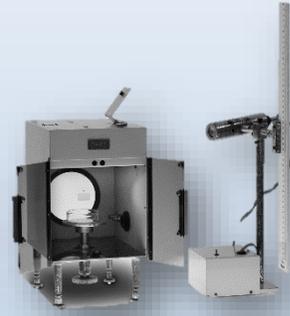


# Benetzbarkeit & Reibung – Über Kontaktwinkel- & Friktionsmessung dynamisch und schnell zur Charakterisierung von Web- und Vliesstoffen



Michael Himmelhaus

Vliesstofftage Hof 2018



1947

1957

1960

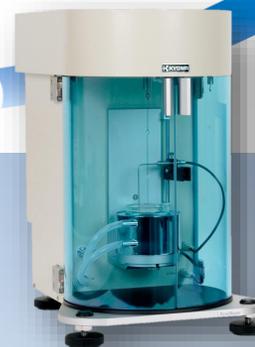
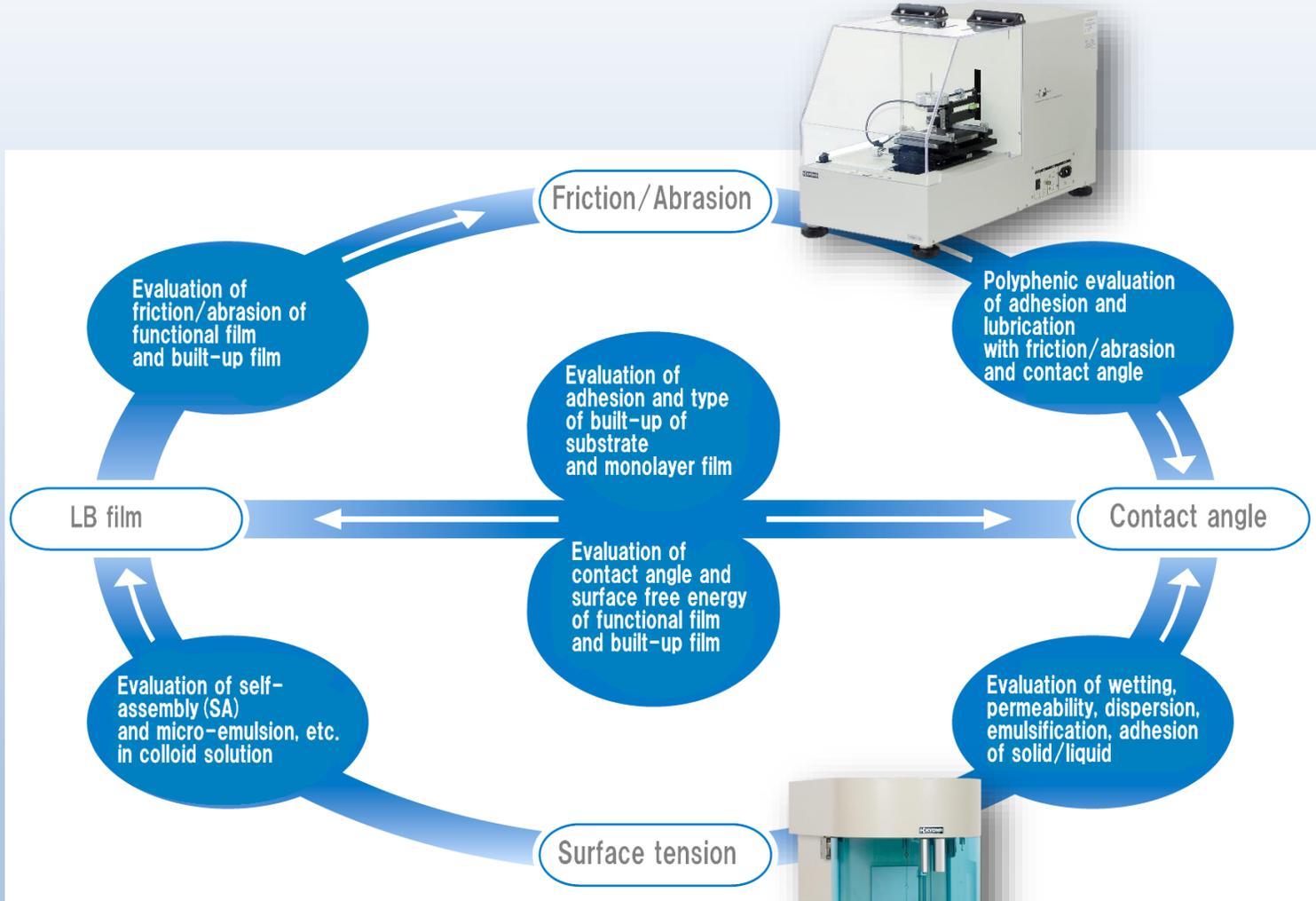
2018

Gründung als  
Kyowa  
Kagaku Seiki  
(distributor of  
labware)

Einführung des ersten  
Oberflächentensiometers

Einführung des ersten  
Kontaktwinkelmessgeräts

Heute einer der führenden  
Anbieter von Messgeräten  
im Bereich der Oberflächen-  
Charakterisierung



## Kundenstamm

- weltweit über 2000 Kunden
- unterschiedlichste Branchen, einschließlich öffentlicher Institutionen
- u.a. auch international bekannte Unternehmen, wie 3M, Apple, Seagate, Canon, Fuji Film, Asahi Glas

## Hauptmärkte /-industrien für unsere Messtechnik:

- Textil
- Papier
- Chemie
- Kosmetik
- Petroleum
- Pharmazie
- Glas
- Stahl
- Consumer-Elektronik
- Druck
- Nahrungsmittel
- Automotive

Auf die Oberfläche kommt es an ...



## Relevanz der vorgestellten Oberflächen-Messtechniken

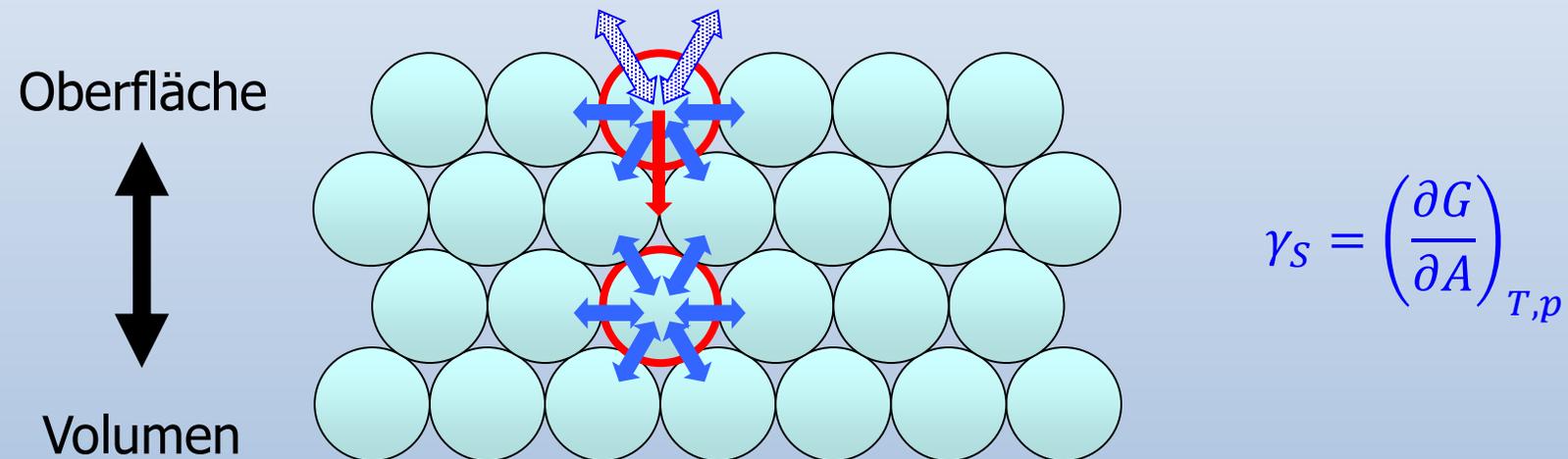
- Klebung
- Beschichtung
- Be-/Entnetzbarkeit
- Sorption
- Beständigkeit der Oberflächeneigenschaften / Abnutzung

## Normen

- DIN 13310 (Grenzflächenspannung bei Fluiden)
- DIN 55660 (Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit)
- DIN EN 820 (Klebstoffe – Benetzbarkeit – Bestimmung durch Messung des Kontaktwinkels und der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen)
- ISO 15989 (Kunststoffe – Folien und Bahnen – Messung des Wasser-Benetzungswinkels von Korona-behandelten Folien)
- DIN EN 14370 (Grenzflächenaktive Stoffe – Bestimmung der Oberflächenenergie)

## Oberflächenspannung

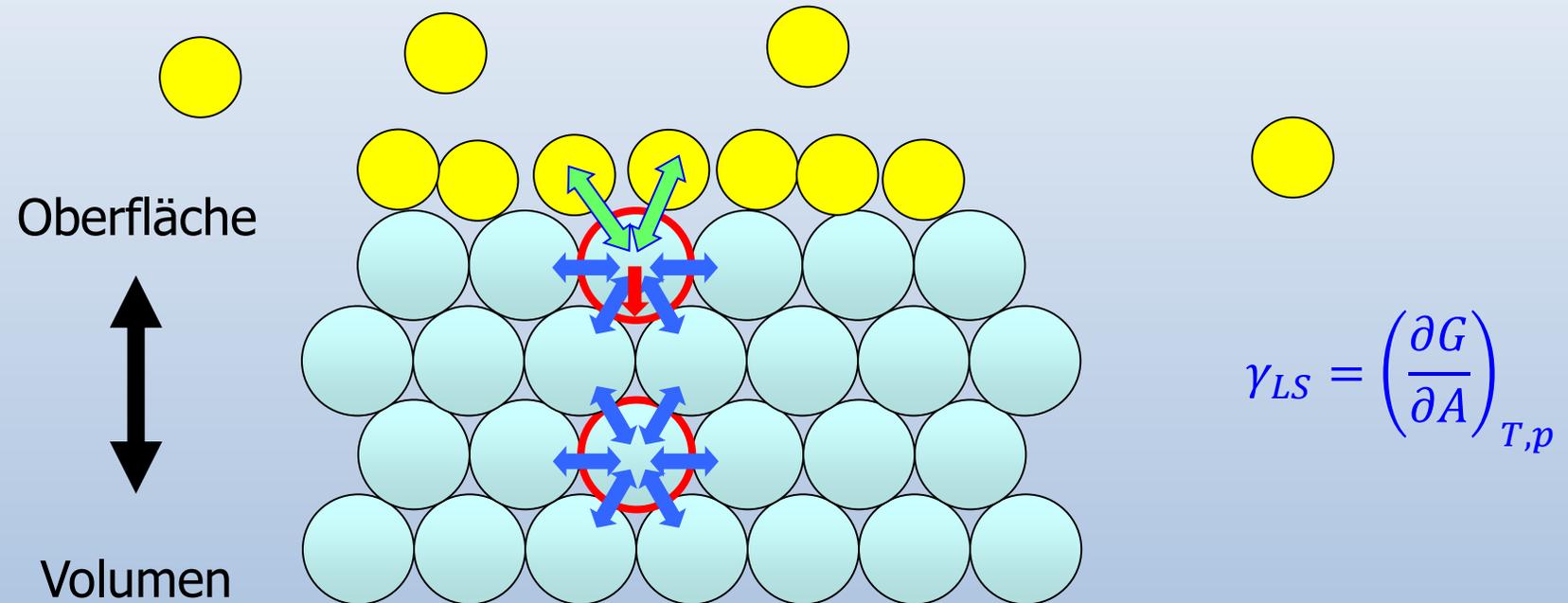
- Ursächlich sind die **intermolekularen Kräfte** in kondensierter Materie
  - Im Volumen wirken die Kräfte isotrop
  - An der Oberfläche entsteht eine Nettokraft, die versucht, die Moleküle ins Innere zu ziehen



