

Messung der Entfettungswirkung an gereinigten Bauteilen

Die Entfettungswirkung einer Reinigung durch Spülen oder durch Plasma-Behandlung kann mit aufwändigen Methoden im Labor gemessen werden. Für die industrielle Qualitätsprüfung genügt jedoch häufig ein Benetzungstest mit Prüfflüssigkeiten. Die hierbei zur Auswahl stehenden Methoden werden in diesem Beitrag beschrieben.

1. Hintergrund

Fette weisen Flüssigkeiten ab. Bekanntermaßen wird diese wasserabweisende Wirkung zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen an metallischen Werkstücken ausgenutzt, indem diese Bauteile eingölt werden. Derartige Fettfilme verhindern allerdings auch die Haftung von Farben und Kleber, so dass zum Beschichten oder Verkleben eine Reinigung bzw. Entfettung notwendig ist. Polymere verhalten sich gegenüber Flüssigkeiten wie Fette. Diese Materialien müssen an der Oberfläche modifiziert werden, um eine Verbesserung der Netzung und Haftung zu erhalten. Unabhängig von den jeweiligen Materialien, den Reinigungs- und Behandlungsmethoden, sowie der nachfolgenden Weiterverarbeitung stellt sich in der industriellen Praxis die Frage nach einer einfachen und reproduzierbaren Messung und Quantifizierung des Oberflächenzustandes.

Ob eine Flüssigkeit, z.B. ein Kleber, ein Werkstück benetzt oder nicht, hängt sowohl von der jeweiligen Flüssigkeit, als auch von dem Material, mit dem die Flüssigkeit an der Oberfläche des Bauteils in Berührung kommt, ab. Beschrieben wird das Netzungsverhalten mit der YOUNG'schen Gleichung, die die Abhängigkeit des Benetzungswinkels von den Oberflächenenergien der drei beteiligten Oberflächen angibt.

YOUNG'sche Gleichung:

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

hierbei sind

θ	=	Kontaktwinkel
σ_s	=	Oberflächenenergie des Werkstückes
σ_{sl}	=	Grenzflächenenergie Bedruckstoff - Kleber
σ_l	=	Oberflächenenergie des Klebers

Der Kontaktwinkel ist der Winkel, den ein Flüssigkeitstropfen am Rand mit der Oberfläche des Werkstückes bildet. Ist der Kontaktwinkel größer als 90°, dann läuft der Tropfen von der Unterlage ab: die Unterlage ist fettig. Liegt der Winkel zwischen 90° und 0°, bleibt der Tropfen auf der Unterlage sitzen: die Unterlage wird benetzt. Bei einem Kontaktwinkel von 0° verläuft die Flüssigkeit auf der Oberfläche: die Flüssigkeit spreitet. Wasser spreitet z.B. auf sauberen Metalloberflächen. Das Spreiten von Wasser ist eine hohe Anforderung an die Vorbehandlung von polymeren Kunststoffen; allerdings ist sie häufig nicht notwendig, da die Oberflächenspannung wässriger Farb-Systeme nicht die Oberflächenspannung von Wasser erreicht. Die Benetzbarkeit eines Materials wird mit der Oberflächenenergie σ_s quantifiziert.

Messung der Entfettungswirkung an gereinigten Bauteilen

Da bei einer Reinigung meistens Fettfilme von Metalloberflächen beseitigt werden sollen, gibt die Oberflächenenergie auch an, ob eine Oberfläche sauber ist.

Die Hauptschwierigkeit bei der Anwendung der YOUNG'schen Gleichung liegt darin, dass die Grenzflächenenergie σ_{sl} der direkten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich ist, so dass Messungen des Randwinkels nicht direkt ausgewertet werden können. Um eine Gleichung mit nur experimentell bestimmbar Größen zu bekommen, wird für praktische Untersuchungen eine "kritische Oberflächenenergie" σ_c des Bauteils bzw. des Bedruckstoffs eingeführt:

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

Diese kritische Oberflächenenergie σ_c kann nun experimentell bestimmt werden, indem ein Tropfen einer Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung σ_l auf das Bauteil aufgebracht wird und der Randwinkel θ mit einem Mikroskop oder mit einer Schattenwurf-methode gemessen wird. Der auf diese Weise ermittelte Wert der Oberflächenenergie gilt genau genommen allerdings nur für die verwendete und verwandte Flüssigkeiten, da σ_{sl} von der chemischen Natur der Flüssigkeiten abhängt.

