

# ID N° 12467 - Contact Angle & Surface Free Energy - M4<sup>s</sup>

Contact Angle Measurement **PTFE-1mm / Wasser** : (20,0°C, 9,9', 20mm, 0,0401mm/s - static)

$$\theta_{C,s} = 96,6 \pm 0,76^\circ \text{ CAH } 33^\circ, \quad {}^a\bar{E}_s = -11,6 \pm 1,5 \text{ mN/m} \quad {}^aH_s = -41,4 \text{ mN/m}, \quad \bar{B}_{\%,s} = -16,0\%$$

Surface Free Energy of PTFE-1mm by  $\theta_A$ , 4 Records:  $\gamma_s$  18,288  $\pm$  0,063,  $\gamma_s^{\text{LW}}$  16,208,  $\gamma_s^{(+)}$  0,227,  $\gamma_s^{(-)}$  4,766 mJ/m<sup>2</sup>

## Report

### 1. ===== Introduction =====

**Principle:** The M4 contact angle measurement using the *modified Wilhelmy method* is based on force measurements on a cuboid or cylindrical solid body brought into contact with a liquid surface. The contact line between the solid, the liquid surface, and the gas phase is called the three-phase boundary line (triple line), and the angle at which the liquid surface meets the three-phase boundary line is the contact angle  $\theta$  (theta). The relative position of the three-phase boundary line-above, on, or below the surrounding liquid level-reflects the surface energy characteristics and is indicated by the resulting curvature of the meniscus. The weight of this meniscus curvature is determined gravimetrically, taking buoyancy forces into account, and is related to the length of the three-phase boundary line. With perfect wetting ( $\theta=0^\circ$ ), this specific force reaches a maximum value, which corresponds to the surface tension of the liquid; with poor wettability ( $\theta>90^\circ$ ), however, this wetting force becomes negative. Energetic interactions between the solid and liquid phases are thus made visible through the contact angle. When the solid body is immersed, the *triple line scans the solid surface*, yielding the advancing contact angle ( $\theta_A$ ), and when it is withdrawn, the receding contact angle ( $\theta_R$ ) is obtained - measured by force of wetting. The difference ' $\theta_A - \theta_R$ ' is called the contact angle hysteresis (CAH).

**Physically:** The Wilhelmy equation  $\cos\theta_{(A/R)} = {}^aF / (p \cdot \gamma)$  describes the relationship between the contact angle  $\theta$ , the perimeter of the solid  $p$ , the wetting force  ${}^aF$ , and the surface tension of the liquid  $\gamma$ . Adhesion tension  ${}^aE$  is defined according  ${}^aE_{A,R} = m_{\text{meniscus}} \cdot g / p = {}^aF / p = \gamma \cdot \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sl}$ .

**Practically:** In this measurement, after the position of contact of liquid and solid has been determined, the 'PTFE-1mm' test specimen is moved into and out of the *Wasser* liquid by incremental movements. This allows the determination of *static contact angles*. Furthermore, a defined force stabilization can be maintained before each subsequent movement. This enables *static contact angle* measurement based on the patent DE 4412405, which provides the often required equilibrium measurements in accordance with physical principles. This control technology yields a stabilization time for levelling and for each of the selected 65 measuring positions, the respective contact angle  $\theta_{A,s}$  or  $\theta_{R,s}$  is calculated independently. **Synoptische Auswertung:** Mit 'PTFE-1mm' wurden 3 weitere Kontaktwinkelmessungen mit anderen Flüssigkeiten durchgeführt - wodurch die Oberflächenenergie von 'PTFE-1mm' berechnet werden kann.

**Information:** The IMETER M4 method description, available at '<https://imeter.de/?view=article&id=46>', provides information on procedures and calculations.

### 2. ===== Static Contact Angle =====

PTFE-1mm, cubic plate 25×1,05mm

20mm PTFE-1mm \ Wasser,  $\gamma = 72,753 \text{ mN/m}$   $\vartheta = 20,0^\circ \text{C}$

<b>Contact Angle, CA <math>\theta_c</math></b>	<b>96,6 <math>\pm</math> 0,76°</b>	$\theta_{M,s} = 100^\circ$	
<b>Contact Angle Hysteresis, CAH<sub>s</sub></b>	<b>33°</b>		
	<b>Advancing <math>\theta_{A,s}</math></b>	<b>Receding <math>\theta_{R,s}</math></b>	<b>Transition 0,825 mm</b>
<b>Contact Angles, <math>\theta_s</math></b>	<b>116,4°</b>	<b>83,0°</b>	113,5° <sub>adv.</sub> $\Rightarrow$ 91,7° <sub>rec.</sub>
<b>Standard deviation <math>\sigma_\theta</math></b>	$\pm 0,3^\circ$	$\pm 0,7^\circ$	$\pm 0,04^\circ$
<b>Rated measurements <math>n_{\text{mm-range}}</math></b>	29 4,594 - 18,848mm	36 18,222 - 0,404mm	9 20,375 - 19,550mm
<b>Linear regression, slope [°/mm]</b>	-0,103	0,0378	26,5
<b>Correlation coefficient <math>r^2</math></b>	0,64	0,07	0,999966
<b>avg. Platform speed <math>\bar{v}_z</math> [mm/s]</b>	0,0401 $\pm$ 0,302	-0,0712 $\pm$ 1,24	
<b>avg. Step distance <math>\Delta h_0</math> [mm]</b>	0,500 $\pm$ 3,00E-04	-0,350 $\pm$ 0,194	
<b>avg. equilibration Time <math>\bar{t}_{eq}</math> [s]</b>	<b>11,1 <math>\pm</math> 3,31</b>	<b>4,27 <math>\pm</math> 1,40</b>	

*Static Contact Angle Measurement: The equilibrium Contact Angle  $\theta_c$  is calculated from advancing and receding values according to the formula of Tadmore/Chibowski; the average value of advancing and receding Contact Angle is given by  $\theta_M$ . The avg. equilibration Time  $t_{eq}$  is the mean of the time between positioning and acquiring the wetting force. The criterion of force equilibrium is defined in the utilized IMPro. The change of the direction from advancing to receding - where the triple line may be pinned and only the angle is changing from advancing to receding - is analyzed within the column 'Transition'. Diagramm(s) below presenting these results and further details in a graphical way.*