- Energetisch entsprechen die unvorteilhaften Oberflächenplätze Orten erhöhter potentieller Energie des Systems, wobei die Differenz zwischen Volumen- und Oberflächen-Potential als **Oberflächenspannung  $\gamma$  [N/m = J/m<sup>2</sup> = Energie/Fläche]** bezeichnet wird
- Die Oberflächenspannung ist eine individuelle Eigenschaft eines jeden Materials

## Grenzflächenspannung

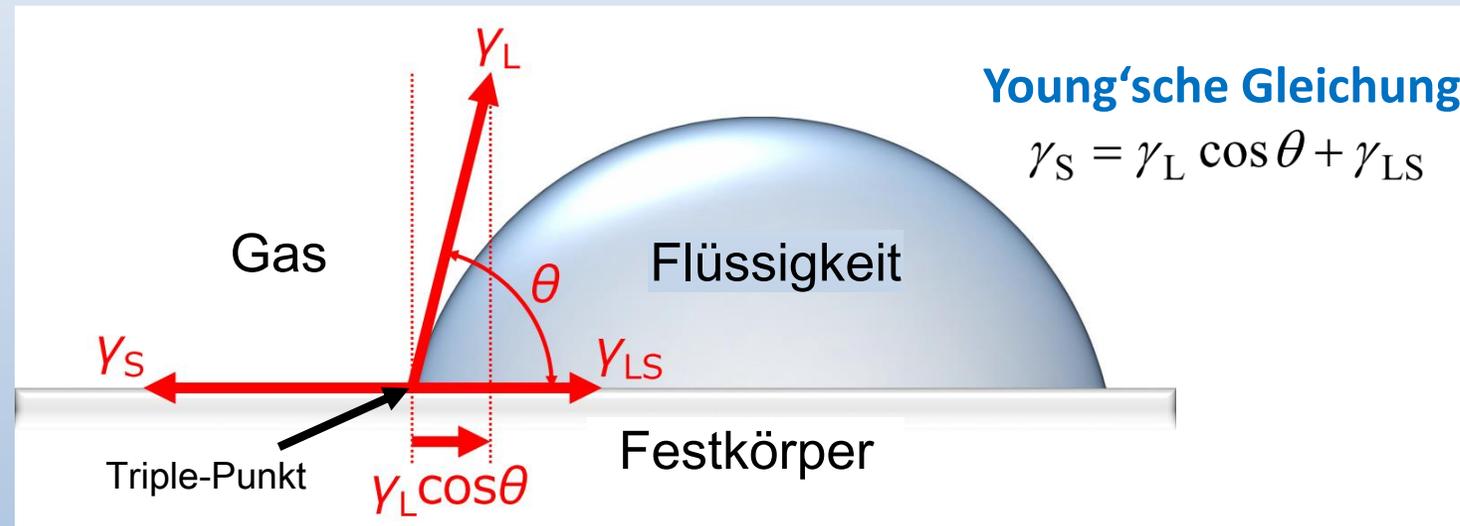
- Die Oberflächenspannung kann über Adsorption von Fremdmolekülen verringert werden



- Adsorption nur im Falle vorteilhafter Wechselwirkung
- Wechselwirkung meist ungünstiger als intrinsische (Kohäsion > Adhäsion), so dass ein “Oberflächenpotential” erhalten bleibt → Grenzflächenspannung

## Kontaktwinkel & Young'sche Gleichung

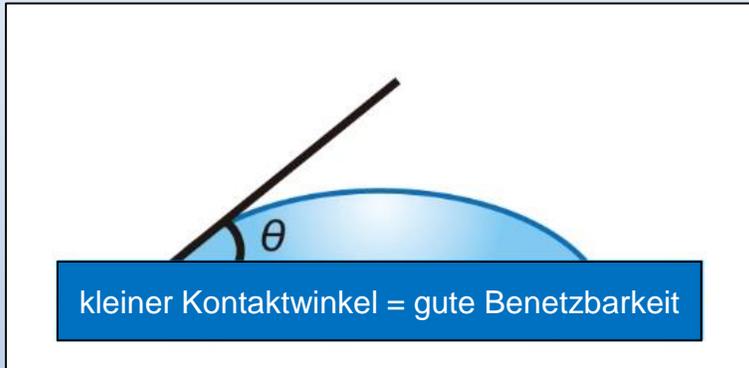
- Durch Deposition eines Flüssigkeitstropfens auf einer festen Oberfläche entsteht ein Dreiphasen-System mit drei Grenzflächen [fest/gasförmig – flüssig/gasförmig – flüssig/fest] und einer Tripellinie, an der sich die drei Phasen treffen



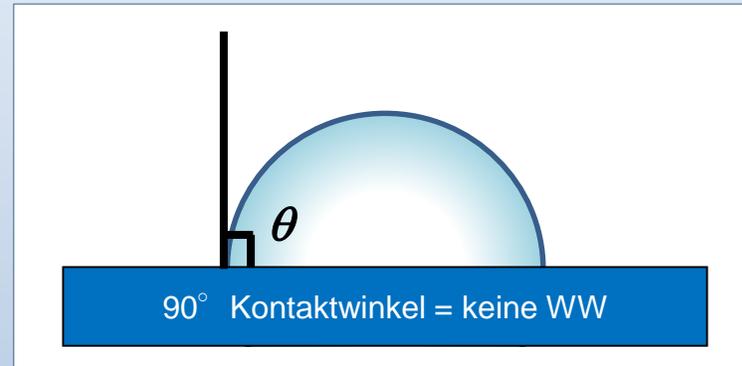
- Die Young'sche Gleichung beschreibt das laterale Kräftegleichgewicht in der Oberfläche: der Unterschied in Oberflächen- und Grenzflächenspannung wird durch einen Anteil der Grenzflächenspannung an der flüssig/gasförmig-Grenzfläche kompensiert
- die Kompensation erfordert die Einstellung eines bestimmten Winkels  $\theta \rightarrow$  **Kontaktwinkel**

## Kontaktwinkel: Beispiele

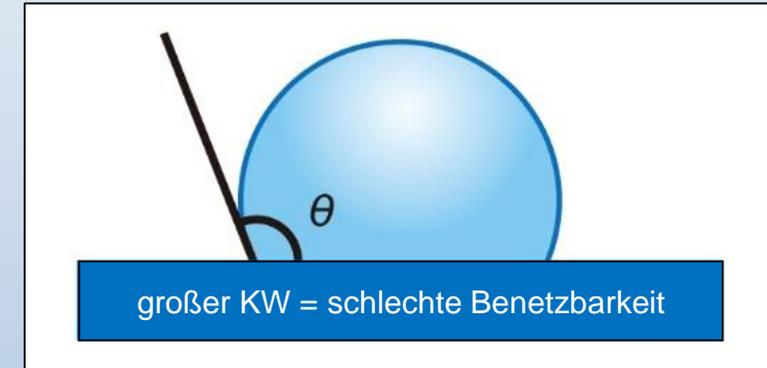
$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{LS}$$



Positive Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit & FK → Grenzflächen-  
spannung kleiner als Oberflächen-  
spannung → Beitrag der flüss./gasf.  
Grenzfläche in Richtung der benetz-  
ten Oberfläche



Keine WW zwischen Flüssigkeit  
und FK → kein Kräfteausgleich  
erforderlich → 90° Kontaktwinkel



Negative WW zwischen Flüssigkeit  
und FK → höhere Grenzflächen- als  
Oberflächen-  
spannung → Beitrag der  
flüss./gasf. Grenzfläche in Richtung  
der unbenetzten Oberfläche

## Wie kann Benetzbarkeit eingestellt werden?

- über Einstellung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit
- über Einstellung der freien Oberflächenenergie des Festkörpers  
(= freie Oberflächenenergie)

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L}$$

Ändern der FK  
Eigenschaften

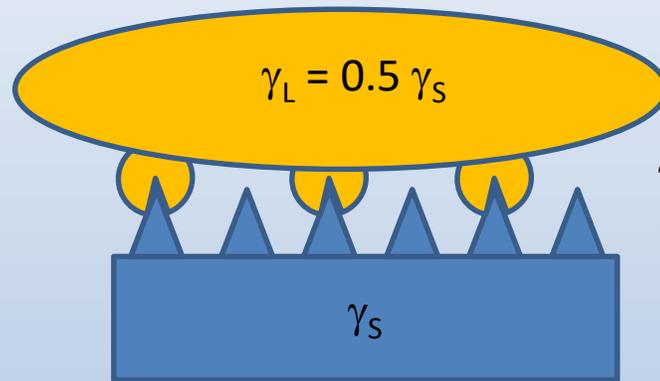
Ändern der  
Eigenschaften  
der  
Flüssigkeit

„Kombinationsregel“:  $\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \sqrt{\gamma_S \gamma_L}$

Werkstoff	$\sigma^d$ [mN/m]	$\sigma^p$ [mN/m]	$\sigma$ [mN/m]
Metalle	-	-	1000-5000
Eisen	-	-	1400
Keramik	-	-	500-1500
Quecksilber	-	-	484
Glas	-	-	300
Glimmer	27,3	39,8	67,1
PA6	36,8	10,7	47,5
PVC	37,7	7,5	45,2
POM	36,0	6,1	42,1
PS	41,4	0,6	42,0
PETP	37,8	3,5	41,3
PE-HD	35,0	0,1	35,1
Epoxidharz	19,5	13,2	32,9
PP	30,5	0,7	31,2
Paraffinwachs	25,5	0	25,5
PTFE	18,6	0,5	19,1

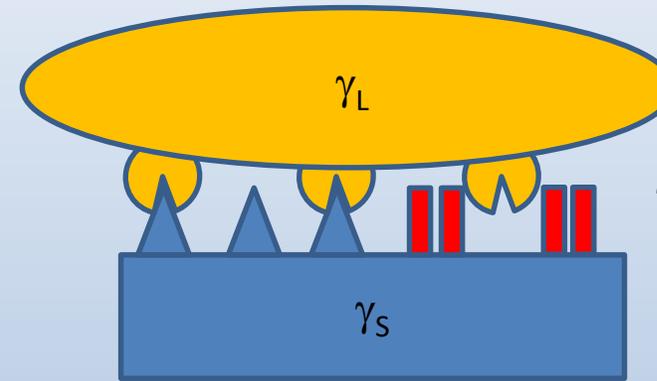
## Dispersive & polare Anteile der Grenzflächenspannung

Einfache Kombinationsregel schlägt fehl, wenn mehr als ein Bindungsmechanismus an der WW beteiligt ist !



