

Application Report

Reinigung von Textilien

Applikationsbericht: AR231d
Industriezweig: Textilien
Autor: C. Bilke-Krause
Datum: 01/2003

Methode:



Force Tensiometer – K100



Drop Shape Analysis System
DSA10
Spinning-Drop-Tensiometer
SITE 04



Keywords: Textilreinigung, Waschen, Tenside, Rückfeuchten, Baumwolle, Grenzflächenspannung

Bewertung des Reinigungsvermögens wässriger Tensidlösungen an verschmutzten hydrophoben Textilgeweben durch Kontaktwinkel- und Grenzflächen-spannungsmessungen

Wenig Aufwand – große Wirkung !

Abstract

Benetzbarkeit und Adhäsion sowie wasser- oder schmutzabweisende Eigenschaften werden von oberflächen-energetischen Größen bestimmt. Diese spielen bei Fragestellungen der Hydrophilie/Hydrophobie und Reinigungsoptimierung die Schlüsselrolle. Die Oberflächenenergie der obersten Monolagen auf hydrophoben textilen Gebilden kann mittels optischer Kontaktwinkelmethoden bestimmt werden. Die Eignung von Tensiden als Reinigerkomponente wird meist durch empirische Methoden beurteilt, da sich eine explizite Bewertung des Reinigungsvorganges theoretisch schwierig gestaltet. Die Ursache hierfür ist, dass die Reinigungsvorgänge sehr komplex sind und sich Benetzungs- und Umnetzungsprozesse an Festkörperoberflächen mit den Löseeigenschaften des Schmutzes in der fluiden Volumenphase überlagern. Im vorliegenden Beitrag wird eine praktische Abschätzungsmöglichkeit vorgestellt, die auf Grenzflächenspannungsmessungen zwischen Schmutzkomponente und Reinigerlösung sowie Kontaktwinkel-messungen auf hydrophoben Textilien beruht und die Angabe eines Reinigungseffektes ermöglicht.

Die Grundlage für den Ablauf vieler technischer Wasch- und Reinigungsprozesse, wie Schmutzablösung, Netz- wirkung, Dispergier- und Schmutztragevermögen, bildet die Adsorption von Tensiden. Tenside reichern sich aufgrund ihres unsymmetrischen polaren- unpolaren Molekülaufbaus an Grenzflächen an. In wässriger Phase sind solche Vorgänge, bei denen der hydrophobe, nicht der hydrophile Tensidteil quasi aus dem Wasser herausgedrängt wird, energetisch begünstigt. Die daraus resultierende Adsorption hängt stark von der Tensidklasse und der Konzentration des hydrophilen und hydrophoben Molekülteils ab. Die an Grenzflächen fest/flüssig stattfindende Adsorption von Tensiden erfolgt aus wässrigen Lösungen im Falle weit- gehend unpolarer Festkörper in der Weise, dass die hydrophile Gruppe der in der Adsorptionsschicht befindlichen Tensidmoleküle der wässrigen Phase zugekehrt ist. Die Adhäsion der Tensidmoleküle zum festen Substrat kann meist durch van-der Waals- Wechselwirkungskräfte über den hydrophoben Molekülteil erklärt werden. Eine ursprünglich hydro- phobe Oberfläche wird dadurch mehr oder weniger stark hydrophiliert.