- Diagramm 1.2: 'Contact Angle'<sup>2</sup> - Data, Calculation and Results

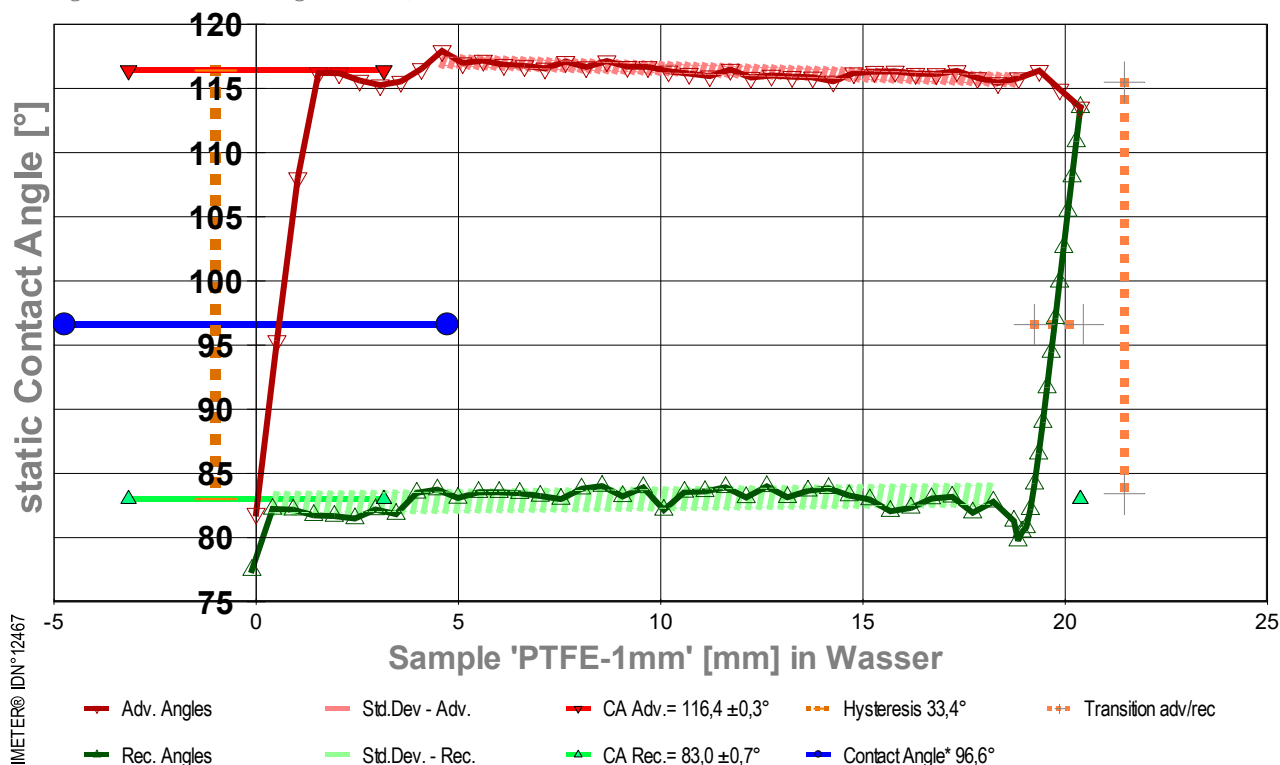


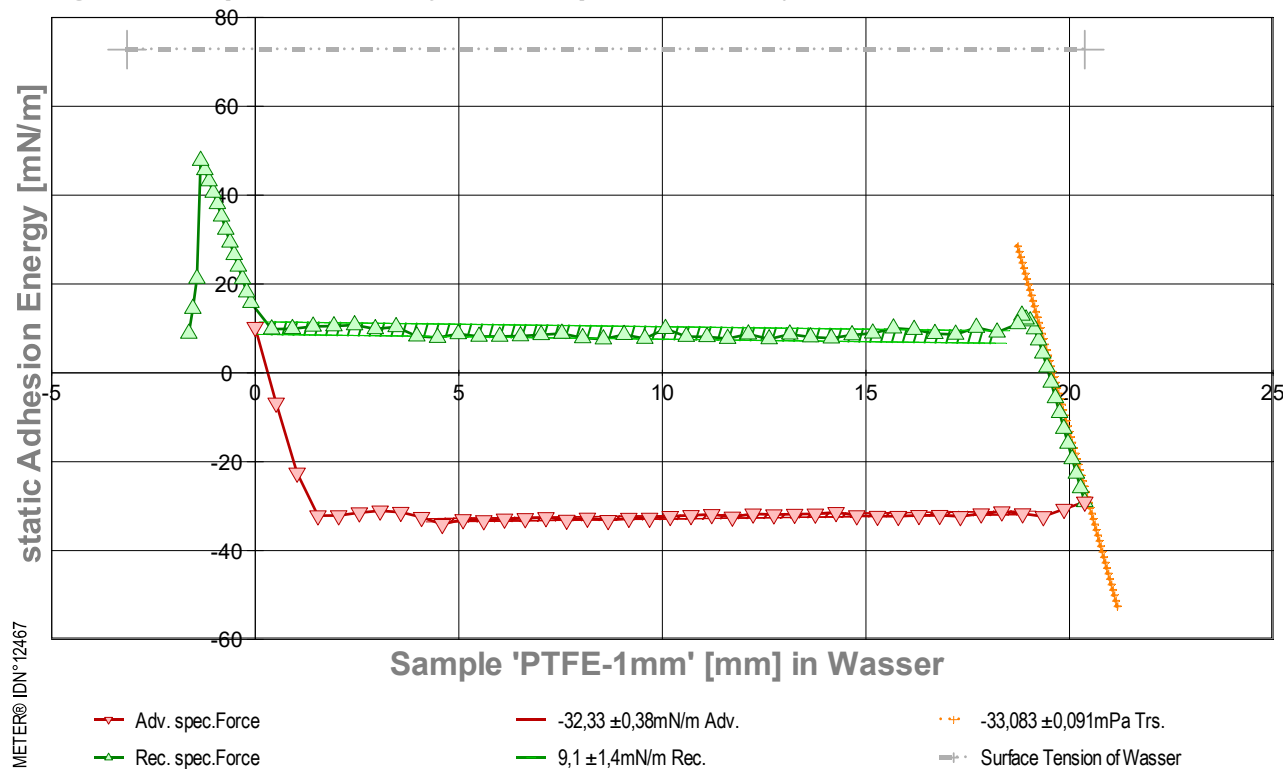
Diagram 'Contact Angle<sup>2</sup>' gives a summary on this contact angle measurement: The small triangular marks show the individual contact angle values depending on the immersion depth of the sample. At '0' on the x-axis, the flatface front of the sample touches the surface of the liquid, to the right the depth of immersion increases. So 'immersion' indicates the nominal position of the three-phase boundary ('Triple Line') on the sample surface. Red triangles show the contact angles when the fluid advances over the sample surface, Green triangles when retracting (receding). The direction reversal is characterized by a clear step where the triple line behaves like being pinned to the solid surface. The height of this step equals the 'contact angle hysteresis' (CAH). The two contact angles and the extent of hysteresis are determined from the graph by plotting linear regressions over the ranges. The advancing angle  $\theta_A$  is determined by the regression equation for the immersion depth '0'; the receding angle  $\theta_R$  is determined by extrapolation to the maximum immersion depth (thus any errors due to adherence of remaining liquid are eliminated). The standard deviation of the regression curves is indicated by the width of the hatching, which also graphically indicates the data range of the regression. Further marks indicate the determined angles (red, green) and the hysteresis range (yellow) above the Y-axis, the main result, the equilibrium contact angle  $\theta_c$  is shown in blue.

### Adhesion Force of the equilibrated Triple Line

**Energy of Adhesion,  ${}^aE_s = ({}^aE_A + {}^aE_R) / 2$  -11,6 ± 1,5 mN/m**  
 Hysteresis,  ${}^aH_s = {}^aE_A - {}^aE_R$  -41,4 mN/m  
 Parameter of spreading,  $S_s = {}^aE - \gamma$  -84,4 mJ/m<sup>2</sup>  
 relative wettability,  $B_{\%s} = 100 \cdot {}^aE / \gamma$  -16,0% with Wasser

	Advancing ${}^aE_{A,s}$	Receding ${}^aE_{R,s}$	Transition 0,825 mm
<b>Energy of Adhesion, <math>{}^aE_s</math> [mN/m]</b>	<b>-32,33</b>	<b>9,1</b>	-25,9 <sub>&lt;adv.&gt;</sub> ⇒ 1,3 <sub>rec.</sub>
Standard deviation ${}^a\sigma$ [mN/m]	±0,38	±1,4	±0,091
Linear regression, slope [mPa]	0,12	-0,1	-33,083
correlation coefficient $r^2$	0,64	0,16	0,999906
Relative wettability, $B_{\%s}$	-44,44%	12,51%	

- Diagramm 2.2: 'Triple-line Force<sup>2</sup>' static forces at the triple line,  $\bar{v}_z = 0,056$  mm/s



- Das Diagramm zeigt den Verlauf der Adhäsionsenergie  ${}^aE$  entlang der Probenoberfläche. Den Messwerte werden bei unbewegtem Pegel des Fluids am Probekörper als statische Gleichgewichtszustände bestimmt. Die roten  $\nabla$ -Markierungen stehen für adv.-Messwerte (Eintauchen; von links nach rechts aufgezeichnet), grüne  $\Delta$ -Markierungen gehören zu rec.-Werten (Rückzugsbewegung; von rechts nach links laufend). Die Oberflächenspannung von Wasser ist als grau gestrichelte Horizontale bei 72,753 mN/m eingezeichnet; sie gibt die *maximale Zugfestigkeit* an, die eine flüssige Wasser-Oberfläche aushalten kann. Die Adhäsionsenergie  ${}^aE$  auf der Probenoberfläche ist kleiner als die Oberflächenspannung und verursacht Kontaktwinkel und je kleiner die Adhäsionsenergie ist, umso größer ist der Kontaktwinkel. Die orangefarben markierte Gerade misst die Steilheit der Adhäsionsenergie-Hysteresis, die mit der Umkehr der Bewegungsrichtung adv.↔rec. einher geht. Das dortige Pinning der Triple Line bedeutet, dass eine Bewegung von 0,1 mm eine Adhäsionsenergie-Änderung von 3,3 mN/m bzw. eine Kontaktwinkeländerung von 2,7° bewirkt.

### 3. ===== Details on the Measurement and Setup =====

**Sample: 'PTFE-1mm', Form:** cubic plate, face dimension 25 x 1,05 mm.

**Test Liquid: 'Wasser'** at 20,01°C: density 0,997093 g/mL, surface tension 72,753 mN/m, viscosity 1,008 mPa·s; Capillary length 2,73 mm.

**Suspension/Fixation:** by operator.

**Vessel:** tempered double wall measuring cell, height 140 mm, inclosing sample and liquid at coherent temperature and atmosphere; Surface area 1452 mm<sup>2</sup>.

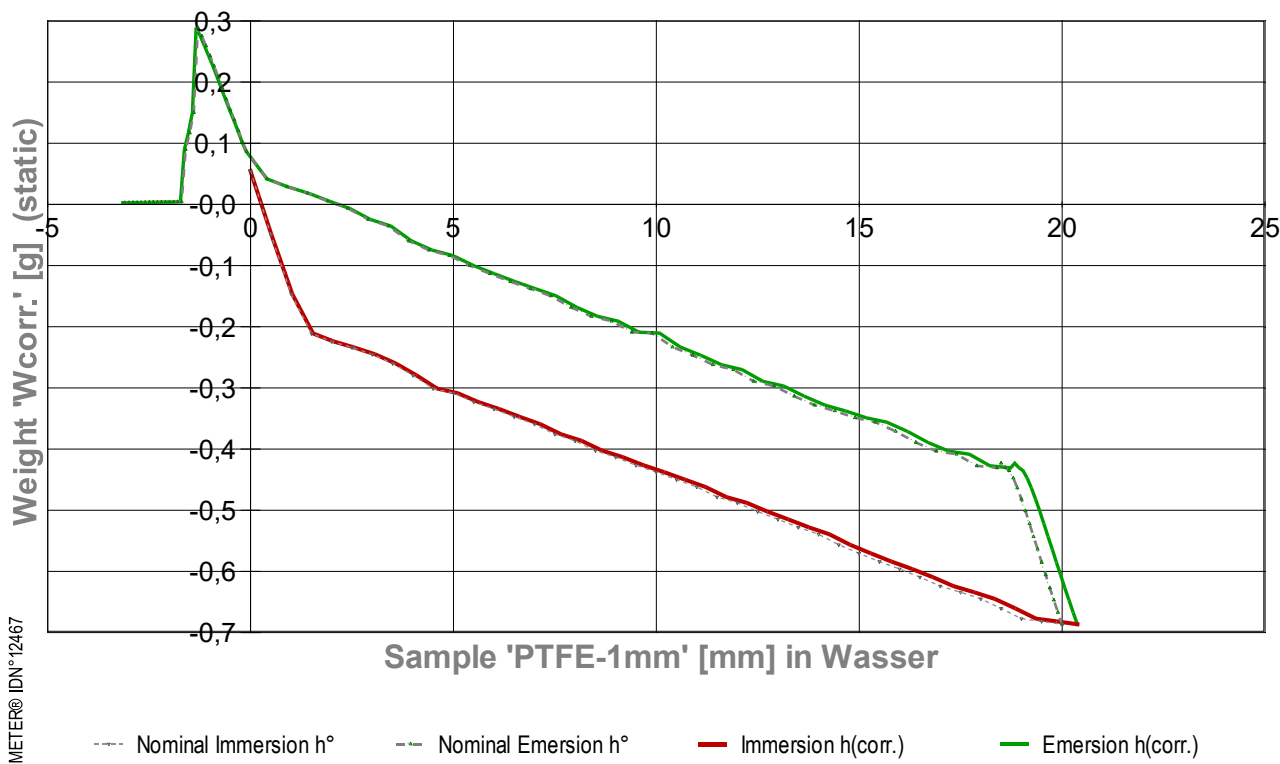
**Conditioning:** during 5,1 min in the measuring cell above the surface of the liquid.

