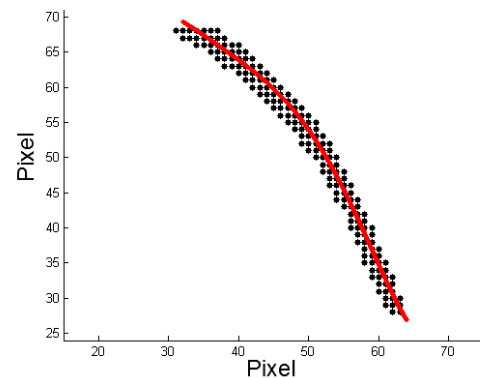


Abbildung 4.18: Form der Reflexion am Meniskus mit gefitteter Funktion.

Der weitere Teil der Auswertung wird mit Hilfe eines von mir geschriebenen Programms in „MATLAB“ durchgeführt. Hierin wird die mit „ImageJ“ erstellte Textdatei eingelesen. Um eventuell auftretende störende Punkte zu eliminieren, gibt es in diesem Programm zu Beginn die Möglichkeit, Punkte unterhalb einer vorher festgelegten Intensität auszusortieren. Im nächsten Schritt werden Bildpunkte zeilenweise zusammengefasst. Hierbei wird für jede Zeile einzeln überprüft, ob Punkte hierin existieren. Falls ja, wird über die entsprechenden x-Werte der Punkte in dieser Zeile gemittelt, wobei alle Punkte gleich stark gewichtet sind. Man erhält für jede Zeile, in der Punkte mit einer Intensität > 0 zu finden sind, einen gemittelten Punkt. Durch die Punkte, die man durch diesen Vorgang erhält, wird ein Polynom vom Grad 5 als Fit gelegt ($a \cdot x^5 + b \cdot x^4 + c \cdot x^3 + d \cdot x^2 + e \cdot x + f$). Diese Funktion

ist einfach für „MATLAB“ zu fitten, da es sich um eine von Beginn an integrierte Funktion handelt, die sich zudem noch gut über den Meniskus legt (Abbildungen 4.17 und 4.18). Abbildung 4.17 zeigt die gemittelte Form der Reflexion, wobei die Punkte zeilenweise zusammengefasst werden. Zusätzlich wird das Polynom eingefügt. In Abbildung 4.18 ist der Fit über den Plot der Meniskusreflexion aus Abbildung 4.16 gelegt.

Mit Hilfe der in Kapitel 3.4 angeführten geometrischen Überlegungen zur Berechnung des Strahlengangs und der Reflexion lässt sich eine Abhängigkeit zwischen dem Neigungswinkel des Meniskus an der Kontaktlinie und dem Neigungswinkel im Reflexionsbild herstellen. Hierfür wird angenommen, dass der Öffnungswinkel des Laserblattes klein ist und der zentrale Strahl des Lasers parallel zur x-Achse verläuft (Abbildung 3.4). Nun wird der Strahlengang eines Strahls verfolgt, der am Meniskus reflektiert wird. Hierbei startet man mit dem Strahl bei den Koordinaten des Lasers und führt nach und nach alle Reflexionen aus, bis man die Koordinaten des Schnittpunktes auf dem Schirm erhält, wobei die einzige veränderliche Variable die y-Koordinate aus Gleichung 3.13 ist. Durch die Bestimmung der Steigung zwischen den Reflexionen zweier benachbarter Strahlen erhält man folgende Abhängigkeit:

$$\alpha = \frac{1}{2}\theta_{Ref}, \quad (4.1)$$

wobei α der Neigungswinkel des Meniskus und θ_{Ref} der Neigungswinkel der Reflexion ist (Abbildungen 4.19 und 4.20). θ_{Ref} wird am unteren Ende der Meniskusreflexion bestimmt. Weiterhin ist zu beachten, dass der Neigungswinkel α sich aus dem Kontaktwinkel θ und dem Neigungswinkel der Zylinderoberfläche an der Kontaktlinie β zusammensetzt. β wird entweder optisch aus der Seitenansicht des Profils wie in Abbildung 4.19, oder rechnerisch aus der Gleichung für die Zylinderoberfläche gewonnen, wobei für die zweite Methode die Höhe der Kontaktlinie im Koordinatensystem notwendig ist.

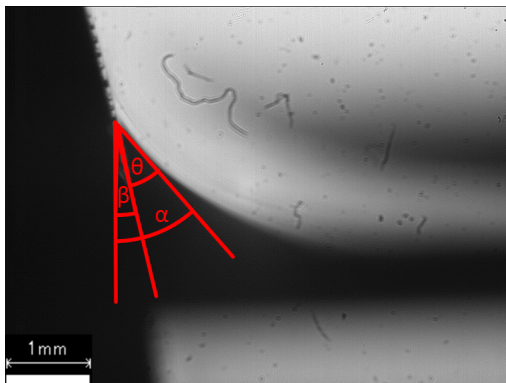


Abbildung 4.19: Seitenansicht des Meniskus, wobei die Wasseroberfläche oberhalb der Achse liegt. Der Neigungswinkel des Meniskus α setzt sich aus dem Neigungswinkel des Zylinders an der Kontaktlinie β und dem Kontaktwinkel θ zusammen.

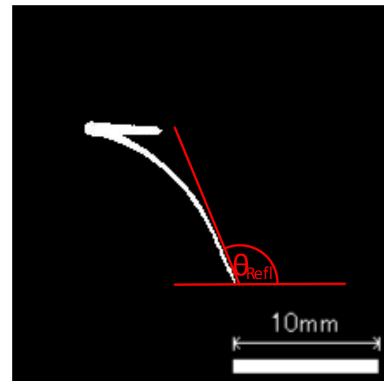


Abbildung 4.20: Der Neigungswinkel θ_{Ref} wird zwischen der Reflexion des Meniskus und der Horizontalen am unteren Ende der Reflexion bestimmt.

In einigen der in Kapitel 5.2 beschriebenen Experimente wird das Becken so weit gefüllt, dass die Zylinderachse gerade unter der Wasseroberfläche liegt, was einer Füllhöhe von ungefähr 5 mm über der Zylindermitte entspricht. Die daraus resultierende Korrektur beträgt $\beta = 5^\circ$. Liegt die Füllhöhe des Wassers im Bereich der Zylindermitte, so gilt für den Winkel der Tangente des Zylinders an der Kontaktlinie $\beta \sim \frac{h}{r}$, wenn h die Füllhöhe über der Zylindermitte und $r = 60\text{ mm}$ der Zylinderradius ist. Somit ist dieser Beitrag für Füllhöhen im Bereich um die zentrale Achse vernachlässigbar. Der

Kontaktwinkel errechnet sich über die Beziehung

$$\theta = \alpha - \beta. \quad (4.2)$$

Dies kann für die Bestimmung der Kontaktwinkel in dem Programm verwendet werden. Die an die Reflexion des Meniskus gefittete Funktion wird differenziert und in die Ableitung wird der unterste Punkt der gemittelten Reflexion am Meniskus eingesetzt. Daraus erhält man die Steigung m_{Ref} der Reflexion des Meniskus nah an der Kontaktlinie, die anhand der Formel

$$\theta_{Ref} = 180^\circ - \arctan(m_{Ref}) \quad (4.3)$$

in den Winkel θ_{Ref} umgerechnet wird. Ein Einsetzen in die Gleichungen 4.1 und 4.2 liefert den Kontaktwinkel θ .

Die bisher beschriebene Vorgehensweise zum Bestimmen des Kontaktwinkels anhand der Reflexion wird für jedes Bild des Videos einzeln vorgenommen. Die Vorgänge von „ImageJ“ können für ganze Videos ausgeführt werden, was die Vorbereitung der Videos für die Auswertung beschleunigt. Das in „MATLAB“ geschriebene Programm führt die Berechnung des Kontaktwinkels für jedes Bild einzeln aus. Da die Kontaktwinkel nicht in jedem Bild identisch sind, werden am Ende der Mittelwert und die Standardabweichung der Kontaktwinkel aller Bilder errechnet, wobei die Standardabweichung im weiteren Verlauf als Fehler des Kontaktwinkels angegeben wird.

Die Abbildungen 4.15 bis 4.18 und 4.20 sind alle aus Abbildung 4.12 entstanden. Für das in Abbildung 4.17 gezeigte Bild ergibt sich ein Kontaktwinkel von $(59 \pm 5)^\circ$, wobei der Fehler bei Einzelmessungen als eine pauschale Ungenauigkeit von 5° angegeben wird. Eine Mittelung über das gesamte Video mit 236 Bildern ergibt einen Kontaktwinkel von $(57 \pm 9)^\circ$.

4.5 Kurzbeschreibung der Kontrollmessungen

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden anhand der Reflexionen die Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Zylinderoberfläche bestimmt. Um das neu entwickelte Verfahren zu verifizieren, bedarf es jedoch Vergleichsmessungen. Diese werden optisch mittels seitlicher Beobachtung des Meniskusprofils aufgenommen, wobei jeweils unter den selben experimentellen Bedingungen gemessen wird (Kapitel 2.2.4). Die folgenden Aufnahmen beziehen sich auf dieselben experimentellen Bedingungen, wie sie in Kapitel 4.4 bereits verwendet wurden. Das Verfahren sowie das Auswerteprogramm stammen von Fell et al. ([12], [13], [14]).

Für die Aufnahme wird der in Abbildung 2.7 auf Seite 15 verwendete Aufbau benutzt. Dabei werden, wie bei der Reflexion, Videos aufgenommen, was mit einem Objektiv mit einem Arbeitsabstand von ca. 30 cm und einer 12-fach Vergrößerung geschieht. Abbildung 4.21 zeigt ein Bild aus einem

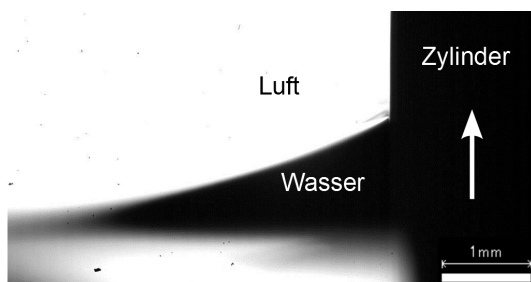


Abbildung 4.21: Originales Profil des Meniskus bei $7,9 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ bei der Entnetzung von Wasser auf PS.



Abbildung 4.22: Bearbeitetes Profil des Meniskus bei $7,9 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ bei der Entnetzung von Wasser auf PS.

solchen Video, das bei der Entnetzung von PS durch Wasser, bei einer Geschwindigkeit von $7,9 \frac{mm}{s}$ aufgenommen wurde. Der Kontrast des Bildes wird erhöht, sodass die Kontaktlinie zwischen Meniskus und Luft deutlicher wird. Zudem werden störende Pixel (z. B. aufgrund von Staub im Objektiv) im Bild eingefärbt. Anschließend wird das Bild soweit zugeschnitten, dass der rechte Bildrand mit der Zylinderoberfläche zusammenfällt und die glatte Wasseroberfläche den untersten Punkt des Bildes markiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.22 zu sehen.

Die Informationen der Bildpunkte werden wie bei der Reflexion in Kapitel 4.4 mittels „ImageJ“ in eine Textdatei übergeben und in „MATLAB“ eingelesen. Es wird wieder eine zeilenweise Betrachtung des Bildes durchgeführt, wobei in jeder Zeile das am weitesten links befindliche schwarze Pixel erkannt wird und alle weiteren gelöscht werden, sodass pro Zeile maximal ein Punkt übrig bleibt, die zusammen die Grenzlinie zwischen Wasser und Luft in der Profilsicht bilden. Durch diese Pixel wird eine Fitfunktion der Form $f = a \cdot e^{bx+c}$ gelegt. Durch Differenzieren und Einsetzen der Koordinaten des am nächsten am Zylinder befindlichen Punktes erhält man die Steigung des Meniskus sowie auch den Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Zylinder. Dies kann nun ebenfalls für ein gesamtes Video durchgeführt werden, sodass anhand der ermittelten Kontaktwinkel Mittelwert sowie Standardabweichung als Fehler bestimmt werden.

Für das einzelne Bild ergibt sich ein Winkel von $57 \pm 5^\circ$. Der Fehler beruht hier wieder auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung. Für das komplette Video mit 340 Bildern erhält man ebenfalls einen Kontaktwinkel von $57 \pm 5^\circ$. Dieser Fehler beruht nun aber nicht auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung sondern ist die statistische Streuung der Kontaktwinkel der einzelnen Bilder.

Mit Hilfe dieses Programms zur Auswertung werden die für die Simulation notwendigen Funktionen des Meniskusprofils bestimmt (Kapitel 3.4 und 5.1).

Ist der Kontrast zwischen Meniskus und umgebender Luft im Video zu schwach, sodass die Grenzlinie für „MATLAB“ nicht eindeutig erkennbar ist, werden die Kontaktwinkel von Hand ausgemessen. Bei ungefähr fünf Bildern eines Videos wird der Kontaktwinkel wie in Abbildung 4.19 bestimmt, woraus das arithmetische Mittel bestimmt wird. Aufgrund von Ungenauigkeiten beim Ablesen der Kontaktwinkel wird der Fehler in diesem Fall pauschal mit $\pm 5^\circ$ angegeben.

Kapitel 5

Verifizierung der Reflexionsmethode

5.1 Vergleich zwischen Simulation und Reflexion

Im Folgenden wird ein Vergleich zwischen der Reflexion und der in Kapitel 3.4 beschriebenen Simulation dieser Reflexion durchgeführt. Hierzu werden dieselben experimentellen Parameter betrachtet, wie für Bild 4.12 verwendet wurden, also dieselbe Beschichtung und dieselbe Rotationsgeschwindigkeit des Zylinders. Es handelt sich hierbei um PS auf Stahl, das von reinem Wasser entnetzt wird, wobei der Zylinder mit $7,9 \frac{mm}{s}$ rotiert. Der Neigungswinkel zwischen Laserblatt und Wasseroberfläche wird mit $\phi = 24^\circ$ bestimmt. Für den Vergleich wird ein Video des Meniskusprofils aufgenommen (Abbildung 4.21), was durch seitliche Beobachtung geschieht (Kapitel 2.2.3 und 2.2.4). Nach Kapitel 4.5 wird das Profil gefittet und die Funktion in das Programm zur Simulation eingegeben. Zusätzlich werden die Position des Lasers und des Schirms im Koordinatensystem bestimmt. All diese Parameter werden in das Programm eingegeben. Das Resultat hieraus sieht man in Abbildung 5.4, die identisch zu Abbildung 3.7 ist. Die verwendete Fitfunktion für den Meniskus wird um $0,2 mm$ nach unten verschoben, da ansonsten kein Schnittpunkt mit der glatten Wasseroberfläche zustande kommen würde, denn Exponentialfunktionen der Form $f = a \cdot e^{bx+c}$ haben keinen Schnittpunkt mit der x-Achse. Die geringe Verschiebung in z-Richtung hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Reflexionsbild. Der aus dem Fit des Meniskus erhaltene Kontaktwinkel beträgt 55° . Die anhand der Simulation berechneten Kontaktwinkel werden ohne Fehler bestimmt.

