

Applikationsbericht 6

Vereinfachte Bestimmung der Oberflächenenergie von Polymeren

Ermittlung der Benetzungseigenschaften von Polymerfolien mit der DataPhysics OCA-Serie mit nur einer Testflüssigkeit

Problemstellung

Die exakte Kenntnis der Oberflächenenergie von Polymeren ist unabdingbar, um verschiedenste Beschichtungsprozesse zu optimieren. Aufgrund von Zeit- und Aufwandbeschränkungen ist häufig die Kontaktwinkelmessung mit nur **einer** Flüssigkeiten notwendig.

Kunststoffe spielen in sehr vielen Branchen der Industrie eine wichtige Rolle bei der Herstellung von hochwertigen Gebrauchsgütern. Eine große Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang der Beschichtung und Lackierung dieser Materialien zu. Hierbei treten mitunter Probleme auf, da Kunststoffoberflächen relativ schlechte Benetzungs- und Adhäsionseigenschaften besitzen. Dies liegt an der geringen freien Oberflächenenergie dieser Materialien und der Abwesenheit reaktiver freier Oberflächengruppen. Um die Benetzungseigenschaften zu verbessern, werden die Kunststoffe im allgemeinen einer Oberflächenbehandlung wie z.B. einer Flammbehandlung oder einer Koronabehandlung unterzogen. Um den Erfolg und die Effektivität einer solchen Behandlung überprüfen zu können, muß die Oberflächenenergie des Kunststoffes bestimmt werden. Die Kontaktwinkelmessung stellt dazu eine einfache und quantitative Methode dar, wobei üblicherweise mehrere Testflüssigkeiten eingesetzt werden. Unter bestimmten Produktions- oder Laborbedingungen, bei denen eine sehr schnelle und sehr einfache Methode gefordert wird,

kann die Verwendung mehrerer Testflüssigkeiten ungeeignet sein.

Am Beispiel von Polypropylenfolien (PP-Folien) wird eine Methode vorgestellt, wie die Bestimmung der Oberflächenenergie mit Hilfe des Kontaktwinkelmessgeräts OCA xx und dem Softwaremodul SCA 20 mit nur einer Flüssigkeit durchgeführt werden kann.

Methode

Häufig werden in einer einzelnen industriellen Produktion immer die gleichen Arten von Kunststoffen hinsichtlich ihrer Benetzungseigenschaften untersucht. Die einzelnen Proben unterscheiden sich dann nur durch unterschiedliche Vorbehandlungen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Parameter für solche Vorbehandlungen optimiert werden sollen.

Für den Fall, daß die zu untersuchenden Proben einer Meßreihe aus dem selben Grundmaterial bestehen, werden zunächst auf herkömmliche Weise die Oberflächenenergie und ihre polaren und dispersen Anteile mit mindestens zwei Flüssigkeiten an einer der Proben bestimmt. Da die Oberflächenbehandlung im allgemeinen keinen Einfluß auf die dispersen Anteile der Oberflächenenergie hat, können diese als konstant für eine Materialklasse vorausgesetzt werden. Diese Annahme wird durch die Meßergebnisse bestätigt.

Die Oberflächenenergie weiterer Proben der gleichen Klasse lassen sich nun mit der Kontaktwinkelmessung mit nur einer Flüssigkeit bestimmen. Bei der Ausbildung eines Tropfens einer Flüssigkeit auf einer Unterlage läßt sich das entstehende Kräftegleichgewicht durch die Grenzflächenenergien der jeweiligen Grenzflächen beschreiben. Aus dem Kräftegleichge-

wicht ergibt sich für die jeweiligen Ober- und Grenzflächenspannungen (Youn-Dupré-Gln.):

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta \quad (1)$$

Hierbei bedeuten σ_s , σ_{sl} und σ_l die Oberflächenspannungen zwischen Festkörper und dem gesättigtem Dampf der Flüssigkeit, die Grenzflächenspannungen zwischen Tropfen und Festkörper, sowie die Oberflächenspannung des Tropfens gegenüber dem gesättigtem Dampf. Nach dem Ansatz von Wu [1] läßt sich die Grenzflächenspannung σ_{sl} durch die Bildung des harmonischen Mittels aus den polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenspannungen des Festkörpers und der Flüssigkeit berechnen. Dabei setzen sich die Oberflächenenergie (OFE) des Festkörpers und die Oberflächenspannung (OFS) der Flüssigkeit jeweils additiv aus ihren beiden Anteilen zusammen.

