

NETZUNG, OBERFLÄCHENENERGIE UND YOUNG'SCHE GLEICHUNG

Die YOUNG'sche Gleichung, die das Benetzungsvermögen fester Körper beschreibt, wurde vor bald 200 Jahren veröffentlicht. Obwohl ihre Bedeutung für die alltägliche Praxis in der Veredelungsindustrie z.B. beim Bedrucken von Folien unbestritten ist, sind die Grenzen ihrer Anwendung häufig unklar.

Diese Arbeit wendet sich an diejenigen, die Hintergrundwissen für ihre praktischen Arbeiten mit Oberflächen und hiermit in Kontakt stehenden Flüssigkeiten suchen. Mit der lexikalischen Einteilung des Textes wird versucht, dem erfahrenen Praktiker eine schnelle Orientierung zu bieten, ohne jedoch diejenigen, die sich neu in dieses Gebiet einarbeiten, die Möglichkeit des zügigen Durchlesens zu nehmen.

Oberfläche (surface):

Während das Volumen eines festen Körpers fast vollständig mit Atomen ausgefüllt ist, enthält seine gasförmige Umgebung nur zu 0,1 % Atome. Der Übergang erfolgt an der Oberfläche auch im atomaren Maßstab abrupt. Bis auf wenige Atomlagen (ca. 5, mit einer Dicke von etwa 0,002 μm) reicht die atomare Struktur des Festkörpervolumens an die Oberfläche heran. In den obersten Atomlagen wird lediglich der Abstand der Atome untereinander ein wenig geringer. Eine gegenseitige Durchdringung der Atome, die den Festkörper bilden, und den Atomen oder Molekülen des Gases findet fast nicht statt. Es treten keine ausgeprägten Oberflächeneffekte auf, solange es nicht zu chemischen Reaktionen kommt, die z.B. wie bei der Oxidation zur Schichtenbildung führen kann. Da die Benetzbarkeit von den Atomen und Molekülen der allerersten Lage bestimmt wird, ist im Zusammenhang mit Netzungsphänomenen mit "Oberfläche" immer diese allererste Atomlage gemeint. Dies bedeutet, dass z.B. die Bedruckbarkeit metallischer Folien immer von der Benetzbarkeit der entsprechenden Metalloxide, hierauf sich befindlicher Adsorbatschichten oder ggf. auch von aus verarbeitungstechnischen Gründen aufgetragenen wachsartigen Konservierungs- oder Verarbeitungshilfsmitteln bestimmt wird. Im Gegensatz zu der Netzung muss bei der Betrachtung von Haftungsphänomenen ein oberflächennaher Bereich, der einige hundert Atomlagen in den Festkörper hinreichen kann, betrachtet werden.

Oberflächenenergie (surface energy):

Oberflächenatome besitzen auf einer Seite keine atomaren Nachbarn. Da chemische Bindungen mit Nachbaratomen den atomaren Energieinhalt verringern, ist der Energieinhalt eines Oberflächenatoms immer größer als der eines Atoms aus dem Volumen. Die aufsummierten Differenzen der Bindungsenergien aller Atome im oberflächennahen Bereich ist die (spezifische freie) Oberflächenenergie σ , die makroskopische Erscheinungen wie z.B. die Farbnetzung beim Drucken entscheidend bestimmt. Der Wert einer Oberflächenenergie wird in [Energie/Fläche], z.B. in $\text{J/m}^2 = \text{N}\cdot\text{m/m}^2 = \text{N/m}$ oder in Bruchteilen hiervon, z.B. in $\text{mN/m} = \text{dyn/cm}$ gemessen.

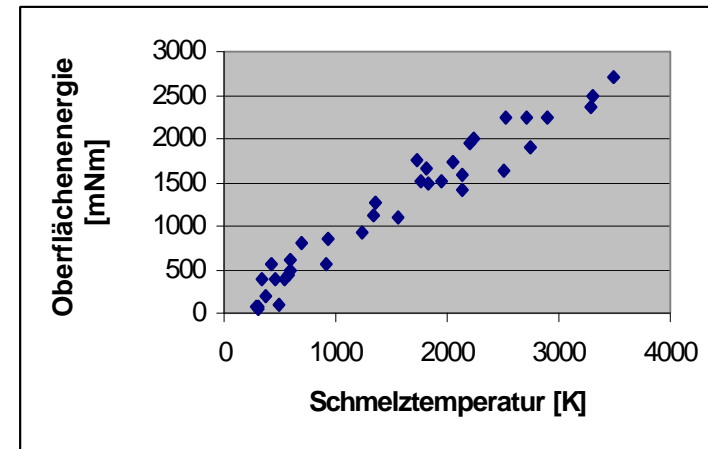
Der Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und den zwischenatomaren Kräften wird anschaulich deutlich, wenn die Oberflächenenergie flüssiger Elemente am jeweiligen Schmelzpunkt über die Schmelztemperatur aufgetragen wird (Abb.1). Substanzen mit einer

Netzung, Oberflächenenergie und YOUNG'sche Gleichung

hohen Schmelztemperatur weisen auch eine hohe Oberflächenenergie auf, da beide Eigenschaften von den selben zwischenatomaren Kräften abhängen.