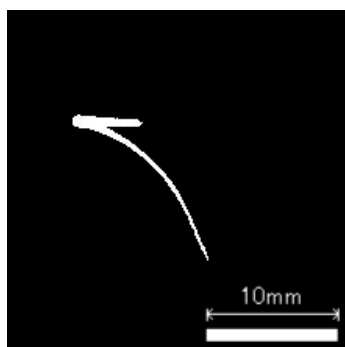


Abbildung 5.1: Bearbeitetes Reflexionsbild.

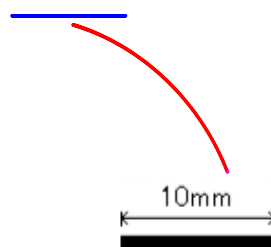


Abbildung 5.2: Simuliertes Reflexionsbild.

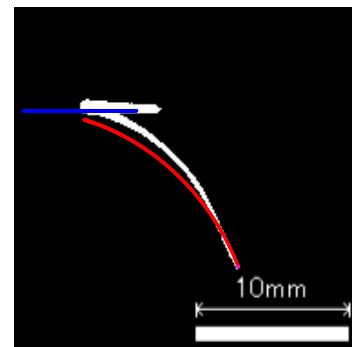


Abbildung 5.3: Bearbeitetes und simuliertes Reflexionsbild.

In den beiden Abbildungen 5.1 und 5.2 sind Original und Simulation des Reflexionsbildes dargestellt. Für die Simulation in Abbildung 5.2 wurde ein Ausschnitt aus Abbildung 5.4 verwendet. Abbildung 5.3 zeigt die beiden vorherigen Abbildungen übereinander gelegt. Reflexion und Simulation haben ähnliche Verläufe, besonders im Bereich der Kontaktlinie, der für unsere Berechnungen interessant ist.

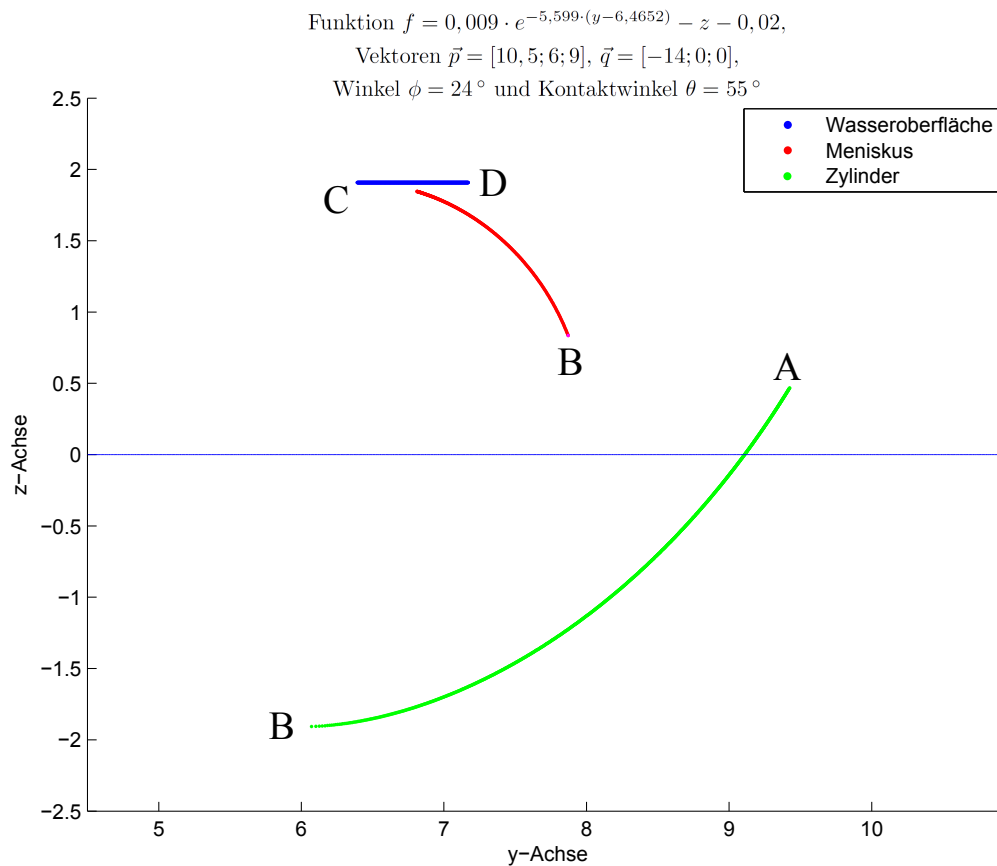


Abbildung 5.4: Simulation der Reflexion. Die Farben der simulierten Linien geben den jeweiligen Reflexionsort an: grün (Zylinder), rot (Meniskus) und blau (glatte Wasseroberfläche). Die Punkte B und C stellen die Reflexionsorte auf den Schnittgeraden zwischen Zylinder und Meniskus sowie Meniskus und glatter Wasseroberfläche dar. A und D sind die äußersten reflektierten Punkte. In der Überschrift sind die Position des Schirms, des Lasers, sowie dessen Neigungswinkel zur Wasseroberfläche, die Funktion des Meniskusprofils sowie der errechnete Kontaktwinkel angegeben, die die entscheidenden Parameter der Simulation darstellen.

Im weiteren Verlauf, dort wo der Meniskus in die glatte Wasseroberfläche übergeht, sind Abweichungen zu erkennen. Der Grund liegt darin, dass die Aufnahmen der Reflexion sowie des Profils zwar bei den selben experimentellen Parametern entstehen, es sich aber nicht um das identische Experiment handelt. Ein weiterer Grund kann sein, dass die Seitenansicht wohl eher nah am Rand des Zylinders aufgenommen wurde, die Reflexion hingegen in dessen Mitte. Mögliche Randeefekte würden also nur in der Seitenansicht eine Rolle spielen. Identische Verläufe von Reflexion und Simulation sind somit nicht zu erwarten. In Kapitel 6.3 wird diskutiert, dass sich die Form des Meniskus ständig ändert, sodass beide Bilder, das Profil des Meniskus und das Reflexionsbild nur Momentaufnahmen darstellen und somit kein exakt gleicher Verlauf erwartet werden kann.

Die Kontaktwinkel sind im Rahmen der Fehlerbalken identisch, wie Tabelle 5.1 zeigt. Die Kontaktwin-

| Art der Kontaktwinkelbestimmung | Kontaktwinkel [°] |
|---|-------------------|
| Reflexion: Ein Bild | 59 ± 5 |
| Reflexion: ganzes Video | 57 ± 9 |
| optische Methode nach Fell et al.: Ein Bild | 57 ± 5 |
| optische Methode nach Fell et al.: ganzes Video | 57 ± 5 |
| Simulation unter Verwendung von Matlab | 55 |

Tabelle 5.1: Zurückweichender Kontaktwinkel für PS auf Stahl bei einer Geschwindigkeit von $7,9 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Gegenüberstellung der Methoden zur Bestimmung des Kontaktwinkels.

kel, die anhand der Reflexion bestimmt wurden, stammen aus Kapitel 4.4, die der optischen Methode nach Fell et al. ([12], [13]) aus Kapitel 4.5. Dies zeigt, dass die Kontaktwinkel anhand der neu entwickelten Reflexionsmethode mit denen der optischen Methode nach Fell et al. übereinstimmen und dieses Verfahren prinzipiell für die Kontaktwinkelbestimmung geeignet ist. Auch der anhand der Simulation errechnete Kontaktwinkel liegt innerhalb der Fehlerbalken der restlichen Werte. Dies ist zudem eine Verifikation der in Kapitel 3.4 beschriebenen Simulation, auf der die Reflexionsmethode basiert. Somit ist es auch möglich, anhand der Reflexionsmethode Kontaktwinkel zu bestimmen.

5.2 Verwendete Systeme

Im Folgenden werden nun einige Messreihen angeführt, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden. Diese dienen dem Zweck, die angestellten Überlegungen und damit auch die neu entwickelte Methode, die Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen einem Festkörper und einem Fluid mit Hilfe der Reflexion eines Lichtblatts, zu verifizieren. Hierzu werden zurückweichende Kontaktwinkel betrachtet, die zum Einen mittels der Reflexionsmethode (Kapitel 4.4), zum Anderen bei gleichen experimentellen Bedingungen (Geschwindigkeit, Tensidkonzentration, Beschichtung) anhand der optischen Methode (Kapitel 2.2.4) bestimmt wurden. Die Auswertung der Videos geschieht nach den in den Kapiteln 4.4 und 4.5 aufgeführten Methoden. Die so erhaltenen Werte werden verglichen und diskutiert. Für die verwendeten Materialien und Oberflächen, siehe Kapitel 4.2.1.

5.2.1 Wasser auf mit PS beschichteter Stahloberfläche

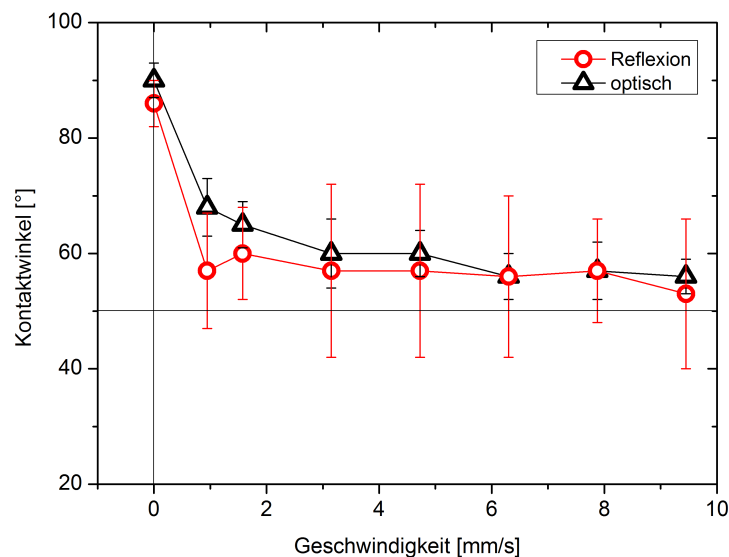


Abbildung 5.5: Zurückweichender Kontaktwinkel für PS auf Stahl. Es wird nur mit Wasser benetzt. Anhand der Reflexion und anhand der optischen Methode bestimmte Kontaktwinkel werden gegenübergestellt. Die Konstante bei $\theta = 45^\circ$ symbolisiert die untere Grenze zum Bestimmen von Kontaktwinkeln.

Die erste Vergleichsmessung wurde mit dem mit PS beschichteten Stahlzylinder durchgeführt (Kapitel 4.2.2), an dem die Entnetzung mit Wasser betrachtet wird. Die betrachteten Geschwindigkeiten liegen im Bereich von $0 - 10 \frac{mm}{s}$ und der Neigungswinkel zwischen Laserblatt und Wasseroberfläche beträgt $\phi = 24^\circ$. Für die hier durchgeführte Messreihe befindet sich die Wasseroberfläche auf der Höhe der Zylinderachse. Da jedoch kein Tensid verwendet wird, haben Einschränkungen des Tensidtransports

nach Fell et al. [13] und Kapitel 2.4 keinen Einfluss auf die Kontaktwinkel. Aufgrund der Füllhöhe, die Zylinderoberfläche steht senkrecht zur ungestörten Wasseroberfläche, ist die in Kapitel 4.4 beschriebene Korrektur des Kontaktwinkels θ durch den Neigungswinkel der Zylinderoberfläche β nicht notwendig, sodass sich Gleichung 4.2 zu $\theta = \alpha$ vereinfacht.

Abbildung 5.5 zeigt die Kontaktwinkel für Wasser auf Polystyrol, wobei die schwarzen Dreiecke für die anhand der optischen Kontrollmethode bestimmten Kontaktwinkel stehen und die roten Kreise die mittels der neuen Reflexionsmethode bestimmten Kontaktwinkel darstellen. Die dargestellten Kontaktwinkel samt Fehler finden sich in Tabelle 5.2. Die optisch ermittelten Werte wurden mit dem in Kapitel 4.5 beschriebenen Programm bestimmt. Die Form beider Kurven ist sehr ähnlich. Weiterhin liegen fast alle Werte für die Kontaktwinkel der einen Messreihe innerhalb der Fehlerintervalle der jeweils anderen, sodass nicht nur die Form, sondern auch der Verlauf sehr ähnlich ist. Es zeigt sich, dass sich die erwartete Abhängigkeit der Kontaktwinkel von der Geschwindigkeit einstellt: Bei steigender Geschwindigkeit wird der Kontaktwinkel kleiner, wobei der Abfall der Kontaktwinkel bei kleinen Geschwindigkeiten stärker ausgeprägt ist als bei großen Geschwindigkeiten (siehe Abbildung 2.4 und Kapitel 2.2 für den allgemeinen Verlauf).

