

ID N° 20150 - Contact Angle Measurement - M4^s

Wilhelmy-Platte stat Hexan

• **Wilhelmy-Pt-Platte / Hexan** : (20,0°C, 1,8', 4,0mm, 0,0567mm/s - static; θ -superwetting)

$\theta_{C,s} = 0_{\pm 0^\circ}$ CAH 0° , ${}^a\bar{E}_s = 18,457_{\pm 0,018}$ mN/m ${}^aH_s = -0,040$ mN/m, $\bar{B}_{\%,s} = 100,6\%$

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 θ (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body is immersed, the *triple line scans the solid surface*, yielding the advancing contact angle (θ_A), and when it is withdrawn, the receding contact angle (θ_R) is obtained - measured by force of wetting.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 θ , the perimeter of the solid p , the wetting force aF , and the surface tension of the liquid γ . Adhesion tension aE is defined according ${}^aE_{A,R} = m_{meniscus}g/p = {}^aF/p = \gamma \cdot \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sl}$

Practically: In this measurement, after the position of contact of liquid and solid has been determined, the 'Wilhelmy-Pt-Platte' test specimen is moved into and out of the Hexan 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 47 measuring positions, the respective contact angle $\theta_{A,s}$ or $\theta_{R,s}$ is calculated independently.

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 =====

Wilhelmy-Pt-Platte, cubic plate 20x0,2mm

4,0mm Wilhelmy-Pt-Platte \ Hexan, $\gamma = 18,35$ mN/m $\vartheta = 20,0^\circ$ C

Contact Angle, CA θ_c	<0 \pm 0 $^\circ$ >		
Contact Angle Hysteresis, CAH _s	<0 $^\circ$ >		
	Advancing $\theta_{A,s}$	Receding $\theta_{R,s}$	Transition - mm
Contact Angles, θ_s	0 $^\circ$	0 $^\circ$	0 $^\circ$ adv. \Rightarrow 0 $^\circ$ rec.
Rated measurements $n_{mm-range}$	16 0,995 - 4,003mm	31 4,003 - -0,008mm	2 4,003 - 3,928mm
avg. Platform speed \bar{v}_z [mm/s]	0,0567 \pm 0,196	-0,0534 \pm 0,309	
avg. Step distance Δh_0 [mm]	0,200 \pm 0	-0,106 \pm 0,0541	
avg. equilibration Time \bar{t}_{eq} [s]	2,64 \pm 2,41	1,82 \pm 0,251	

Static Contact Angle Measurement: For superwetting - consider adhesion parameters for analysis. 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. Diagramm(s) below presenting these results and further details in a graphical way.