**Sample Weight:** at start 19,1675 g, after conditioning 19,1675 g, after the measurement 19,1679 g.

**Measurement algorithm:** static CA-measurement, acquisition of equilibrated values, stepwise movement. Maximum immersion of 19,996 mm and force equilibration at the inflection point for 21,0 s. Positions geometrical corrected - e.g. for 0,379 mm at max immersion to 20,375 mm. Duration for immersion 8,2 min, for emersion 1,7 min.

**Time & Temperature:** 20 Minuten; Temperaturverlauf blieb im gesamten Zeitraum etwa isotherm bei 20,01°C.

- Diagramm 3.3: 'RawData<sup>2</sup>' - Acquired weights during immersion and emersion (raw data and immersion corrected lengths)



- Im Diagramm "RawData<sup>2n</sup>" werden die Wägewerte zur statischen Kontaktwinkelmessung gegen die Eintauchtiefe der Probe abgebildet. Von den Roh-Wägewerten  $W_{RAW}$  wurden Proben- und Aufhängungsgewichte subtrahiert, so dass hier die Gewichte der Benetzung- und Auftriebskräfte abgebildet werden ( $W_{corr.}$ ). Die Kurvenverläufe fallen mit der Eintauchtiefe  $h$  (immersion depth) ab, indes der Volumenauftrieb des eintauchenden Probekörpers zunimmt. Zugleich steigt das Flüssigkeitsniveau im Flüssigkeitsbehälter durch das eintauchende Volumen. Im Diagramm sind Wägewerte für die advancing- und receding-Bewegung eingetragen, sowohl für nominelle ( $h_0$ ) und für korrigierte Eintauchtiefen ( $h_{corr.}$ ). Die roten Dreiecke bezeichnen die Messwerte bei  $h_{corr.}$  bei der Vorwärtsbewegung (adv.), die grünen Dreiecke gehören zu Auszugsbewegungen (rec.). Bei korrigierten Werten  $h_{corr.}$  werden Pegeländerungen durch das Ein-/Austauchende Volumen der Probe berechnet und berücksichtigt. Weiterhin zeigt das Diagramm noch Werte zu *negativen Eintauchtiefen*. Diese Wertepaare gehören der *Kapillarbrücke* ( $cb = capillary bridge$ ) an, die sich beim Herausziehen der Probe über das Flüssigkeitsniveau deutlich ausbilden kann; besonders, wenn das Probenende scharfkantig ist.

#### 4. ===== Table of raw data and results =====

The table below provides the data for each contact angle measuring position in this experiment ( $n=110$ ). - Within a row the column  $t$  lists the time of the CA-measurement.  $t_{eq.}$  is the duration reach the equilibrated force after positioning (static measurement). The nominal distance between the sample bottom flatface and the liquid surface is given by  $h_0$ , whilst  $h_{corr.}$  shows the corrected immersion depth. With  $W_{RAW}$  the stabilized total weight of the sample, sample holder, wetting force and buoyancy is printed. The  $W_{corr.}$ -values\* are former weighing values when the weight of the sample and its holder is subtracted. After buoyancy- correction,  ${}^aF$  is the force exerted on the triple line. The Energy of Adhesion  ${}^aE_{A,R} = {}^aF/p$  is the force of adhesion per meter of the circumference ( $p$ ) of the sample.  $\theta$  is the Contact Angle. The last column indicates by **chr** the advancing resp. receding state; **cb** tags values of a 'capillary bridge' above the surface-level.

(Resolving static force of wetting from  ${}^aF = (W_{RAW} - W_0 - W_{Buoy.}) \cdot g + F_{Buoy.air}$ ) \* $W_{corr.} = W_{RAW} - W_0$  (with  $W_0 = 19,1675$  g).

Tabelle 1.4: Data table

N°	t [min]	t <sub>eq.</sub> [sec]	h <sub>0</sub> [mm]	h <sub>corr.</sub> [mm]	W <sub>RAW</sub> [g]	W <sub>corr.</sub> [g]	<sup>a</sup> F [mN]	<sup>a</sup> E <sub>A,R</sub> [mN/m]	θ [°deg]	chr
1.	0,00	3,2	0,000	-0,004	19,2222	0,0547	0,5357	10,28	81,87	a
2.	0,07	2,1	0,500	0,512	19,1182	-0,0493	-0,3522	-6,76	95,33	a
3.	0,12	4,9	1,000	1,027	19,0211	-0,1464	-1,1727	-22,51	108,02	a
4.	0,22	8,4	1,500	1,539	18,9566	-0,2109	-1,6740	-32,13	116,21	a
5.	0,38	13,0	2,000	2,049	18,9434	-0,2241	-1,6730	-32,11	116,19	a
6.	0,61	11,1	2,499	2,557	18,9336	-0,2339	-1,6390	-31,46	115,62	a
7.	0,82	13,2	2,999	3,066	18,9225	-0,2450	-1,6175	-31,05	115,26	a
8.	1,05	10,4	3,499	3,575	18,9075	-0,2600	-1,6341	-31,37	115,54	a
9.	1,24	10,5	3,999	4,085	18,8882	-0,2793	-1,6929	-32,49	116,53	a
10.	1,44	7,4	4,499	4,594	18,8665	-0,3010	-1,7751	-34,07	117,93	a
11.	1,58	9,1	4,999	5,103	18,8589	-0,3086	-1,7194	-33,00	116,98	a
12.	1,75	9,3	5,499	5,612	18,8444	-0,3231	-1,7312	-33,23	117,18	a
13.	1,92	10,7	5,999	6,121	18,8331	-0,3344	-1,7116	-32,85	116,84	a
14.	2,11	9,8	6,499	6,631	18,8203	-0,3472	-1,7067	-32,76	116,76	a
15.	2,30	11,3	6,998	7,139	18,8082	-0,3593	-1,6952	-32,54	116,57	a
16.	2,50	10,2	7,498	7,648	18,7918	-0,3757	-1,7256	-33,12	117,08	a
17.	2,69	17,5	7,998	8,157	18,7810	-0,3865	-1,7012	-32,65	116,67	a
18.	3,00	10,8	8,498	8,667	18,7649	-0,4026	-1,7286	-33,18	117,13	a
19.	3,19	13,5	8,998	9,176	18,7542	-0,4133	-1,7031	-32,69	116,70	a
20.	3,44	8,9	9,498	9,685	18,7410	-0,4265	-1,7022	-32,67	116,68	a
21.	3,60	11,4	9,998	10,194	18,7298	-0,4377	-1,6816	-32,28	116,34	a
22.	3,81	11,2	10,498	10,703	18,7176	-0,4499	-1,6709	-32,07	116,16	a
23.	4,01	13,3	10,998	11,212	18,7055	-0,4620	-1,6592	-31,85	115,96	a
24.	4,25	9,7	11,497	11,721	18,6891	-0,4784	-1,6898	-32,43	116,47	a
25.	4,43	12,9	11,997	12,230	18,6796	-0,4879	-1,6526	-31,72	115,85	a
26.	4,66	11,6	12,497	12,739	18,6653	-0,5022	-1,6624	-31,91	116,01	a
27.	4,87	11,6	12,997	13,248	18,6526	-0,5149	-1,6566	-31,80	115,92	a
28.	5,09	14,6	13,497	13,757	18,6396	-0,5279	-1,6536	-31,74	115,87	a
29.	5,35	13,0	13,997	14,266	18,6282	-0,5393	-1,6351	-31,38	115,55	a
30.	5,58	13,3	14,497	14,776	18,6110	-0,5565	-1,6733	-32,12	116,20	a
31.	5,82	11,7	14,997	15,285	18,5970	-0,5705	-1,6801	-32,25	116,31	a
32.	6,03	11,5	15,497	15,794	18,5836	-0,5839	-1,6811	-32,27	116,33	a
33.	6,24	12,0	15,996	16,302	18,5714	-0,5961	-1,6707	-32,07	116,15	a