Auffällig sind die hohen Fehlerbalken in der Größenordnung von $8 - 15^\circ$ der anhand der Reflexion bestimmten Kontaktwinkel. Diese werden aus den statistischen Schwankungen der für jedes Bild einzeln bestimmten Kontaktwinkel errechnet. Diese scheinen aufgrund der großen Fehlerbalken lokal sehr stark zu schwanken, was auf die in den Kapiteln 4.2.3 und 4.4 diskutierte Rauigkeit der Oberfläche zurückzuführen ist. Die starken Schwankungen sind in den optisch ermittelten Kontaktwinkeln nicht zu sehen, was zeigt, dass die Reflexionsmethode sensitiver für lokale Unterschiede der Kontaktlinie und damit auch für Kontaktwinkel ist, als dies bei der Methode nach Fell et al. ([12], [13]) der Fall ist. Bei der optischen Bestimmung wird der Kontaktwinkel durch Extrapolation des Meniskus hin zur Kontaktlinie bestimmt (Abbildung 4.19). Dabei liegt der Abstand zwischen Start der Extrapolation und der Kontaktlinie üblicherweise in der Größenordnung von $200 - 400 \mu\text{m}$. Bei der Reflexion wird im Reflexionsbild des Meniskus hin zur Kontaktlinie extrapoliert (Abbildung 4.17). Bei einem Vergleich zwischen der Reflexion und deren Simulation (Abbildung 5.3) stellt sich heraus, dass bei der Reflexion bereits deutlich geringere Abstände zur Kontaktlinie ($30 - 60 \mu\text{m}$) in die Extrapolation einfließen und diese bedeutend beeinflussen. Das liegt daran, dass der Bereich um die Kontaktlinie durch die Reflexion stark vergrößert auf dem Schirm dargestellt wird und somit kleine Veränderungen stärker ins Gewicht fallen, als dies zuvor bei der optischen Beobachtung der Fall war. Der statische Kontaktwinkel liegt bei beiden Varianten in dem selben Bereich ($90 \pm 3^\circ$ für die optische Methode und $86 \pm 4^\circ$ für die Reflexion). Auch die Fehlerintervalle sind bei der Reflexion gering, was zu erwarten ist, da sich im statischen Fall die Kontaktlinie und damit auch der lokale Kontaktwinkel nicht verändern sollten. Für $0,9 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ wiederum ergeben sich für die Kontaktwinkel optisch $68 \pm 5^\circ$ und per Reflexion $57 \pm 10^\circ$. Der Unterschied hierbei ist mit 11° sehr groß, ungeachtet des großen Fehlers der Reflexionsmessung.

| Geschwindigkeit $[\frac{\text{mm}}{\text{s}}]$ | RCA mittels optischer Methode $[\circ]$ | RCA mittels Reflexion $[\circ]$ |
|--|---|---------------------------------|
| 0,0 | 90 ± 3 | 86 ± 4 |
| 0,9 | 68 ± 5 | 57 ± 10 |
| 1,6 | 65 ± 4 | 60 ± 8 |
| 3,2 | 60 ± 6 | 57 ± 15 |
| 4,7 | 60 ± 4 | 57 ± 15 |
| 6,3 | 56 ± 4 | 56 ± 14 |
| 7,9 | 57 ± 5 | 57 ± 9 |
| 9,5 | 56 ± 3 | 53 ± 13 |

Tabelle 5.2: Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für PS auf Stahl. Es wird nur mit Wasser benetzt. Anhand der Reflexion und anhand der optischen Methode bestimmte Kontaktwinkel werden gegenübergestellt.

Im weiteren Verlauf nähern sich die beiden Kurven wieder einander an, sodass die Unterschiede der Kontaktwinkel nicht größer als 5° sind, bei Fehlern von $3 - 6^\circ$ für die optische und $8 - 15^\circ$ für die Reflexionsmethode. Dies zeigt, dass die Reflexionsmethode grundsätzlich mit der optischen Methode vergleichbare Ergebnisse liefert, auch wenn die Fehler noch sehr groß sind. Hiervon ausgehend ist der große Unterschied bei $0,9 \frac{mm}{s}$ als Ausreißer zu werten, dessen Ursache möglicherweise in lokalen Schwankungen der PS-Beschichtung auf dem Zylinder liegt.

5.2.2 CTAB auf hydrophober Glasoberfläche

Eine weitere Messung wird auf dem mit der dünnen Glasplatte beklebten Zylinder durchgeführt. Dieser ist mittels HMDS hydrophobisiert worden, um größere Kontaktwinkel zu erhalten. Es wird die Entnetzung von einer wässrigen CTAB-Lösung betrachtet (Kapitel 4.2). Diese liegen in den Konzentrationen von 0,00 CMC, 0,05 CMC, 0,10 CMC und 0,20 CMC vor. Der Neigungswinkel zwischen Laserblatt und Wasseroberfläche beträgt $\phi = 24^\circ$. Die Wasseroberfläche befindet sich für diese Messung knapp oberhalb der Zylinderachse, sodass der Neigungswinkel der Zylinderoberfläche an der Kontaktlinie $\beta = 5^\circ$ beträgt. Um diesen Winkel muss der anhand der Reflexion bestimmte Winkel α korrigiert werden, damit sich der Kontaktwinkel ergibt (Gleichung 4.2 auf Seite 44). Es können nur Winkel im Bereich von ca. $40 - 85^\circ$ bestimmt werden (Kapitel 6.1). Die Messung wird für Rotationsgeschwindigkeiten des Zylinders von $0 - 0,35 \frac{mm}{s}$ durchgeführt. In Tabelle 5.3 sind die anhand der Reflexion bestimmten Kontaktwinkel samt Fehler eingetragen, wovon viele unterhalb der Grenze von 40° liegen. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Ende der Reflexion in einigen Fällen nicht richtig erkannt werden kann, das Ende der Meniskusreflexion aber auch teilweise nach links abknickt (Kapitel 6.1).

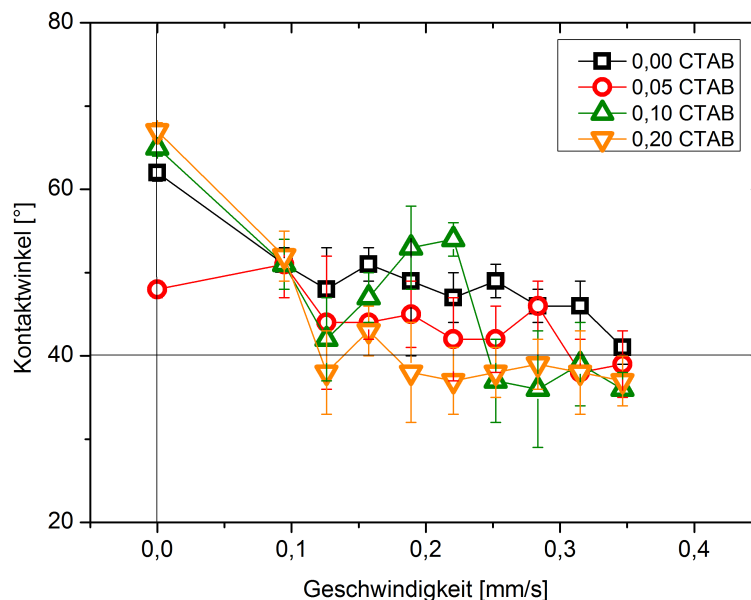


Abbildung 5.6: Zurückweichender Kontaktwinkel für CTAB auf hydrophobisiertem Glas. Für verschiedene Konzentrationen von CTAB werden die anhand der Reflexion bestimmten Kontaktwinkel gegen die Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen. Es können Kontaktwinkel im Bereich von ca. $40 - 85^\circ$ bestimmt werden. Die Konstante bei $\theta = 40^\circ$ symbolisiert die untere Grenze zum Bestimmen von Kontaktwinkeln.

In Abbildung 5.6 sind die anhand der Reflexionsmethode bestimmten Kontaktwinkel gegen die Geschwindigkeit der Zylinderoberfläche aufgetragen. Diese werden für die zurückweichende Kontaktlinie aufgenommen, wobei die Darstellung wie folgt aussieht: reines Wasser (schwarze Quadrate), 0,05 CMC

| Geschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$] | RCA bei 0,00 CMC [°] | RCA bei 0,05 CMC [°] | RCA bei 0,10 CMC [°] | RCA bei 0,20 CMC [°] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0,00 | 62 ± 1 | 48 ± 1 | 65 ± 1 | 67 ± 1 |
| 0,09 | 51 ± 2 | 51 ± 4 | 51 ± 3 | 52 ± 3 |
| 0,13 | 48 ± 5 | 44 ± 8 | 42 ± 5 | 38 ± 5 |
| 0,16 | 51 ± 2 | 44 ± 2 | 47 ± 3 | 43 ± 3 |
| 0,19 | 49 ± 9 | 45 ± 4 | 53 ± 5 | 38 ± 6 |
| 0,22 | 47 ± 3 | 42 ± 5 | 54 ± 2 | 37 ± 4 |
| 0,25 | 49 ± 2 | 42 ± 4 | 37 ± 5 | 38 ± 3 |
| 0,28 | 46 ± 2 | 46 ± 3 | 36 ± 7 | 39 ± 3 |
| 0,32 | 46 ± 3 | 38 ± 4 | 39 ± 5 | 38 ± 5 |
| 0,35 | 41 ± 2 | 39 ± 4 | 36 ± 2 | 37 ± 3 |

Tabelle 5.3: Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für CTAB auf hydrophobisiertem Glas. Für verschiedene Konzentrationen von CTAB werden die anhand der Reflexion bestimmten Kontaktwinkel gegen die Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen.

CTAB (rote Kreise), 0,10 CMC CTAB (grüne Dreiecke), 0,20 CMC CTAB (orangene Dreiecke). Die Fehlerbalken resultieren aus der statistischen Streuung der für ein gesamtes Video bestimmten Kontaktwinkel. Diese liegen für alle Messwerte im Bereich von $1 - 9^\circ$, wobei der Großteil der Fehler im Bereich bis 5° liegt. Dies zeigt im Vergleich zu PS auf Stahl (Kapitel 5.2.1), dass die Fehler deutlich kleiner sind. Das liegt an der bereits diskutierten glatteren Oberfläche und den daraus resultierenden geringeren Schwankungen der Kontaktlinie. Das spiegelt sich auch in deutlich schwächer ausgeprägten Auffächerungen der Meniskusreflexion nahe der Kontaktlinie wider (Kapitel 4.4 und 6.3). Das Verhalten in Abbildung 5.6 ist mit dem Erwarteten vergleichbar (Abbildung 2.17, Kapitel 2.4).

Die Gleichgewichtskontaktwinkel sind nicht miteinander vergleichbar. Für 0,10 CMC und 0,20 CMC ist dieser wertmäßig größer als für reines Wasser und somit größer als erwartet. Normalerweise sollte bei steigender Tensidkonzentration und damit sinkender Oberflächenspannung auch der statische Kontaktwinkel absinken (Kapitel 2.1.1). Für 0,05 CMC liegt der Wert zwar unter dem für reines Wasser, ist aber kleiner als für höhere Tensidkonzentrationen, was sich nicht mit dem erwarteten Verhalten deckt.

Für die Geschwindigkeit von $0,09 \frac{mm}{s}$ ergibt sich für alle vier Konzentrationen der gleiche Kontaktwinkel, es liegt für alle Konzentrationen mit Ausnahme von 0,05 CMC eine Abnahme des Kontaktwinkels bei zunehmender Geschwindigkeit vor. Diese Kontaktwinkel sind nur bedingt vergleichbar, da der Motor bei der vorliegenden Geschwindigkeit von $0,09 \frac{mm}{s}$ gerade anfängt zu rotieren. Bei Beobachtung des Zylinders mit einem Objektiv mit großer Vergrößerung ist zu sehen, dass der Zylinder bei solch kleinen Geschwindigkeiten nicht gleichmäßig rotiert sondern sich in „Schritten“ bewegt. Dies kann durch die Keramikdichtungen kommen, deren Reibung zu groß ist, als dass der Zylinder bei solch kleinen Geschwindigkeiten gleichmäßig rotieren könnte. Die Keramikdichtungen stellen das Bindeglied zwischen Zylinderachse und Becken dar. Sie sorgen dafür, dass an den Achsen kein Wasser aus dem Becken austreten kann (Kapitel 4.1).

Bei weiter zunehmenden Geschwindigkeiten liegt bei allen Tensidkonzentrationen insgesamt ein Absinken der Kontaktwinkel vor, bei Fehlern im Bereich von $1 - 9^\circ$. Das Abfallen der Kontaktwinkel findet nicht gleichmäßig statt, sondern es treten Schwankungen auf, die dafür sorgen, dass die Werte um den erwarteten Verlauf schwanken. Dieser erwartete Verlauf ist insgesamt aber erfüllt. Bei jeder Konzentration existieren Kontaktwinkel, die stark (zwischen 5 und 10°) vom erwarteten Verlauf abweichen. Dies liegt möglicherweise an lokal unterschiedlichen Rauigkeiten der Oberfläche oder an lokalen Unterschieden in der Beschichtung (Kapitel 4.2.3 und 4.4).

In Abbildung 5.7 sind die Kontaktwinkel für CTAB auf mit HMDS hydrophobisiertem Glas dargestellt (Tabelle 5.4 zeigt die in Abbildung 5.7 gezeigten Messwerte). Diese werden anhand der optischen Me-

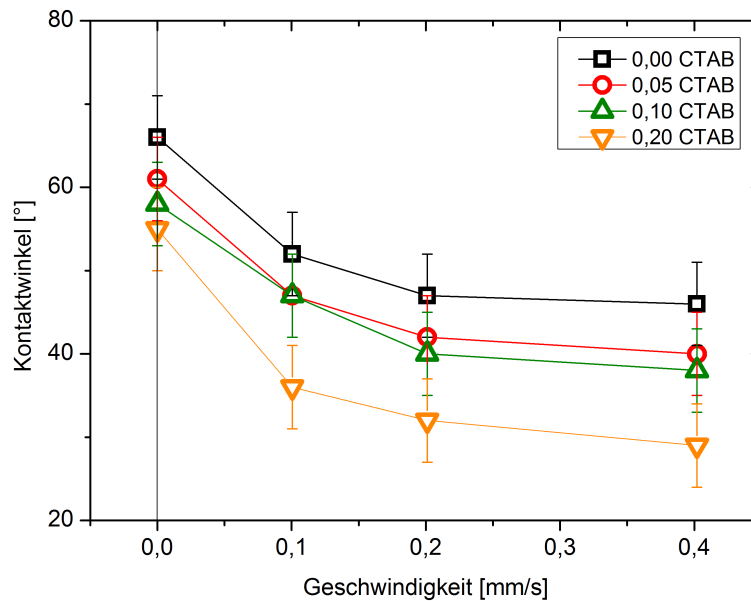


Abbildung 5.7: Zurückweichender Kontaktwinkel für CTAB auf hydrophobisiertem Glas. Für verschiedene Konzentrationen von CTAB werden die anhand optischer Beobachtung bestimmten Kontaktwinkel gegen die Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen.

| Geschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$] | RCA bei 0,00 CMC [°] | RCA bei 0,05 CMC [°] | RCA bei 0,10 CMC [°] | RCA bei 0,20 CMC [°] |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0,00 | 66 ± 5 | 61 ± 5 | 58 ± 5 | 55 ± 5 |
| 0,10 | 52 ± 5 | 47 ± 5 | 47 ± 5 | 36 ± 5 |
| 0,20 | 47 ± 5 | 42 ± 5 | 40 ± 5 | 32 ± 5 |
| 0,40 | 46 ± 5 | 40 ± 5 | 38 ± 5 | 29 ± 5 |

Tabelle 5.4: Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für CTAB auf hydrophobisiertem Glas. Für verschiedene Konzentrationen von CTAB werden die anhand optischer Beobachtung bestimmten Kontaktwinkel gegen die Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen. Der Fehler wird pauschal mit 5° angegeben.

thode nach Fell et al. ([12], [13]) bestimmt und stammen aus [14]. Die Konzentrationen an CTAB sind identisch zu denen in Abbildung 5.6, auch der Geschwindigkeitsbereich wurde gleich gewählt, jedoch mit größeren Abständen zwischen den Geschwindigkeiten, sodass weniger Datenpunkte vorliegen. Die Kontaktwinkel wurden bei den gleichen experimentellen Bedingungen wie für Abbildung 5.6 bestimmt; es handelt sich aber nicht um das selbe Experiment, sodass die Werte experimentellen Schwankungen unterliegen. Die schwarzen Quadrate stehen für reines Wasser, die roten Kreise symbolisieren eine Lösung aus Wasser und 0,05 CMC CTAB. Die nach oben zeigenden grünen Dreiecke stehen für eine Lösung mit 0,10 CMC und die nach unten zeigenden orangenen Dreiecke für eine Lösung mit 0,20 CMC. Die Fehler werden mit 5° angegeben, da die Bestimmung der Kontaktwinkel aufgrund geringer Intensität im Video nicht automatisch bestimmt wurden, sondern von Hand ausgemessen worden sind (Kapitel 4.5). Der erwartete Verlauf, die Abnahme des Kontaktwinkels bei steigender Geschwindigkeit bzw. steigender Tensidkonzentration, ist deutlich zu erkennen (Abbildung 2.17, Kapitel 2.4). Zwischen den Kontaktwinkeln für 0,05 CMC und 0,10 CMC beträgt der Unterschied maximal 3°.