-> Diagramm 1.2: 'Contact Angle²' -- Data, Calculation and Results

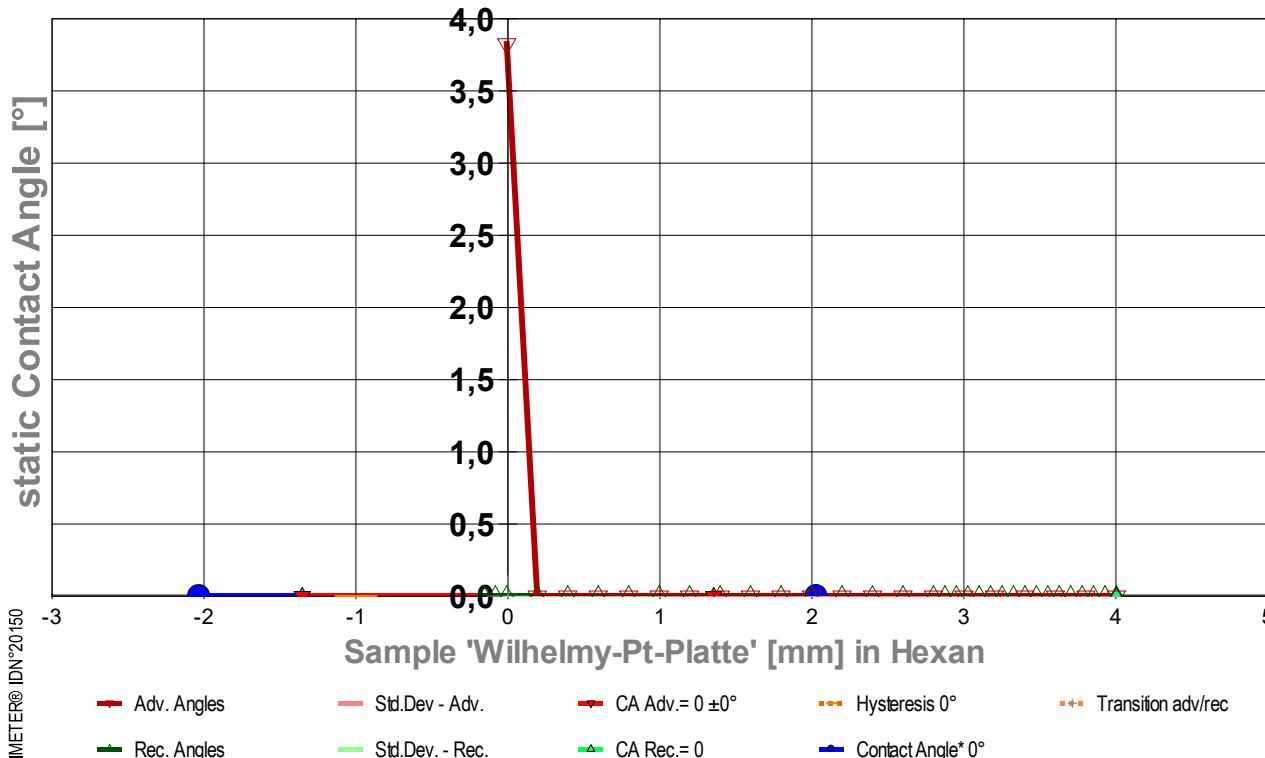


Diagram 'Contact Angle²' gives a summary on this contact angle measurement: The small triangular marks show the individual contact angle values depending on the immersion depth of the sample. At '0' on the x-axis, the flatface front of the sample touches the surface of the liquid, to the right the depth 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 contact angle peak at -0,008 mm refers a sharp edge - the 'triple line' is fixed there while the immersion goes on until this hypertensive θ_A max. 3,8 $^\circ$ is reached. - The direction reversal shows normally (why not here?) a step, that is 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 θ_A is determined by the regression equation for the immersion depth '0'; the receding angle θ_R is determined by extrapolation to the maximum immersion depth

(thus any errors due to the regression curves is 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 θ_c is shown in blue.

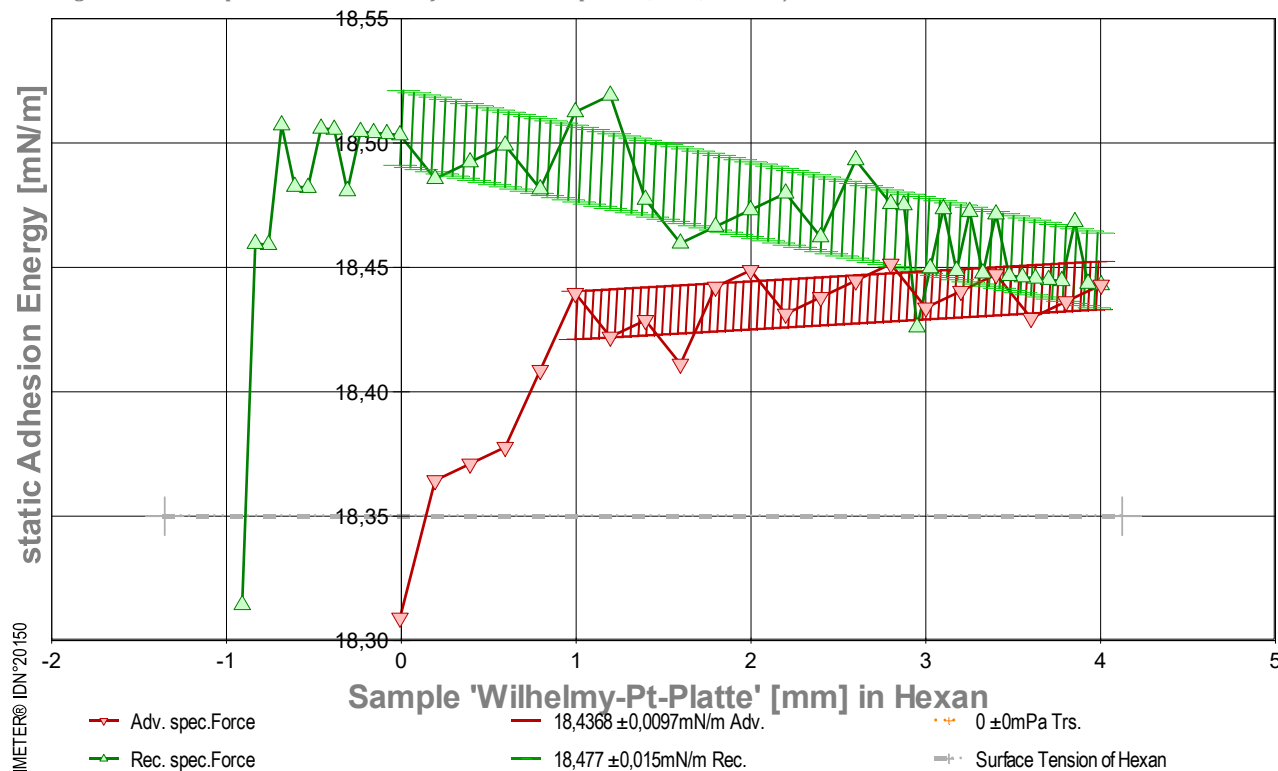
Adhesion Force of the equilibrated Triple Line