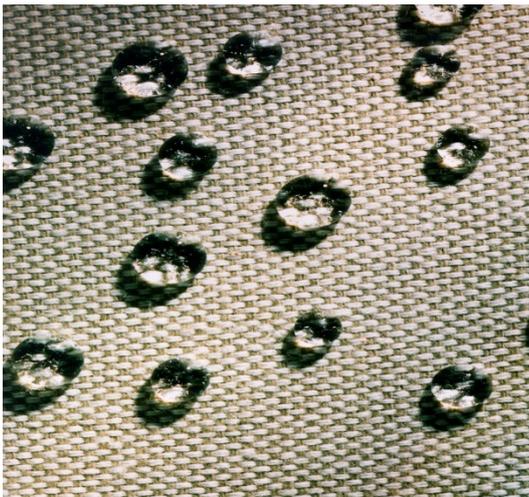


Abb. 1: Wassertropfen auf hydrophobem Textilgewebe

Das zentrale Problem bei der Bewertung des Reinigungseffektes an Festkörperoberflächen durch tensidhaltige Lösungen stellt die Formulierung der GIBBS'schen Enthalpie der Umnetzung dar, weil diese Größe unter isotherm-isobaren Verhältnissen die grundlegenden Aussagen zum thermodynamischen Gleichgewicht liefert. Mit Hilfe der freien Benetzungsenthalpien und der Grenzflächenspannung zwischen Ölphase (Schmutz) und wässriger Phase (tensidhaltige Reinigerlösung) ist die Angabe des Reinigungseffektes möglich, der üblicherweise als Verhältnis der schmutz- freien, d.h. gereinigten Fläche, zur Gesamtoberfläche des Festkörpers verstanden wird. Der eingeführte Reinigungs- bzw. Umnetzungsgrad verknüpft damit die mögliche Umnetzung, gegeben durch die freie Standardumnetzungsenthalpie, mit den im Gleich- gewicht befindlichen verschmutzten und gereinigten Flächenanteilen.

Zur Veranschaulichung der grenzflächenenergetischen Betrachtungsweise im Hinblick auf die Be- und Um- netzung eines Festkörpers wurde die Reinigungs- wirkung einer wässrigen Lösung eines nichtionischen Tensids (Alkylpolyglycosid) an mit n-Octan ver- schmutzten textilen Geweben untersucht.

Für die Beschreibung von Reinigungsvorgängen wurde von *Koppe, Kling und Lange* der Begriff der Umnetzung eingeführt [1], [2]. Die Umnetzungs Vorgänge lassen sich sowohl aus thermodynamischer als auch aus kinetischer Sicht diskutieren. Als kinetische Einflüsse können einer- seits die Umnetzungs kinetik selbst, das Strömungs- verhalten in der Waschflotte, die Geschwindigkeit der Schmutzbindung an im Reinigungsmittel enthaltene Adsorbentien sowie der Transport dieser Adsorbentien an die entsprechende Grenzfläche betrachtet werden. In den nachfolgenden Betrachtungen beschränken wir uns auf Vorgänge, für die der Umnetzungs- mechanismus rein thermodynamisch bestimmt ist [3].

Grundlagen

Die Haftung einer Substanz, z.B. eines fett- oder öl- haltigen Schmutzes, auf einer Festkörperoberfläche wird durch Wechselwirkungskräfte bestimmt. Bei einer großen Anzahl von Kontaktstellen genügen kleine Kräfte, um eine hohe Haftfestigkeit zu erreichen [4]. Solche relativ „schwachen“ Kräfte stellen die rein dispersiven van-der-Waals-Wechselwirkungskräfte dar, mit denen unpolarer Schmutz an der Festkörper- oberfläche gehalten wird [5]. Je größer diese Kräfte sind, umso schwieriger wird die Reinigung bzw. umso geringer wird der thermodynamische Reinigungsgrad sein. Die Entnetzung bzw. das Lösen des Schmutzes von der Oberfläche kann sowohl mit thermodynamischen [6] als auch mit hydrodynamischen Modellen [7] beschrieben werden.

Zur Herleitung einer thermodynamischen Beziehung für die Umnetzung wird die Youngsche Gleichung zu- grunde gelegt, für deren Gültigkeit thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen vorausgesetzt werden:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cdot \cos(\theta) \quad (1).$$

- σ_l : Grenzflächenspannung fest/flüssig
- σ_s : Oberflächenspannung des Festkörpers
- σ_l : Oberflächenspannung der Flüssigkeit
- θ : Kontakt- oder Benetzungswinkel.