Für die alltägliche Praxis ist die Randwinkelmessung einerseits zu aufwändig und andererseits können die Proben nur punktuell untersucht werden. Um neben dieser Labormessmethode eine sichere Methode für die Messung im Produktionsbereich zu haben, wurden für die folienverarbeitende Industrie einige einfachere und schnellere Meßmethoden entwickelt, die auch zur Qualitätskontrolle der Entfettung von Bauteilen eingesetzt werden können. Mit dem hier geschilderten Benetzungstest kann im allgemeinen keine Aussage über Art oder Herkunft einer Verschmutzung getroffen werden, dies bleibt intensiveren Untersuchungen vorbehalten [1]. Benetzungstests geben aber sicher Auskunft, ob z.B. eine Reinigung oder Vorbehandlung von Metallen oder Kunststoffen sachgemäß ausgeführt wurde.

Wurde beispielsweise die Oberflächenenergie eines Druckgussteils zu 30 mN/m bestimmt, ist die Oberfläche mit Entformmittel verunreinigt. Entformmittel enthalten Polyethylen, das normalerweise eine Oberflächenenergie in dieser Größenordnung aufweist. Diese Reste führen beim Lackieren oder Anspritzen einer Dichtung zu Schäden. Oberflächenenergien unter ca. 25 mN/m deuten auf siliziumorganische Verschmutzungen hin. Sauber ist die Oberfläche bei Wassernetzung (72 mN/m).

2. Die Testtinten

In der Praxis werden verschiedene Serien von Testtinten eingesetzt. Die Testtinten sind Chemikaliengemische, deren Herstellung besondere Sorgfalt erfordert. Personen, die mit den Testtinten messen, sollten aufgrund ihrer beruflichen Ausbildung oder Erfahrung den allgemein notwendigen vorsichtigen Umgang mit Chemikalien kennen. Das Gefahrenpotential der Testtinten ist bei sachgemäßem Umgang gering, zumal zum Messen nur kleine Mengen verwendet werden. Um eine Gefährdung der Gesundheit zu vermeiden, müssen auf alle Fälle die speziellen Sicherheitshinweise des Etiketts und des Sicherheitsdatenblattes beachtet werden.

Für die Lagerung der Testtinten sind i.a. nur die allgemeinen Richtlinien zur Chemikalienlagerung zu beachten. Werden die Testtinten lange Zeit nicht benötigt, werden sie in der Praxis häufig in Kühlschränken aufgehoben. Gegen diese Praxis ist nichts einzuwenden. Ein Temperieren der Tinten oder auch der zu messenden Proben vor der Messung erscheint nicht notwendig, da die temperaturbedingte Veränderung der Oberflächenenergie von ca. 0,5 mN/m pro 10° in den meisten praktischen Fällen vernachlässigbar sein sollte.

Nicht mehr verwendungsfähige Tintenreste, z.B. der blauen Testtintenreihe nach DIN 53 364, sind Sonderabfälle, die nach den einschlägigen Verordnungen, die zu dem Abfallgesetz des Bundes und der Länderabfallgesetze erlassen wurden, entsorgt werden müssen. Um eine ordnungsgemäße Entsorgung sicherzustellen, wird vom Autor empfohlen, sich bei hohem Verbrauch der Tinten mit dem zuständigen Entsorgungsunternehmen in Verbindung zu setzen bzw. die Tinten von einem Lieferanten zu beziehen, der die Tinten zurücknimmt und eine ordnungsgemäße Entsorgung gewährleistet.

Die blauen Testtinten aus Formamid und Ethylenglykol werden am häufigsten verwendet. Sie werden sowohl von DIN 53 364 als auch von ASTM D 2578-84 vorgeschrieben. Mit der Mischung aus Ethylenglykol und Formamid ist eine Testtintenreihe zur Messung von Oberflächenenergien zwischen 30 und 58 mN/m in Abstufungen von 1 mN/m realisierbar, allerdings müssen die vorgeschriebenen Konzentrationen sehr genau eingehalten werden. Formamid und Ethylenglykol sind gesundheitsschädlich; Schwangere sollten nicht mit diesen Tinten arbeiten.

Die Testtintenreihe Wasser - Methanol (rot) wird von der DIN 53 364 für die Messung von PVC vorgeschrieben. Hiermit lässt sich eine Reihe von 23 bis 72 mN/m realisieren. Diese Tinten sind aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Methanols in der Handhabung besonders bei den niedrigen Werten etwas schwierig. Tinten dieser Reihe werden zunehmend als Ersatz für die blauen Formamid-Ethylenglykol-Tinten verwendet.