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - \frac{4 \cdot \sigma_l^d \cdot \sigma_s^d}{\sigma_l^d + \sigma_s^d} - \frac{4 \cdot \sigma_l^p \cdot \sigma_s^p}{\sigma_l^p + \sigma_s^p} \quad (2)$$

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \quad \sigma_l = \sigma_l^d + \sigma_l^p$$

σ_s^d, σ_s^p : disperser und polarer Anteil der OFE des Festkörpers

σ_l^d, σ_l^p : disperser und polarer Anteil der OFS der Flüssigkeit

Setzt man die Gleichungen (2) in Gleichung (1) und löst nach der unbekanntem Oberflächenenergie des Festkörpers σ_s auf so erhält man:

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \frac{\sigma_l^p \cdot (\sigma_l + C + \sigma_l \cdot \cos \theta)}{4 \sigma_l^p - (\sigma_l + C + \sigma_l \cdot \cos \theta)} \quad (3)$$

$$C = -4 \frac{\sigma_l^d \cdot \sigma_s^d}{\sigma_l^d + \sigma_s^d}$$

Alle Größen auf der rechten Seite von Gleichung (3) sind bekannt, so daß aus der Messung des Kontaktwinkels mit nur einer Flüssigkeit die OFE des Festkörpers berechnet werden kann. Für den hier beschriebenen Fall

von PP-Folien hat sich das Verfahren nach Wu als vorteilhaft erwiesen, da es vor allem bei niederenergetischen Systemen wie Polymeren zu reproduzierbareren Ergebnissen führt als andere Verfahren.

Ergebnisse

Auf der Festkörperoberfläche wird mit dem automatischen oder manuellen Dosiersystem des OCA xx ein Tropfen ausgebildet. Mit der CCD-Kamera wird ein digitales Bild des Tropfens auf der Unterlage aufgenommen und gespeichert. Die SCA20 Software bestimmt nun automatisch den Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper.

Um die hier vorgestellte Methode zu testen wurde zunächst die OFE von drei unterschiedlich vorbehandelten PP-Folien auf herkömmliche Weise bestimmt. Dazu wurden die Kontaktwinkel mit vier Flüssigkeiten vermessen. Als Flüssigkeiten wurden Ethylenglycol, Diiodmethan, Dimethylsulfoxid (DMSO) und Formamid verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Kontaktwinkel mit unterschiedlichen Flüssigkeiten in Grad

Folie	Diiodmethan	Ethylenglycol	Formamid	DMSO
unbehandelt	61,1	78,2	85,4	57,3
Korona	50,5	51,3	58,0	31,1
Flamme	51,2	47,8	57,3	27,4

Tabelle 2. Oberflächenenergien ihre dispersen und polaren Anteile

Folie	OFE (mN/m)	disperser Anteil (mN/m)	polarer Anteil (mN/m)
unbehandelt	29,98	29,95	0,03
Korona	38,50	30,19	8,31
Flamme	39,19	30,20	8,99

Die Auswertung nach der Methode nach Wu ergab die in Tabelle 2 dargestellten Werte der OFE für die jeweilige Folienart. Wie erwartet wird der disperse Anteil kaum durch die Behandlung verändert.