Die freie Standardbenetzungsenthalpie wird gemäß GIBBS wie folgt definiert [8]:

$$\Delta_{Ben} G^0 = \sigma_{sl} - \sigma_s = -\sigma_l \cdot \cos(\theta) \quad (2).$$

Unter der Annahme, dass sich eine Schmutz- komponente I_1 auf einem ebenen, homogenen Fest- körper befindet und dieser Festkörper zunächst voll- ständig von ihr bedeckt wird, lässt sich die Umnetzung mit einer Flüssigkeit (Reinigungslösung) I_2 gemäß [3] beschreiben. Als Ergebnis erhält man hiernach eine mathematische Beschreibung für den Verschmutzungs- grad α_1 , der das Verhältnis der mit schmutzbedeckten

Festkörperoberfläche zur Gesamtfestkörperoberfläche angibt:

$$\alpha_1 = a_{s/11}/a_{s/11}^0 \quad (3).$$

α_1 kann Werte zwischen 0 (vollständige Umnetzung) und 1 (keine Umnetzung) annehmen. Geht man im Falle einer Ölverschmutzung von der vollständigen Spreitung der Ölphase auf der wässrigen Phase aus, so gilt im Fall eines thermodynamischen Gleichgewichts gemäß [3] für die beteiligten Oberflächen folgende Beziehung:

$$a_{11/12}^{eq} = a_{s1/11}^{eq} \quad (4).$$

Damit ist für den Gleichgewichts-Restverschmutzungsgrad an einem ebenen Festkörper die folgende mathematische Formulierung postulierbar:

$$\alpha_{1,11,eq} = \sigma_{11/12} / (\sigma_{11/12} + (\Delta_{Ben} G_1^0 - \Delta_{Ben} G_2^0)) \quad (5).$$

Die Gleichung 5 stellt die Grundlage für die Abschätzung des Gleichgewichts-Restverschmutzungsgrades bzw. des Gleichgewichtsreinigunggrades aus den experimentell leicht zugänglichen Größen Grenzflächenspannung und freie Standardbenetzungsenthalpie (ermittelbar aus Oberflächenspannungs- und Kontaktwinkelmessungen) dar. Die Konzentrationsabhängigkeit der freien Standardbenetzungsenthalpie ist durch die GIBBSsche Adsorptionsisotherme gegeben und wird in [9] und [10] ausführlich diskutiert.

Methoden und Substanzen

Die Messungen der Oberflächenspannungen der verwendeten Flüssigkeiten wurden mit dem KRÜSS Force Tensiometer – K100 (Abb. 2) unter Anwendung der Wilhelmy-Platten-Methode durchgeführt.

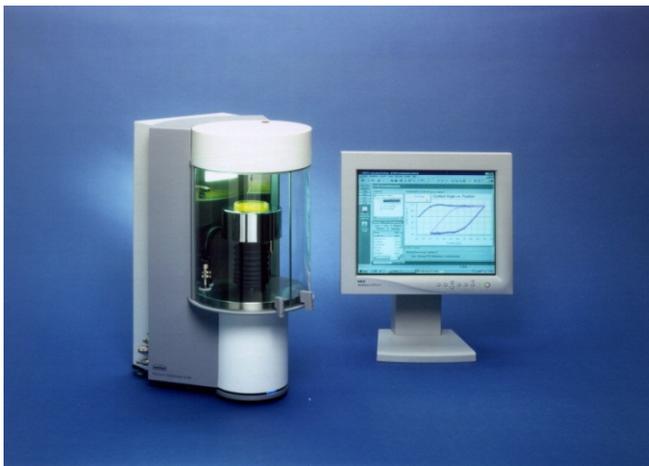


Abb. 2: KRÜSS Tensiometer K100

Die sehr kleine Grenzflächenspannung des verwendeten Systems Tensid/n-Octan (< 1 mN/m) wurden mit dem Spinning-Drop-Messgerät SITE 04 (Abb. 3) durchgeführt. Hierbei wird die Näherung nach Princen et al. [11] verwendet, die es gestattet, unter bestimmten Randbedingungen die Grenzflächenspannung aus dem Durchmesser eines rotierenden Tropfens der leichteren Phase in der schwereren Phase zu bestimmen.



Abb. 3: KRÜSS Spinning-Drop-Tensiometer SITE 04

Die Kontaktwinkelmessungen an den hydrophoben Textiloberflächen wurden mit dem Tropfenkonturanalysesystem DSA10DO4 mittels Sessile-Drop-Methode durchgeführt (Abb. 4).