Neben den beiden Reihen nach DIN 53 364 existieren noch weitere Reihen, die allerdings nur in speziellen Fällen zur Anwendung kommen. Hier sollen genannt werden:

- * Alkan-Reihe von 16 bis 45 mN/m (Polarität = 0),
- * Formamid - Wasser von 58 bis 72 mN/m (zur Ergänzung der blauen Reihe) und
- * Wasser - Kochsalz von 72 bis 82 mN/m (zur Realisierung hoher Oberflächenspannungen).

Die Testflüssigkeiten der Alkan-Reihe werden auch zur Beurteilung der Ölabweisung veredelter Textilien nach AATCC 118-1972 vorgeschrieben.

3. Meßmethoden

Die hier dargestellten Messungen der (kritischen) Oberflächenenergie mit Testtinten beruht auf der subjektiven Beurteilung der Netzung des zu untersuchenden Substrates durch eine Reihe von Testflüssigkeiten. Alle hier aufgeführten Meßmethoden können mit jeder Testtintenreihe durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind für sich reproduzierbar und werden für die Klassifizierung des Benetzungsverhaltens von Oberflächen herangezogen. Untereinander oder mit den Ergebnissen von Randwinkelmessungen können die Tests nur eingeschränkt verglichen werden. Ermittelte Werte der Oberflächenenergie dürfen nur zusammen mit der

Meßmethode und der verwendeten Testtinte angegeben werden. Es ist darauf zu achten, dass keine Reaktionen zwischen Testtinte, Kontaminationen und Substrat auftreten.

Strichförmiger Tintenauftrag: DIN 53 364

Mit dem zu jeder Testtinte und am Flaschenverschluss montierten Pinsel wird quer zur Bahnrichtung der Folie ein mindestens 100 mm langer Flüssigkeitsstrich gezogen. Die Oberflächenenergie der Folie ergibt sich aus der Oberflächenspannung der Tinte, deren Rand sich auf mindestens 90% der Strichlänge innerhalb von zwei Sekunden sich weder zusammenzieht noch verläuft. Mit dieser Methode wird ein mittlerer Wert der Oberflächenenergie gemessen. Kleinflächige Benetzungsstörungen können nicht erfasst werden, da der Tintenauftrag relativ dick ist und nur auf einer kleinen Fläche erfolgt. Mit ein wenig Übung kann eine Reproduzierbarkeit von $\pm 0,5$ mN/m erreicht werden. Da für die meisten Anwendungsfälle eine Genauigkeit von ± 1 mN/m ausreicht, werden die entsprechenden Testtintensätze entsprechend der DIN 53 364 mit Oberflächenspannungen im 2 mN/m-Abstand angeboten.

Die Hauptunsicherheitsquelle dieser Meßmethode rührt von der Reibung des Pinsels auf der zu untersuchenden Oberfläche her. Ein eventuell auftretender Abrieb führt zu einer Veränderung der Oberfläche und auch zu einer geringen Kontamination der Testflüssigkeit beim Wiedereintauchen des Pinsels in das Vorratsfläschchen. Um Störungen dieser Kontamination gering zu halten, wird empfohlen, höchstens ein Drittel der Testtinte aufzubrechen bzw. die Tinte nach spätestens drei Monaten zu wechseln. Aufgrund der leichten und schnellen Handhabung ist der strichförmige Testtintenauftrag nach DIN 53 364 im Bereich der Druck- und Veredelungsindustrie die Standardmeßmethode zur Bestimmung der Oberflächenenergie geworden. Bei kleineren Werkstücken wird in der Praxis die Strichlänge entsprechend verkürzt.



Das Bild zeigt Testtintenspuren auf einer Kunststoffplatte. Die Spur der 30 mN/m-Tinte ist am Rand verlaufen, während die 34 mN/m-Tinte sich sehr schnell zusammenzieht. Genaue Messungen ergeben an dieser Probe eine Oberflächenenergie von 31 mN/m.

Flächiger Testtintenauftrag: ASTM D 2578-84

Die Testtinte wird mit einem Wattebausch oder - viel reproduzierbarer - mit einem kleinen Aufziehgerät auf eine ca. 50x50 mm² große Fläche aufgetragen. Die Oberflächenenergie ergibt sich aus der Oberflächenspannung der Tinte, deren Flüssigkeitsfilm mindestens zwei Sekunden auf der Unterlage geschlossen bleibt. Veränderungen an den Rändern werden nicht beachtet. Da auch kleine Inhomogenitäten erfasst werden, liefert diese Methode regelmäßig kleinere Werte als DIN 53 364.