Die Oberflächenenergie fester Körper ist der direkten Messung, d.h. mit einer Energiemessung, prinzipiell nicht zugänglich. Zu ihrer Bestimmung muss immer der Umweg über eine Auswirkung der Oberflächenenergie wie z.B. der Reibung oder der Benetzbarkeit gegangen werden, so dass in der Messung immer die speziellen Eigenschaften der Reibpartner oder der Testflüssigkeiten berücksichtigt werden müssen.

Abbildung 1: Oberflächenenergie flüssiger Elemente am Schmelzpunkt



Oberflächenspannung (surface tension):

Die Kräfte in der Oberfläche bewirken eine Kompression in den oberflächennahen Bereichen und führen so zu einer Energieabsenkung. Begrifflich muss zwischen Oberflächenenergie (Energieabsenkung durch Kompression nicht berücksichtigt) und Oberflächenspannung (Energieabsenkung berücksichtigt) unterschieden werden. Die Differenz beider Werte ist allerdings gering, so dass die in der Praxis häufig ausgeübte austauschweise Verwendung beider Begriffe in dem hier diskutierten Zusammenhang keine ernstzunehmenden Konsequenzen hat. Die Eigenschaften der Oberfläche, z.B. das Benetzungsverhalten, werden von den Oberflächenspannungen bestimmt.

Grenzflächenenergie (interfacial tension):

Außer der "Oberfläche", mit der die Grenzfläche (*interface*) eines Festkörpers zu Vakuum oder zu einem Gas bezeichnet wird, treten auch Grenzflächen fest-flüssig, fest-fest und flüssig-flüssig auf. Fest-flüssig Grenzflächen finden sich unter einem auf einer Unterlage sitzenden Flüssigkeitstropfen. Grenzflächen fest-fest sind in zweiphasigen Festkörpern wie z.B. in Stahl von Bedeutung. Diese Grenzflächen sind nicht identisch mit sog. inneren Oberflächen, die fest-gasförmig Grenzflächen (z.B. an Poren) sind. Grenzflächen

flüssig-flüssig treten bei nichtmischbaren Flüssigkeiten, z.B. bei Öl auf Wasser, in Erscheinung.

Netzung (wetting) und Adsorption (adsorption):

Physikalische Systeme neigen dazu, ihren Energieinhalt zu minimieren. Der Apfel fällt nach dem Ablösen des Stiels zur Erde, weil hierdurch seine potentielle Energie im Gravitationsfeld der Erde verringert wird. Auch ein Flüssigkeitstropfen nimmt auf einer Oberfläche die Form an, die den geringsten Energieaufwand bei der Ausbildung aller Grenzflächen benötigt. Ist die Grenzflächenenergie der Kontaktfläche kleiner als die Oberflächenenergie der Unterlage, wird die Gesamtenergie dadurch verringert, dass der Tropfendurchmesser in der Kontaktfläche möglichst groß wird. Der Tropfen netzt dann die Unterlage (Abb. 2).

Abbildung 2.: Gut netzender Flüssigkeitstropfen auf einer Unterlage

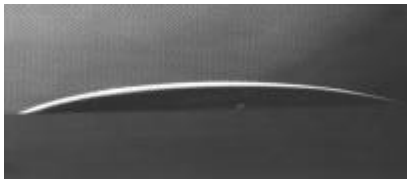
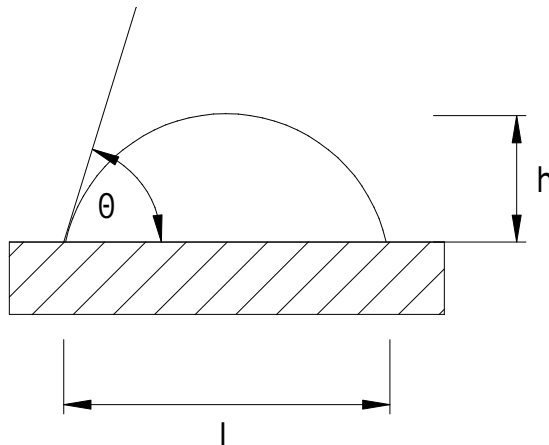


Abbildung 3: Aufsitzender Tropfen mit Randwinkel θ , Höhe h und Basisdurchmesser l



In Kontakt mit Gasen tritt eine Verringerung der Oberflächenenergie auch durch Anlagerung von Gasatomen an die freie Oberfläche auf. Diese Adsorption kann sehr kräftig sein: Beispielsweise ist die Desorption von Wasser-Adsorptionsfilmen auf Metallen nur in sehr guten Vakua bei gleichzeitigem Erwärmen der Metallteile möglich. Das Benetzungsverhalten auf Oberflächen mit Adsorbatschichten wird nicht mehr von den Eigenschaften der

ursprünglichen Oberfläche, sondern von den Oberflächeneigenschaften der Adsorbatschicht bestimmt.