$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \sqrt{\gamma_S \gamma_L}$$

$$\gamma_{SL} \approx 0.17 \gamma_L$$



$$\gamma_{SL} \neq \gamma_S + \gamma_L - 2 \sqrt{\gamma_S \gamma_L}$$

Fowkes:

$$\gamma = \underbrace{\gamma^d + \gamma^i + \gamma^p}_{\text{Lifschitz-vdWaals-Anteil}} + \underbrace{\gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{ad} + \gamma^e}_{\text{Lewis-Säure/Basen-Anteil}}$$

Lifschitz-vdWaals-Anteil

Lewis-Säure/Basen-Anteil

„Erweiterte Kombinationsregel“:

$$\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{AB} \gamma_L^{AB}} \right)$$

## Dispersive & polare Anteile der Grenzflächenspannung

Adhäsionsarbeit nach Dupré:  $W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{LS}$

Young-Dupré- Gleichung:  $W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta)$

Owen-Wendt:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) = W^{LW} + W^{AB} = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{AB} \gamma_L^{AB}} \right)$$

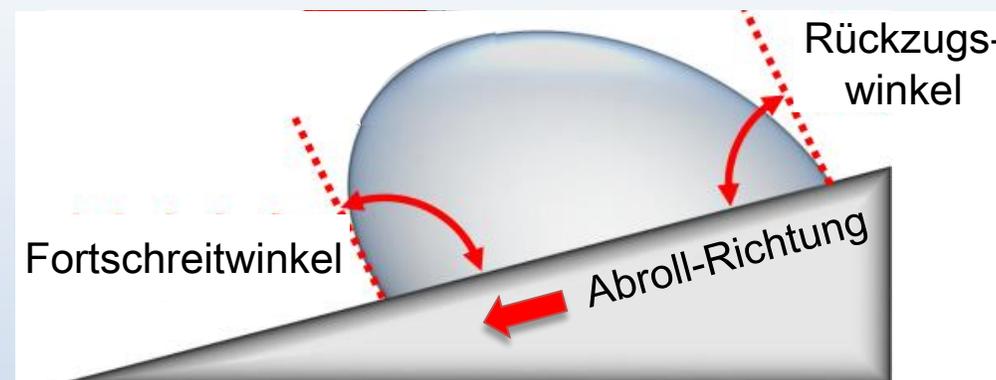
- Messung des Kontaktwinkels für Fluide mit unterschiedlichen  $\gamma^{LW} / \gamma^{AB}$ - Anteilen erlaubt die Bestimmung von  $\gamma_S^{LW}$  und  $\gamma_S^{AB}$
- Aufschluss über molekulare Oberflächenstruktur → wichtig für Beschichtung, Haftung, Klebung



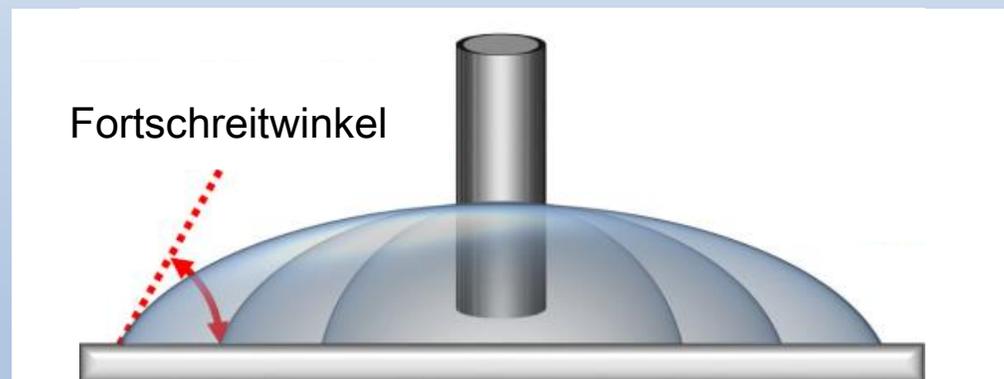
**Präzise Kontaktwinkelmessung unabdingbar!**



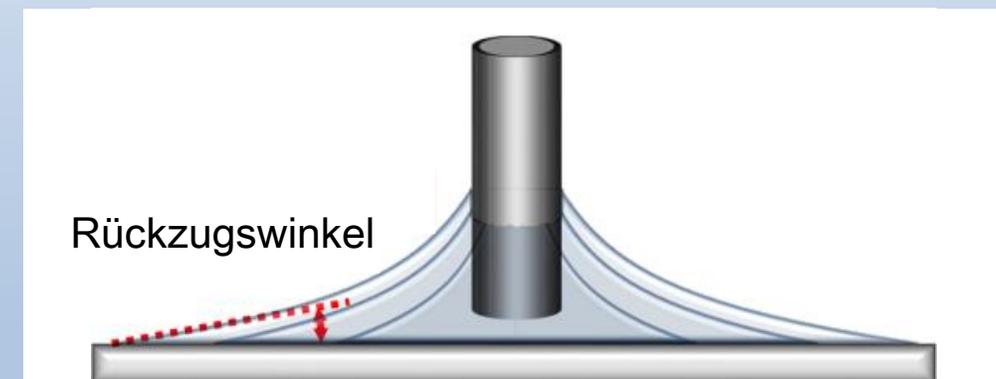
liegender Tropfen



Abroll- (Gleit-) Winkel



Volumen-  
Zunahme



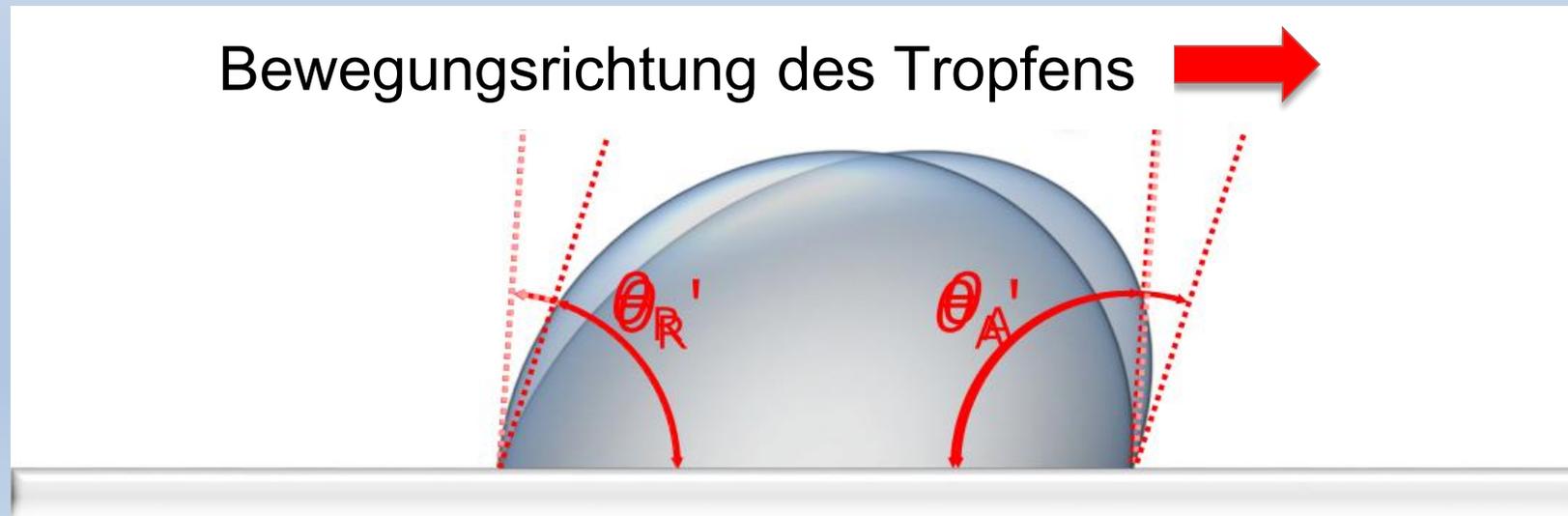
Volumen-  
Abnahme

Fortschreit- &  
Rückzugswinkel

- Hysterese:  
die Differenz zwischen Fortschrittswinkel  $\theta_A$  und Rückzugswinkel  $\theta_R$

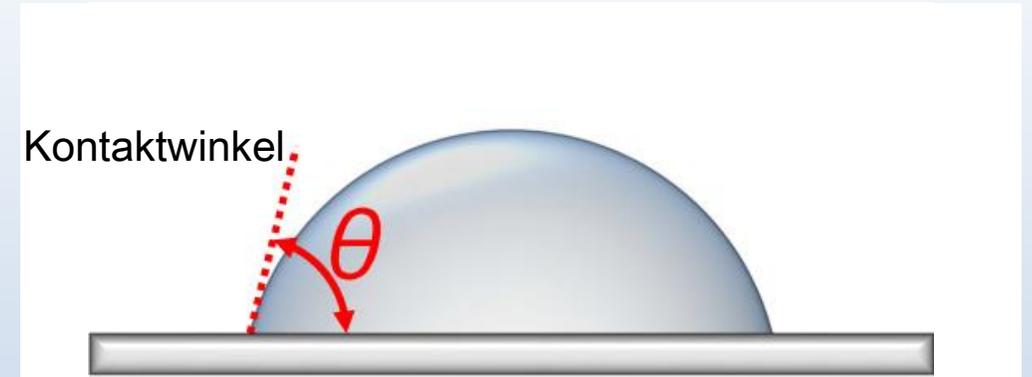
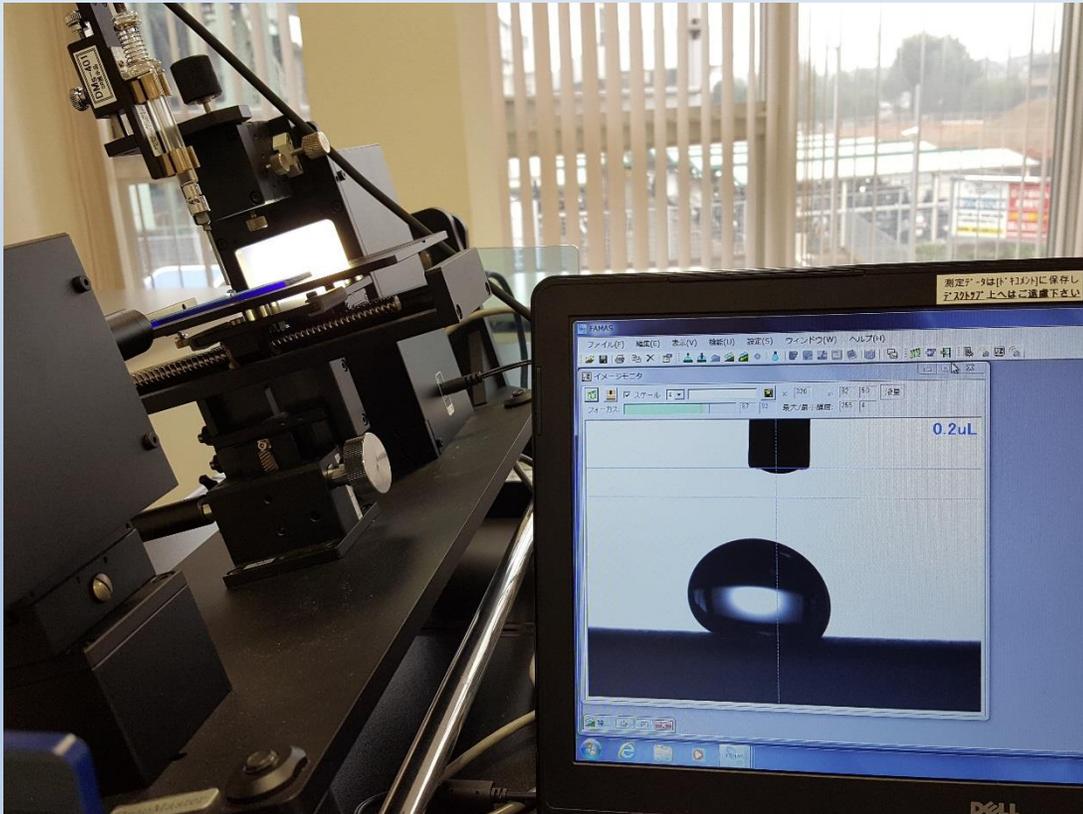
$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$$