Wird abweichend von der ASTM-Norm ein Aufziehgerät verwendet, ist ein gleichmäßigerer Tintenauftrag gewährleistet und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird deutlich verbessert. Durch den Auftrag mit dem Aufziehgerät werden auch Reibung auf dem Substrat und die Verschmutzung der Tinte durch die Watte, die natürlicherweise 5 - 8 % Feuchtigkeit enthält, vermieden. Die Entnahme der Tinte aus dem Reservoir erfolgt mit einer Pipette, so dass auch hier eine Kontamination ausgeschlossen ist. Der flächige Testtintenauftrag wird häufig von Folienherstellern verwendet und von Veredlern, bei denen ein Bedruckstoff ganzflächig bedruckt oder lackiert werden soll. Für kleine Werkstücke ist diese Methode nicht geeignet.

Tropfenlaufmethode: AFCO-Empfehlung C

Die Testmethoden DIN 53 364 und ASTM D 2578-84 haben den Nachteil, dass die Tinte lange Zeit mit dem zu messenden Substrat im Kontakt bleibt. In dieser Zeit können sich aus Kunststoffen ggf. Additive in der Tinte lösen oder die Tinte kann die Kunststoffe aufquellen, so dass das Messergebnis verfälscht wird. Wichtige Bedruckstoffe bei denen es mit den Formamid-Ethylenglykol-Tinten zu derartigen Reaktionen kommt, sind PVC, PU und Aluminium-Folien, falls sie mit Walzöl behaftet sind.

Bei der Tropfenlaufmethode werden Testtintentropfen mit einem konstanten Volumen und konstanter Fallhöhe auf das um 40-60° geneigte Substrat getropft. Ein Maß für die Benetzung ergibt sich aus der Tinte, die abläuft, ohne eine Spur nach sich zu ziehen. Ähnlich wie nach DIN 53 364 werden kleine Inhomogenitäten in der Folie nicht erfasst. Wegen der kurzen Kontaktzeit ist die Gefahr chemischer Reaktionen oder der Lösung stark eingeschränkt; auch tritt keine Reibung zu dem Substrat auf und die Testtinten werden nicht kontaminiert. Die AFCO-Empfehlung C wird relativ selten, vorwiegend in Aluminium-verarbeitenden Betrieben, angewendet.

Ganzflächiges Tauchen

Ein Sonderfall ist der Test auf Wassernetzung durch Tauchen. Hierbei wird das Abfließen von Wasser nach vollständigem Tauchen beurteilt. Dieses Verfahren wird jedoch nur zum Testen der Wassernetzung angewendet, da hierfür eine große Menge an Testflüssigkeit benötigt wird. Mit dieser Methode können auch kleine Inhomogenitäten entdeckt werden. Die Beurteilung der Netzung in Bohrungen und Ecken des Bauteils ist jedoch schwierig.

Filzschreiberähnliche Teststifte

Um die Benetzungsprüfung zu vereinfachen, werden auch mit Testtinten gefüllte Filzschreiber angeboten. Derartige Stifte sollten bei dem bisherigen Kenntnisstand nur vorsichtig eingesetzt werden. Sie sind sicherlich als grobes Überwachungs- oder Kontrollmedium sehr hilfreich. Eine Aussage, ob hiermit eine reproduzierbare Charakterisierung der Benetzbarkeit von Bedruckstoffen im Sinne einer Messung der Oberflächenenergie möglich ist, erscheint bei dem bisherigen Kenntnisstand zur Zeit verfrüht. Bei diesen Teststiften ist zu beachten, dass der Stift beim Aufbringen des Tintenstriches nicht durch Abrieb des zu untersuchenden Substrates verschmutzt wird.

4. VERGLEICH UND ZUSAMMENFASSUNG

Mit den unterschiedlichen Benetzungstests mit Testtinten zur Ermittlung der (kritischen) Oberflächenenergie können die Oberflächen unterschiedlichster Werkstücke für eine Vielzahl von Anwendungen charakterisiert werden. Dank einfachster Handhabung und geschätzter Reproduzierbarkeit von $\pm 0,5$ mN/m ist die Prüfmethode nach DIN 53 364 weit verbreitet. Die modifizierte Methode nach ASTM D 2578-84 erlaubt die Detektion kleiner Inhomogenitäten.

Die im Handel erhältlichen (blauen) Formamid-Ethylenglykol-Testtinten haben breite Anwendung gefunden, da sie sich in den meisten Anwendungsfällen bewährt haben. Darüber hinaus werden auch andere Testtintenreihen angeboten, die in Sonderfällen oder bei internen Untersuchungen Anwendung finden.

Alle diskutierten Meßmethoden sind nicht "zerstörungsfrei", da durch das Aufbringen der Testtinten die Oberfläche verunreinigt wird.

Literatur: 1. Elektronen zur Aussage bereit; S. Dieckhoff, O.D. Hennemann, kleben & dichten 39 (1-2), (1995), p.39

Kontakt:

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