In Abbildung 5.8 werden die anhand der Reflexion bestimmten Kontaktwinkel denen der optischen Methode gegenübergestellt, was für jede Konzentration an CTAB separat geschieht. Die Werte können aufgrund unterschiedlicher betrachteter Geschwindigkeiten nicht direkt miteinander verglichen werden, ein Vergleich der Verläufe ist aber möglich. Abbildung 5.8(a) zeigt die Verläufe für 0,00 CMC.

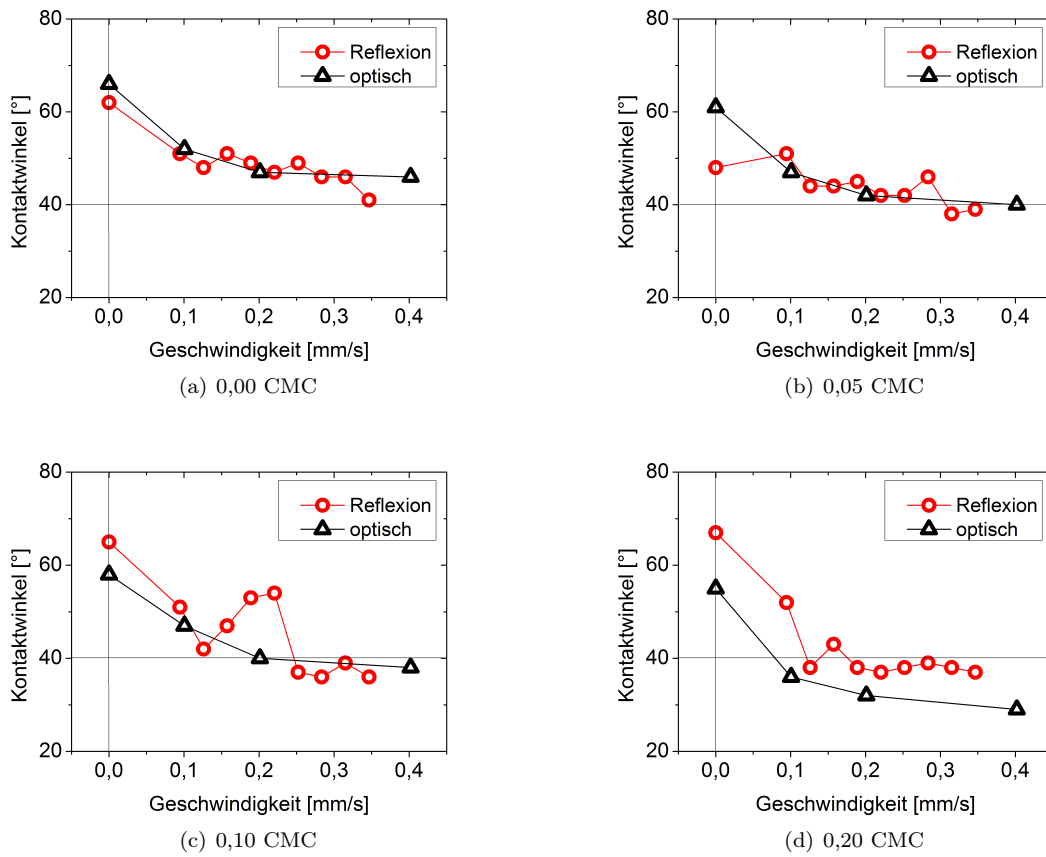


Abbildung 5.8: Zurückweichender Kontaktwinkel für CTAB auf hydrophobisiertem Glas. Die anhand der Reflexion (rote Kreise) und der optischen Methode (schwarze Dreiecke) ermittelten Kontaktwinkel werden für jede Konzentration einzeln gegenüber gestellt: (a) 0,00 CMC; (b) 0,05 CMC; (c) 0,10 CMC; (d) 0,20 CMC. Die Konstante bei $\theta = 40^\circ$ symbolisiert die untere Grenze zum Bestimmen von Kontaktwinkeln.

Sie sind beide vergleichbar. Die anhand der Reflexion bestimmten Kontaktwinkel streuen leicht mit $\pm 3^\circ$ um die Kurve der optisch ermittelten Werte. Der aus der Reflexion bestimmte Wert für $0,35 \frac{mm}{s}$ weicht stärker von dem Verlauf ab.

Für 0,05 CMC ist das Verhalten ähnlich (Abbildung 5.8(b)). Der statische Kontaktwinkel für die Reflexionsmethode weicht mit 48° gegenüber 61° stark vom optisch ermittelten Wert ab. Bei zunehmenden Geschwindigkeiten liegt erneut eine Streuung der Kontaktwinkel via Reflexion um den Verlauf der optisch ermittelten Werte vor, mit einem Ausreißer der Reflexionsmethode bei $0,28 \frac{mm}{s}$.

Für 0,10 CMC liegt ein anderes Verhalten vor. Die per Reflexion bestimmten Winkel streuen um die Kurve der optisch ermittelten, die Streuung ist aber stärker als bei den vorherigen Konzentrationen (Abbildung 5.8(c)). Im statischen Fall beträgt der per Reflexion bestimmte Kontaktwinkel mit 65° 7° mehr als für den optischen Winkel. Bis zu einer Geschwindigkeit von $0,13 \frac{mm}{s}$ ist der Verlauf sehr ähnlich, wobei ab einer Geschwindigkeit von $0,16 \frac{mm}{s}$ der per Reflexion bestimmte Kontaktwinkel stark zunimmt und oberhalb der Kurve der optisch ermittelten Winkel liegt. Ab $0,25 \frac{mm}{s}$ fällt der aus der Reflexion bestimmte Winkel stark ab und passt sich dem Verhalten der optisch ermittelten Kontaktwinkel an. Ursache für den starken Anstieg der per Reflexion bestimmten Kontaktwinkel könnten Unregelmäßigkeiten der verwendeten Beschichtung sein.

In Abbildung 5.8(d) ist der Vergleich für 0,20 CMC zu sehen. Das grundlegende Verhalten beider Kurven ist mit dem der drei vorherigen Konzentrationen vergleichbar. Es ist aber zu sehen, dass die Kurve der optisch ermittelten Kontaktwinkel deutlich unter den per Reflexion bestimmten Werten

liegt. Bis zu einer Geschwindigkeit von $0,13 \frac{mm}{s}$ nähern sich die per Reflexion bestimmten Werte den optisch bestimmten an, wobei ab dieser Geschwindigkeit der Kontaktwinkel der Reflexion nicht mehr abfällt, im Gegensatz zum optisch ermittelten Kontaktwinkel. Eine Möglichkeit könnte hierbei sein, dass die Grenze der mit der Reflexionsmethode bestimmbar Winkel erreicht ist (Kapitel 6.1). Die untere Grenze für ermittelbare Kontaktwinkel liegt bei dem vorliegenden Experiment bei ca. 40° , die in Abbildung 5.8(d) in Form einer zusätzlichen horizontalen Linie eingezeichnet ist. Diese Grenze wird von 7 der 10 aus der Reflexion bestimmten Kontaktwinkel unterschritten.

In Abbildung 5.9 sind Kontaktwinkel aufgetragen, die mit der Reflexionsmethode aufgenommen wurden. Es werden verschiedene Geschwindigkeiten betrachtet, für die die Kontaktwinkel gegen die Tensidkonzentration aufgetragen sind. Es handelt sich um $0,13 \frac{mm}{s}$ (schwarze Dreiecke), $0,25 \frac{mm}{s}$ (grüne Fünfecke) und $0,35 \frac{mm}{s}$ (orangene Kreise). Die Verläufe der drei Kurven zeigen, dass für zunehmende Tensidkonzentrationen der Kontaktwinkel bei gleicher Geschwindigkeit abnimmt. Bei $0,13 \frac{mm}{s}$ ist das Verhalten sehr gut zu erkennen, bei den höheren Geschwindigkeiten findet von $0,10$ CMC hin zu $0,20$ CMC keine Kontaktwinkelabnahme statt. Dabei spielt die bereits diskutierte Begrenzung der messbaren Kontaktwinkel mittels der Reflexionsmethode eine Rolle, was in Abbildung 5.8(d) zu sehen ist. Demnach stimmen die Kontaktwinkel der Reflexion bei einer Konzentration von $0,20$ CMC und einer Geschwindigkeit von $0,13 \frac{mm}{s}$ gut mit den optisch ermittelten Werten überein, was bei gleicher Konzentration und höheren Geschwindigkeiten nicht mehr der Fall ist. Beachtet man die untere Grenze für bestimmbar Kontaktwinkel (ca. 40°) und lässt diese Kontaktwinkel aus der Betrachtung in Abbildung 5.9 heraus, stellt sich der erwartete Verlauf ein.

Im Gesamtvergleich zeigt sich, dass die anhand der Reflexionsmethode bestimmten Kontaktwinkel grundsätzlich vergleichbar zu den optisch ermittelten Werten sind, jedoch eine größere Messungenauigkeit aufweisen.

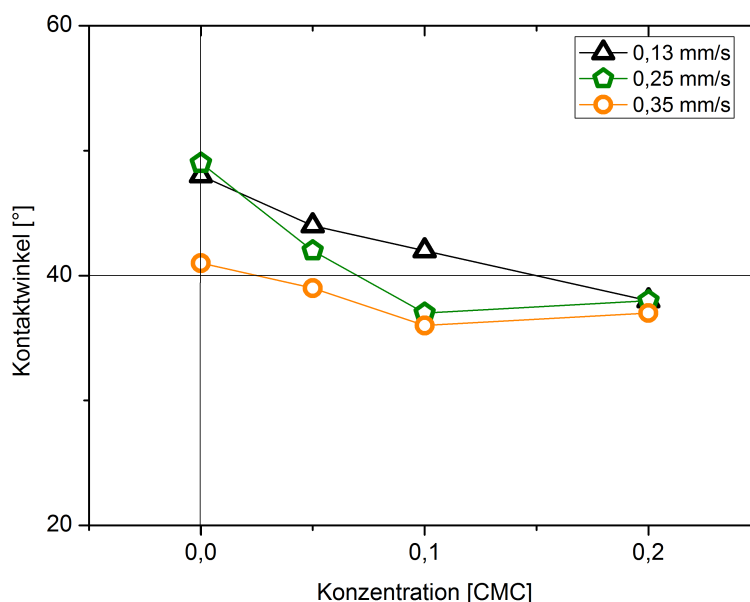


Abbildung 5.9: Zurückweichender Kontaktwinkel für CTAB auf hydrophobisiertem Glas. Die Kontaktwinkel werden für verschiedene Geschwindigkeiten gegen die Konzentration des Tensids aufgetragen. Die Konstante bei $\theta = 40^\circ$ symbolisiert die untere Grenze zum Bestimmen von Kontaktwinkeln.