- starke Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeit und FK: **große Hysterese**

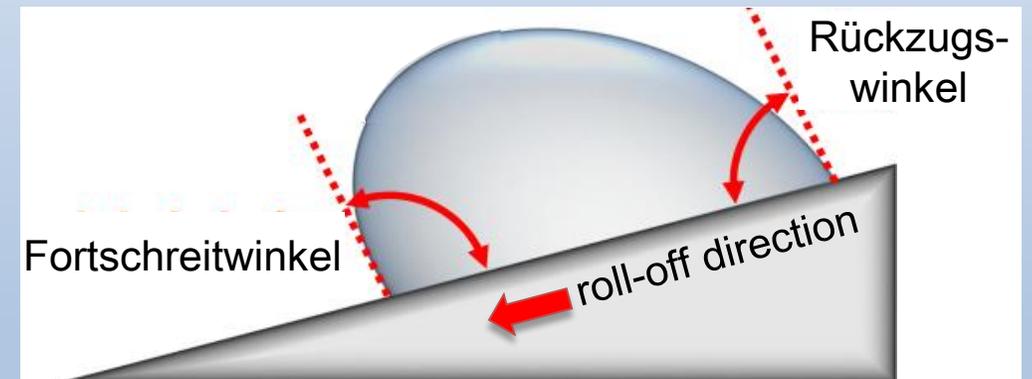


## Kontaktwinkelmessgeräte:

DMs-401 auf externem Neigetisch

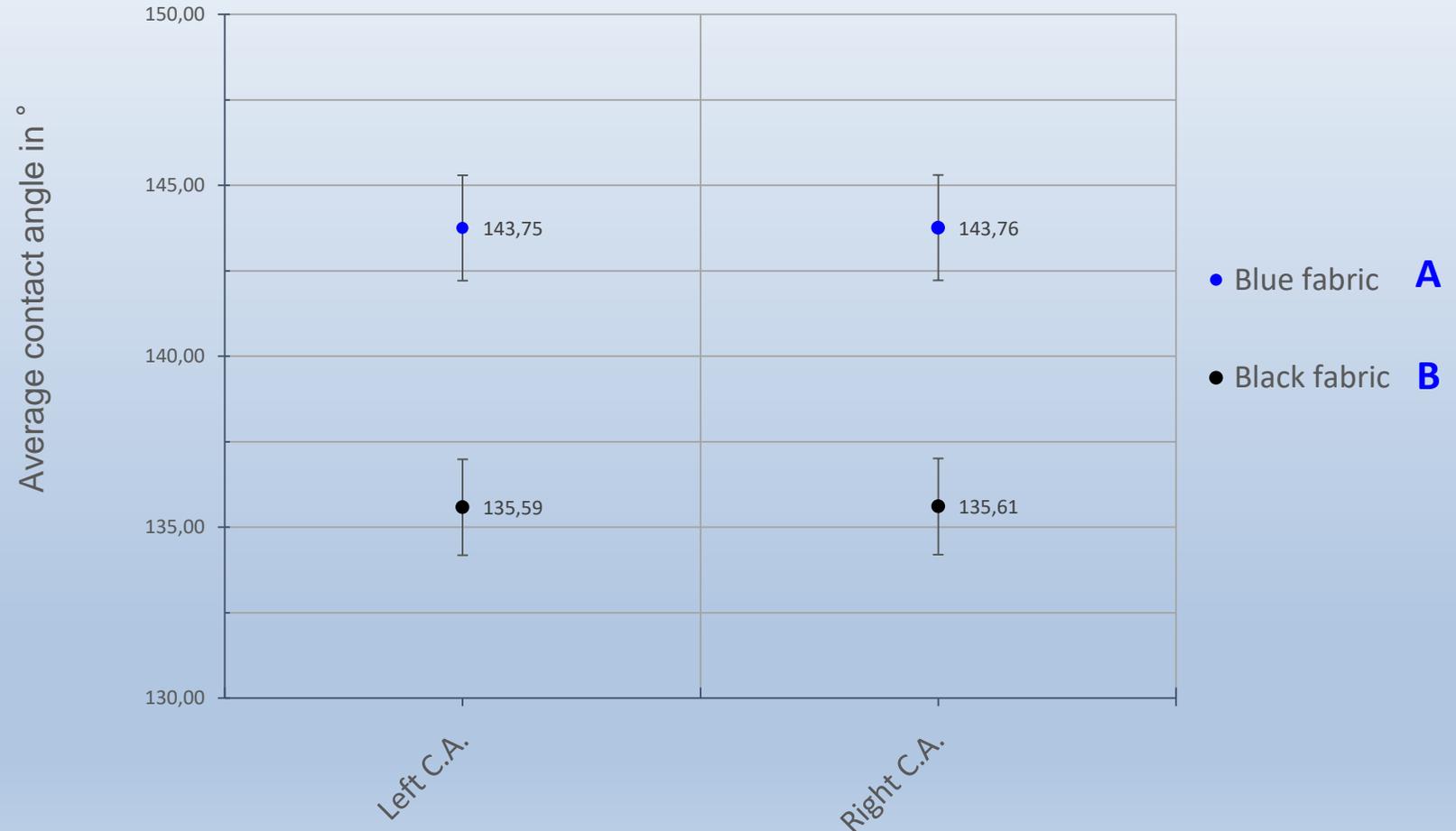
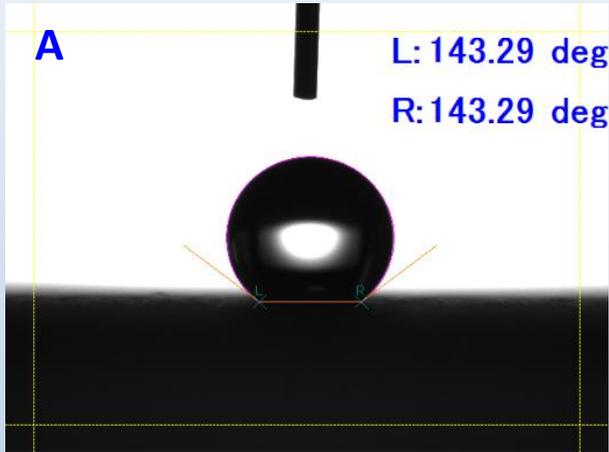


liegender Tropfen

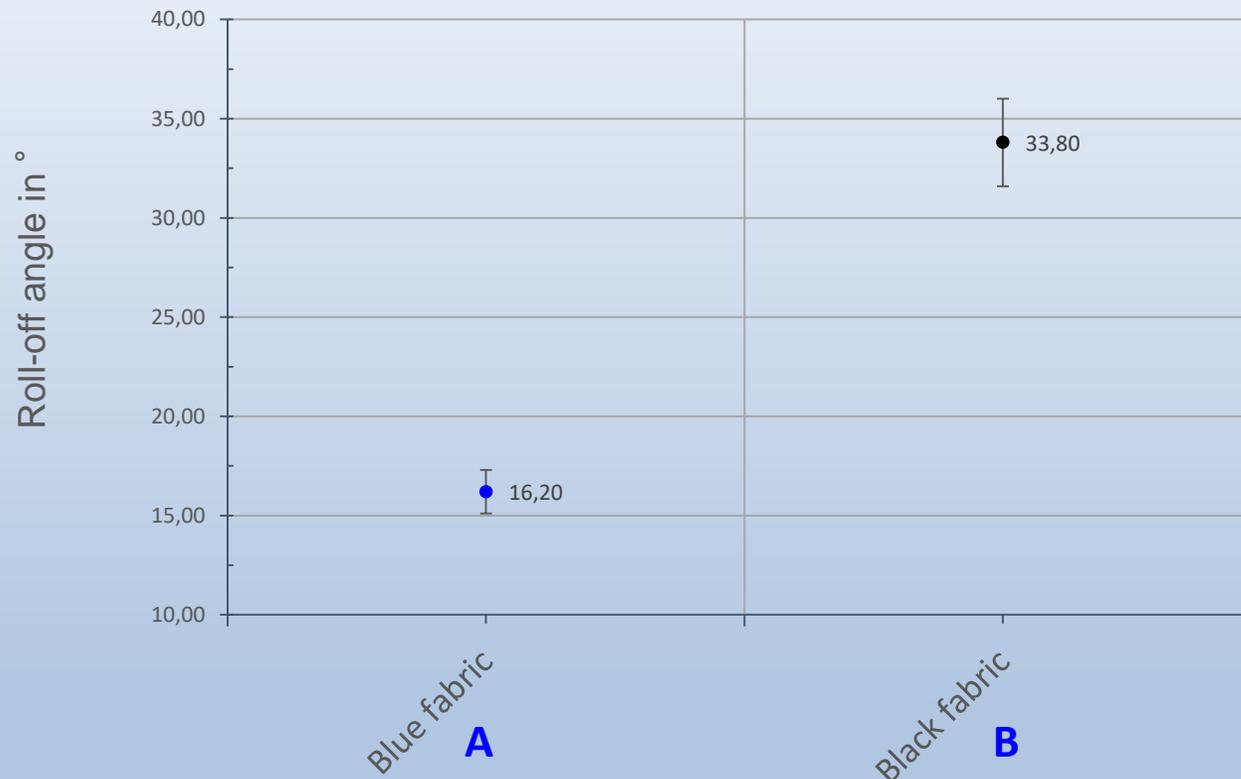
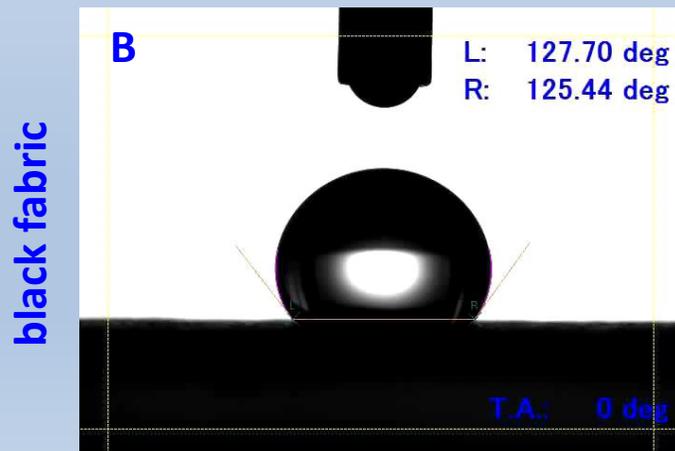
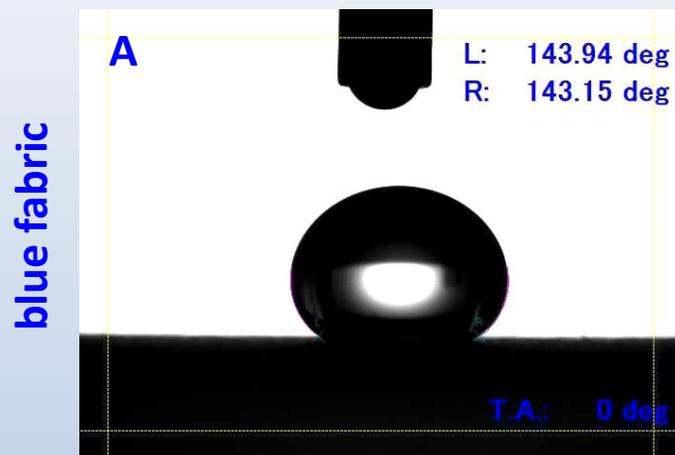