34.	6,46	15,9	16,496	16,811	18,5582	-0,6093	-1,6696	-32,05	116,13	a
35.	6,74	11,9	16,996	17,321	18,5435	-0,6240	-1,6834	-32,31	116,37	a
36.	6,95	7,6	17,496	17,830	18,5335	-0,6340	-1,6511	-31,69	115,82	a
37.	7,10	13,7	17,996	18,339	18,5226	-0,6449	-1,6276	-31,24	115,43	a
38.	7,35	9,1	18,496	18,848	18,5070	-0,6605	-1,6502	-31,67	115,81	a
39.	7,51	12,5	18,996	19,358	18,4902	-0,6773	-1,6845	-32,33	116,39	a
40.	7,74	9,9	19,496	19,866	18,4858	-0,6817	-1,5973	-30,66	114,92	a
41.	7,92	20,8	19,996	20,375	18,4811	-0,6864	-1,5131	-29,04	113,53	a
42.	8,27	2,1	19,896	20,272	18,5004	-0,6671	-1,3502	-25,92	110,87	r
43.	8,31	2,4	19,796	20,169	18,5205	-0,6470	-1,1795	-22,64	108,13	r
44.	8,36	2,6	19,696	20,066	18,5405	-0,6270	-1,0097	-19,38	105,45	r
45.	8,40	2,1	19,596	19,963	18,5617	-0,6058	-0,8282	-15,90	102,62	r
46.	8,44	3,2	19,496	19,860	18,5822	-0,5853	-0,6536	-12,55	99,93	r
47.	8,50	2,1	19,396	19,756	18,6038	-0,5637	-0,4682	-8,99	97,09	r
48.	8,54	2,6	19,296	19,653	18,6242	-0,5433	-0,2945	-5,65	94,46	r
49.	8,59	2,6	19,196	19,550	18,6455	-0,5220	-0,1120	-2,15	91,69	r
50.	8,63	3,3	19,096	19,447	18,6664	-0,5011	0,0665	1,28	88,99	r
51.	8,69	3,0	18,996	19,344	18,6857	-0,4818	0,2294	4,40	86,53	r
52.	8,75	4,5	18,896	19,241	18,7041	-0,4634	0,3836	7,36	84,19	r
53.	8,83	5,7	18,796	19,138	18,7201	-0,4474	0,5142	9,87	82,20	r
54.	8,93	5,2	18,696	19,036	18,7322	-0,4353	0,6066	11,64	80,79	r
55.	9,02	8,6	18,596	18,934	18,7371	-0,4304	0,6286	12,06	80,45	r
56.	9,16	7,3	18,496	18,832	18,7444	-0,4231	0,6739	12,94	79,76	r
57.	9,29	7,0	18,396	18,731	18,7368	-0,4307	0,5735	11,01	81,30	r
58.	9,42	5,8	17,896	18,222	18,7401	-0,4274	0,4757	9,13	82,79	r
59.	9,54	5,8	17,396	17,712	18,7591	-0,4084	0,5314	10,20	81,94	r
60.	9,65	5,0	16,896	17,204	18,7641	-0,4034	0,4503	8,64	83,18	r
61.	9,75	6,9	16,396	16,695	18,7783	-0,3892	0,4590	8,81	83,04	r
62.	9,88	3,6	15,896	16,185	18,7965	-0,3710	0,5070	9,73	82,31	r
63.	9,96	6,4	15,397	15,677	18,8115	-0,3560	0,5239	10,06	82,06	r
64.	10,09	4,6	14,897	15,168	18,8187	-0,3488	0,4643	8,91	82,96	r
65.	10,18	6,2	14,397	14,659	18,8299	-0,3376	0,4437	8,52	83,28	r
66.	10,30	2,8	13,897	14,150	18,8394	-0,3281	0,4066	7,80	83,84	r
67.	10,37	4,5	13,397	13,641	18,8540	-0,3135	0,4193	8,05	83,65	r
68.	10,46	3,9	12,897	13,131	18,8707	-0,2968	0,4526	8,69	83,14	r
69.	10,54	4,5	12,397	12,622	18,8783	-0,2892	0,3968	7,62	83,99	r
70.	10,63	3,7	11,897	12,113	18,8974	-0,2701	0,4536	8,71	83,13	r
71.	10,71	5,0	11,397	11,604	18,9054	-0,2621	0,4018	7,71	83,92	r
72.	10,81	3,9	10,898	11,096	18,9208	-0,2467	0,4225	8,11	83,60	r
73.	10,89	4,5	10,398	10,586	18,9344	-0,2331	0,4255	8,17	83,55	r
74.	10,99	3,9	9,898	10,077	18,9571	-0,2104	0,5176	9,94	82,15	r
75.	11,07	3,4	9,398	9,568	18,9586	-0,2089	0,4021	7,72	83,91	r
76.	11,14	3,2	8,898	9,059	18,9766	-0,1909	0,4481	8,60	83,21	r
77.	11,21	4,8	8,398	8,550	18,9845	-0,1830	0,3953	7,59	84,01	r
78.	11,31	3,6	7,898	8,041	18,9992	-0,1683	0,4090	7,85	83,81	r
79.	11,39	5,0	7,398	7,531	19,0179	-0,1496	0,4619	8,87	83,00	r
80.	11,49	3,6	6,898	7,022	19,0296	-0,1379	0,4462	8,56	83,24	r
81.	11,57	4,3	6,399	6,514	19,0414	-0,1261	0,4318	8,29	83,46	r
82.	11,66	4,5	5,899	6,005	19,0542	-0,1133	0,4270	8,20	83,53	r
83.	11,75	5,2	5,399	5,495	19,0675	-0,1000	0,4269	8,19	83,53	r
84.	11,85	3,4	4,899	4,986	19,0838	-0,0837	0,4564	8,76	83,08	r
85.	11,93	4,5	4,399	4,477	19,0927	-0,0748	0,4133	7,93	83,74	r
86.	12,02	5,1	3,899	3,968	19,1077	-0,0598	0,4300	8,25	83,49	r
87.	12,12	3,5	3,399	3,458	19,1321	-0,0354	0,5386	10,34	81,83	r
88.	12,20	3,6	2,899	2,949	19,1430	-0,0245	0,5152	9,89	82,19	r
89.	12,28	3,7	2,399	2,439	19,1610	-0,0065	0,5612	10,77	81,49	r
90.	12,35	3,3	1,900	1,931	19,1730	0,0055	0,5487	10,53	81,68	r
91.	12,43	3,5	1,400	1,422	19,1859	0,0184	0,5449	10,46	81,73	r
92.	12,50	3,9	0,900	0,913	19,1963	0,0288	0,5164	9,91	82,17	r
93.	12,58	4,8	0,400	0,404	19,2092	0,0417	0,5126	9,84	82,23	r
94.	12,68	2,9	-0,100	-0,108	19,2542	0,0867	0,8229	15,79	77,46	cb
95.	12,73	4,1	-0,200	-0,210	19,2695	0,1020	0,9467	18,17	75,54	cb
96.	12,81	3,1	-0,300	-0,313	19,2880	0,1205	1,1017	21,15	73,10	cb
97.	12,86	3,3	-0,400	-0,416	19,3057	0,1382	1,2489	23,97	70,76	cb
98.	12,92	5,7	-0,500	-0,519	19,3222	0,1547	1,3843	26,57	68,58	cb
99.	13,02	5,4	-0,600	-0,622	19,3398	0,1723	1,5306	29,38	66,18	cb
100.	13,11	3,8	-0,700	-0,725	19,3579	0,1904	1,6818	32,28	63,66	cb
101.	13,18	2,8	-0,800	-0,828	19,3764	0,2089	1,8368	35,25	61,02	cb
102.	13,23	2,6	-0,900	-0,931	19,3939	0,2264	1,9821	38,04	58,47	cb
103.	13,28	3,6	-1,000	-1,033	19,4102	0,2427	2,1155	40,61	56,07	cb
104.	13,34	2,4	-1,100	-1,136	19,4265	0,2590	2,2491	43,17	53,60	cb
105.	13,39	2,2	-1,200	-1,239	19,4426	0,2751	2,3806	45,69	51,09	cb
106.	13,43	2,8	-1,300	-1,341	19,4564	0,2889	2,4896	47,79	48,94	cb
107.	13,48	3,5	-1,400	-1,434	19,3177	0,1502	1,1057	21,22	73,04	cb
108.	13,54	3,0	-1,500	-1,533	19,2844	0,1169	0,7536	14,46	78,53	cb
109.	13,60	5,0	-1,600	-1,633	19,2573	0,0898	0,4622	8,87	83,00	cb
110.	13,68	2,9	-1,700	-1,728	19,1718	0,0043	-0,4008	-	96,07	cb

*automatic Database lookup & Synopsis:*

## Oberflächenenergie von 'PTFE-1mm'

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie wurden zusätzliche Kontaktwinkelmessungen mit weiteren Fluiden benötigt. Die einschlägigen sechs Messungen wurden vom Auswertemodul *M4* zusammengestellt. Die Berechnungen beruhen auf den experimentell ermittelten Vorwärts-Kontaktwinkeln  $\theta_A$  und den ausgewählten Komponentendaten der Fluide. Alle bekannten und auf die Datenlage anwendbaren Auswertealgorithmen werden angewendet.

- Die Berechnung kann je nach Vorgabe über Advancing-, Receding- oder Mittelwerts-Kontaktwinkel erfolgen. Mitunter sind auch die für eine Materialart des Prüfstoffs vereinbarten polar/dispers(...)Komponentendaten der Fluide jeweils auszuwählen. Das Folgende enthält Informationen für Forscher und dürfte trotz aller Erklärung eher schwer verständlich sein. Sprechen Sie mit dem Herausgeber, um eine Erklärung zu erhalten, 'was Das soll'!

### 5. ===== Übersicht der Kontaktwinkelmessungen =====

**Tabelle 2.5: Ausgangsdaten und Ergebniszusammenfassung zu PTFE-1mm**

IDN°	$\theta_A$	$\theta_R$	CA-Hyst.	$\theta_C$	Fluid	$\gamma$	$\gamma^d, \gamma^{LW}$	$\gamma^p$	$\gamma^{(+)}$	$\gamma^{(-)}$
12467	116,4	83,0	33	116,4°	Wasser	72,8	21,8	51	25,5	25,5
12431	79,8	55	25	79,8°	Ethylenglykol	47,7	30,9	16,8	3	30,1 x
12443	116	87	29	116°	Wasser	72,8	21,8	51	25,5	25,5
13174	82	29	53	82°	Diiodmethan	50,8	50,8	0	0,01	0
13175	41,6	30,1	11,5	41,6°	Ethylacetat	23,9	23,9	0	0	6,2
13178	57,4	44,7	12,7	57,4°	Toluol	28,4	26,1	2,3	0	0,72 x

- Die Tabelle stellt die Informationen für die Beurteilung der einzelnen Messungen sowie für die Bestimmung der Oberflächenenergie zusammen. Die IDN° identifiziert die Messung; anhand der Kontaktwinkeldaten kann die Integrität der jeweiligen Messungen geprüft werden. Rechts in der Tabelle sind die Daten zur Oberflächenenergie der Fluide - stets in der Einheit mN/m bzw. mJ/m<sup>2</sup> - angeführt: Die *Oberflächenspannung*  $\gamma$ , ihr dispersiver  $\gamma^d$  bzw. Lifshitz-Van der Waals Anteil  $\gamma^{LW}$ , ihr polarer  $\gamma^p$  bzw.  $\gamma^{AB}$  und wobei die Lewis-Säure-Base-Komponenten in den Spalten  $\gamma^{(+)}$  und  $\gamma^{(-)}$  angeführt werden. Die Tabelle enthält somit sämtliche Ausgangsdaten für die Berechnung der ausgewiesenen Ergebnisse zur Oberflächenenergie; die genutzten Resultate stammen aus der Datenbank 'imeterData29'.

Das Zeichen "x" kennzeichnet uneinheitliche Komponentendaten zu Auswertung(en) nach 'OGC' (vgl. weiter unten).

Das Zeichen ' ' zeigt an, dass die Daten der jeweiligen Zeile vom Operator ausgenommen wurden und somit nicht zu Resultaten der Oberflächenenergieberechnung beitragen. Es verbleiben vier Datensätze von gesamt zwei Messungen rein dispersiven und vier mit polaren Messfluiden.