Randwinkel (contact angle) und YOUNG'sche Gleichung (YOUNG's equation):

Das Netzungsvermögen wird durch den Winkel θ , den die Oberfläche kleiner Tropfen im Kontaktpunkt mit der festen Oberfläche bildet, vollständig beschrieben (Abb. 3). Die YOUNG'sche Gleichung liefert den Zusammenhang zwischen Randwinkel mit den Energien der beteiligten Grenzflächen. Sie entspringt dem Prinzip der Minimierung der Summe von der Grenzflächenenergie fest-flüssig und den Oberflächenenergien der Flüssigkeit und des Festkörpers:

YOUNG'sche Gleichung:

$$\cos \theta = (\sigma_s - \sigma_{sl} - \sigma_e) / \sigma_l = \sigma_c / \sigma_l$$

hierbei sind

- σ_s = Oberflächenenergie des festen Körpers (*solid*)
- σ_{sl} = Grenzflächenenergie fest-flüssig
- σ_l = Oberflächenenergie der Flüssigkeit (*liquid*)
- σ_e = Spreitdruck, gegen Vakuum gilt $\sigma_e = 0$.

Der Zähler wird aus praktischen Gründen (s.u.) zusammengefasst:

$$\sigma_s - \sigma_{sl} = \sigma_c$$

- σ_c = kritische Oberflächenenergie des festen Körpers.

Für den Randwinkel θ , z.B. eines Farbtropfens auf einem Bedruckstoff, können drei Fälle unterschieden werden:

$\theta \leq 0^\circ$ Der Tropfen schmiegt sich sehr eng an den Bedruckstoff an und verläuft auf der Oberfläche. Der Tropfen spreitet. Voraussichtlich wird die getrocknete Farbe sehr gut haften.

Dieser Fall tritt ein, wenn die Oberflächenspannung σ_l der Flüssigkeit kleiner als die kritische Oberflächenspannung σ_c des festen Körpers ist, d.h. $\sigma_l < \sigma_c$.

$\theta \geq 90^\circ$ Der Tropfen wird von der Unterlage abgestoßen und perlt hiervon ab. Die getrocknete Farbe wird mit Sicherheit nicht an der Unterlage haften.

Dieser Fall tritt ein, wenn zur Bildung der Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Unterlage zusätzlich Energie benötigt wird, d.h. falls gilt $\sigma_{sl} \geq \sigma_s$.

$0^\circ < \theta < 90^\circ$ Der Tropfen verläuft mit kleiner werdendem θ zunehmend mehr und bildet immer dünnere Filme. Die Haftung einer Farbe wird voraussichtlich zunehmen.

Voraussetzungen zur Anwendung der YOUNG'schen Gleichung:

Bezüglich Unterlage (Bedruckstoff):

- o Sauber und fest.
- o Homogene Oberfläche, d.h. die Oberflächenenergie muss überall gleich sein (Ausdehnung von Inhomogenitäten $< 0,1 \mu\text{m}$).
- o Topologie: Optisch glatt (Rauheit $< 0,1 \mu\text{m}$), eben, horizontal.

- o Keine elektrostatischen Aufladungen.

Bezüglich Flüssigkeit (Tinte):

- o Rein
- o Darf nicht zu schnell verdampfen (= niedriger Dampfdruck).

Bezüglich der Wechselwirkung Unterlage - Flüssigkeit:

- o Flüssigkeit und Unterlage dürfen chemisch nicht miteinander reagieren oder gegeneinander in Lösung gehen.
- o Keine Komponente der Flüssigkeit darf im flüssigen oder dampfförmigen Zustand auf der Unterlage adsorbieren.
- o Flüssigkeitsgemische dürfen nicht entmischen.

Die Messung muss im Gleichgewicht erfolgen.

Sind die Voraussetzungen nicht erfüllt, tritt häufig eine Hysterese des Kontaktwinkels, d.h. unterschiedliche Winkel bei fortschreitender und zurückweichender Flüssigkeitsfront, auf. Bei den hier diskutierten Meßmethoden führt dies zu einer beobachtbaren Streuung der Messwerte, so dass diese Störungen im allgemeinen recht leicht erkannt werden können. Ob die Hystereseeffekte auf Oberflächenrauigkeiten, auf Probeninhomogenitäten, auf elektrostatische Aufladungen oder auf chemische Reaktionen zwischen Flüssigkeit und Unterlage zurückzuführen sind, bedarf auf die Einzelfälle abgestimmte detaillierter Untersuchungen. Die YOUNG'sche Gleichung sagt nichts über die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsfront aus; diese hängt vorwiegend von der Viskosität der Flüssigkeit ab.