Energy of Adhesion, ${}^a\bar{E}_s = ({}^aE_A + {}^aE_R) / 2$ **18,457 ± 0,018 mN/m**

Hysteresis, ${}^aH_s = {}^aE_A - {}^aE_R$ -0,040 mN/m
 Parameter of spreading, $\bar{S}_s = {}^a\bar{E} - \gamma$ 0,107 mJ/m²
 relative wettability, $\bar{B}_{\%,s} = 100 \cdot {}^a\bar{E} / \gamma$ 100,6% with Hexan

	Advancing ${}^aE_{A,s}$	Receding ${}^aE_{R,s}$	Transition - mm
Energy of Adhesion, aE_s [mN/m]	18,4368	18,477	18,444 _{<adv.>} ⇒ 18,468 _{rec.}
Standard deviation ${}^a\sigma$ [mN/m]	±0,0097	±0,015	±0
Linear regression, slope [mPa]	0,0040	-0,014	0
correlation coefficient r^2	0,13	0,59	1,0
Relative wettability, $B_{\%,s}$	100,5%	100,7%	

→ Diagramm 2.2: 'Triple-line Force²' static forces at the triple line, $\bar{v}_z = 0,055$ 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 ∇ -Markierungen stehen für adv.-Messwerte (Eintauchen; von links nach rechts aufgezeichnet), grüne Δ -Markierungen gehören zu rec.-Werten (Rückzugsbewegung; von rechts nach links laufend). Die Oberflächenspannung von Hexan ist als grau gestrichelte Horizontale bei 18,35 mN/m eingezeichnet; sie gibt die *maximale Zugfestigkeit* an, die eine flüssige Hexan-Oberfläche aushalten kann. Es zeigt sich, die Adhäsionsenergie zwischen Hexan und Wilhelmy-Pt-Platte übersteigt die Oberflächenspannung. Diese *Überbenetzung (Superwetting)* ist gekennzeichnet durch die *Kontaktwinkelproblematik*, da formal $\cos(\theta) > 1$ auftritt. Insofern andere Störeinflüsse (ggf. elektrostatische, rheologische) auszuschließen sind, kommen Grenzschicht- und/oder tribologische Effekte in Frage, die den lokalen Wert der Oberflächenspannung raumgreifend - oder den Wert einer ungeklärten Zusatzkraft an der *Triple Line* - steigern und das Geschehen beeinflussen könnten.

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

Sample: 'Wilhelmy-Pt-Platte', **Form:** cubic plate, face dimension 20 x 0,2 mm.

Test Liquid: 'Hexan' at 20,006°C: density 0,65988 g/mL, surface tension 18,35 mN/m, viscosity 0,317 mPa·s; Capillary length 1,7 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 mm².