## 6. ===== Oberflächenenergie, verschiedene Berechnungsmodelle =====

**Tabelle 3.6: Zusammenstellung der verfügbaren OFE-Berechnungsmodelle für PTFE-1mm**

AID	Methode	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	
(1)	OWRK	18,28 ±0,77	16,90	1,38	(n=4)
(2)	Fowkes <sup>trad.</sup>	18,75 ±0,97	17,68	1,08	
(3)	Fowkes <sup>MW</sup>	18,15 ±1,0	17,37 ±0,78	0,78 ±0,65	
(4)	<b>Fowkes<sup>LEQ</sup></b>	<b>18,23 ±0,76</b>	<b>16,74</b>	<b>1,49</b>	
(5)	Wu	6,2 ±9,0	12,2 ±2,0	-6,00 ±14	■
		$\gamma_s$	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^{AB}$	
(7)	<b>OGC<sup>I</sup></b>	<b>18.288 ±0.063</b>	<b>16.208</b>	<b>2.080</b>	<b>(n=4)</b>

- 'AID' steht für die Auswertungs-Identnummer; 'Methode' ist die Kurzbezeichnung des Rechenverfahrens; Die gesamte Oberflächenenergie ist in der Spalte  $\gamma_s$  angegeben nebst der Standardabweichung. Die Spalten  $\gamma_s^d$  und  $\gamma_s^p$  bezeichnen die dispersiven und polaren Komponenten. Die Angabe (n=4) referiert die Anzahl der für die jeweilige Berechnung verfügbaren Datensätze. Die als Ergebnis gewählte Auswertung ist **fett gedruckt und unterstrichen**, das alternative Zwei-Komponenten Ergebnis nur **fett** gesetzt. Als ' $\gamma_s$ -Ergebnis' wurde AID 7 vom Prüfer bestimmt.

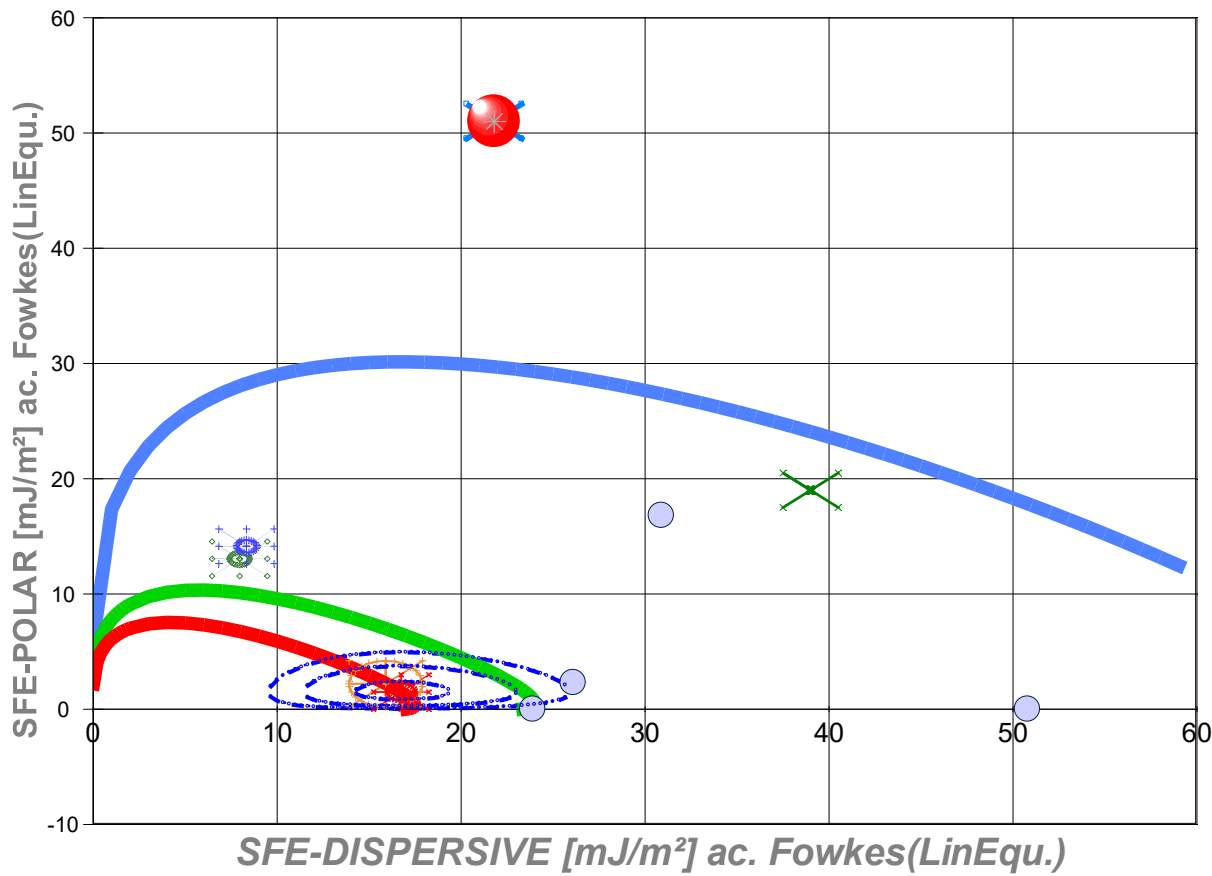
'OWRK' steht für das Verfahren nach 'Owens, Wendt, Rabel und Kaelble' - die entsprechende Diagrammdarstellung ist unterhalb mit Erklärungen verfügbar. 'Fowkes<sup>trad.</sup>' entspricht dem traditionellen Rechenverfahren 'nach Fowkes'. Zunächst wird mittels der Ergebnisse, die mit unpolaren Fluiden (2) erhalten wurden, durch Auftragung von  $\cos\theta$  gegen  $1/\sqrt{\gamma^d}$  der Wert der dispersiven Komponente  $\gamma_s^d$  aus der Geradensteigung per Regression durch den Punkt 0,-1 bestimmt ( $r^2=1,0$ , rel. Standardabweichung = 0,41%). Der Wert der polaren Komponente von PTFE-1mm wird ermittelt, indem  $\gamma \cdot (\cos\theta+1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma^d}$  gegen  $2\sqrt{\gamma^p}$  geplottet wird. Die Regressionsgerade durch den Ursprung ergibt aus der Steigung den Zahlenwert für  $\gamma_s^p$  ( $r^2=1,0$ , rel. Standardabweichung = 1,7-fach). Für den Algorithmus für 'Fowkes<sup>MW</sup>' wird die 2-Komponentengleichung  $\gamma \cdot (\cos\theta+1) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma^p}$  algebraisch gelöst; erst mit den Kontaktwinkeln der reindispersen Fluide (die Standardabweichung des Mittelwertes beträgt 0,89 mJ/m<sup>2</sup>), dann, entsprechend um das unbekannte  $\gamma_s^p$  zu bestimmen. 'Fowkes<sup>LEQ</sup>' steht für Linear Equation, die mathematisch gerechte(ste) Art der Behandlung: Das lineare Gleichungssystem wird nach der 'Methode der kleinsten Quadrate' aufgestellt und gelöst.

Die Berechnung der Komponenten auf Basis des harmonischen Mittels nach (Guo Xiong) Wu erfolgt hier analog zum Fowkes<sup>MW</sup>-Verfahren, n.d.Gl.  $\gamma \cdot (\cos\theta+1) = 4 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma^d / (\gamma_s^d + \gamma^d)) + \gamma_s^p \cdot \gamma^p / (\gamma_s^p + \gamma^p)$  (Die Kalkulation nach Wu ist kaum mehr gebräuchlich). 'OGC<sup>LW</sup>' bezeichnet die Berechnungen nach der Theorie von Van Oss, Good & Chaudhury. Dispersive Wechselwirkungen werden hier mit  $\gamma_s^{LW}$  als 'Lifshitz-Van der Waals' Kräfte ausgezeichnet (LW). - Unbedingt polare Wechselwirkungen werden nach OGC auf Elektronen Donor-Akzeptor-Interaktionen zurückgeführt, entsprechend dem Lewis Säure-Base Konzept (AB = Acid-Base). Details sind weiter unten noch angegeben.

die Markierung ■ am Zeilenende bedeutet, dass im Berechnungsalgorithmus bei mindestens einer Komponente ein Ausdruck wie ' $\sqrt{b} = -a$ ' vorkommt. **Das so markierte Ergebnis ist mathematisch nicht korrekt.**

## 7. ===== Grafische Deutungen der dispers-polar-Klassifikation von PTFE-1mm =====

- Diagramm 4.7: 'Wetting-zones'<sup>2'</sup>



- spreading (CA=0°)
- wetting (CA=45°)
- 0.1, 0.5, 1mJ/m² IF-Tension
- 'PTFE-1mm' (±0,76 mJ/m²)
- tested Fluids
- \* blinded out
- This Measure 'Wasser'
- borderline (CA=90°)
- 'Al2O3\_OG' ±0,55 mJ/m²
- 'PTFE\_OG' ±2 mJ/m²
- 'Wasser#' ±0,11 mJ/m²
- 'ZrO2\_OG' ±0,55 mJ/m²
- 'Formamid#' ±0,11 mJ/m²
- 'PTFE\_OG' ±2 mJ/m²

- 'Wetting-zones': In dem Koordinatensystem werden an der X-Achse jeweils dispersive und auf der Y-Achse polare Komponentenwerte eingezeichnet. Ein dunkelrot gezeichnetes Kreuz mit Umkreis (inmitten blauer Ringe) gibt die Koordinaten des Ergebnisses an; das Ausmaß dieser Markierung bildet die erhaltene Standardabweichung ab. Der Mittelpunkt liegt auf der roten Linie - sie gibt diejenigen dispers-polar-Werte an, mit denen Flüssigkeiten einen Kontaktwinkel von Null erreichen würden; dispers-polar-Kombinationen, die auf der Linie und innerhalb der Umrahmung liegen, führen demnach zu totaler Benetzung. Außerhalb (darüber und rechts) treten Kontaktwinkel auf. (Diese Darstellung wird auch 'Wetting Envelope' genannt.) Die grüne Linie gibt in gleicher Weise den Vorhersagebereich für Kontaktwinkel von 45° an [die optional angezeigte blaue Linie weist die 90° Grenze aus, ab der keine spontane Benetzung und kein kapillares Aufsteigen mehr erfolgen würde]. Die in der Untersuchung verwendeten Flüssigkeiten sind als hellblaue Kreise eingetragen; so können die in den Messungen erhaltenen Kontaktwinkel mit der theoretischen Lage verglichen werden. Ebenfalls angezeigt werden die wahlfreien vom Operator angegebenen Komponentendaten (vgl. Legende). Die Ergebniskordinaten von PTFE-1mm sind 'umkreist' von drei blauen Ringen - diese lokalisieren die Grenzflächenspannungen 0.1, 0.5 und 1 mJ/m² als ellipsoide Bereiche um das Resultat. Die einschlägige Beziehung für diese Kalkulationen lautet:  $(\gamma^d + \gamma^p) \cdot (\cos\theta + 1) = 2 \cdot \sqrt{(\gamma_s^d \cdot \gamma^d)} + 2 \cdot \sqrt{(\gamma_s^p \cdot \gamma^p)}$ .