Um zu entscheiden, welche Flüssigkeit sich besonders zur Berechnung der OFE aus nur einem Kontaktwinkel eignet, sind in Tabelle 3 die Änderungen der Kontaktwinkel zwischen der unbehandelten und den behandelten Folien dargestellt. Aus dem Vergleich wird deutlich, daß sich für Ethylenglykol (EG) die größte Änderung ergibt, d.h. daß für den hier betrachteten Fall der Kontaktwinkel mit EG besonders empfindlich auf die Oberflächenbehandlung reagiert. Deshalb erscheint EG besonders geeignet die OFE aus nur einem Kontaktwinkel zu berechnen.

Tabelle 3. Änderung des Kontaktwinkels bei behandelten Folien gegenüber der unbehandelten Folie in Grad

Folie	Diiod-methan	Ethylenglykol	Formamid	DMSO
Korona	10,6	33,9	27,4	26,2
Flamme	9,9	37,4	28,1	29,9

In Diagramm 1 ist die nach Gleichung (3) berechnete OFE für unterschiedliche Kontaktwinkel für EG als Testflüssigkeit aufgetragen. Ist dieses Modell korrekt, so sollte man aus einem Kontaktwinkel mit EG die korrekte OFE der Folien vorhersagen können. Zum Vergleich sind in

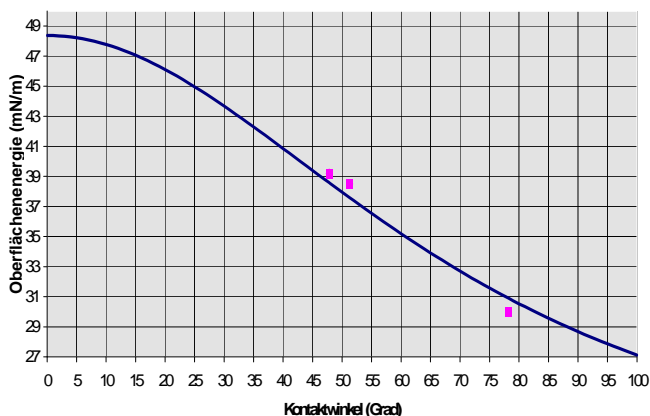


Diagramm 1. Oberflächenenergien als Funktion des Kontaktwinkels mit Ethylenglykol

das Diagramm die OFE's eingetragen, die nach der herkömmlichen Methode ermittelt wurden. Aus der Darstellung wird deutlich, daß sich nur geringe Abweichungen der exakten Werte zu der berechneten Kurve ergeben.

Ein genauerer Vergleich ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4. Vergleich der exakten und berechneten OFE in mN/m

Methode	Flamme 47,8 Grad	Korona 51,3 Grad	unbeh. 78,2 Grad
exakt	39,19	38,50	29,98
Modell	38,58	37,58	30,90
Diff.	0,61	0,92	0,92

Die Übersicht macht deutlich, daß die Abweichung zwischen dem exakten Wert und dem Wert des Modells maximal 0,9 mN/m beträgt und damit eine prozentuale Abweichung von nur 2% aufweist. Damit ist gezeigt, daß es für betrachteten Fall von PP-Folien mit unterschiedlichen Vorbehandlungen möglich ist, die OFE mit der Messung von nur einem Kontaktwinkel mit einer Genauigkeit von etwa 2% vorherzusagen.

Zusammenfassung

Mit Hilfe des OCA xx ist es auf einfache Weise möglich die Oberflächenenergie von Polymeroberflächen zu bestimmen. Für den häufig in der industriellen Produktion vorkommenden Fall von Reihenuntersuchungen an gleichen aber leicht modifizierten Materialien ist ein Verfahren entwickelt worden, mit dem die Bestimmung der Oberflächenenergie weiter vereinfacht wird. Hier ist die Messung des Kontaktwinkels mit nur noch einer Flüssigkeit notwendig, wodurch der Zeitaufwand deutlich verringert wird. Am Beispiel von PP-Folien, die unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen unterzogen wurden, wurde gezeigt, daß das neue Verfahren die Oberflächenenergie mit einer Genauigkeit von 2% vorhersagen kann.

[1] Wu S., J. Adhesion, Vol. 5, (1973) 39-55.