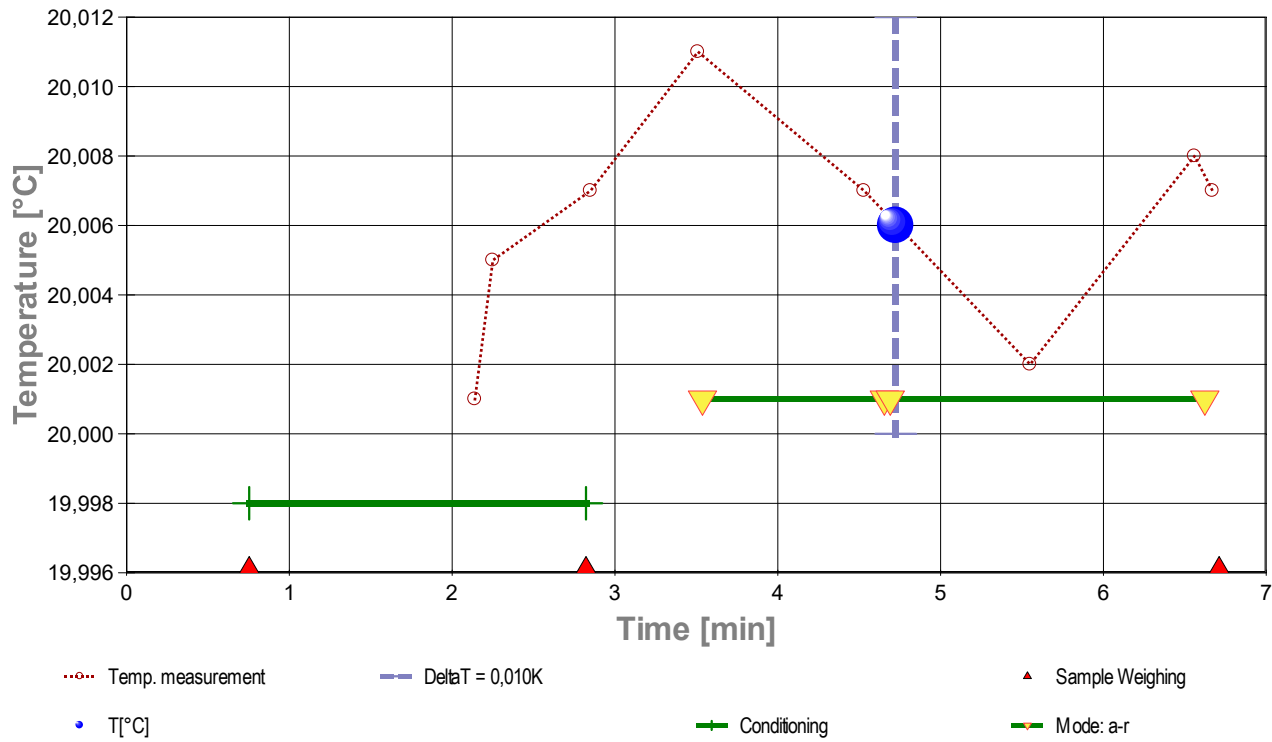
Conditioning: during 0,7 min in the measuring cell above the surface of the liquid.

Sample Weight: at start 2,7444 g, after conditioning 2,7446 g, after the measurement 2,7449 g.

Gain in weight during conditioning 0,0002 g (+66 ppm) and after measurement 0,0005 g (+0,18‰).