**Tabelle 4.7: Kalkulierte Interaktionspotentiale von PTFE-1mm mit und anderen Medien; Ableitungen und Berechnungen zu wahlfreie angegebenen Stoffen.**

$\Theta^{Eqs}$ ,  $\Theta^F$ ,  $\Theta^{OG}$  sind **Kontaktwinkelvorhersagen**,  $\Delta G_{xx}$  sind Wechselwirkungspotentiale, die auf Basis der hier bestimmten Oberflächenenergie von PTFE-1mm zum jeweiligen Stoff der Tabellenzeile berechnet sind - Beruhen auf IMETER-Messungen von Vorwärts-Kontaktwinkeln  $\Theta_A$  sowie AID 7<sup>OG</sup> und 4<sup>F</sup>.

Mat.N°	$\Theta^{Eqs}$	$\Theta^F$	$\Theta^{OG}$	( $\Theta^F$ $\Theta^{OC}$ )	$\gamma_{12}^F$	$\gamma_{12}^{OG}$	$\Delta G_{121}^F$	$\Delta G_{121}^{OG}$	$\Delta G_{132}^{OG}$
1. Al	37,1°	62,6°	56,0°	(37,0° 23,8°)	7,9	5,73	-15,8	-11,5	---
2. PT	~0°	0°	n.v.	(8,7° n.v.)	0,08	-2	-0,16	+4,0	---
3. Wa	108°	104°	96,6°	(n.v. n.v.)	35,4	26,6	-70,8	-53,2	-60,6 <sup>a</sup>
4. Zr	30,5°	58,8°	54,2°	(41,4° 34,8°)	7,33	5,98	-14,7	-12,0	---
5. Fo	94,6°	86,3°	85,2°	(n.v. n.v.)	14,5	13,4	-29,0	-26,8	-19,4 <sup>b</sup>
6. PT	~0°	0°	n.v.	(8,7° n.v.)	0,08	-2	-0,16	+4,0	---
7. He	7,8°	24,8°	28,7°	(22,3° 27,3°)	1,53	2,15	-3,06	-4,30	-6,53 <sup>c</sup>
8. *Was	108°	104°	96,6°	(n.v. n.v.)	35,4	26,6	-70,8	-53,2	---

Komponentendaten der Stoffe in mJ/m² :

- 1. = Al2O3\_OG  $\gamma = 22,47; \gamma^{d,LW}=8,33; \gamma^{p,AB}=14,14; \gamma^{(+)}=3,52; \gamma^{(-)}=14,19.$
- 2. = PTFE\_OG'  $\gamma = 18,1; \gamma^{d,LW}=15,9; \gamma^{p,AB}=2,2; \gamma^{(+)}=1,6; \gamma^{(-)}=0,8.$
- 3. = Wasser#  $\gamma = 72,8; \gamma^{d,LW}=21,8; \gamma^{p,AB}=51; \gamma^{(+)}=25,5; \gamma^{(-)}=25,5.$
- 4. = ZrO2\_OG  $\gamma = 21,01; \gamma^{d,LW}=7,96; \gamma^{p,AB}=13,05; \gamma^{(+)}=2,05; \gamma^{(-)}=20,75.$
- 5. = Formamid#  $\gamma = 58; \gamma^{d,LW}=39; \gamma^{p,AB}=19; \gamma^{(+)}=2,28; \gamma^{(-)}=39,6.$
- 6. = PTFE\_OG'  $\gamma = 18,1; \gamma^{d,LW}=15,9; \gamma^{p,AB}=2,2; \gamma^{(+)}=1,6; \gamma^{(-)}=0,8.$
- 7. = Hexan#  $\gamma = 18,4; \gamma^{d,LW}=18,4; \gamma^{p,AB}=0; \gamma^{(+)}=0; \gamma^{(-)}=0.$
- 8. = \*Wasser  $\gamma = 72,8; \gamma^{d,LW}=21,8; \gamma^{p,AB}=51; \gamma^{(+)}=25,5; \gamma^{(-)}=25,5.$
- PTFE-1mm<sup>OG</sup>  $\gamma_{s(OG)}=18,288; \gamma_s^{LW}=16,208; \gamma_s^{AB}=2,080; \gamma_s^{(+)}=0,227; \gamma_s^{(-)}=4,766.$
- PTFE-1mm<sup>F</sup>  $\gamma_{s(F)}=34,97; \gamma_s^d=1; \gamma_s^p=1,49$  <sup>F=FowkesLEQ</sup>

<sup>a</sup> Spezifische Wechselwirkungsenergie  $\Delta G_{132}$  nach OGC zwischen dem in dieser Messung bestimmtem PTFE-1mm und PTFE\_OG' zusammen in Wasser eingetaucht:  
 $\Delta G_{132}^{OG} = \Delta G_{132}^{LW} + \Delta G_{132}^{AB} = -0,877 - 59,7 = -60,6$  [mJ/m²].

- Mit deutlich negativem  $\Delta G_{132}$ -Wert wird Adhäsion zwischen PTFE-1mm und PTFE\_OG' in Wasser begünstigt (d.h. ggf. z.B. Aggregation, Koagulation, Verklumpung).

<sup>b</sup> ... - PTFE-1mm und ZrO2\_OG zusammen in Formamid eingetaucht: -15,2 -4,23 = -19,4 [mJ/m²].

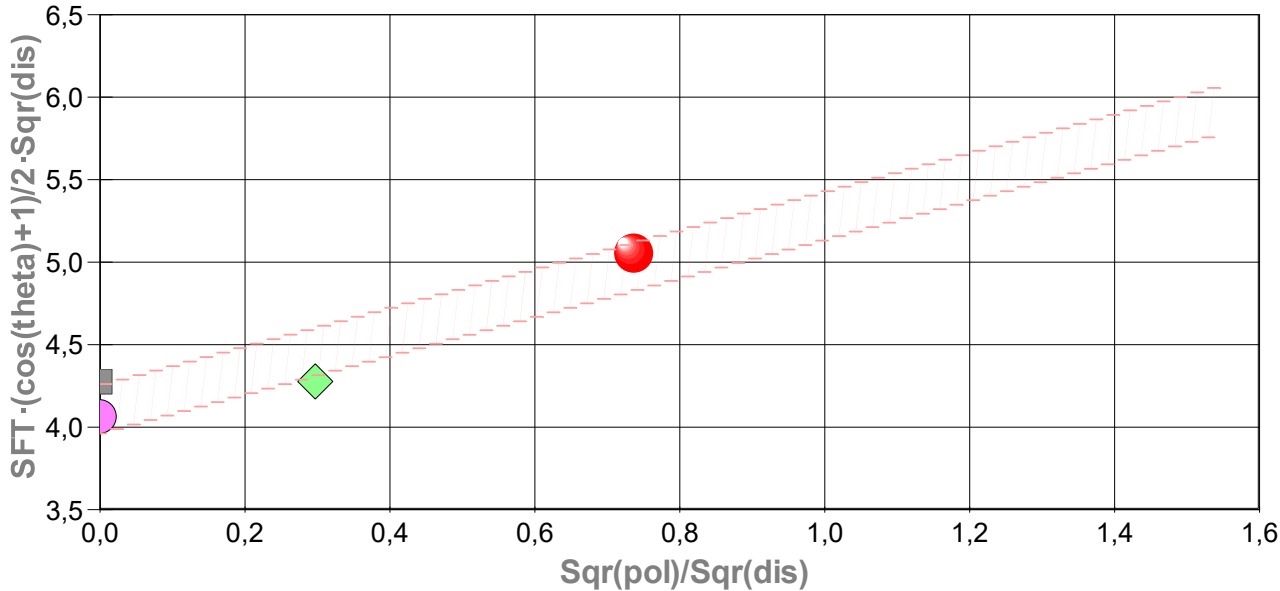
<sup>c</sup> ... - PTFE-1mm und PTFE\_OG' zusammen in Hexan eingetaucht: -0,159 -6,38 = -6,53 [mJ/m²].

Die Freie Kohäsionsenergie  $\Delta G_{11}$  der geprüften Varietät von PTFE-1mm-Oberflächen im Vakuum beträgt gemäß Berechnung  $^F$  -36,5 bzw.  $^{OG}$  -36,6 mJ/m<sup>2</sup>; Schätzwerte für die Hamaker-Konstante  $A$  ergeben  $^F$   $3,11 \cdot 10^{-20}$  bzw.  $^{OG}$   $3,01 \cdot 10^{-20}$  J.