5.2.3 SDS auf hydrophober Glasoberfläche

Weiterhin wird eine Messreihe mit SDS aufgenommen. Die experimentellen Parameter sind analog zu denen in Kapitel 5.2.2: Es wird auf mit HMDS beschichteten Glas gemessen, wobei wässrige SDS-Lösungen mit Konzentrationen von 0,00 CMC, 0,05 CMC und 0,10 CMC verwendet werden (Kapitel 4.2). Höhere Konzentrationen sind aufgrund zu kleiner Kontaktwinkel der Reflexion nicht möglich. Der Neigungswinkel zur Wasseroberfläche beträgt $\phi = 24^\circ$ und die Wasseroberfläche befindet sich oberhalb der Zylinderachse, sodass der Kontaktwinkel in Gleichung 4.2 um $\beta = 5^\circ$ korrigiert werden muss. Dadurch ergibt sich ein messbarer Kontaktwinkelbereich von $40 - 85^\circ$ (Kapitel 6.1). Die Messung wird bei $0 - 0,35 \frac{mm}{s}$ durchgeführt, wobei der zurückweichende Kontaktwinkel betrachtet wird. Abbildung 5.10 zeigt die in Tabelle 5.5 eingetragenen Kontaktwinkel, aufgetragen gegen die Geschwindigkeit. Die

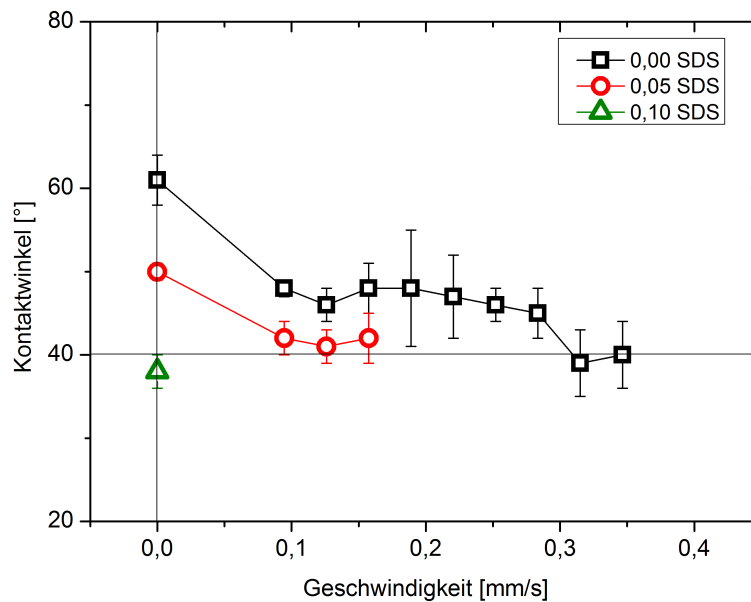


Abbildung 5.10: Zurückweichender Kontaktwinkel für SDS auf hydrophobisiertem Glas. Für verschiedene Konzentrationen von SDS werden die anhand der Reflexion bestimmten Kontaktwinkel gegen die Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen. Es können Kontaktwinkel im Bereich von ca. $40 - 85^\circ$ bestimmt werden. Die Konstante bei $\theta = 40^\circ$ symbolisiert die untere Grenze zum Bestimmen von Kontaktwinkeln.

| Geschwindigkeit $[\frac{mm}{s}]$ | RCA bei 0,00 CMC $[\circ]$ | RCA bei 0,05 CMC $[\circ]$ | RCA bei 0,10 CMC $[\circ]$ |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0,00 | 61 ± 3 | 50 ± 1 | 38 ± 2 |
| 0,09 | 48 ± 1 | 42 ± 4 | |
| 0,13 | 46 ± 2 | 41 ± 8 | |
| 0,16 | 48 ± 3 | 42 ± 2 | |
| 0,19 | 48 ± 7 | | |
| 0,22 | 47 ± 5 | | |
| 0,25 | 46 ± 2 | | |
| 0,28 | 45 ± 3 | | |
| 0,32 | 39 ± 4 | | |
| 0,35 | 40 ± 4 | | |

Tabelle 5.5: Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für SDS auf hydrophobisiertem Glas. Für verschiedene Konzentrationen von SDS werden die anhand der Reflexion bestimmten Kontaktwinkel gegen die Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen.

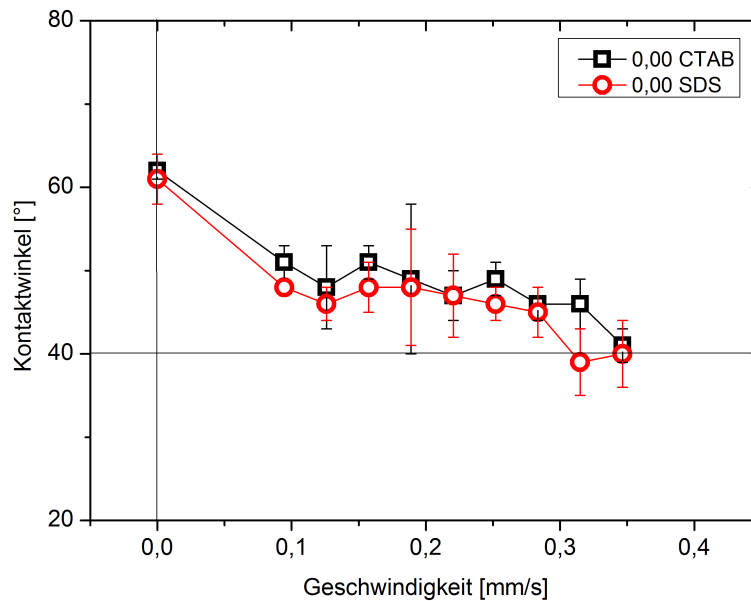


Abbildung 5.11: Zurückweichender Kontaktwinkel für SDS und CTAB auf hydrophobisiertem Glas. Für reines Wasser werden die per Reflexion bestimmten Kontaktwinkel gegen die Geschwindigkeiten aufgetragen.

schwarzen Quadrate stehen für reines Wasser, rote Kreise für 0,05 CMC und die grünen Dreiecke für eine Lösung aus 0,10 CMC SDS. Die Fehler der Kontaktwinkel liegen im Bereich von $1 - 7^\circ$. Das Verhalten in Abbildung 5.10 ist mit dem Erwarteten vergleichbar (Abbildung 2.17, Kapitel 2.4).

Die Kontaktwinkel für 0,00 CMC, also reines Wasser ohne Tensid sind vergleichbar zu denen in Kapitel 5.2.2, sie stimmen innerhalb ihrer Fehlerintervalle überein. Die Unterschiede betragen für alle Kontaktwinkel maximal 3° , mit Ausnahme von $0,32 \frac{mm}{s}$, wo der Unterschied 7° beträgt, was als Messfehler betrachtet werden kann. Ansonsten zeigt sich die erwartete Abnahme des Kontaktwinkels mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit (Abbildung 5.11). Die schwarzen Quadrate stehen für reines Wasser vor der CTAB-Messung und die roten Kreise für reines Wasser vor der SDS-Messung.

Für eine Konzentration von 0,05 CMC ist es nur noch möglich, bis zu einer Geschwindigkeit von $0,16 \frac{mm}{s}$ zu messen. Bei höheren Geschwindigkeiten ist das in Abbildung 6.1(b) gezeigte Verhalten zu sehen, nämlich dass die Reflexion des Meniskus bis unter die Wasseroberfläche reicht und demnach nicht ausgewertet werden kann. In diesem Fall beträgt der Kontaktwinkel bereits weniger als 40° . Die Kontaktwinkel, die messbar sind, entsprechen dem erwarteten Verlauf.

Bei einer Konzentration von 0,10 CMC ist nur der statische Kontaktwinkel messbar. Für alle weiteren Geschwindigkeiten ergeben sich Kontaktwinkel von deutlich weniger als 40° , die nicht mehr messbar sind.

| Geschwindigkeit $[\frac{mm}{s}]$ | RCA bei | RCA bei | RCA bei |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | 0,00 CMC $[^\circ]$ | 0,05 CMC $[^\circ]$ | 0,10 CMC $[^\circ]$ |
| 0,00 | 65 ± 5 | 63 ± 5 | 60 ± 5 |
| 0,10 | 50 ± 5 | 48 ± 5 | 47 ± 5 |
| 0,20 | 48 ± 5 | 46 ± 5 | 44 ± 5 |
| 0,40 | 45 ± 5 | 45 ± 5 | 42 ± 5 |

Tabelle 5.6: Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für SDS auf hydrophobisiertem Glas. Für verschiedene Konzentrationen von SDS werden die anhand optischer Beobachtung bestimmten Kontaktwinkel gegen die Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen. Der Fehler wird pauschal mit 5° angegeben.

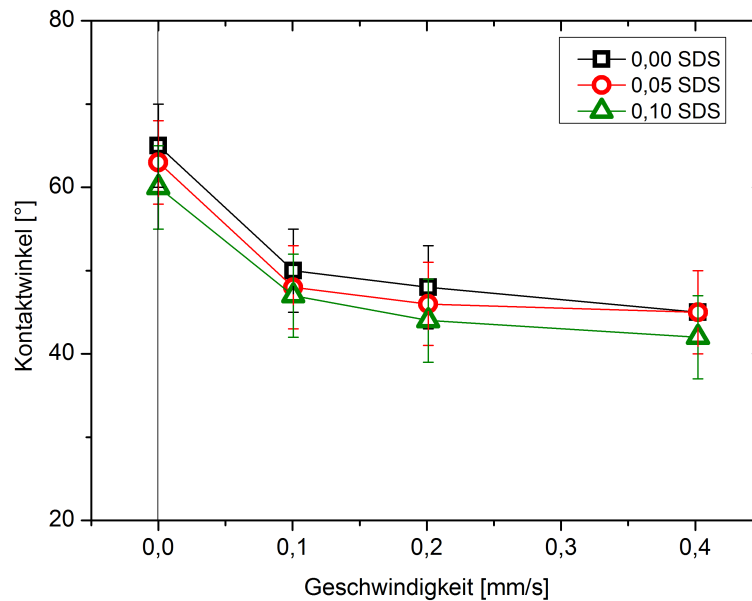


Abbildung 5.12: Zurückweichender Kontaktwinkel für SDS auf hydrophobisiertem Glas. Für verschiedene Konzentrationen von SDS werden die anhand optischer Beobachtung bestimmten Kontaktwinkel gegen die Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen.

Für die vorliegende Messung mit SDS ist für den statischen Kontaktwinkel das erwartete Verhalten zu sehen, dass dieser für zunehmende Tensidkonzentrationen unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration abnimmt, im Gegensatz zu der Messung mit CTAB in Abbildung 5.6.

Vergleichend zeigt Abbildung 5.12 die in Tabelle 5.6 eingetragenen Kontaktwinkel, die mittels der optischen Methode nach Fell et al ([12], [13]) bestimmt wurden. Die Messwerte stammen aus [14]. Diese Messwerte wurden für die gleichen experimentellen Parameter wie die in Tabelle 5.5 bestimmt, also für die gleiche Oberfläche (HMDS auf Glas) und die gleichen Tensidkonzentrationen der wässrigen Lösungen. Es handelt sich jedoch nicht um das gleiche Experiment, sodass experimentelle Schwankungen nicht ausgeschlossen sind. Die schwarzen Quadrate stehen für reines Wasser, die roten Kreise symbolisieren eine Lösung aus Wasser und 0,05 CMC CTAB. Die nach oben zeigenden grünen Dreiecke stehen für eine Lösung mit 0,10 CMC. Der betrachtete Geschwindigkeitsbereich ist gleich zu dem in Abbildung 5.10 betrachteten, wobei nicht bei den selben Geschwindigkeiten gemessen wurde. Da die Bestimmung der Kontaktwinkel nicht per automatisierter Auswertung geschah, wurden die Fehler pauschal mit $\pm 5^\circ$ angegeben (Kapitel 4.5). Es zeigt sich das erwartete Verhalten für Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit und der Tensidkonzentration: Für zunehmende Geschwindigkeiten sinkt der Kontaktwinkel ab, ebenso wie für steigende Tensidkonzentrationen (Abbildung 2.17, Kapitel 2.4). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Konzentrationen sind mit maximal 3° geringer, als dies bei CTAB der Fall ist (Abbildung 5.7).

Abbildung 5.13 zeigt den Vergleich zwischen den anhand der Reflexionsmethode und den anhand der optischen Methode bestimmten Kontaktwinkel aus den Tabellen 5.5 und 5.6. Die per Reflexion bestimmten Kontaktwinkel werden als rote Kreise, die per optischer Beobachtung bestimmten Kontaktwinkel als schwarze Dreiecke dargestellt. Abbildung 5.13(a) zeigt den Vergleich für reines Wasser. Das Verhalten ist in diesem Fall für beide Methoden vergleichbar. Die anhand der Reflexion bestimmten Werte unterscheiden sich nur gering von den optisch ermittelten Werten; ab $0,16 \frac{mm}{s}$ decken sich die Werte beider Methoden. Bei $0,32 \frac{mm}{s}$ und $0,35 \frac{mm}{s}$ sind die anhand der Reflexionsmethode er-

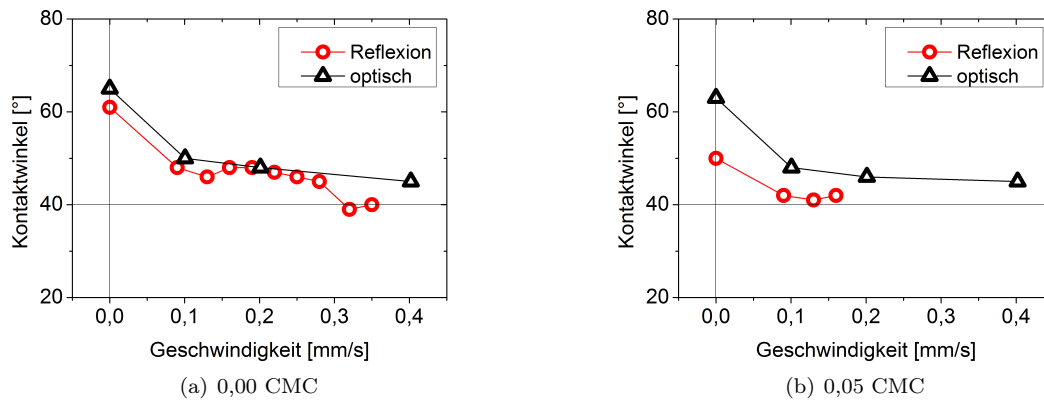


Abbildung 5.13: Zurückweichender Kontaktwinkel für SDS auf hydrophobisiertem Glas. Die anhand der Reflexion (rote Kreise) und der optischen Methode (schwarze Dreiecke) ermittelten Kontaktwinkel werden für jede Konzentration einzeln gegenüber gestellt: (a) 0,00 CMC; (b) 0,05 CMC. Die Konstante bei $\theta = 40^\circ$ symbolisiert die untere Grenze zum Bestimmen von Kontaktwinkeln.

mittelten Werte um ca. 5° kleiner.

Bei 0,05 CMC existieren für die Reflexionsmethode nur vier Messwerte. Der erwartete Abfall der Kurve bei zunehmender Geschwindigkeit liegt vor, sodass die Formen der Kurven beider Methoden miteinander übereinstimmen. Der Verlauf entspricht hingegen nicht dem Erwarteten da die per Reflexion ermittelten Kontaktwinkel im Vergleich zu den optisch ermittelten Werten zu klein sind. Die Möglichkeit, dass noch Tensidrückstände einer vorherigen Messung im Becken vorhanden sind, lässt sich widerlegen. Die Kontaktwinkel für reines Wasser, die vor Zugabe des Tensids durchgeführt wurde, stimmen mit den optisch ermittelten Werten überein, die nicht in dem selben Experiment ermittelt wurden (Abbildung 5.13(a)). Das zeigt zudem auch der Vergleich mit der Messung von 0,00 CMC CTAB in Abbildung 5.11. Weiterhin wäre es möglich, dass die Tensidkonzentration mehr als 0,05 CMC beträgt. Das würde die niedrigeren Kontaktwinkel der Reflexion im Vergleich zu den optisch ermittelten Kontaktwinkeln erklären. Zudem wäre damit auch begründet, dass bei höheren Konzentrationen keine Kontaktwinkel mehr feststellbar waren. Diese Vermutung lässt sich jedoch weder be- noch widerlegen, da nachträglich die Konzentration nicht mehr kontrolliert werden kann.