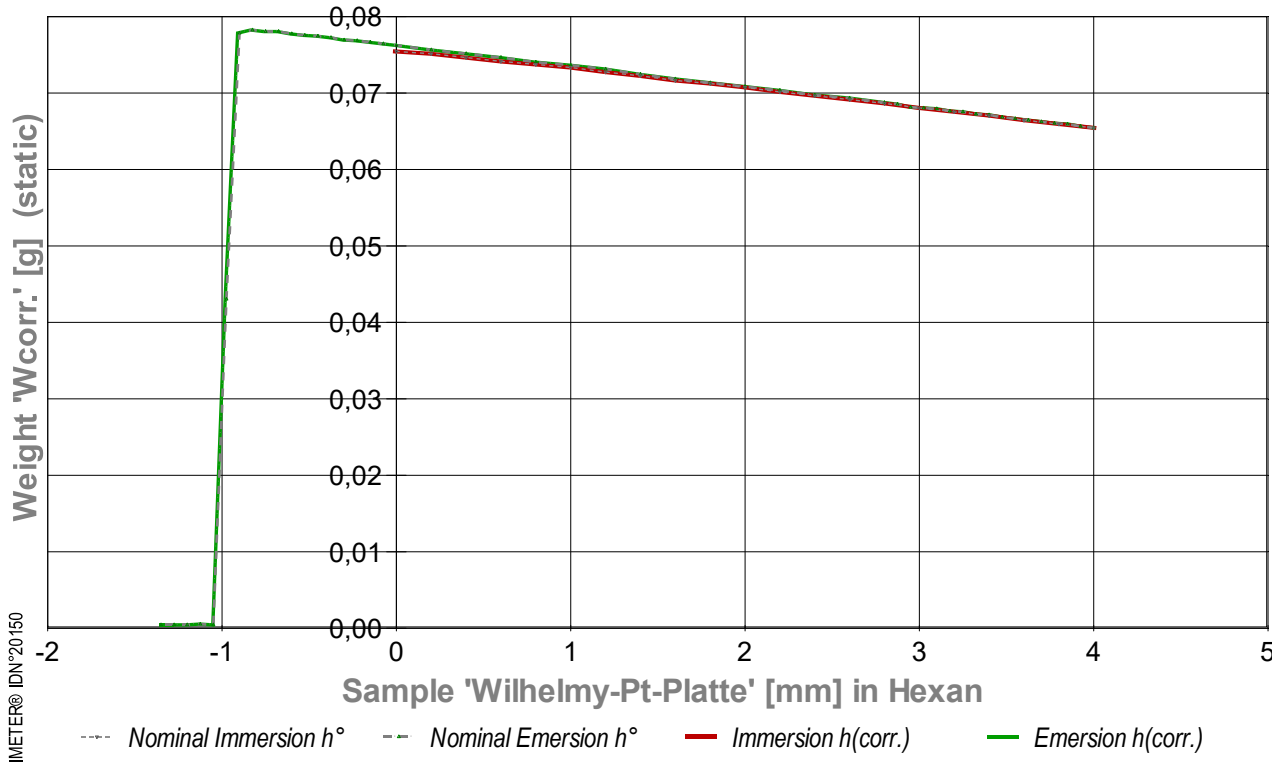
Measurement algorithm: static CA-measurement, acquisition of equilibrated values, stepwise movement. Maximum immersion of 4,000 mm and force equilibration at the inflection point for 2,3 s. Duration for immersion 1,1 min, for emersion 42 s.

Time & Temperature: sieben Minuten; Temperaturverlauf blieb im gesamten Zeitraum mäßig isotherm bei 20,006°C. → Diagramm 3.3: 'Temperature & Events²' -- Survey on Temperature and Time



- Das Diagramm "Temperature & Events²ⁿ" dokumentiert neben der Flüssigkeitstemperatur der Messfluids (Hexan) die zeitliche Abfolge der Verfahrensschritte. Die Temperaturmesswerte sind als kleine Kreise abgebildet; die kugelförmige Marke gibt die der Messung insgesamt zugeordnete Temperatur an (20,006°C). Markierungen auf der horizontalen grünen Linie bilden das Zeitintervall der Konditionierung ab, das auf das Einsetzen der Probe folgt. Weitere gelbe Dreiecke auf der grünen Horizontalen bezeichnen die Schaltung jeweiliger Messmodi ('a-r' bedeutet *Advancing*- und *Receding*-Bewegung). Die roten Dreiecke, unten im Diagramm, markieren die Zeitpunkte der Probenwägung von Wilhelmy-Pt-Platte (ohne Kontakt zur Fluidoberfläche).

- Diagramm 4.3: 'RawData²ⁿ' -- Acquired weights during immersion and emersion (raw data and immersion corrected lengths)



- Im Diagramm "RawData²ⁿ" 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 Benetzungs- und Auftriebskräfte abgebildet werden (W_{corr}). Die Kurvenverläufe fallen mit der Eintauchtiefe h (*immersion depth*) ab, indes der Volumenauftrieb des eintauchenden Probekörpers zunimmt. 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/Austauschende 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 ($n=64$). - 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. θ 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 $W_0 = 2,7446$ g).