- Kontaktwinkelvorschläge, Grenzflächenspannungen und Wechselwirkungsenergien werden aus den Ergebnissen berechnet und sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Berechnungen werden mit "beiden Ergebnissen" angestellt; 'F' (bzw.  $^F$ ) kennzeichnet Kalkulationen auf Basis des dispers-polar-Ansatzes nach Fowkes, 'OG' (bzw.  $^{OG}$ ) steht für die Van-Oss, Good und Chaudhury-Theorie. Die erste Spalte mit Kontaktwinkel-Vorschlägen stammt in Ergänzung der Methodensammlung zur sog. 'Equation of State'-Theorie ( $^{EAS}$ ) von Neumann. Die in Klammern gegebenen Kontaktwinkel  $\theta^F$  und  $\theta^{OG}$  sind invers berechnet - d.h. es wird der Kontaktwinkel berechnet, wenn die Fest/Flüssigdaten vertauscht werden (also, wie wenn von PTFE-1mm ein Flüssigkeitstropfen auf der 'soliden Flüssigkeit' liegen würde). Die Spalten  $\gamma_{12}$  führen die vorhergesagten Grenzflächenspannungen (Interfacial Tension) zwischen PTFE-1mm und dem jeweiligen Stoff an;  $\gamma_{12}^{OG}$  kann negative Werte annehmen. - normalerweise zeigen hinreichen hohe Negativwerte zwischen Flüssigkeiten deren Mischbarkeit an. Das Symbol  $\Delta G_{121}$  steht für die Freie Grenzflächenenergie bzw. die Freie Adhäsionsenergie (Free Energy of Adhesion). Wert und Vorzeichen bedeuten Art und Ausmaß von Anziehungskräfte zwischen PTFE-1mm-Partikeln in der Flüssigkeit. Mit  $\Delta G_{132}$  wird die Wechselwirkungsenergie zwischen PTFE-1mm und einem anderen Material in der jeweiligen Flüssigkeit ausgedrückt (Free Energy of Interaction between materials 1 and 2 immersed in liquid 3). - Die Freie Kohäsionsenergie (Free energy of cohesion in vacuo) entspricht mit  $\Delta G_{11} \equiv -2 \cdot \gamma_s$  der doppelten 'Oberflächenspannung'. Für die Schätzung der Hamaker Konstanten ( $A$ ) wird ein empirischer Faktor auf die polare Komponente der Oberflächenenergie angewendet ( $\Delta G^{LW} = -A/(12 \cdot \pi \cdot l_0^2)$  mit  $l_0 \approx 0.155$  nm). Die Grenz- und Oberflächenspannungen und -Energien sind in mJ/m<sup>2</sup> angegeben; die Werte sind identisch in den Einheiten mN/m, dyn/cm und erg/cm<sup>2</sup>.

## 8. ===== Oberflächenenergie nach OWRK / Fowkes =====

- Diagramm 5.8: 'OWRK-Plot<sup>2</sup>'



$Y = 4,111 + 1,17 \cdot x \implies$  'PTFE-1mm': Surface Energy = disperse + polar = 16,9 + 1,38 = 18,28 [mJ/m

— Regr.  $r^2=0,88$ ,  $s = \pm 0,15$

▪ ID13175 Ethylacetat

• ID12431 Ethylenglykol

♦ ID13178 Toluol

◦ ID13174 Diiodmethan

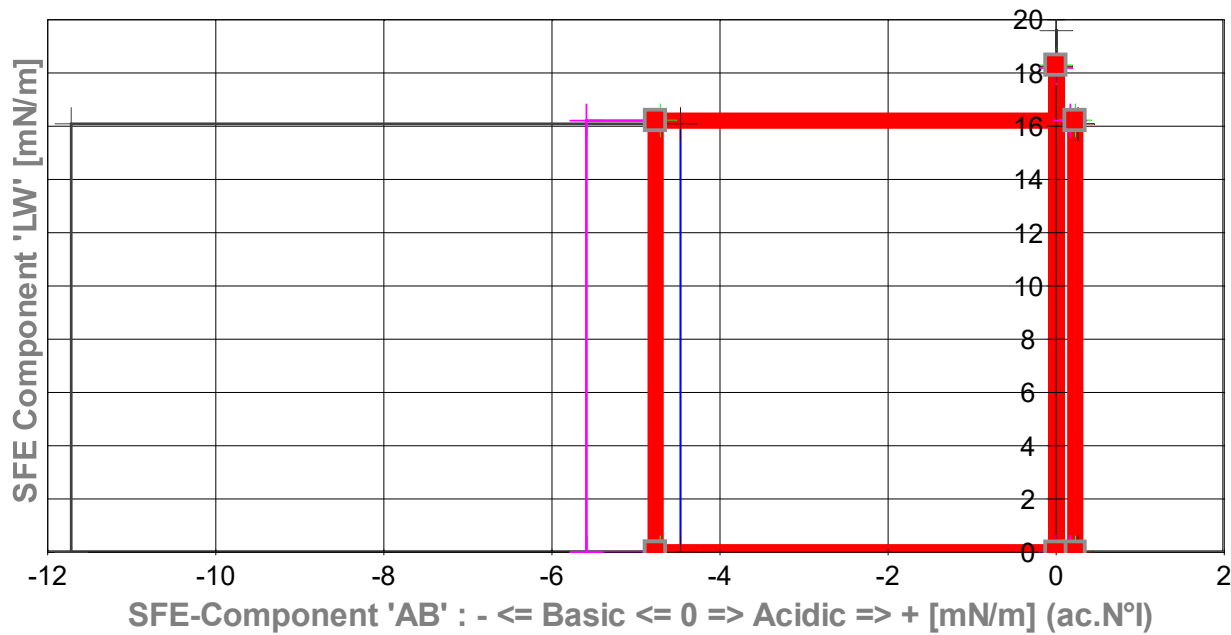
- 'OWRK-Plot<sup>2</sup>' zeigt die Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten - aufgeteilt in polare und disperse Anteile - in Beziehung gesetzt zum jeweiligen Kontaktwinkel gegen 'PTFE-1mm'. Je Messung wird ein Punkt erzeugt: den Abszissenwert bildet das polar-dispers-Verhältnis " $x = \sqrt{\gamma^p} / \sqrt{\gamma^d}$ " der Flüssigkeitsoberflächenspannung und der Ordinatenwert wird aus der Oberflächenspannung ( $\gamma$ ), dem Kontaktwinkel ( $\theta$ ) und dem dispersiven Anteil ( $\gamma^d$ ) dargestellt " $y = \gamma \cdot (\cos\theta + 1) / 2 \sqrt{\gamma^d}$ ". Die Gleichung der Regressionsgeraden durch die Punkte liefert anhand der Kurvensteigung und des Achsenabschnitts die in polare  $\gamma_s^p$  und disperse  $\gamma_s^d$  Anteile aufgeschlüsselte Oberflächenenergie  $\gamma_s$  von 'PTFE-1mm' ( $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ ).

Die Oberflächenenergie  $\gamma_s$  von PTFE-1mm beträgt nach dem Berechnungsverfahren gemäß Owens, Wendt, Rabel und Kaelble **18,28 mJ/m<sup>2</sup>** - der disperse Anteil ( $\gamma_s^d$ ) beträgt 16,90 mJ/m<sup>2</sup>, die polare Komponente ( $\gamma_s^p$ ) ergibt sich zu 1,38 mJ/m<sup>2</sup>. Die Standardabweichung zwischen den Datenpunkten und der Regressionsgleichung (d.h. den bestimmten  $\gamma_s$ -Parametern) beträgt 0,77 mJ/m<sup>2</sup>. Diese Präzision kann als befriedigend angesehen werden.

## 9. ===== Auswertung nach Van Oss, Good & Chaudhury (OGC) =====

Die Bestimmung der Komponenten der Oberflächenenergie  $\gamma_s$  gemäß OGC ergibt nach dem 1. Parametersatz der Fluidkomponentendaten für  $\gamma_s^{LW}$  16,208 mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_s^{(+)}$  0,227 mJ/m<sup>2</sup>,  $\gamma_s^{(-)}$  4,766 mJ/m<sup>2</sup>. Als Ergebnis der gesamten Oberflächenenergie wird daraus der Wert **18,288 mJ/m<sup>2</sup>** berechnet. Der Lewis-Säure-Base Charakter von PTFE-1mm ist basisch. Die Standardabweichung (hier die Wurzel der totalen Variabilität) beträgt 0,063 mJ/m<sup>2</sup>, der multiple Korrelationskoeffizient  $R^2$  ist 0,999971.

- Diagramm 6.9: 'Auswertung 'van Oss'<sup>2</sup>'



- PTFE-1mm
- + Ethylenglykol
- + Diiodmethan
- + Ethylacetat
- + Toluol

- Auswertung 'van Oss'<sup>2</sup>: Die OGC-Auswertung liefert drei unabhängige Ergebnisse, die die Oberflächenenergie klassifizieren, mit  $\gamma^{LW}$ , der apolaren Lifshitz-Van der Waals Komponente (sie setzt sich aus den additiv wirkenden Van-der-Waals Kräften der London, Debye und Keesom Wechselwirkungen zusammen), mit  $\gamma^{(+)}$ , der Elektronen akzeptierenden bzw. Lewis-säure Eigenschaft und der  $\gamma^{(-)}$ , der Elektronendonator bzw. Lewisbase Eigenschaft. Das Diagramm zeigt entlang der X-Achse die Einordnung gemäß Säure-Base (AB) Eigenschaft. Die Y-Achse gibt den LW-Anteil wieder. Ein Resultat wird so als Rechteck gezeichnet; entlang der Y-Achse ist noch die gesamte Oberflächenenergie eingezeichnet. Die fett gezeichnete Linie stellt das Ergebnis dar; die anderen 4 Rechtecke zeigen, welches Ergebnis sich ergäbe, würde auf die entsprechend der Legende indizierte Messung verzichtet. So stellt sich ein widerspruchsfreies Ergebnis durch die Häufung ähnlicher Rahmen dar; schlechte Messungen oder ungeeignete (bzw. "auffällige") Messfluide können so sichtbar werden. Die Oberflächenenergie berechnet sich nach:  $\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2 \cdot \sqrt{(\gamma_s^{(+)} \cdot \gamma_s^{(-)})}$ . Die Datenauswertung erfolgt gemäß der Gleichung  $\gamma \cdot (\cos\theta + 1) = 2 \cdot \sqrt{(\gamma_s^{LW} \cdot \gamma^{LW})} + 2 \cdot \sqrt{(\gamma_s^{(+)} \cdot \gamma^{(-)})} + 2 \cdot \sqrt{(\gamma_s^{(-)} \cdot \gamma^{(+)})}$ .