Kritische Oberflächenenergie (critical surface tension):

$$\sigma_s - \sigma_{s1} - \sigma_e = \sigma_c \quad \text{kritische Oberflächenenergie}$$

Durch Einführung der kritischen Oberflächenenergie σ_c wird die Anwendung der YOUNG'schen Gleichung vereinfacht. σ_c ist die einzige Größe, die ohne weitere theoretische Voraussetzungen mit Hilfe der YOUNG'schen Gleichung bestimmt werden kann. Zur praktischen Beurteilung der Benetzbarkeit wird σ_c benötigt. Der Unterschied zwischen σ_s und σ_c ist häufig gering (Tabelle 1), da der Einfluss des Flüssigkeitsdampfes (σ_e) fast immer zu vernachlässigen ist und die Grenzflächenenergie σ_{s1} nur dann groß wird, wenn die polaren Anteile der Oberflächenenergien von Unterlage und Flüssigkeit stark unterschiedlich sind.

Die Benetzbarkeit des Bedruckstoffes durch eine Flüssigkeit wird direkt mit der kritischen Oberflächenenergie σ_c beschrieben, sie ist somit der Wert, für den sich der Drucker interessiert. Allerdings gilt die kritische Oberflächenenergie σ_c genau genommen nur für eine bestimmte Flüssigkeit, so dass in einigen Anwendungen (bei hohen Werten von σ_s , bzw. hoher Polarität der Flüssigkeit) das Benetzungsverhalten von Testtinten und Druckfarben nur mit Vorsicht verglichen werden kann. Für Polyethylenterephthalat (PET) z.B. werden in Abhängigkeit von den verwendeten Testtinten kritische Oberflächenenergien von 27 bis 46 mN/m berichtet. In der Regel ergeben polare Flüssigkeitsreihen kleinere Werte für die kritische Oberflächenenergie als unpolare.

Benetzbarkeitsprüfungen nach DIN 53 364 und ASTM D 2578-84 ergeben Werte für die kritische Oberflächenenergie σ_c , während mit der Randwinkelmethode auch die

Oberflächenenergie σ_s gemessen werden kann. Die mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Werte sind nicht miteinander vergleichbar.

Tabelle 1: Oberflächenenergie polymerer Oberflächen

		Oberflächenenergie [dyn/cm = mN/m]		Polarität
		σ_c	σ_s	
Celluloseacetat		39,0		
Polydimethyldisiloxan	PDMS	14,1	22,9	0,050
Polyethylen	LDPE	31,0	33,1	0,030
Polyethylen	HDPE	33,0		
Polyethylenterephthalat	PET	43,0	42,1	0,221
Polyhexamethylen-adipamid= (Nylon 66)		46,0	44,7	0,344
Polymethylmethacrylat	PMMA	39,0	41,2	0,245
Polypropylen	PP	32,0	30,1	
Polystyrol	PS	33,0	42,6	0,099
Polytetrafluorethylen	PTFE	18,0	22,5	0,089
Polyvinylacetat	PVAc	33,0	36,5	0,330
Polyvinylchlorid	PVC	39,0	41,9	0,146
Polyvinylidenchlorid	PVdC	40,0	45,4	0,196

• σ_c : ist die nach DIN 53 364 (Reihe A) gemessene kritische Oberflächenenergie

• σ_s : ist die mit der Randwinkelmethode bestimmte Oberflächenenergie

Anmerkung:

Die Oberflächenenergie hängt sehr empfindlich von der Reinheit der Oberfläche ab. Bei technischen Werkstoffen können Additive, insbesondere Gleitmittel, und Pigmente die Werte stark verändern.

Der Einfluss der umgebenden Atmosphäre, Spreitdruck (spreading pressure):

Der Einfluss des Dampfes der Flüssigkeit auf die unbenetzte Oberfläche vor der Benetzungsfront wird in der YOUNG'schen Gleichung durch den Spreitdruck σ_e (spreading pressure) berücksichtigt. Der Spreitdruck σ_e ist identisch mit der Differenz der Oberflächenenergien des Festkörpers gegenüber Vakuum (σ_s) und gegenüber einer mit dem Dampf der Flüssigkeit gesättigten Atmosphäre (σ_{sv}):

$$\sigma_e = \sigma_s - \sigma_{sv}$$

Der Spreitdruck σ_e ist dann von Bedeutung, wenn aus der Dampfphase heraus Adsorption auf dem Festkörper stattfindet, dies ist im allgemeinen der Fall, wenn der Benetzungswinkel θ kleiner als etwa 10° wird. Bei polymeren Bedruckstoffen kann in den meisten anderen Fällen der Spreitdruck σ_e vernachlässigt werden. Bei den hochenergetischen Metalloberflächen muss jedoch die Veränderung der Benetzbarkeit durch absorbierte Substanzen beachtet werden, da Metalle meist sehr gut benetzbar sind.