Tabelle 1.4: Data table

N°	t [min]	t _{eq.} [sec]	h ₀ [mm]	h _{corr.} [mm]	W _{RAW} [g]	W _{corr.} [g]	aF [mN]	${}^aE_{A,R}$ [mN/m]	θ [°deg]	chr
1.	0,00	2,6	0,000	-0,008	2,8200	0,0754	0,7397	18,31	3,83	a
2.	0,05	2,1	0,200	0,193	2,8197	0,0751	0,7419	18,36	0	a
3.	0,10	2,1	0,400	0,393	2,8192	0,0746	0,7422	18,37	0	a
4.	0,15	2,1	0,600	0,594	2,8187	0,0741	0,7425	18,38	0	a
5.	0,20	2,0	0,800	0,794	2,8183	0,0737	0,7437	18,41	0	a
6.	0,25	13,4	1,000	0,995	2,8179	0,0733	0,7450	18,44	0	a
7.	0,49	2,0	1,200	1,195	2,8173	0,0727	0,7443	18,42	0	a
8.	0,53	2,1	1,400	1,396	2,8168	0,0722	0,7445	18,43	0	a
9.	0,58	2,0	1,600	1,596	2,8162	0,0716	0,7438	18,41	0	a
10.	0,62	2,0	1,800	1,797	2,8158	0,0712	0,7451	18,44	0	a
11.	0,67	2,0	2,000	1,998	2,8153	0,0707	0,7453	18,45	0	a
12.	0,71	2,1	2,200	2,198	2,8147	0,0701	0,7446	18,43	0	a
13.	0,76	2,0	2,400	2,399	2,8142	0,0696	0,7449	18,44	0	a
14.	0,80	2,1	2,600	2,599	2,8137	0,0691	0,7452	18,44	0	a
15.	0,85	2,1	2,800	2,800	2,8132	0,0686	0,7454	18,45	0	a
16.	0,89	2,0	3,000	3,000	2,8126	0,0680	0,7447	18,43	0	a
17.	0,94	2,2	3,200	3,201	2,8121	0,0675	0,7450	18,44	0	a
18.	0,98	2,0	3,400	3,402	2,8116	0,0670	0,7453	18,45	0	a
19.	1,03	2,6	3,600	3,602	2,8110	0,0664	0,7446	18,43	0	a
20.	1,08	2,0	3,800	3,803	2,8105	0,0659	0,7448	18,44	0	a
21.	1,13	1,9	4,000	4,003	2,8100	0,0654	0,7451	18,44	0	a
22.	1,17	1,8	3,925	3,928	2,8102	0,0656	0,7451	18,44	0	r
23.	1,21	2,2	3,850	3,853	2,8105	0,0659	0,7461	18,47	0	r
24.	1,25	2,1	3,775	3,778	2,8106	0,0660	0,7452	18,44	0	r
25.	1,30	1,7	3,700	3,702	2,8108	0,0662	0,7452	18,45	0	r
26.	1,33	2,0	3,625	3,627	2,8110	0,0664	0,7452	18,45	0	r
27.	1,37	1,8	3,550	3,552	2,8112	0,0666	0,7452	18,45	0	r
28.	1,41	2,0	3,475	3,477	2,8114	0,0668	0,7452	18,45	0	r
29.	1,46	2,1	3,400	3,401	2,8117	0,0671	0,7462	18,47	0	r
30.	1,50	2,0	3,325	3,326	2,8118	0,0672	0,7453	18,45	0	r
31.	1,54	2,1	3,250	3,251	2,8121	0,0675	0,7463	18,47	0	r
32.	1,59	2,1	3,175	3,176	2,8122	0,0676	0,7453	18,45	0	r
33.	1,63	1,8	3,100	3,101	2,8125	0,0679	0,7463	18,47	0	r
34.	1,67	2,1	3,025	3,025	2,8126	0,0680	0,7454	18,45	0	r
35.	1,71	2,1	2,950	2,950	2,8127	0,0681	0,7444	18,43	0	r
36.	1,76	2,0	2,875	2,875	2,8131	0,0685	0,7464	18,48	0	r
37.	1,80	1,8	2,800	2,800	2,8133	0,0687	0,7464	18,48	0	r
38.	1,84	1,8	2,600	2,599	2,8139	0,0693	0,7471	18,49	0	r
39.	1,89	1,5	2,400	2,399	2,8143	0,0697	0,7459	18,46	0	r
40.	1,92	1,5	2,200	2,198	2,8149	0,0703	0,7466	18,48	0	r
41.	1,96	1,5	2,000	1,998	2,8154	0,0708	0,7463	18,47	0	r
42.	2,00	1,7	1,800	1,797	2,8159	0,0713	0,7460	18,47	0	r
43.	2,04	2,3	1,600	1,596	2,8164	0,0718	0,7458	18,46	0	r
44.	2,09	1,4	1,400	1,396	2,8170	0,0724	0,7465	18,48	0	r
45.	2,13	1,7	1,200	1,195	2,8177	0,0731	0,7482	18,52	0	r
46.	2,17	1,7	1,000	0,995	2,8182	0,0736	0,7479	18,51	0	r
47.	2,21	1,7	0,800	0,794	2,8186	0,0740	0,7467	18,48	0	r
48.	2,26	1,5	0,600	0,594	2,8192	0,0746	0,7474	18,50	0	r
49.	2,29	1,5	0,400	0,393	2,8197	0,0751	0,7471	18,49	0	r
50.	2,33	1,3	0,200	0,192	2,8202	0,0756	0,7468	18,49	0	r
51.	2,36	1,5	0,000	-0,008	2,8208	0,0762	0,7475	18,50	0	cb
52.	2,40	1,5	-0,075	-0,083	2,8210	0,0764	0,7475	18,50	0	cb
53.	2,43	1,5	-0,150	-0,158	2,8212	0,0766	0,7476	18,50	0	cb
54.	2,46	1,5	-0,225	-0,234	2,8214	0,0768	0,7476	18,50	0	cb
55.	2,49	1,4	-0,300	-0,309	2,8215	0,0769	0,7466	18,48	0	cb
56.	2,53	1,6	-0,375	-0,384	2,8218	0,0772	0,7476	18,51	0	cb
57.	2,56	1,6	-0,450	-0,459	2,8220	0,0774	0,7476	18,51	0	cb
58.	2,59	1,5	-0,525	-0,535	2,8221	0,0775	0,7467	18,48	0	cb
59.	2,62	1,5	-0,600	-0,610	2,8223	0,0777	0,7467	18,48	0	cb
60.	2,65	1,6	-0,675	-0,685	2,8226	0,0780	0,7477	18,51	0	cb
61.	2,69	1,4	-0,750	-0,760	2,8226	0,0780	0,7457	18,46	0	cb
62.	2,72	1,5	-0,825	-0,835	2,8228	0,0782	0,7458	18,46	0	cb
63.	2,75	1,6	-0,900	-0,910	2,8224	0,0778	0,7399	18,31	3,57	cb
64.	2,78	5,8	-0,975	-0,982	2,7876	0,0430	0,3967	-	57,64	cb