=== OGC<sup>1</sup>: Oss '07 ===

Tabelle 5.9: Datenanalyse der Berechnungsbeiträge - ohne die jeweilige Messung

IDN°	(without a Measurement)	$\gamma_s$	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s^{+}$	$\gamma_s^{-}$	$\sigma$ [mN/m]	R <sup>2</sup>
(13174	Diiodmethan)	18,25	16,09	2,16	0,26	4,47	---	1,0
(13175	Ethylacetat)	18,19	16,21	1,98	0,17	5,59	---	1,0
(12431	Ethylenglykol)	19,59	16,09	3,50	0,26	11,72	---	1,0
(13178	Toluol)	18,30	16,23	2,07	0,23	4,71	---	1,0
<b><math>\Sigma \gamma_s / 4</math></b>	<b>PTFE-1mm</b>	<b>18,288</b>	<b>16,208</b>	<b>2,080</b>	<b>0,227</b>	<b>4,766</b>	<b>0,063</b>	<b>0,999971</b>

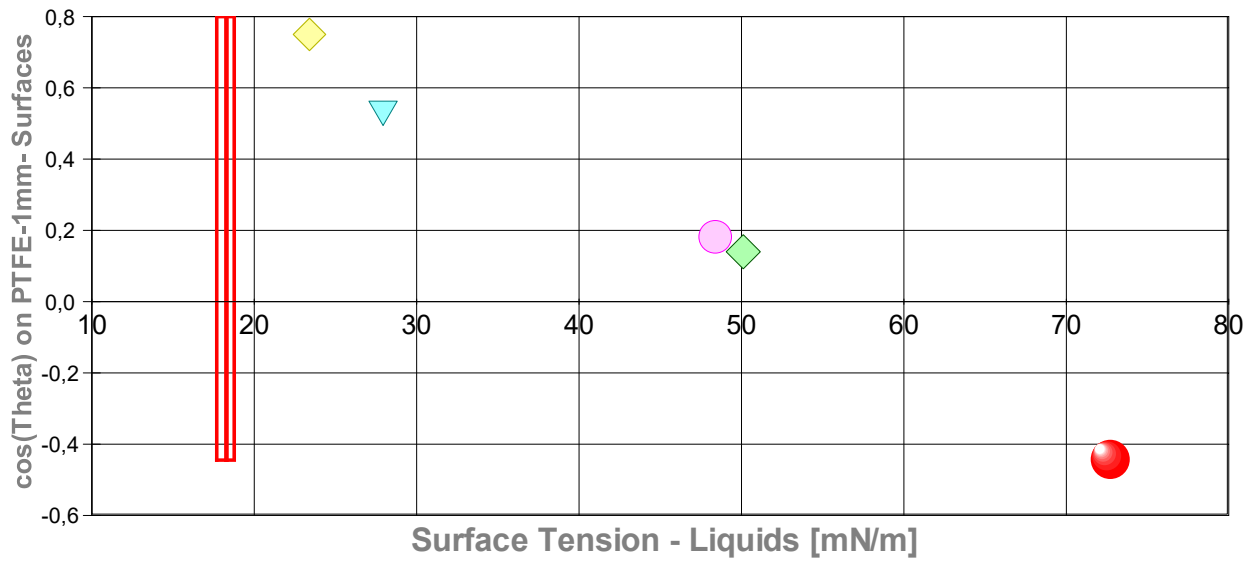
- Die Tabelle hilft bei der Untersuchung der Eingangsdaten auf Ausreißer, indem die jeweilig in der Zeile (in Klammern) aufgeführte Messung **aus der Datenbasis der OFE-Rechnung ausgeklammert** wird. Die Festkörperoberflächenenergiearten, die Standardabweichung ( $\sigma$ ) und der multiple Korrelationskoeffizient ( $R^2$ ) werden **ohne** diese Daten berechnet. So können z.B. Fehlmessungen und Fluideffekte identifiziert werden. -- Das aktuelle Ergebnis aus allen Einzelmessungen ist in der untersten Zeile fett gesetzt. Am Zeilenanfang ist noch die Anzahl der gewerteten Messdatensätze angegeben. Die Angaben der in dieser Berechnung verwendeten  $\gamma$ -LW/AB-Werte der Messfluide sind bereits in der Übersichtstabelle oben aufgelistet.

## 10. ===== Oberflächenenergie aus einer Einkomponenten Betrachtung =====

In der Gegenüberstellung von Flüssigkeitsoberflächenspannung und erhaltenen Kontaktwinkel kann ein eindeutiges Ergebnis angezeigt werden, wenn der Feststoff in kohärenter Weise mit den verwendeten Flüssigkeiten interagiert. Letztendlich können nur wesentlich durch unpolare Energien dominierte Stoffoberflächen zusammen mit unpolaren Messfluiden ein anschauliches Bild ergeben.

Das Diagramm zeigt gegen die Oberflächenspannung der Fluide aufgetragene Kontaktwinkeldaten, - und die, die zu binär- und ternär- Komponenten-Berechnungen oben ausgenommen wurden. In Form roter Rechtecke sind die Resultate obiger Ermittlungen eingezeichnet - die Breite der Vierecke gibt die jeweils erhaltene Standardabweichung wieder.

-> Diagramm 7.10: 'Zisman-Plot'



- SFE 'PTFE-1mm'
- \*\*ID12467 Wasser
- ◊ ID13174 Diiodmethan
- ◊ ID13175 Ethylacetat
- ◊ ID12431 Ethylenglykol
- ◊ ID13178 Toluol
- ◻ ID12443 Wasser

- In der sog. Zisman-Darstellung werden in einem Diagramm die gemessenen  $\cos\theta$ -Werte gegen die Oberflächenspannung des Fluids angetragen. Sofern sich eine fallende, lineare Proportionalität einstellt, kann eine (gedachte) Gerade, auf  $\cos\theta = 1$  (d.h.  $\theta = 0^\circ$ ) nach links verlängert, einen oberen Grenzwert für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit liefern, die den Festkörper gerade vollständig benetzt ( $\gamma_{\text{crit}}$ : 'die kritische Oberflächenspannung der Benetzung' [critical surface tension of wetting]).  $\gamma_{\text{crit}}$  befindet sich oft in der Nähe von  $\gamma_s$  (ist jedoch nicht zwangsläufig identisch mit demselben). -- Nach rechts-unten extrapoliert gegen  $\cos\theta = 0$  (d.h.  $\theta = 90^\circ$ ) kann eine Oberflächenspannung abgeschätzt werden, ab welcher quasi keine Benetzbarkeit mehr zu erwarten ist.  
Zu beachten: In diesem Diagramm sind auch die Resultate der ausgeblendeten Messungen eingetragen.

## Meldungen

- Die Rückzugs- bzw. Receding- Bewegung ist aus 3 Zügen zusammengesetzt.
- Inkonsistente Daten zu 'Ethylenglykol': Für die OGC-Auswertung (I) wird mit '29 mN/m' ein alternativer Wert für die LW-Komponente angewendet (für OWRK mit der Angabe 30,9 mN/m).
- Inkonsistente Daten zu 'Toluol': Für die OGC-Auswertung (I) wird mit '28,5 mN/m' ein alternativer Wert für die LW-Komponente angewendet (für OWRK mit der Angabe 26,1 mN/m).

**Temperaturangaben** beziehen sich auf die Skala der ITS-90. **Standardabweichungen:** Verschiedentlich werden Regressionsfunktionen mit Standardabweichungen bzw. Varianzen qualifiziert. Diese Angaben werden berechnet aus der Summe der Quadrate der Abweichungen der Einzelwerte zu jeweils berechneten Funktionswerten dividiert durch die Anzahl der Werte weniger 1. Sofern nicht anders bezeichnet, werden für  $\pm$ (Standardmess-)Unsicherheiten einfache Standardabweichungen - ohne Erweiterungsfaktoren - angegeben, d.h. die Überdeckung betrifft 67% der Werte.

## Programm

Data created during execution of the IMPro "Contact-Angle\_A2", type 4/4. Measuring process performed accordingly.  
(the digital twin of process IDN°12467 provides on demand reports with more details, audit-log protocol and structured raw data)

## Prüfmittel

Die Kraftmesseinrichtung (WZA224) wurde zuletzt 14 Tage vor dieser Messung von *Labor* justiert.  
**IMETER ID23407016: Technische Daten:** Auflösung des Wägesystems 0,1 mg, Messunsicherheit (Linearität) 0,2 mg, Dichte der Justiermasse  $\rho_{\text{cal}}$  8,000 g/cm<sup>3</sup>, Luftdichte  $\rho_{\text{air}}$  1,107 kg/m<sup>3</sup>; Schwerebeschleunigung  $g$  9,80769 m/s<sup>2</sup>. Die Messauflösung der Temperaturmessung beträgt 0,01 K, die Unsicherheit 0,03 K. Akquisitions-Softwareversion IMETER 6.1.20, LizenzN° \*3037-4759\*, W. 5.1- Betriebssystem auf PC Ser.N°1480456102 (H, DIE PLATTE#).

## Kommentar/Bewertung/Interpretation:

**Durch solche Messungen kann ziemlich viel faktisches über eine Materie erfahren werden. Ein mächtiges Werkzeug. IMETER ist ein Konzept - auch ältere Daten können mit neueren Analysetools ausgewertet werden. Korrekt durchgeführte Messungen sind haltbar. Jedoch, dieses Anwendungsbeispiel ist keine Referenzmessung für typisches PTFE! - die Daten stammen nämlich von verschiedenen Prüfkörpern ...**

**Für die Auswertbarkeit mussten ausgerechnet die Kontaktwinkelmessungen mit Wasser ausgeblendet werden, um die mathematisch beste Lösung zur Berechnung der Oberflächenenergie zu finden. Das Ergebnis passt nicht sehr gut zu Referenzmessungen, die PTFE sogar merklich polar zeichnet (Konsens ist "völlig unpolar") aber die perfekte Korrelation in der OGC-Auswertung ist ein Argument. -**

**Leider sind solche Dokumente dermaßen, dass sie AI-kompatibel sind**

"Nachtägliche Anmerkungen" sind Anmerkungen, die nach Abschluss des Messablaufs angefügt wurden.