Unabhängig von der Größe des Benetzungswinkels können Fremdstoffe (insbesondere organische Dämpfe) in der Luft die Benetzung stark beeinflussen. Bei der Messung nach DIN 53 364 wird das Verhalten des Randes eines Testtintenstriches beurteilt. Bezüglich des eigenen Dampfes liegen dort im allgemeinen reproduzierbare Verhältnisse vor, da sich das Adsorptionsgleichgewicht sehr schnell einstellt. Die Beeinflussung durch organische Dämpfe lässt sich sehr einfach demonstrieren, indem neben Pinselstrichen mit Tinten der Serie A (Formamid-Ethylglycol) Pinselstriche mit Tinten der Serie B (Methanol-Wasser) gezogen werden. Die Methanol-Dämpfe lassen bei Annäherung des Pinsels die Striche der Serie A sehr schnell zusammenziehen und täuschen so eine niedrige Oberflächenenergie vor. Bei der Messung nach ASTM D 2578-84 spielt die umgebende Atmosphäre eine weitaus geringere Rolle. Da bei dieser Methode das Aufreißen eines Flüssigkeitsfilms beurteilt wird, ist die kritische Stelle nicht der umgebenden Gasatmosphäre ausgesetzt.

Beispiel: Anwendung beim Drucken:

Zum Drucken mit lösungsmittelhaltigen Farben wird im allgemeinen eine (kritische) Oberflächenenergie von 38 mN/m gefordert. Zum Kleben werden etwa 40 mN/m und zum Drucken mit wässrigen Farben etwa 45 mN/m benötigt. Die geforderten Oberflächenenergien lassen sich am besten direkt in der Druckmaschine mit einer Vorbehandlung mit einer atmosphärischen Gasentladung (Korona) erhalten.

Messung der Oberflächenenergie nach DIN und ASTM:

DIN 53 364 und ASTM D 2578-84 sind Testmethoden zur schnellen, großflächigen Bestimmung einer kritischen Oberflächenenergie σ_c von PE-, PP- und PVC-Folien, die häufig auch für andere Materialien eingesetzt werden. Die Ergebnisse beider Methoden sind nicht miteinander vergleichbar, da mit DIN 53 364 eine mittlere Oberflächenenergie und mit ASTM D 2578-84 eine minimale Oberflächenenergie bestimmt wird. Auch ist die Verknüpfung der erzielten Messwerte mit der YOUNG'schen Gleichung unklar. Beide Benetzungsprüfungen verwenden die gleichen genormten Testflüssigkeiten (kommerziell erhältlich), die bei der Messung entsprechend DIN 53 364 mit einem Pinsel strichförmig und etwas abweichend von ASTM D 2578-84 am besten mit einem speziellen Aufziehgerät flächig aufgetragen werden. Eine Testtinte netzt, falls innerhalb von 2 Sekunden entweder der Strichrand sich nicht zusammenzieht, bzw. falls der Flüssigkeitsfilm nicht zerfällt. Die kritische Oberflächenenergie σ_c der zu messenden Folie ist identisch mit dem Wert der netzenden Testtinte mit der geringsten Oberflächenspannung.

Die Prüfmethode nach DIN 53 364 ist dank einfachster Handhabung und geschätzter Reproduzierbarkeit von $\pm 0,5$ mN/m weit verbreitet. Für die ASTM D 2578-84 Methode wird eine Reproduzierbarkeit von Labor zu Labor von ± 2 mN/m angegeben. Dieser Wert lässt sich (allerdings bei Abweichung von der Messvorschrift der Norm) durch Verwendung von geeigneten Aufziehgeräten sicherlich noch wesentlich verbessern.

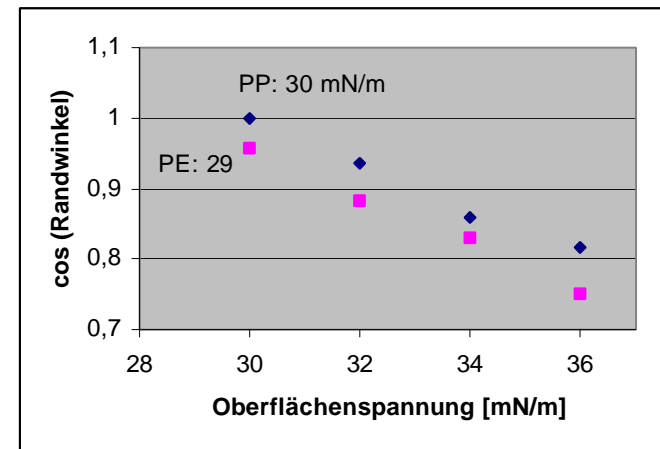
Messung der Oberflächenenergie mit der Randwinkelmethode:

Mit der aufwändigeren Randwinkelmethode wird der Randwinkel θ einer Reihe Testflüssigkeiten auf der zu untersuchenden Oberfläche direkt gemessen. Dies geschieht entweder durch seitliche Betrachtung des 2-6 mm großen Tropfens mit einem schwachen Mikroskop mit Goniometer-Okular oder durch Projektion des sitzenden Tropfens und

geometrische Vermessung des Schattenwurfs. Die Genauigkeit der Winkelmessung braucht 1° nicht zu überschreiten. Mit gleicher Genauigkeit kann der Randwinkel auch aus Scheitelhöhe h und Basisdurchmesser l berechnet werden ($\tan \theta/2 = 2 \cdot h/l$) (Abb. 3).