Kapitel 6

Diskussion und Ausblick

6.1 Zugänglicher Kontaktwinkelbereich

Mit dem vorliegenden Messverfahren können nur Kontaktwinkel in einem gewissen Winkelbereich bestimmt werden. Wie in Kapitel 3.5 bereits erwähnt wurde, besteht die Möglichkeit, dass ein Teil der Reflexion des Meniskus unterhalb der Wasseroberfläche liegt und somit nicht für die Winkelbestimmung geeignet ist. Dies ist in der Regel bei Winkeln $\theta_{Ref1} = 90^\circ$, also $\alpha = 45^\circ$ erreicht (Gleichung 4.1). Abbildung 6.1(a) zeigt die Reflexion des Meniskus, wobei im roten Kreis rechts der Reflexionslinie weitere Reflexe zu sehen sind. Der Bereich um die Wasseroberfläche ist in Abbildung 6.1(b) in dop-

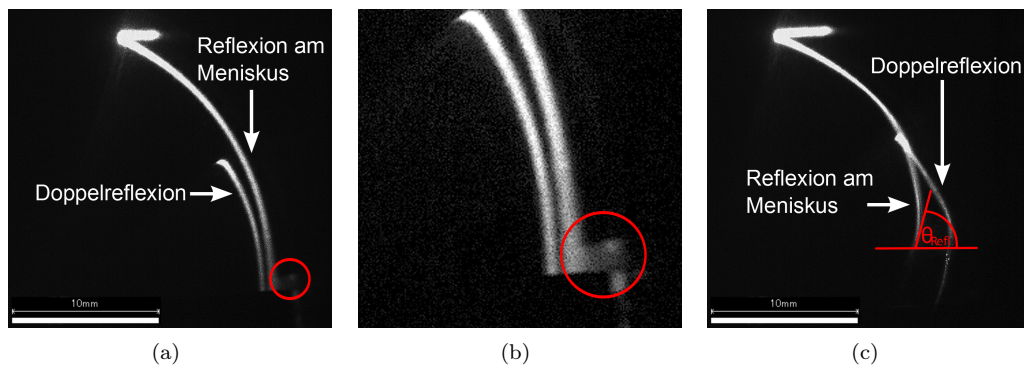


Abbildung 6.1: Reflexionsbild von 0,05 CMC CTAB auf hydrophobisiertem Glas: (a) Bei einer Geschwindigkeit von $0,37 \frac{mm}{s}$. Die Reflexion am Meniskus erreicht die Wasseroberfläche (roter Kreis) und wird dort reflektiert. Über den Kontaktwinkel sind keine genauen Aussagen mehr möglich. (b) Der Bereich um die Kontaktlinie aus (a) wird in doppelter Vergrößerung und mit erhöhtem Kontrast dargestellt. (c) Bei $0,25 \frac{mm}{s}$. Die Reflexion am Meniskus knickt nahe der Kontaktlinie nach links ab, sodass sich ein Winkel $\theta_{Ref1} < 90^\circ$ einstellt. Der weiße Balken in der linken unteren Ecke hat eine Länge von 10 mm.

pelter Vergrößerung und mit erhöhtem Kontrast dargestellt. Das ist der unterste Teil der Reflexion, der wieder an der Wasseroberfläche reflektiert wird. Da nicht klar ist, wo diese Reflexion stattfindet, kann keine eindeutige Aussage über den Kontaktwinkel getroffen werden, sodass solche Videos nicht in die Kontaktwinkelbestimmung einbezogen werden. Die untere Grenze von $\alpha = 45^\circ$ schließt nicht mit ein, dass sich die Kontaktlinie einige Millimeter oberhalb der glatten Wasseroberfläche befindet. Unter Berücksichtigung der Meniskushöhe können Kontaktwinkel knapp unterhalb der Grenze detektiert werden. Das äußert sich in einem Abknicken der Reflexion kurz vor Erreichen der Wasseroberfläche (Abbildung 6.1(c)). Aufgrund einer erhöhten Füllhöhe des Wassers und daraus resultierenden Neigung der Zylinderoberfläche an der Kontaktlinie muss der Kontaktwinkel für Kapitel 5.2.2 und 5.2.3 um 5° korrigiert werden, sodass die untere Grenze für ermittelbare Kontaktwinkel bei ca. 40° liegt

(horizontale Linie in Abbildung 5.8). Es existiert auch eine obere Grenze für ermittelbare Kontaktwinkel. Im Fall von $\alpha = 90^\circ$ sind die Reflexionen des Meniskus und der glatten Wasseroberfläche nicht voneinander unterscheidbar, da beide horizontal verlaufen. Dieser Wert muss für die Kapitel 5.2.2 und 5.2.3 ebenfalls um 5° korrigiert werden, sodass sich ein maximal detektierbarer Kontaktwinkel von 85° ergibt. Größere Winkel können nicht detektiert werden, da in diesem Fall die Reflexion nah an der Kontaktlinie in Richtung Zylinder und an dessen Oberfläche reflektiert wird. In diesem Fall kann aus etwaigen Reflexionsbildern keine Aussage über einen Kontaktwinkel getroffen werden. Eine Erweiterung des Winkelbereich ist durch eine andere Position des Lasers möglich (Kapitel 6.5). Die betrachteten Geschwindigkeiten befinden sich nicht in dem Größenbereich, dass es zur Totalbenetzung des Zylinders und damit zur Ausbildung von LLD-Filmen kommt (Kapitel 2.1.3).

6.2 Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tensidkonzentration

Der grundlegende Verlauf der Kurven in Kapitel 5.2 entspricht dem Erwarteten (Abbildung 2.17, Kapitel 2.4). Für eine gegebene Konzentration nimmt der Kontaktwinkel bei zunehmender Geschwindigkeit ab. Je höher die Konzentration des Tensids ist, desto kleiner ist der Kontaktwinkel, aufgrund der geringeren Oberflächenspannung (vgl. Youngsche Gleichung 2.1), wobei zu beachten ist, dass die Youngsche Gleichung nur für den statischen Fall gilt. Im dynamischen Fall muss ein Vergleich mit Cox-Voinov (Kapitel 2.1.2) angestrebt werden. Dieser kann nach [12] aber nicht durchgeführt werden, da Tenside nicht den Bedingungen der Cox-Voinov Beziehung entsprechen. Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tensidkonzentration ist viel stärker, als dies nach Young oder Cox-Voinov zu erwarten wäre, wobei die Ursache in der Adsorptionskinetik begründet ist (Kapitel 2.3.1). Auf der Seite des zurückweichenden Kontaktwinkels ist die Adsorptionsrate der Tensidmoleküle so klein, dass die neu generierte Oberfläche in der Entfernung zur Kontaktlinie, in der sie beobachtet wird, noch nicht mit der Gleichgewichtskonzentration an Tensiden besetzt ist. Die Gleichgewichtskonzentration ist die Tensidkonzentration, die sich als Gleichgewicht zwischen Volumen und Oberfläche einstellt, wenn das

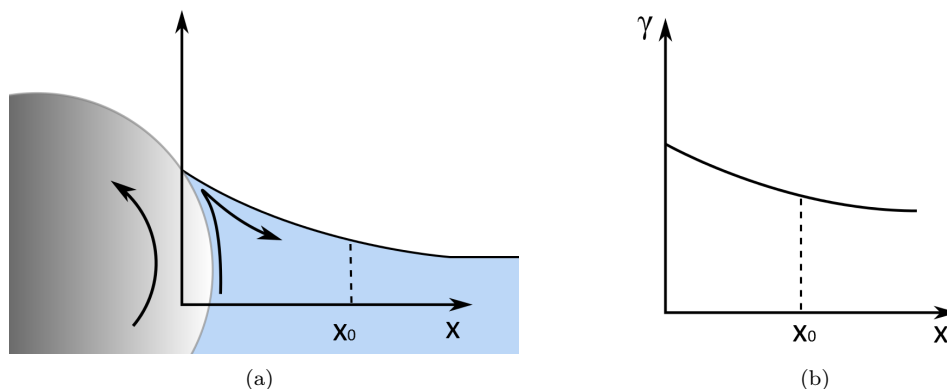


Abbildung 6.2: Der Kontaktwinkel hängt im dynamischen Fall von der Adsorptiongeschwindigkeit der Tensidmoleküle an die Grenzfläche Wasser-Luft ab. (a) Im Fall der zurückweichenden Kontaktlinie haben aufgrund hydrodynamischer Randbedingungen Wasser und Zylinder an der Zylinderoberfläche die gleiche Geschwindigkeit. An der Kontaktlinie wird neue Oberfläche generiert, deren Tensidkonzentration niedriger als die Gleichgewichtskonzentration ist. x_0 ist eine charakteristische Länge für das Erreichen der Gleichgewichtskonzentration der Oberfläche bei der gegebenen Volumenkonzentration an Tensid. (b) Je weiter man sich von der Kontaktlinie in Richtung x_0 entfernt, desto kleiner wird die Oberflächenspannung und desto größer die Tensidkonzentration an der Oberfläche. Mit welcher charakteristischen Länge x_0 und welcher funktionalen Abhängigkeit die Gleichgewichts-Oberflächenspannung erreicht werden ist nicht bekannt.

System in Ruhe ist. Auf der Seite des zurückweichenden Kontaktwinkels findet der Entnetzungsprozess statt, bei dem sich der Meniskus ein Stück in Rotationsrichtung am Zylinder nach oben bewegt. Abbildung 6.2(a) zeigt zudem das vermutete Flussprofil im Meniskus: Die Flüssigkeit hat aufgrund hydrodynamischer Randbedingungen am Zylinder die selbe Geschwindigkeit wie dieser (Kapitel 2.1.3 und 2.3.1). An der Kontaktlinie wird neue Oberfläche generiert, die eine geringere Tensidkonzentration im Vergleich zur Gleichgewichtskonzentration aufweist und die neu generierte Oberfläche fließt von der Kontaktlinie weg. An der Kontaktlinie ist die Oberflächenspannung demnach am höchsten und nimmt mit zunehmender Entfernung von dieser ab, sodass ein Gradient der Oberflächenspannung existiert (Abbildung 6.2(b)). Die Längenskala, auf der diese Relaxation der Oberflächenspannung stattfindet, wird mit x_0 bezeichnet. Liefere die Adsorption der Tensidmoleküle an die Grenzfläche Wasser-Luft so schnell ab, dass der Abstand zwischen der Kontaktlinie und x_0 kleiner wäre als die von der Optik mögliche Auflösung, ließe sich wahrscheinlich keine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tensidkonzentration feststellen.

6.3 Dynamisches Verhalten des Meniskus im zeitlichen Verlauf

Im bisherigen Verlauf der Arbeit ist bereits erwähnt worden, dass Kontaktlinie und damit auch Kontaktwinkel im dynamischen Fall nicht konstant sind. Dieses Verhalten ist für raue Oberflächen, wie den Stahlzylinder deutlich stärker ausgeprägt als für glatte Oberflächen. Die dadurch bedingten Auffächerungen der Meniskusreflexion nahe der Kontaktlinie (Abbildung 4.12 in Kapitel 4.4) sind dementsprechend auf rauen Oberflächen auch stärker ausgeprägt. Dies spiegelt sich in der Größe der Fehlerbalken bei den Messungen auf Stahl im Vergleich zu denen auf Glas wider, die ebenfalls bei Glas deutlich geringer sind als auf Stahl (Kapitel 5.2). Es befindet sich jedoch nicht nur die Kontaktlinie in Bewegung: Der gesamte Meniskus verändert teilweise seine Form, was sich in unterschiedlichen Formen der Reflexion widerspiegelt, was ebenfalls bei rauen Oberflächen stärker ausgeprägt ist.

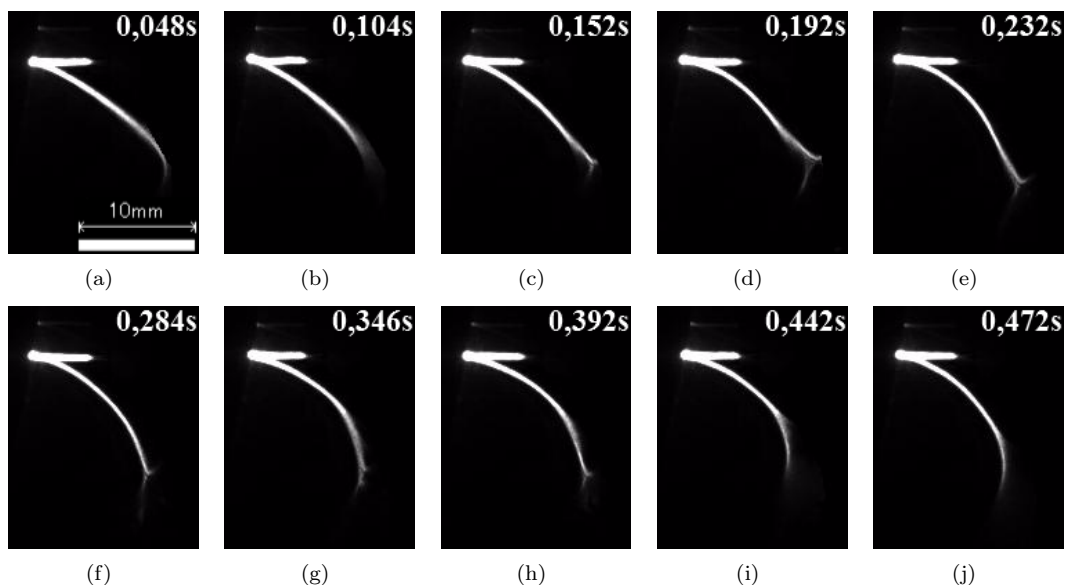


Abbildung 6.3: Veränderung der Reflexion des Meniskus mit der Zeit; hier für den zurückweichenden Kontaktwinkel von Wasser auf mit PS beschichtetem Stahl bei einer Geschwindigkeit von $7,9 \frac{mm}{s}$.