Meldungen

Die Rückzugs- bzw. Receding- Bewegung ist aus 3 Zügen zusammengesetzt.

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 "Wilhelmy-Sequenz", type 4/4. IMPro finished as projected.

(the digital twin of process IDN°20150 provides on demand reports with more details, audit-log protocol and structured raw data)

Prüfmittel

Das Wägesystem (WZA224) wurde 0,6 Stunden vor dieser Messung von Labor justiert.

IMETER ID23903733: Technische Daten: Auflösung des Wägesystems 0,1 mg, Messunsicherheit (Linearität) 0,2 mg, Dichte der Justiermasse ρ_{cal} 8,00 g/cm³, Luftdichte ρ_{air} vgl. Tabelle unten; Schwerebeschleunigung g 9,80769 m/s².

Pt100-Temperaturmessung: Auflösung 0,001 K, Messunsicherheit $\pm 0,01$ K, R^0 100.0056 Ω , Kalibrierintervall 30 min

(BN°1, -41/200°C, 3S, FS15,8, Korrekturfunktion: $-0,0054 + 0,997591 \cdot \vartheta + 2,20165E-05 \cdot \vartheta^2 - 4,78431E-08 \cdot \vartheta^3$). Die Messauflösung der sekundären Temperaturmessung beträgt 0,01 K, die Unsicherheit 0,03 K. Akquisitions-Softwareversion IMETER 7.4.20, LizenzN° *3037-4759*, W. 6.2,9200- Betriebssystem auf PC Ser.N°6995684 (C, SSD).

Meteorologische Angaben, Luftdichte:

<u>Time [min]</u>	<u>ϕ [%]</u>	<u>T_a [°C]</u>	<u>p_a [kPa]</u>	<u>ρ_{air} [kg/m³]</u>
0,2	46,11	23,1	95,7574	1,1207

Obige Zusammenstellung gibt die Aufzeichnung der Atmosphärendaten für den Aufstellort wieder; darin bedeuten ϕ relative Luftfeuchte (r.H.), T_a Lufttemperatur und p_a absoluter Luftdruck, ρ_{air} die Luftdichte; Die Luftdichte wird dabei aus den Druck-, Temperatur- und Luftfechtewerten berechnet.