Zur Bestimmung der kritischen Oberflächenenergie σ_c werden die Randwinkel θ einer Reihe (möglichst homologer) Testflüssigkeiten mit verschiedener Oberflächenspannung σ_l gemessen. In einer Auftragung $\cos \theta$ vs. σ_l ergibt sich nach ZISMAN die kritische Oberflächenenergie σ_c durch Extrapolation auf $\theta = 0$ (Abb. 4). Als Testflüssigkeiten kommen hierbei auch die Testtinten der DIN 53 364 in Frage, da sich die Polarität innerhalb der Tintenreihe nur gering ändert.

Abbildung 4: Bestimmung der kritischen Oberflächenenergie σ_c von PE und PP nach Zisman



Zur Bestimmung der Oberflächenenergie σ_s werden die Randwinkel θ der in *Tabelle 2* aufgeführten Flüssigkeiten gemessen. Die Oberflächenenergie σ_s wird aus der YOUNG'schen Gleichung erhalten, in der für die Grenzflächenenergie σ_{sl} ein nur theoretisch begründbarer Wert eingesetzt wird. Aus theoretischen Überlegungen folgt auch die Aufteilung der jeweiligen Oberflächenspannungen in einen dispersen (d) und einen polaren (p) Anteil:

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \qquad \sigma_l = \sigma_l^d + \sigma_l^p.$$

Für die Netzung von organischen Flüssigkeiten und Wasser auf polymeren Werkstücken gilt nach WU eine harmonische Mittelwertbildung für die Grenzflächenenergie σ_{sl} :

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

Während für Glas und Metalloxide eine geometrisch-harmonische Mittelwertbildung gilt:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \cdot (\sigma_l^d \cdot \sigma_s^d)^{0,5} - 4 \cdot \sigma_l^p \cdot \sigma_s^p / (\sigma_l^p + \sigma_s^p).$$

FOWKES schlägt für alle Materialien die etwas einfachere geometrische Mittelwertbildung vor:

$$\sigma_{s1} = \sigma_s + \sigma_1 - 2 \cdot (\sigma_1^d \cdot \sigma_s^d)^{0,5} - 2 \cdot (\sigma_1^p \cdot \sigma_s^p)^{0,5},$$

die im wesentlichen gleiche Werte liefert, falls die Oberflächenenergien von Festkörper und Flüssigkeiten nicht allzu unterschiedlich sind und entweder die Flüssigkeit oder der Feststoff unpolar ist ($\sigma_1^p = 0$ oder $\sigma_s^p = 0$). D.h., für Polyolefine liefern die Formeln nur gering unterschiedliche Ergebnisse. Für den in der Praxis wichtigen Fall oxidierter Polymeroberflächen, d.h. für koronabehandeltes Material mit $\sigma_s^p > 0$, existiert leider die unbefriedigende Tatsache, dass es offen ist, welche Formel angewendet werden muss.

Die gesuchte Oberflächenenergie $\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p$ wird mit Hilfe eines Computer-Programms aus den gemessenen Randwinkeln θ und den bekannten Daten der Messflüssigkeiten (Tabelle 2) berechnet.

Tabelle 2: Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

	Oberflächenspannungen [dyn/cm = mN/m]			Polarität
	σ_1	σ_1^d	σ_1^p	
Wasser	2,8	21,8	51,0	0,70
Glycerin	64,0	34,0	30,0	0,47
Formamid	58,2	39,0	19,2	0,33
Methylenjodid	50,8	48,3	2,5	0,05
Ethylenglykol	48,3	29,3	19,0	0,39
α -Br-naphtalin	44,6	44,6	0,0	0,00

Randwinkel von Wasser:

Häufig wird der Randwinkel von Wasser als Benetzbarkeitskriterium herangezogen. Aus dem Randwinkel einer einzigen Flüssigkeit kann aber nur dann die kritische Oberflächenenergie berechnet werden, wenn ihre Oberflächenspannung knapp oberhalb der zu messenden Oberflächenenergie liegt.

$$\sigma_c = 1/4 \cdot (1 + \cos \theta)^2 \cdot \sigma_1 \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{c,H_2O} = 18 \cdot (1 + \cos \theta)^2$$

Die Angabe des Randwinkels für Wasser ist sicherlich gerechtfertigt, wenn vollständige Wassernetzung Voraussetzung des nachfolgenden Prozessschrittes ist und die Annäherung an diese Bedingung geprüft werden soll. Generell ist bei der Anwendung von Wasser zu beachten, dass es aufgrund seiner großen Polarität sehr gerne die niedrigmolekularen Additive von technischen Folien löst, so dass dessen Oberflächenspannung stark reduziert und damit das Messergebnis verfälscht wird.