geneigter Tropfen

- Vergleich der Kontaktwinkel zweier unterschiedlicher Webstoffe

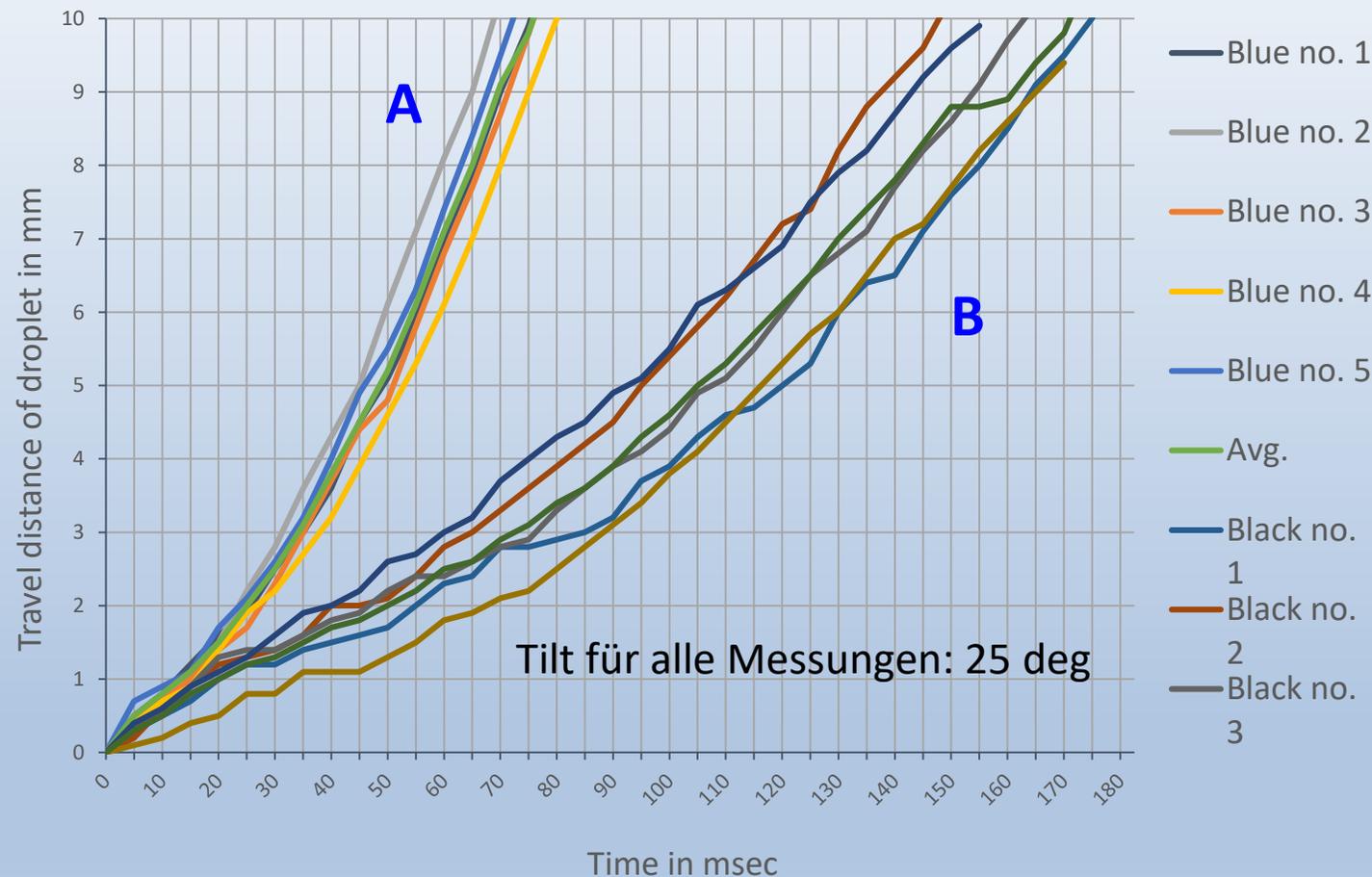
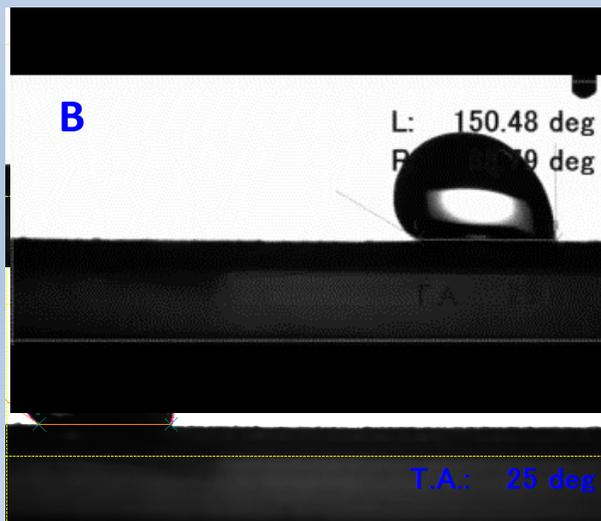
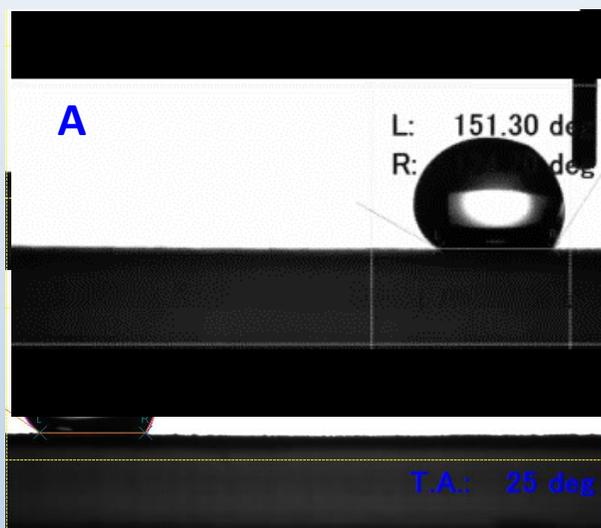


- Vergleich der Abrollwinkel zweier unterschiedlicher Webstoffe



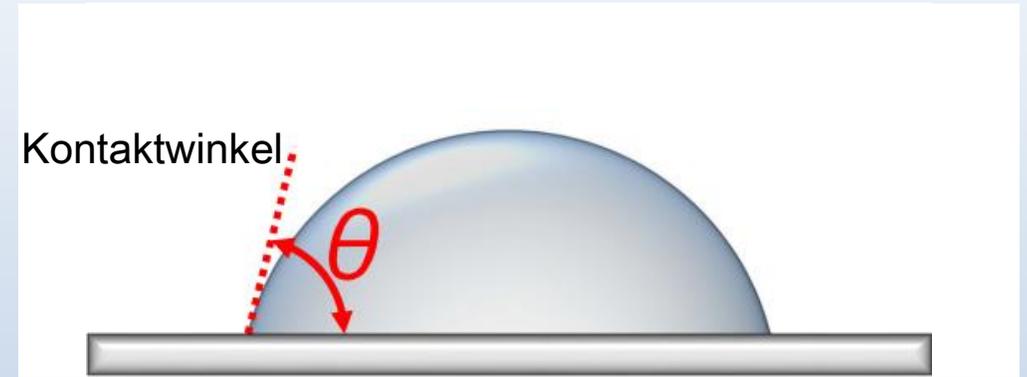
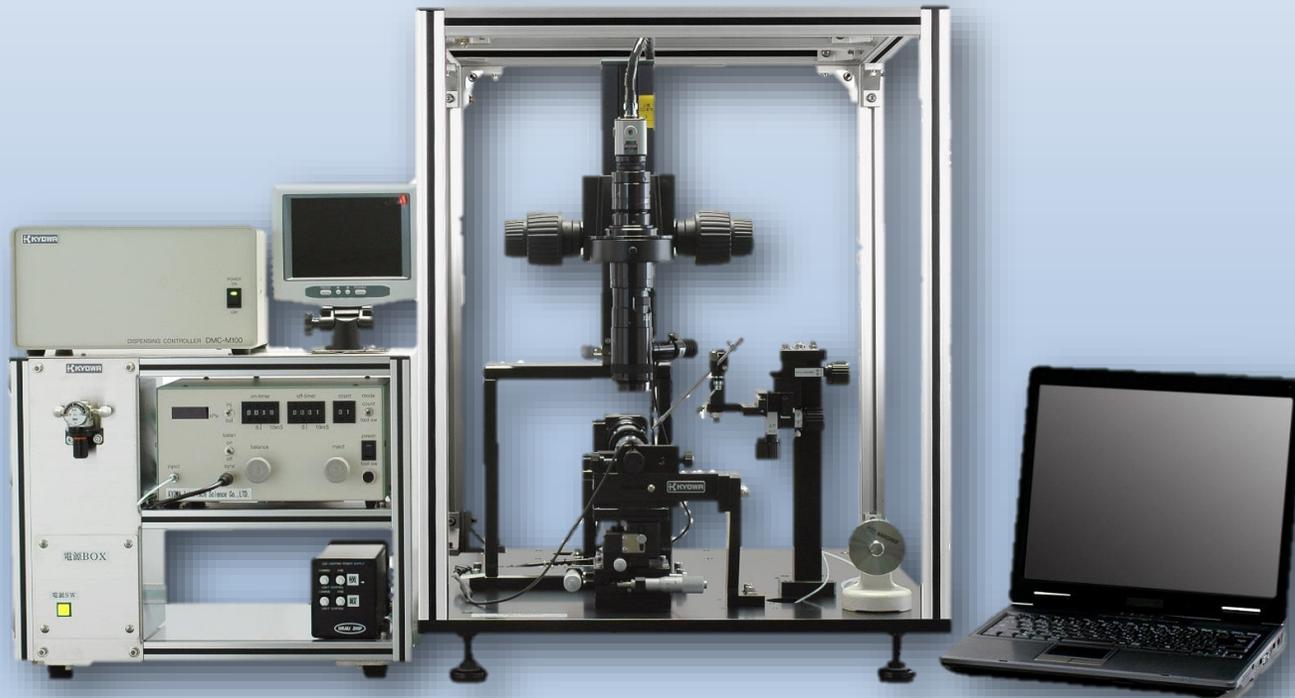
→ strukturelle Unterschiede bewirken unterschiedlich starke Haftung der Tropfen, durch Messung am ruhenden Tropfen nicht erkennbar