Abbildung 6.3 zeigt 10 Bilder aus einem Video, in dem der mit PS beschichtete Zylinder von Wasser entnetzt wird. Der Zylinder rotiert mit einer Geschwindigkeit von $7,9 \frac{mm}{s}$. Insgesamt liegen zwischen der ersten und der letzten Aufnahme etwa $0,4 s$, wobei nicht alle Bilder des Videos gezeigt werden.

Die Maßstäbe sind in allen 10 Aufnahmen gleich. Es ist auffällig, dass sich die Reflexion im Laufe der Zeit stark verändert. In Abbildung (a) ist die Reflexion des Meniskus von links ausgehend zunächst nahezu linear. Erst nah am Zylinder beginnt die Reflexion nach unten „abzuknicken“. Es ergibt sich für dieses Bild ein Kontaktwinkel von 49° . In den nächsten Aufnahmen (b) und (c) bleibt die Grundform des Meniskus erhalten, wohingegen die Reflexion nahe der Kontaktlinie flacher wird, sodass sich Kontaktwinkel von 56° bzw. 67° ergeben. In Abbildung (d) beginnt in größerer Entfernung zur Kontaktlinie der Meniskus abzuknicken und eine Form mit stärkerer konvexer Ausprägung auszubilden, was in der leicht runderen Form der Reflexion zu sehen ist. Eine konvexe Form des Meniskus spiegelt sich in Form einer Krümmung in dessen Reflexionsbild wider. Je stärker dessen Konvexität ausgeprägt ist, desto kleiner ist der Krümmungsradius in der Reflexion. Zudem beginnt sich die Reflexion an der Kontaktlinie „aufzufächern“.

In den nächsten Aufnahmen wird die Form des Meniskus konvexer. Gleichzeitig wird der Kontaktwinkel kleiner, von 62° in Abbildung (e) bis hin zu 47° in Abbildung (j). Gemittelt über das gesamte Video ergibt sich ein Kontaktwinkel von $57 \pm 9^\circ$ (Kapitel 5.2.1), was, wie bereits diskutiert wurde, gut mit den optisch ermittelten Werten übereinstimmt.

Aufgrund der hier erläuterten starken Schwankungen der einzelnen Kontaktwinkel sind die großen Fehler bei den anhand der Reflexion bestimmten Kontaktwinkeln nicht verwunderlich. Sie mitteln sich jedoch über einen längeren Betrachtungszeitraum heraus. Anhand der Fehlerbalken lässt sich wiederum auf das Maß der statistischen Streuung der Kontaktwinkel zurückschließen. Nach Kapitel 5.2 lassen sich anhand der Größe der Fehlerbalken Rückschlüsse auf die Rauigkeit der Oberfläche ziehen: Je größer die statistische Streuung, desto rauer die Oberfläche.

Für Entnetzungen auf hydrophobisiertem Glas ist die Streuung des Kontaktwinkels bei einer festen Geschwindigkeit schwächer ausgeprägt (Kapitel 5.2.2 und 5.2.3). Die bestimmten statistischen Streuungen der Kontaktwinkel eines Videos sind deutlich geringer, was anhand der kleineren Fehlerbalken zu erkennen ist. Diese liegen für CTAB auf Glas zwischen 1 und 9° . Der Grund hierfür ist in der Rauigkeit der Oberfläche zu suchen. Das verwendete Glas hat eine Rauigkeit von $0,99\text{ nm}$, im Gegensatz zu $167 \pm 37\text{ nm}$ des verwendeten Stahls (Kapitel 4.2.3). Offensichtlich ist auf glatten Oberflächen (Glas) die Kontaktlinie geringeren Schwankungen ausgesetzt, als dies bei rauen Oberflächen (mit PS beschichteter Stahl) der Fall ist.

In Kapitel 5.1 werden Reflexion und Simulation miteinander verglichen. Abbildung 6.3 verdeutlicht, dass der Meniskus bei Rotationsgeschwindigkeiten $\neq 0$ ständigen Veränderungen unterlegen ist. Eine exakte Übereinstimmung zwischen der Reflexion und der Simulation einer solchen Reflexion ist nicht zu erwarten, da für die Simulation eine Aufnahme des Meniskusprofils notwendig ist, die nicht gleichzeitig mit der Reflexion aufgenommen wird. Eine gleichzeitige Aufnahme ist mit dem momentanen Aufbau aus geometrischen und beleuchtungstechnischen Gründen nicht möglich. Bei der Aufnahme des Meniskusprofils wird durch das Fenster beleuchtet, vor dem der Schirm zum Betrachten der Reflexion hängt.

6.4 Einordnung der Reflexionsmethode

Die in der vorliegenden Arbeit neu entwickelte Methode zur Bestimmung von Kontaktwinkeln bietet viele neue Möglichkeiten. In Kapitel 5 wurde diese mit der optischen Methode nach Fell et al. ([12], [13]) verglichen, wobei sich im zugänglichen Messbereich gute Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen beider Methoden ergaben. Die Messungenauigkeiten sind bei der Bestimmung via Reflexion jedoch größer. Der Messbereich der Reflexionsmethode liegt bei dem verwendeten Aufbau bei $45^\circ < \alpha < 90^\circ$ (Gleichung 4.2), was bei den verwendeten Messsystemen Kontaktwinkel im Bereich von ca. $40 - 85^\circ$ (Kapitel 5.2.2 und 5.2.3) bzw. $45 - 90^\circ$ (Kapitel 5.2.1) entspricht. Bei der optischen

Methode beträgt der mögliche Bereich für detektierbare Kontaktwinkel ungefähr $20 - 160^\circ$.

Das rund um die Kontaktlinie reflektierte aufgeweitete Laserblatt sorgt für eine Vergrößerung des Meniskus in der Nähe der Kontaktlinie (Kapitel 5.2.1). Dadurch sind Veränderungen des Meniskus und deren Auswirkungen im Reflexionsbild ab ca. $30 \mu m$ Abstand von der Kontaktlinie detektierbar. Die Veränderungen beeinflussen die Reflexion derart, dass sie die Extrapolation und damit den bestimmten Kontaktwinkel beeinflussen. Für die optische Methode beginnt dieser Bereich in ca. $200 - 400 \mu m$ Abstand zur Kontaktlinie. Durch Extrapolation des Meniskusprofils hin zur Kontaktlinie wird der Bereich nah der Kontaktlinie vernachlässigt und Variationen in diesem Längenbereich haben keinen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Dies zeigt, dass die Reflexionsmethode Effekte erfasst und berücksichtigt, die näher an der Kontaktlinie angesiedelt sind. Sie ist also sensitiver. Demnach ist eine glatte und gleichmäßige Oberfläche wichtig, um kleine Fehlerintervalle zu erhalten.

Da der Bereich um die Kontaktlinie vergrößert wird, ist der Aufbau anfällig für Vibrationen, die auf die Flüssigkeit übertragen werden und somit zu Wellenbildung auf der Wasseroberfläche führen. Die Sensibilität für Vibrationen wird durch die Reflexion und die daraus resultierende Vergrößerung erhöht, sodass man Vibrationen nach Möglichkeit vermeiden sollte.

Weiterhin bietet die Methode die Möglichkeit, die aufgenommenen Videos automatisiert auszuwerten und damit statistische Streuungen der Kontaktwinkel und lokale Unterschiede der Oberflächen zu eliminieren (Kapitel 4.4). Die Videos haben aufgrund der hohen Intensität des Lasers verglichen mit dem Umgebungslicht einen hohen Kontrast zwischen Reflexion und Umgebung, was deren Verwendung für automatisierte Auswertung ermöglicht.

Die neu entwickelte Methode ist vielseitig anwendbar und kann in Systemen Anwendung finden, in denen baulich bedingt oder aufgrund nicht transparenter Flüssigkeiten keine Aufnahmen des Meniskusprofils möglich sind. Zudem müssen sich Laser und Schirm nicht in unmittelbarer Nähe zur Kontaktlinie befinden. Dadurch sind auch theoretisch Untersuchungen des Be- und Entnetzungsverhaltens an Druckanlagen (vgl. Kapitel 1) möglich. Man muss sich jedoch im Voraus Gedanken über die vorliegende Geometrie und damit die Positionierung von Laser und Schirm machen.

6.5 Ausblick

Für die neue Methode wurde gezeigt, dass sie vergleichbare Ergebnisse zur optischen Bestimmung von Kontaktwinkeln liefert. Nichtsdestotrotz kann die Methode noch verbessert und erweitert werden. Durch größere Entfernung zwischen Reflexionsort und Schirm wird der Bereich um die Kontaktlinie stärker vergrößert, sodass Veränderungen näher an der Kontaktlinie aufgelöst werden können. Es ist aber zu beachten, dass das Laserblatt und dessen Reflexion mit zunehmender Entfernung vom Laser dicker werden, was zu Lasten der Intensität der Reflexion geschieht. Dem kann durch leistungstärkere Laser und geringere Öffnungswinkel des Laserstrahls entgegengewirkt werden. Auf den aufzulösenden Bereich haben auch die Kamera und deren Objektiv einen Einfluss. Eine Vergrößerung des Reflexionsbildes bringt nur dann einen Vorteil, wenn der interessante Bereich, die Reflexion am Meniskus nahe der Kontaktlinie, größer aufgelöst aufgenommen wird.

Der bestimmbare Kontaktwinkelbereich (Kapitel 6.1) kann durch eine andere Positionierung des Lasers vergrößert werden. Man dreht den Laser um 90° um die eigene Achse, sodass das Laserblatt senkrecht orientiert ist und strahlt von vorne auf die Zylinderoberfläche ein. Dies geschieht wie bisher unter einem Neigungswinkel ϕ zur Wasseroberfläche, wobei sich der Laser oberhalb der Wasseroberfläche befindet. In diesem Fall können Kontaktwinkel $< 45^\circ$ bestimmt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, die voranschreitende Kontaktlinie mit Kontaktwinkeln $90^\circ < \theta < 180^\circ$ zu betrachten. Dabei sind für den ganzen Winkelbereich zwei Positionen notwendig. Sie sind ähnlich zu denen für den zurückweichenden Kontaktwinkel. Der Unterschied besteht aber darin, dass von unten auf die Kon-

taktlinie eingestrahlt wird, der Laser sich also unterhalb des Niveaus der Wasseroberfläche befindet und unter einem Winkel gegen diese geneigt ist. Hierbei tritt das Laserblatt in das Wasser ein und wird im Wasser am Meniskus reflektiert. Mit den vier Laserpositionen kann der gesamte Kontaktwinkelbereich abgedeckt werden. Unter Verwendung von zwei Lasern, Schirmen und Kameras kann simultan zum Beispiel der komplette Bereich von $0 - 90^\circ$ detektiert werden, wobei ein Laser wie in der vorliegenden Arbeit parallel der Zylinderachse von oben auf die Wasseroberfläche einleuchtet und ein weiterer von vorne auf die Kontaktlinie einstrahlt. Für die jeweiligen Laserpositionen und die daraus resultierenden Reflexionsbilder, insbesondere für den voranschreitenden Kontaktwinkel, müssen geometrische Überlegungen angestellt werden, inwiefern der Kontaktwinkel aus dem Reflexionsbild resultiert und welche Auswirkungen der Eintritt des Laserblatts in das Wasser hat.

In Kapitel 3.4 wurden Überlegungen zum Strahlengang des reflektierten Laserblatts angestellt. Ausgehend von diesen Überlegungen und der Form des Meniskus ist es möglich, das Reflexionsbild zu simulieren. Dies als Grundlage nehmend müsste es umgekehrt möglich sein, aus den Reflexionsbildern die Form des Meniskus errechnen zu können.

Notationsverzeichnis

| | |
|---------------------|--|
| a | Kapillarlänge |
| A | äußerster Punkt auf dem Zylinder, an dem reflektiert wird |
| ΔA | Oberflächenvergrößerung |
| A_S | Größe der Oberfläche S |
| B | Punkt auf der Schnittgeraden zwischen Zylinder und Meniskus |
| c | Konzentration des gelösten Stoffs |
| C | Punkt auf der Schnittgeraden zwischen Meniskus und glatter Wasseroberfläche |
| Ca | Kapillarzahl |
| d | Dicke der Wilhelmy-Platte |
| D | äußerster Punkt auf der Wasseroberfläche, an dem reflektiert wird |
| F | Kraft |
| F_a | äußere Kraft |
| F_A | Auftriebskraft |
| F_G | Gewichtskraft |
| F_t | Trägheitskraft |
| F_z | Zwangskraft |
| $F_{\gamma,\theta}$ | Kraft, die von der Oberflächenspannung auf die Wilhelmy-Platte ausgeübt wird |
| g | Gravitationskonstante $g \approx 9,81 \frac{m}{s^2}$ |
| h_0 | Dicke des Flüssigkeitsfilms bei der LLD-Theorie |
| k_{ads} | Stoffparameter für die Adsorption bei der Monoschichtadsorption |
| k_{des} | Stoffparameter für die Desorption bei der Monoschichtadsorption |
| K_L | Langmuir-Konstante |
| l | Länge der Wilhelmy-Platte |
| L | Abschnittlänge (cut-off length) |
| m | Masse eines Körpers |
| m_{Ref} | Steigung der Meniskusreflexion nah an der Kontaktlinie |
| \vec{n} | Normalenvektor |
| n_i | Stoffmenge des Stoffs i |
| N_{mon} | Anzahl der Adsorptionsplätze bei der Monoschichtadsorption |
| N_S | Anzahl der bereits belegten Adsorptionsplätze |
| p | Druck eines Stoffs |
| \vec{p} | Position des Lasers |
| p_0 | Sättigungsdampfdruck |
| \vec{q} | Position des Schirms |
| R | universelle Gaskonstante $R \approx 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$ |
| \vec{s} | Schnittpunkt zwischen einer Geraden und einer Ebene |
| S | Entropie eines Systems |