In-line-Meßmethoden der Oberflächenenergie:

In Druckanlagen besteht der Bedarf, die Wirksamkeit z.B. einer Korona-Vorbehandlung zur Benetzbarkeitssteigerung kontinuierlich an laufender Bahn zu überwachen. Die Messung der Benetzbarkeit ist 'in-line' nicht möglich. Es kann aber die Reibung oder mittels infrarotspektrometrischer Untersuchungen die Konzentration chemischer Gruppen gemessen

werden, die auch von der Vorbehandlung abhängen. Für die Verknüpfung dieser Effekte mit der Benetzung über die Oberflächenenergie müssen physikalische Theorien herangezogen werden, deren Anwendbarkeit umstritten sind. Bei fehlendem theoretischen Verständnis kann zwar mit einem Faktor auf die auszugebende Größe kalibriert werden, aber gerade diese Vorgehensweise erscheint bei einer Korona-Vorbehandlung nicht sinnvoll, da hier die erzielte Benetzbarkeitssteigerung eindeutig von der auf das Material abgesetzten Korona-Dosis abhängt, die im allgemeinen äußerst präzise geregelt wird.

Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten:

Die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten werden mit einer Benetzungswaage gemessen, indem direkt die Kraft gemessen wird, die benötigt wird um eine Platte oder einen Ring durch die Oberfläche der Flüssigkeit zu ziehen. Mit der Platte werden Genauigkeiten und Reproduzierbarkeiten von ca. 0,2 mN/m und mit dem Ring von 0,01 mN/m erreicht. Bei der Messung von Lösungen oder Flüssigkeitsgemischen ist zu beachten, dass den Oberflächen, die sich während des Messvorganges neu gebildet haben, hinreichend lange Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts gewährt wird.

Polarität (polarity):

Grenzflächenenergien σ_s werden aufgrund der Ursachen ihrer Herkunft in einen polaren σ_s^p und einen nicht-polaren (dispersen) Anteil σ_s^d aufgeteilt. Es gilt:

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \quad P = \sigma_s^p / \sigma_s$$

Die einzelnen Anteile sind jeweils auf mehrere verschiedene atomare Kräfte zurückzuführen, die über die Grenzfläche hinweg zwischen den Atomen der Flüssigkeit und den des Feststoffes wirken. Für die Polarität P treten Werte zwischen $P = 0$ (sauerstofffreie, reine Polyolefine) und $P = 1/3$ (Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetat und Polyhexamethylen-adipamid (= Nylon 66)) auf (Tabelle 1). Die Polarität hängt nicht von der Temperatur ab.

Der polare Anteil der Oberflächenenergie nimmt bei der Diskussion der Haftungsprozesse eine wesentliche Position ein, er wird bei der Messung der Oberflächenenergie nach der Randwinkelmethode bestimmt. Für eine gute Haftung und - etwas weniger zwingend - für eine optimale Netzung sind die Gleichheit der Polaritäten von Flüssigkeit und Feststoff notwendig. Eine Vorbehandlung mit atmosphärischen Gasentladungen (= Korona) erhöht insbesondere den polaren Anteil der Oberflächenenergie.

Zwei Flüssigkeiten mit gleicher Oberflächenspannung aber unterschiedlicher Polarität netzen den gleichen Bedruckstoff unterschiedlich, sofern dieser polar ist. Beispielsweise ergibt sich auf PET für das unpolare α -Br-Naphtalin ein Benetzungswinkel von etwa 46° . Die Testtinte A 45, die die gleiche Oberflächenspannung mit einer Polarität von etwa 0,38 aufweist, netzt aufgrund der polaren Kräfte mit 27° deutlich besser. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass insbesondere bei den hochpolaren Bedruckstoffen der Schluss von der Testtintennmessung auf die praktische Benetzbarkeit nur mit aller Vorsicht gezogen werden kann.

Der Einfluss der Temperatur:

Die kritische Oberflächenenergie σ_c hängt im allgemeinen nur sehr wenig von der Temperatur ab. 10° Temperaturunterschied bewirkt typischerweise eine Verringerung der Oberflächenenergie von 0,5 mN/m, so dass für die Routinemessung keine aufwändige Klimatisierung notwendig ist. Sollten experimentelle Befunde eine wesentliche größere Temperaturabhängigkeit ergeben, ist zu prüfen, ob hierfür nicht andere Effekte wie z.B. Adsorption, Desorption eine Rolle spielen.

Der Einfluss der Messzeit:

Voraussetzung der Anwendung der YOUNG'schen Gleichung ist die Einstellung des Gleichgewichtszustandes, der jedoch bei Verwendung von Flüssigkeitsgemischen oder Lösungen beträchtliche Wartezeiten erfordern kann. Auch erfordern Adsorption- und Desorptionvorgänge gewisse Zeiten. In der Praxis wird mit einer gleichbleibenden Benetzungsdauer gearbeitet, so dass eine hinreichende Reproduzierbarkeit der Messung gewährleistet ist.