- Vergleich der Abrollgeschwindigkeiten zweier unterschiedlicher Webstoffe

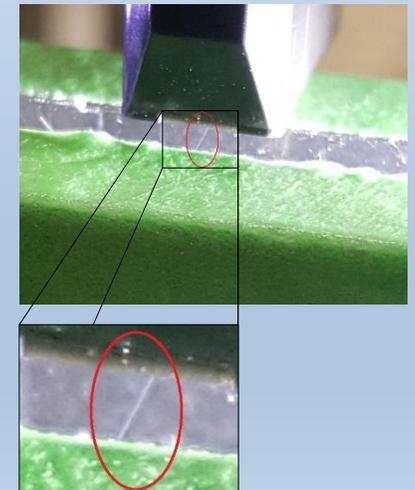
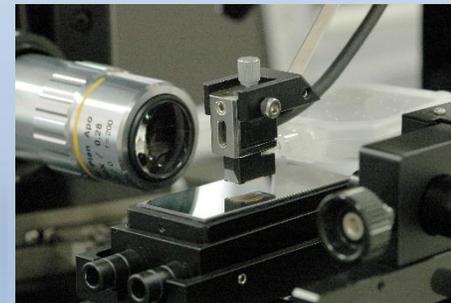


→ Dynamische Kontaktwinkelmessungen geben den umfangreichsten Einblick in das Entnetzungsverhalten wasserabweisender Stoffe

## Pikoliter Kontaktwinkelmessgerät MCA-3 mit Piezo-Inkjet-Druckkopf



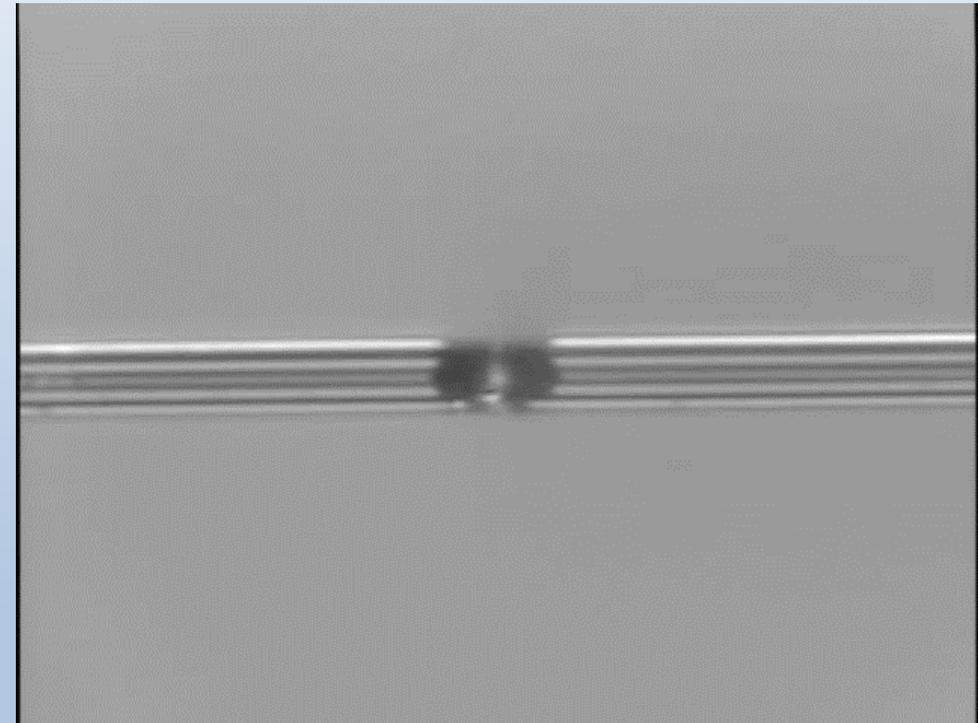
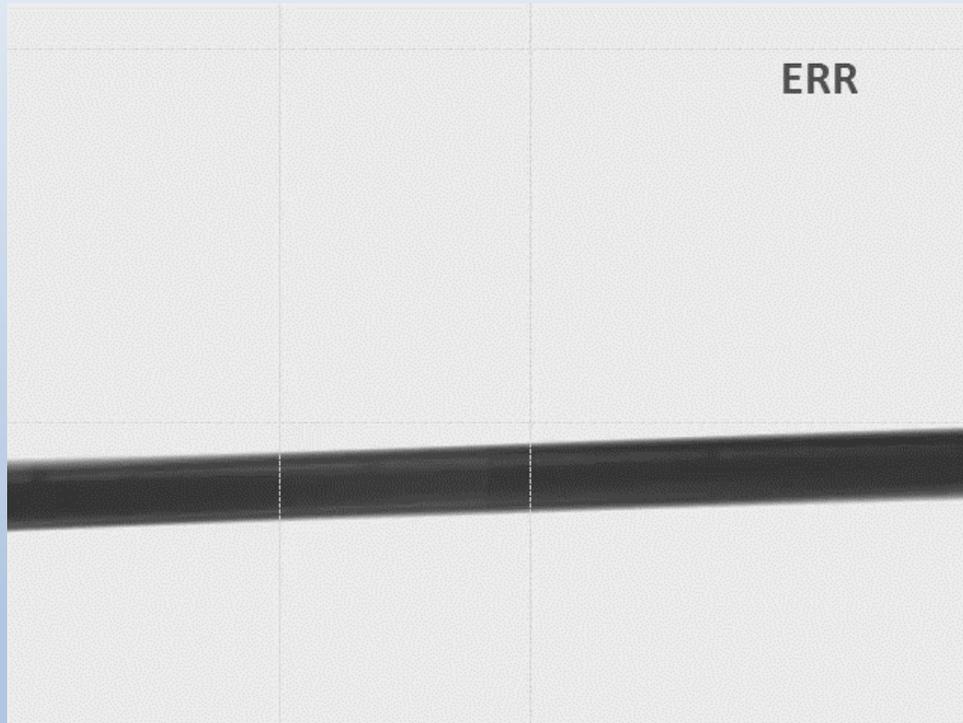
liegender Tropfen



## Deposition eines Pikoliter-Tropfens (11 pL) auf einer Mikrofaser\*

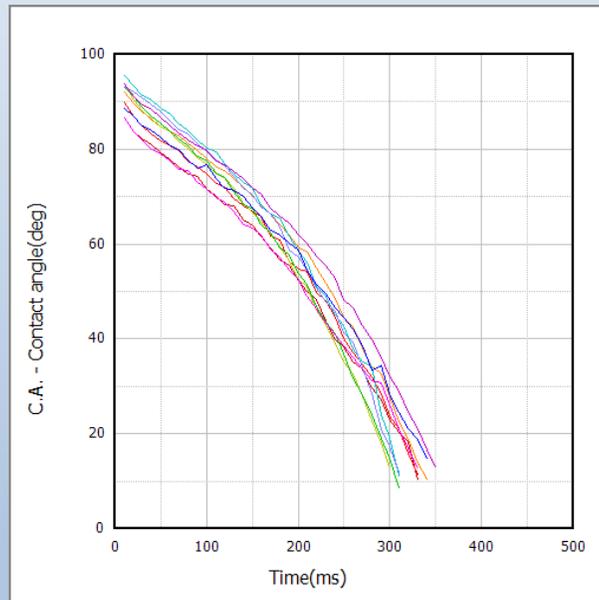
Side view

Top view

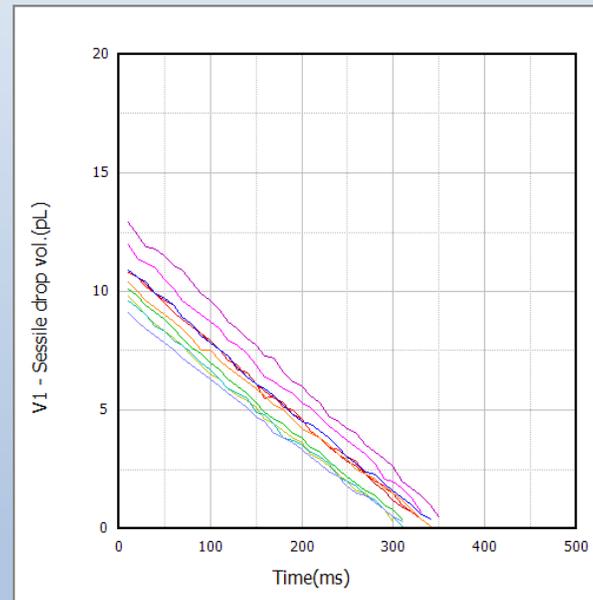


\* mit freundlicher Genehmigung von Fr. Nancy Biller, M. Sc., F & E Nassvliestechnologie, Hochschule Reutlingen