| | |
|-----------------|---|
| T | Temperatur eines Stoffs |
| U | innere Energie |
| v | Geschwindigkeit |
| v_{ads} | Adsorptionsgeschwindigkeit |
| v_{des} | Desorptionsgeschwindigkeit |
| v_l | Geschwindigkeit der Flüssigkeit |
| v_s | Geschwindigkeit des Festkörpers |
| V | Volumen einer Flüssigkeit |
| x_0 | Entfernung von der Kontaktlinie, ab der die Tensidkonzentration der Oberfläche im Gleichgewicht ist |
| ΔW | verrichtete Arbeit |
| α | Neigungswinkel des Meniskus an der Kontaktlinie |
| β | Neigungswinkel des Zylinders an der Kontaktlinie |
| γ | Oberflächenspannung |
| γ_{ls} | Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper |
| γ_{lv} | Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Luft |
| γ_{sv} | Oberflächenspannung zwischen Festkörper und Luft |
| Γ_i | Oberflächenkonzentration des Stoffs i |
| ϵ | Winkel eines Teilstrahls zum Mittelstrahl des Lasers |
| η | Viskosität eines Stoffs |
| θ | Kontaktwinkel zwischen Flüssig-Luft- und Flüssig-Fest-Grenzfläche |
| θ_{ap} | sichtbarer Kontaktwinkel |
| θ_A | voranschreitender Kontaktwinkel (advancing contact angle; ACA) |
| θ_G | Gleichgewichtskontaktwinkel |
| θ_m | mikroskopischer Kontaktwinkel |
| θ_R | zurückweichender Kontaktwinkel (receding contact angle; RCA) |
| θ_{Refl} | Neigungswinkel der Reflexion |
| Θ_{Bed} | Bedeckungsgrad bei der Langmuir-Adsorption |
| λ | charakteristische Länge des Meniskus |
| μ_i | chemisches Potential des Stoffs i |
| ν | Skalierungsfaktor bei Geradengleichungen |
| ρ | Dichte eines Stoffs |
| ϕ | Neigungswinkel des Laserstrahls zur Wasseroberfläche |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Schema des Tiefdruckverfahrens | 5 |
| 1.2 | Veröffentlichung zu dynamischer Benetzung zwischen 2000 und 2012 | 6 |
| 1.3 | Teilweise Benetzung eines Festkörpers | 6 |
| 1.4 | Vollständige Benetzung eines Festkörpers | 6 |
| | | |
| 2.1 | Skizze zur Youngschen Gleichung | 9 |
| 2.2 | Mikroskopischer Kontaktwinkel nach Cox-Voinov | 10 |
| 2.3 | Skizze zur Landau Levich Derjaguin-Theorie | 12 |
| 2.4 | Geschwindigkeitsabhängiger Kontaktwinkel | 12 |
| 2.5 | Wilhelmy-Platte | 13 |
| 2.6 | Schematischer Aufbau zum Bestimmen von Kontaktwinkeln nach Blake | 14 |
| 2.7 | Schematischer Aufbau zum Bestimmen von Kontaktwinkeln nach Fell et al. | 15 |
| 2.8 | Profil der Wasseroberfläche am rotierenden Zylinder | 16 |
| 2.9 | Schema eines Tensidmoleküls | 16 |
| 2.10 | Schema einer Mizelle 1 | 16 |
| 2.11 | Schema einer Mizelle 2 | 16 |
| 2.12 | Strukturformel eines SDS-Moleküls | 16 |
| 2.13 | Charakterisierung der Tensidtypen anhand ihrer Ladung | 17 |
| 2.14 | Vorgang bei der Adsorption | 18 |
| 2.15 | Langmuir-Adsorptionsisothermen | 21 |
| 2.16 | Geometrische Veränderungen des Behälters nach Fell et al. | 22 |
| 2.17 | Kontaktwinkel unter Zugabe von CTAB | 22 |
| 2.18 | Aufbauskizze eines AFM | 23 |
| | | |
| 3.1 | Gerade in Vektordarstellung | 26 |
| 3.2 | Ebene in Normalenform | 26 |
| 3.3 | Reflexion einer einfallenden Geraden an einer Ebene | 27 |
| 3.4 | Skizze des Aufbaus | 28 |
| 3.5 | Reflexionsorte des Lasers im Versuchsaufbau | 29 |
| 3.6 | Ablauf der Simulation der Reflexion | 30 |
| 3.7 | Simulation der Reflexion | 31 |
| | | |
| 4.1 | Foto des verwendeten Aufbaus | 33 |
| 4.2 | Strukturformel eines SDS-Moleküls | 35 |
| 4.3 | Strukturformel eines CTAB-Moleküls | 35 |
| 4.4 | Strukturformel von Toluol | 36 |
| 4.5 | Strukturformel von THF | 36 |
| 4.6 | Strukturformel von Aceton | 36 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.7 | Strukturformel von Polystyrol | 37 |
| 4.8 | Strukturformel von HMDS | 37 |
| 4.9 | AFM-Aufnahme von Stahl im Tapping-Modus | 38 |
| 4.10 | AFM-Aufnahme von Polystyrol auf Stahl im Tapping-Modus | 38 |
| 4.11 | AFM-Aufnahme von Glas im Tapping-Modus | 39 |
| 4.12 | Originales Reflexionsbild | 40 |
| 4.13 | Kontaktlinie von Wasser auf Glas | 40 |
| 4.14 | Parallelverschiebung des Laserblatts beim Durchgang durch Glas | 41 |
| 4.15 | Bearbeitetes Reflexionsbild | 42 |
| 4.16 | Plot der Reflexion am Meniskus | 42 |
| 4.17 | Gemittelte Form der Reflexion am Meniskus mit gefitteter Funktion | 42 |
| 4.18 | Form der Reflexion am Meniskus mit gefitteter Funktion | 42 |
| 4.19 | Kontaktwinkel und Neigungswinkel des Meniskus | 43 |
| 4.20 | Neigungswinkel in der Meniskusreflexion | 43 |
| 4.21 | Originales Profil des Meniskus | 44 |
| 4.22 | Bearbeitetes Profil des Meniskus | 44 |
| | | |
| 5.1 | Bearbeitetes Reflexionsbild | 47 |
| 5.2 | Simulation des Reflexionsbildes | 47 |
| 5.3 | Bearbeitetes Reflexionsbild mit entsprechender Simulation | 47 |
| 5.4 | Simulation der Reflexion | 48 |
| 5.5 | Zurückweichender Kontaktwinkel für PS auf Stahl | 49 |
| 5.6 | Kontaktwinkel für CTAB auf hydrophobisiertem Glas mittels Reflexion 1 | 51 |
| 5.7 | Kontaktwinkel für CTAB auf hydrophobisiertem Glas mittels optischer Beobachtung | 53 |
| 5.8 | Gegenüberstellung der Kontaktwinkel für CTAB auf hydrophobisiertem Glas | 54 |
| 5.9 | Kontaktwinkel für CTAB auf hydrophobisiertem Glas mittels Reflexion 2 | 55 |
| 5.10 | Kontaktwinkel für SDS auf hydrophobisiertem Glas mittels Reflexion | 56 |
| 5.11 | Kontaktwinkel für SDS und CTAB bei 0,00 CMC | 57 |
| 5.12 | Kontaktwinkel für SDS auf hydrophobisiertem Glas mittels optischer Beobachtung | 58 |
| 5.13 | Gegenüberstellung der Kontaktwinkel für SDS auf hydrophobisiertem Glas | 59 |
| | | |
| 6.1 | Reflexionsbilder von CTAB auf Glas | 61 |
| 6.2 | Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Adsorptionsgeschwindigkeit | 62 |
| 6.3 | Veränderung der Reflexion des Meniskus mit der Zeit | 63 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Tensidkonzentrationen der verwendeten wässrigen Lösungen | 39 |
| 5.1 | Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für PS auf Stahl bei $7,9 \frac{mm}{s}$ | 48 |
| 5.2 | Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für PS auf Stahl | 50 |
| 5.3 | Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für CTAB auf hydrophobisiertem Glas mittels Reflexion | 52 |
| 5.4 | Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für CTAB auf hydrophobisiertem Glas mittels optischer Beobachtung | 53 |
| 5.5 | Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für SDS auf hydrophobisiertem Glas mittels Reflexion | 56 |
| 5.6 | Zurückweichender Kontaktwinkel (RCA) für SDS auf hydrophobisiertem Glas mittels optischer Beobachtung | 57 |

Literaturverzeichnis

- [1] Peter W. Atkins and Julio de Paula. *Atkin's physical chemistry*, volume 9. Oxford Univ. Press, Oxford, 2010.
- [2] Manfred Baum, Detlef Lind, Hartmut Schermuly, Ingo Weidig, and Peter Zimmermann. *Analytische Geometrie mit linearer Algebra - Leistungskurs*, volume 1. Ernst Klett Verlag, Stuttgart, 2000.
- [3] Rudi Baumann and Gabi Gumbel. *Der Brockhaus von A-Z in drei Bänden*, volume 1. F. A. Brockhaus GmbH, Leipzig, 2000.
- [4] Michael Besthorn. *Hydrodynamik und Strukturbildung*, volume 1. Springer Verlag, Berlin, 2006.
- [5] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [6] T. D. Blake and Y. D. Shikhmurzaev. Dynamic wetting by liquids of different viscosity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253(1):196–202, 2002.
- [7] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley. Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 81(2):739–805, 2009.
- [8] H. J. Butt, E. K. Wolff, S. A. C. Gould, B. D. Northern, C. M. Peterson, and P. K. Hansma. Imaging cells with the atomic force microscope. *Journal of Structural Biology*, 105(1-3):54–61, 1990.
- [9] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*, volume 1. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [10] Claus Czeslik, Heiko Seemann, and Roland Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*, volume 2. B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2007.
- [11] Werner Eisner, Paul Gietz, and Justus Axel. *Elemente Chemie II - Gesamtband*, volume 1. Ernst Klett-Verlag, Stuttgart, 2000.
- [12] D. Fell, G. Auernhammer, E. Bonaccorso, C. J. Liu, R. Sokuler, and H. J. Butt. Influence of surfactant concentration and background salt on forced dynamic wetting and dewetting (vol 27, pg 2112, 2011). *Langmuir*, 27(8):5165–5165, 2011.
- [13] D. Fell, N. Pawanrat, E. Bonaccorso, H.-J. Butt, and G. K. Auernhammer. Influence of surfactant transport suppression on dynamic contact angle hysteresis. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011.
- [14] Daniela Fell. *Dynamic Wetting of Complex Liquids (vorläufig)*. Ph. D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (in Arbeit), 2012.

- [15] Gerd Fischer. *Lineare Algebra*, volume 15. Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2005.
- [16] Johannese Gutenberg-Universität. *Webpage*, 2012. <https://www.zdv.uni-mainz.de/4039.php>.
- [17] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, Luc Petit, and Catalin D. Mitescu. *physical hydrodynamics*, volume 1. Oxford University press, Oxford, 2001.
- [18] R. Krechetnikov and G. M. Homsy. Surfactant effects in the landau-levich problem. *Journal of Fluid Mechanics*, 559:429–450, 2006.
- [19] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik - Band 6: Hydrodynamik*, volume 5. Akadamie Verlag, Berlin, 1991.
- [20] Pierre-Simon Laplace. *Mécanique Céleste*. Croucier, Paris, 1805.
- [21] V. G. Levich and V. S. Krylov. Surface-tension-driven phenomena. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1:293–316, 1969.
- [22] M. Maleki, M. Reyssat, F. Restagno, D. Quere, and C. Clanet. Landau-levich menisci. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1):359–363, 2011.
- [23] Max-Planck-Gesellschaft. *Webpage*, 2012. <http://www.mpip-mainz.mpg.de/www/pages/bildarchiv/logo>.
- [24] Menzel-Gläser. 2012. <http://www.menzel.de/>.
- [25] Charles E. Mortimer and Ullrich Müller. *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, volume 7. Thieme, Stuttgart, 2001.
- [26] Acros Organics. 2012. <http://www.acros.com/>.
- [27] Ernst W. Otten. *Repetitorium Experimentalphysik*, volume 3. Springer Verlag, Berlin, 2009.
- [28] D. Quere. Fluid coating on a fiber. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 31:347–384, 1999.
- [29] Thomson Reuters. *Web of knowledge*, 2012. <http://apps.webofknowledge.com>.
- [30] Sartorius. 2012. <http://www.sartorius.de/de/startseite/>.
- [31] Virtuelle Schule. *Rechenmethoden der Analytischen Geometrie*, 2007. <http://www.virtuelle-schule.net/rechenmethoden/analytg/>.
- [32] Sigma-Aldrich. 2012. <http://www.sigmaaldrich.com/germany.html>.
- [33] J. H. Snoeijer, J. Ziegler, B. Andreotti, M. Fermigier, and J. Eggers. Thick films of viscous fluid coating a plate withdrawn from a liquid reservoir. *Physical Review Letters*, 100(24), 2008.
- [34] Paul A. Tipler and Gene Mosca. *Physik - Für Wissenschaftler und Ingenieure*, volume 2. Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, 2007.
- [35] Thomas Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95:23, 1805.

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die mir während meines Studiums beigestanden und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Ganz besonders bedanke ich mich bei Hans-Jürgen Butt und Günter Auernhammer für die intensive Betreuung während meiner Zeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung. Sie haben mich während der Erstellung der vorliegenden Arbeit sehr gut unterstützt und standen mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite. Ebenfalls danke ich ihnen für die interessante Themenstellung.

Weiterhin danke ich Herrn Heinz-Georg Sander für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Ich danke Daniela Fell für die tatkräftige Unterstützung während meiner Arbeit. Danke, dass du mir bei Fragen und Problemen immer zur Seite gestanden hast und ein offenes Ohr hattest. Danke, für die dadurch entstandenen interessanten Diskussionen.

Ich danke Thomas Wagner und Jürgen Thiel für die Herstellung des verwendeten PS-Polymers. Zudem danke ich dem Team der mechanischen Werkstatt und des Elektroniklabors für den Bau und die Instandhaltung der verwendeten Apparaturen und Geräte.

Mein Dank geht ebenfalls an die Mitglieder der Kaffee-Ecke für die lustige Zeit abseits der Arbeit. Auch dank euch habe ich die Zeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung sehr genossen.

Ich bedanke mich bei meinen Freunden für die tolle Zeit während des Studiums. Danke für die schöne, wenn auch stressige, gemeinsame Studienzeit und dafür, dass ihr immer für mich da wart.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, besonders meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich während der gesamten Zeit immer unterstützt haben.

Ich danke meiner Freundin Sonja für die moralische Unterstützung während meines Studiums. Vielen Dank, dass du immer an mich geglaubt hast.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Thomas Felix Eibach, dass ich die wissenschaftliche Prüfungsarbeit für die Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien selbstständig ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Diese Erklärung schließt auch die im Internet zugänglichen Daten ein. Die Stellen der Arbeit, die vom Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen wurden, sind unter Angabe der Quellen der Entlehnung kenntlich gemacht. Die Arbeit ist noch nicht veröffentlicht oder in gleicher oder anderer Form an irgendeiner Stelle als Prüfungsleistung vorgelegt worden.

Mainz, den 1. Juni 2012

Thomas Felix Eibach