Inhomogene Proben - Marangoni-Effekt:

Lokale Variationen der Oberflächenenergie des Bedruckstoffes verursachen Störungen der Oberfläche von aufgetragenen Flüssigkeitsfilmen (MARANGONI-Effekt). Die Flüssigkeit versucht von Bereichen niedriger Oberflächenenergie zu Bereichen hoher Oberflächenenergie zu fließen, so dass die Oberfläche eines Flüssigkeitsfilms über Störstellen mit verringerter Oberflächenenergie eine Senkung erfährt. Die Tiefe des gebildeten Kraters ist umgekehrt proportional zur Dicke des Flüssigkeitsfilms und proportional zur Differenz der Oberflächenenergien zwischen gestörtem und ungestörtem Bereich.

Verwandt zu den Kratern des MARANGONI-Effektes sind die wabenartigen BENARD-Zellen, die durch lokale Variationen der Oberflächenspannung der Flüssigkeitsfilme z.B. aufgrund von Lösungsmittelverdampfung hervorgerufen werden.

Tenside:

Tenside sind oberflächenaktive Moleküle, die an den Grenzflächen als Bindeglieder wirken und so die Grenz- bzw. Oberflächenenergie herabsetzen. Der Anreicherungsprozess der Tenside an der Ober- oder Grenzfläche nimmt Zeit in Anspruch, so dass die Benetzbarkeit vom Alter der Oberfläche abhängt.

Hochenergetische Oberflächen:

Metalle und Metalloxide haben Oberflächenenergien, die weit über 100 mN/m liegen (siehe auch Abb. 1), so dass sie (von wenigen Ausnahmen abgesehen) von allen Flüssigkeiten sehr leicht benetzt werden. Allerdings liegen Metallflächen in der Praxis nicht rein vor, da aufgrund der hohen Oberflächenenergie die treibende Kraft zur Bildung von

Adsorbatschichten aus der umgebenden Atmosphäre sehr groß ist. In natürlicher Umgebung wird sich immer eine wässrige Adsorptionsschicht ausbilden, da diese Adsorption unter Energiegewinn stattfindet. Die in der Praxis häufig zu registrierende schlechte Benetzbarkeit technischer Metallfolien beruht jedoch nicht auf den wässrigen Adsorbatschichten, sondern auf der Anwesenheit organischer Verarbeitungshilfsstoffe, die die Metalloberfläche maskieren.

Fest adsorbierte Wasserschichten setzen die Oberflächenenergie von Na-Glas von 500 mN/m auf einige 50 mN/m herunter. Ähnliches gilt auch für Metalloberflächen. Werden saubere Metalloberflächen aus einer wasserfreien Umgebung an Laborluft gebracht, fällt die Oberflächenenergie innerhalb von Stunden ab. Nach einer Korona-Behandlung zur Erhöhung der Oberflächenenergie technischer Metalle bleibt die Benetzbarkeit lange genug erhalten, so dass sie problemlos bedruckt werden können, sofern die Lagerzeit einige Tage nicht überschreitet.

Wegen der sehr hohen Oberflächenenergie reiner Metalloberflächen kann es in Kontakt zu Flüssigkeiten im Vergleich zu polymeren Oberflächen zu ungewöhnlichen Effekten kommen. So wird Stahl von 1-Oktanol unerwarteterweise nur mäßig benetzt. Es zeigte sich, dass die Alkoholgruppen des Oktanol an den Stahloberflächen adsorbieren, während die Alkyl-Reste eine neue niedrigenergetische Oberfläche bilden. Diese neue Oberfläche wird von Oktanol nur mäßig benetzt. Zu diesen sogenannten autophoben Flüssigkeiten gehören neben 1- und 2-Oktanol auch 2-Ethyl-1-hexanol und Trikresylphosphat. Ähnliche Effekte treten bei Kontakt von Estern mit Metallen auf. Hierbei hydrolysieren die Ester an der hochenergetischen Oberfläche und bilden niedrigenergetische, schlecht benetzbare Adsorbatschichten.

Fazit:

Die anwendungstechnische Aufgabe "Netzung" lässt sich durch Angabe der nach DIN 53 364 oder ASTM D 2578-84 ermittelten kritischen Oberflächenenergie (landläufig nur "Oberflächenenergie" genannt) des Bedruckstoffes für eine Vielzahl von Anwendungen hinreichend charakterisieren.

Unerwartete Überraschungen können bei Bedruckstoffen mit hoher Oberflächenenergie oder hoher Polarität und bei Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck auftreten.

Kontakt:

Dr. Gerstenberg, TIGRES GmbH, Mühlenstraße 12, D-25462 Rellingen *bei Hamburg*,
T 04101 - 7778 - 88, gerstenberg@tigres.de, www.tigres.de