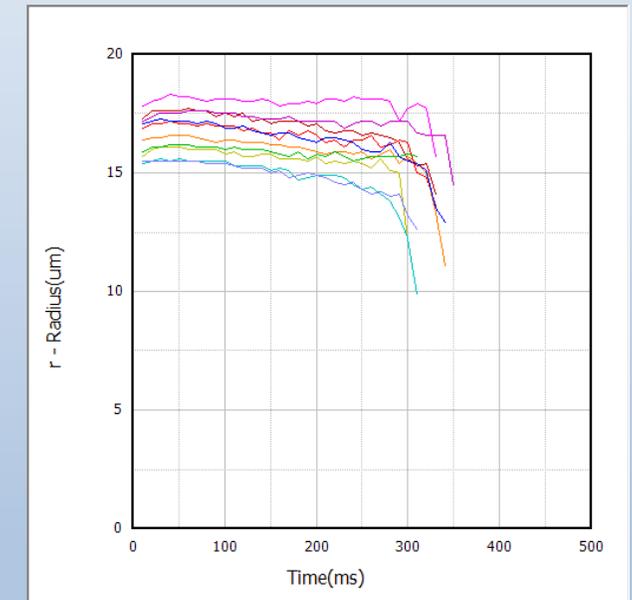
- Die Ergebnisse zeigen gute Reproduzierbarkeit der Messungen bei einem durchschnittlichen Kontaktwinkel von ca.  $90^\circ$ , einem Tropfenvolumen von ca.  $11 \text{ pL}$  und einem Radius des liegenden Tropfens von ca.  $17 \mu\text{m}$  nach Absetzen



statischer  
Kontaktwinkel

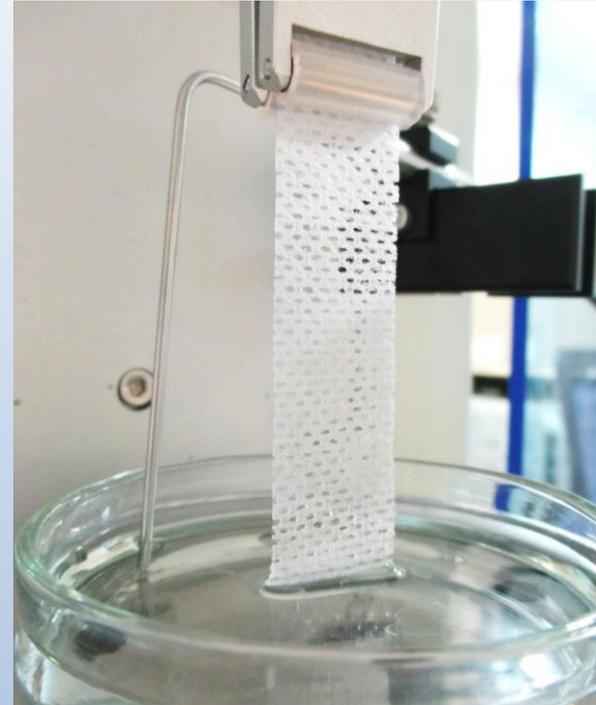


ruhendes  
Tropfenvolumen



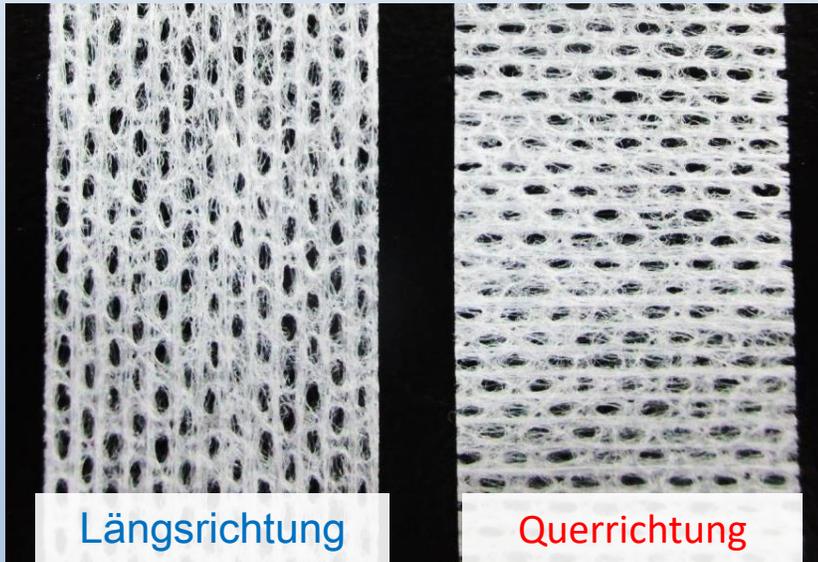
Radius des  
liegenden Tropfens

## Tensiometer DY-700

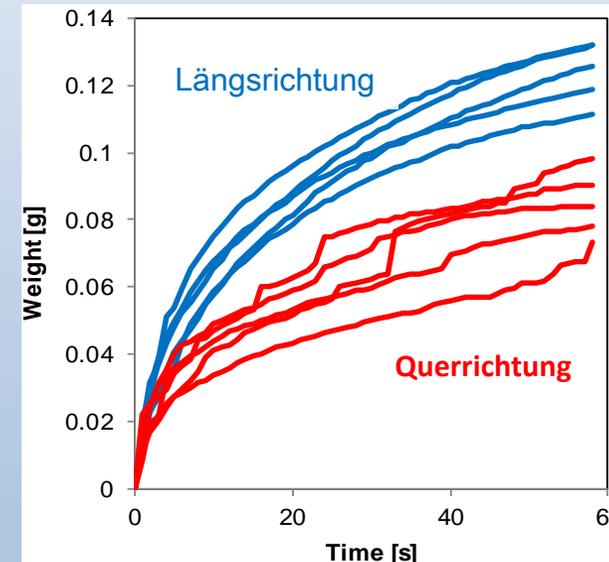


Von der Wägezelle hängender Vliesstoff, am unteren Ende in die Flüssigkeit eingetaucht

- Wasseraufnahme eines Rayon/Polyester Reinraumtuchs, gemessen in unterschiedlichen Faserorientierungen

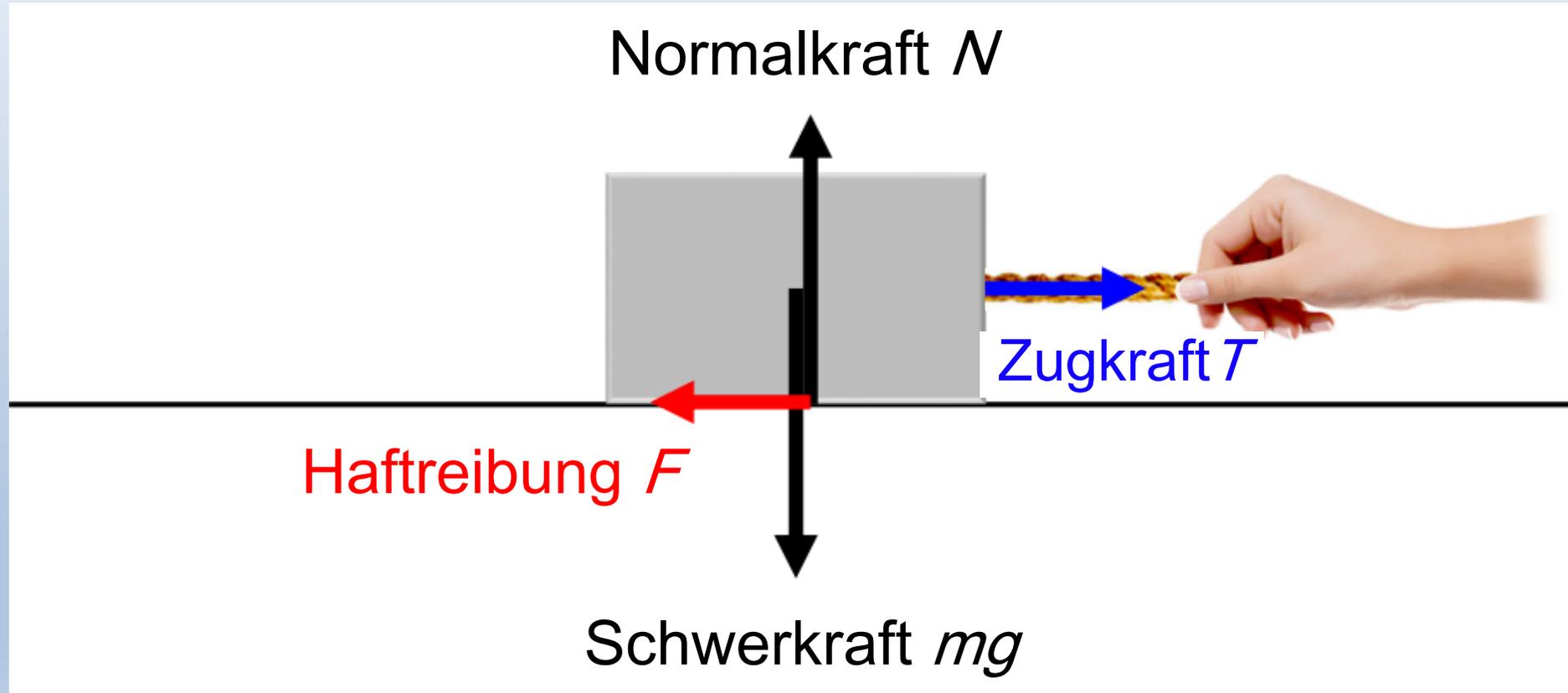


Faserorientierung

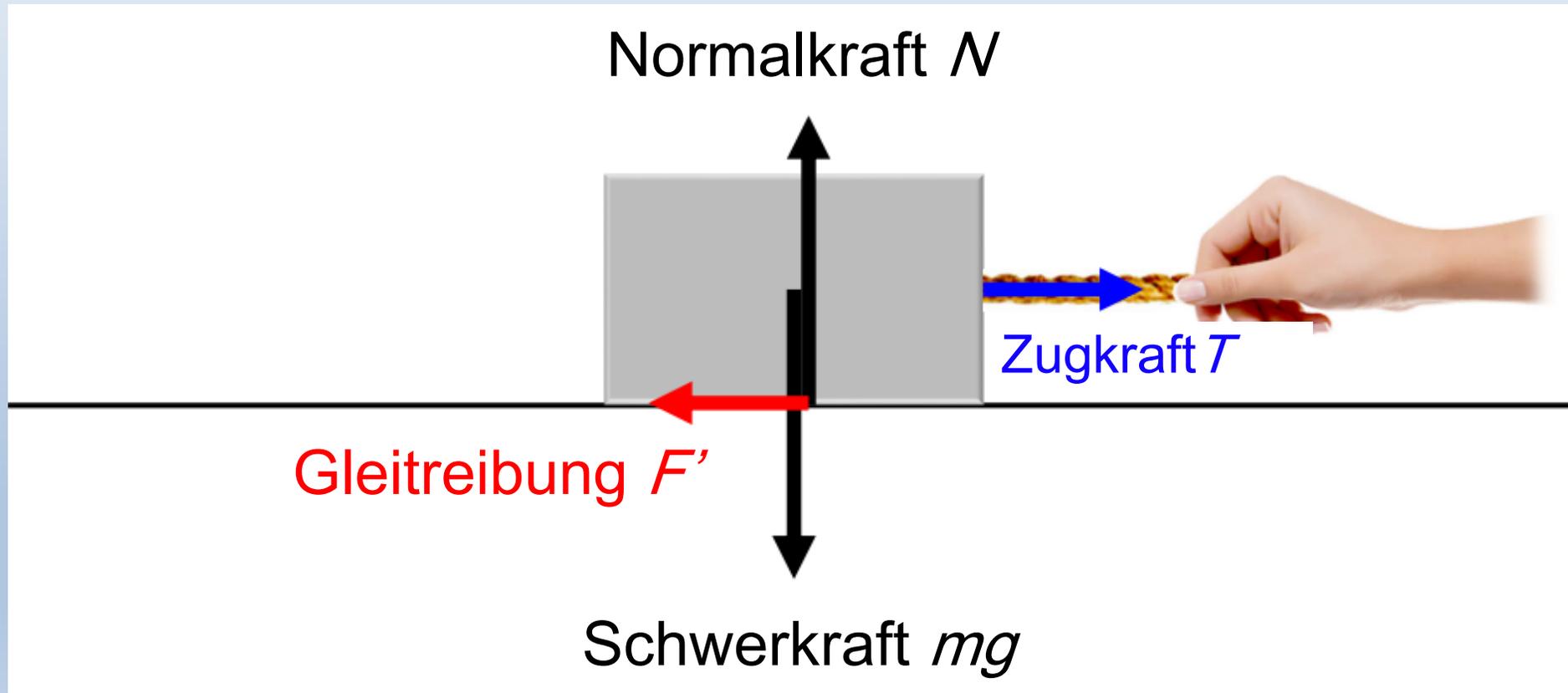
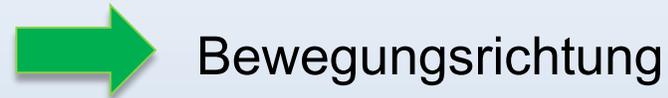


Massenzunahme mit der Eintauchzeit

- Objekt bewegt sich erst nach Überwindung der Haftreibung



- Objekt in Bewegung zu halten, erfordert geringere Kräfte:  $F > F'$



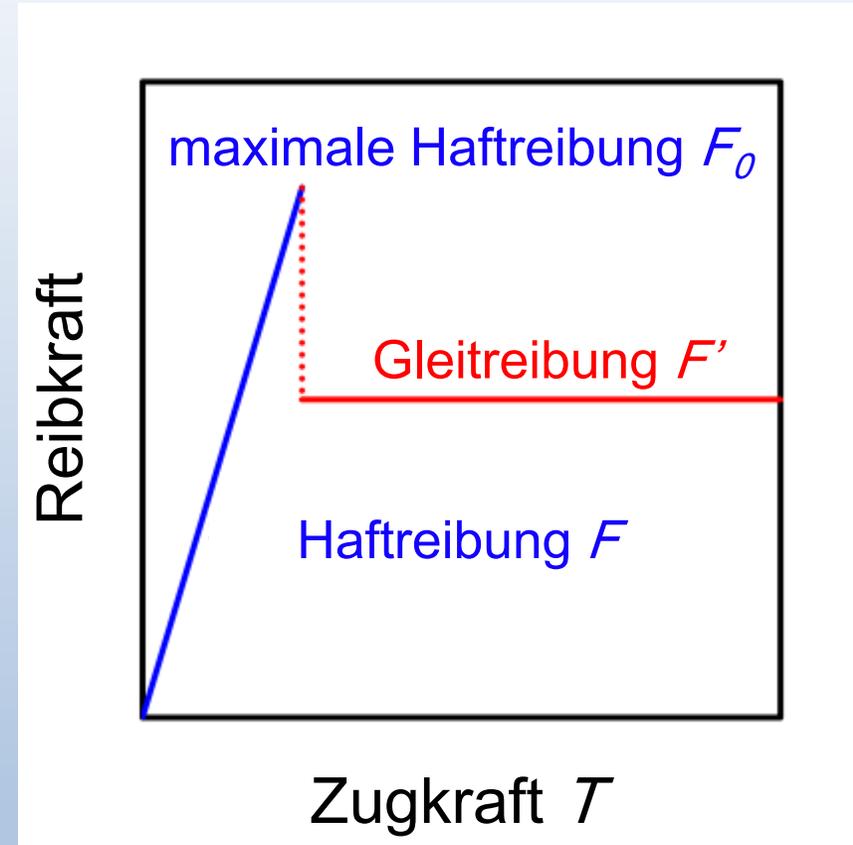
- Reibkraft ist proportional zur Normalkraft
- daraus ergibt sich der Haftreibungskoeffizient  $\mu_s$  zu

$$F_0 = \mu_s N \quad \rightarrow \quad \mu_s = \frac{F_0}{N}$$

- und der Gleitreibungskoeffizient  $\mu_k$  zu

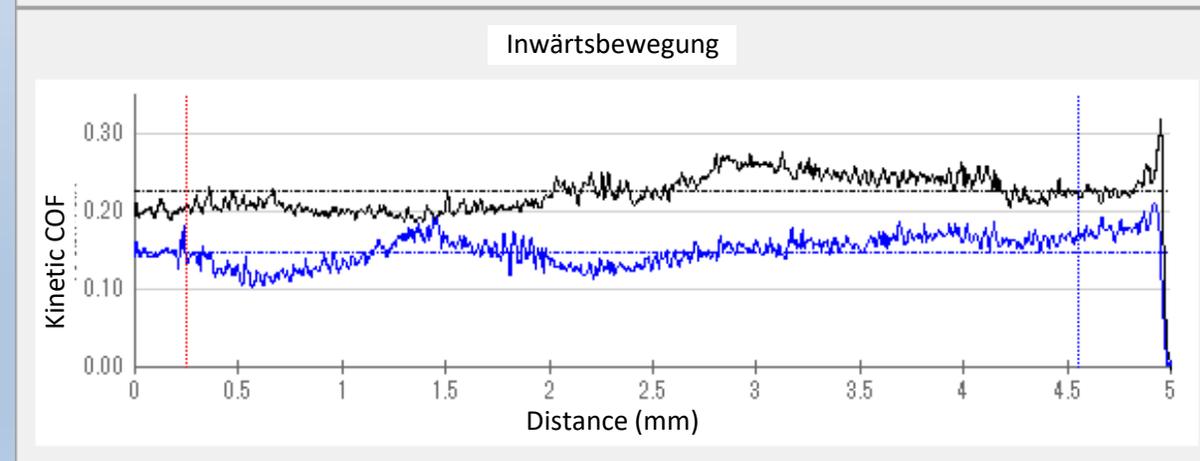
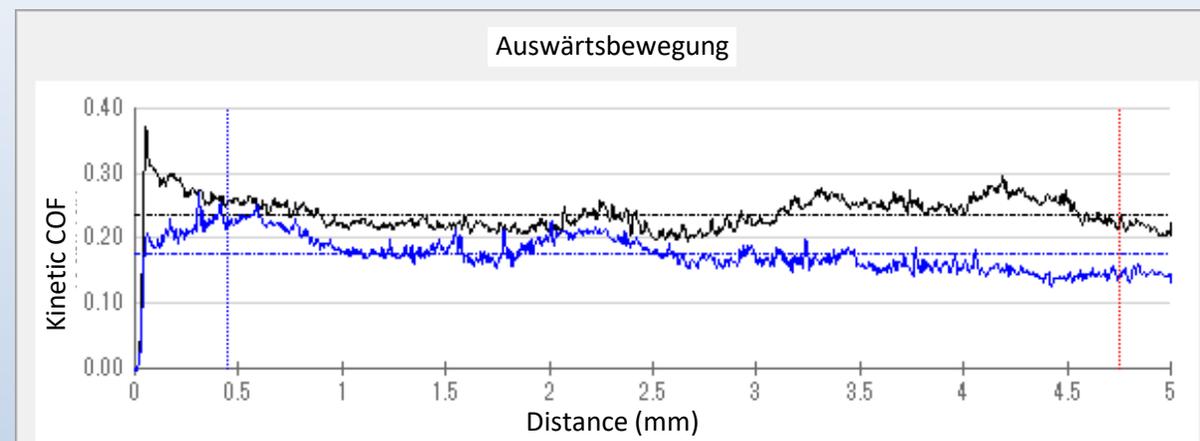
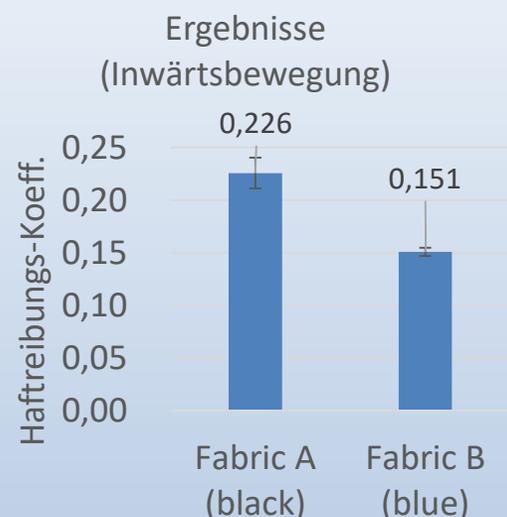
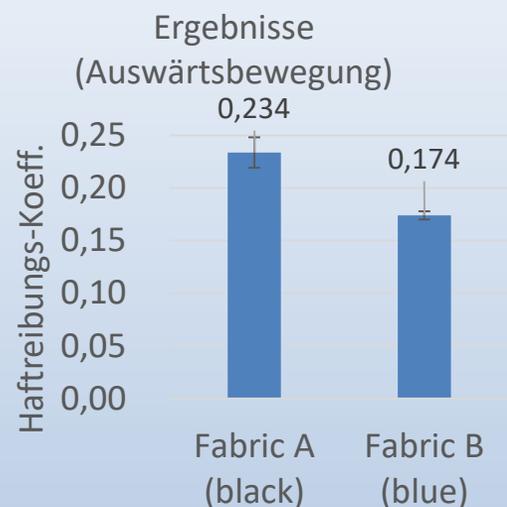
$$F' = \mu_k N \quad \rightarrow \quad \mu_k = \frac{F'}{N}$$

## Niedrigkraft-Reibungsmessgerät TSL-500 mit 5-gf (49 mN) Nominalkraft



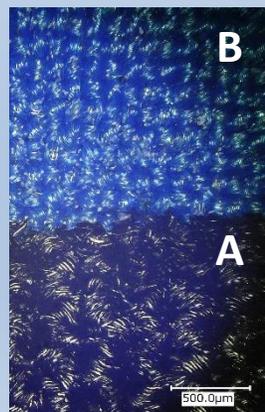
Beziehung zwischen  
Zugkraft und Reibung

- Vergleich der Gleitreibungskoeffizienten für zwei verschiedene Stoffe



- Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Kontaktwinkelmessungen

- Die raue Oberfläche von Stoff A scheint den Tropfen vom Abrollen der Oberfläche zu verhindern



**Kontaktwinkelmessungen** erlauben die zuverlässige Bestimmung

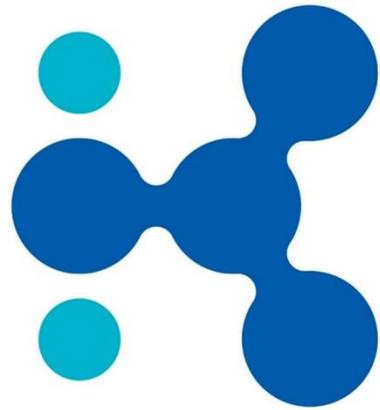
- der freien Oberflächenenergie von Fasern und Stoffen
- der Anziehungskräfte zwischen Fasern/Stoffen und Flüssigkeiten
- des dynamischen Verhaltens der Stoffe bei Be-/Entnetzung
- der Absorptionsdynamik von Flüssigkeiten

**Tensiometer** erlauben einen einfachen und zuverlässigen Zugang zur

- Bestimmung der Oberflächenspannung unterschiedlichster Flüssigkeiten, wie Klebern, Farben, Beschichtungen
- der Absorptionsdynamik von Flüssigkeiten

Die Messung von **Reibkräften** erlaubt die Quantifizierung

- von Haft- und Gleitreibungskoeffizienten
- der Beständigkeit von Beschichtungen



**KYOWA**  
**Leading to answers**