Abb. 4: KRÜSS Tropfenkonturanalyse System DSA10

Zur Herstellung der Reinigerlösung wurde als Netzmittel ein Tensid der Alkylpoly-glykosid-Gruppe (APG 2761, Hüls) und als Netzhilfsmittel 2-Methyl-propanol-(1) verwendet.

Zur Herstellung eines definierten Modellschmutzes auf den Textilgeweben wurde n-Octan eingesetzt. Als Textilgewebe wurde entschlichtete, gebleichte sowie gefärbte Baumwolle verwendet.

Die unterschiedlichen Baumwollgewebe wurden vor Beginn der Untersuchungen mittels Wasserkontaktwinkelmessungen hinsichtlich der Hydrophobizität bewertet (Tab. 1).

Statische Kontaktwinkelmessungen mit einer wässrigen Tensidlösung geringer Ausgangskonzentration (Tab. 2) wurden durchgeführt. Die geeignete Netzhilfe wurde durch Kontaktwinkelmessungen mit verschiedenen Alkoholen ermittelt. Die Textilgewebe wurden intensiv mit dem Modellschmutz n-Octan benetzt. Statische Kontaktwinkelmessungen mit wässrigen Lösungen unterschiedlicher Ausgangskonzentration an Tensid wurden an diesen mit dem Modellschmutz belegten Baumwollgeweben zwecks Optimierung der Reinigerlösung durchgeführt (Abb. 6-9).

Mit den für die optimierte Reinigerlösung an den Textilgeweben gemessenen Kontaktwinkelwerten (Tab. 3) und den mittels Oberflächen- und Grenzflächenspannungsmessungen ermittelten freien Standardbenetzungsenthalpien (Tab. 3) wurde der verbleibende Restverschmutzungsgrad nach Einsatz der optimierten Reinigerlösung für einen Waschzyklus berechnet (Tab. 4).

Ergebnisse

Die an den Textilgeweben durchgeführten statischen Kontaktwinkelmessungen mit Wasser zeigen eine deutlich hydrophobe Eigenschaft der Textilgeweboberflächen.

Gewebe	Kontaktwinkel CA (°)
Baumwolle, entschlichtet	136,1
Baumwolle, gebleicht	138,3
Baumwolle, gefärbt	116,2

Tabelle 1: Statische Kontaktwinkelmessungen mit Wasser an Textilgeweben

Infolge der großen Hydrophobizität der Textilgewebe ist es notwendig, mit einer relativ kleinen Differenz zwischen den Benetzungspotentialen eine große Umnetzungswirkung erreichen zu können. Deshalb sind zwischen Schmutz und Reiniger sehr kleine Grenzflächenspannungen erforderlich. Wässrige Lösungen von Alkylpolyglykosiden unter Zusatz von Alkoholen weisen derartige geringe Grenzflächenspannungen auf. Daher wurde bei der Bewertung des Reinigungs- bzw. Restverschmutzungsgrades an hydrophoben Baumwollgeweben auf diese, für den Einsatz in Waschprozessen etwas ungewöhnliche Tensidklasse der Alkylpolyglykoside zurückgegriffen.

Gewebe	Kontaktwinkel (°)
Baumwolle, entschlichtet	85,3°
Baumwolle, gebleicht	90,1°
Baumwolle, gefärbt	74,9°

Tabelle 2: Statische Kontaktwinkelmessungen mit einer wässrigen Tensidlösung (APG 2761, $c_0 = 2,31 \text{ g/l}$) an Textilgeweben

Zwecks Auswahl einer geeigneten Netzhilfe für die Verbesserung der Wirksamkeit des APG 2761 wurden Alkohole (n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, 2-Methylpropanol-(1) und Decanol) mittels Kontaktwinkelmessungen getestet. Lediglich das tertiäre Butanol (2-Methylpropanol-(1)) zeigte eine für die Eignung als Netzhilfe notwendige schnelle Adsorption am Textilgewebe. Alle anderen getesteten Alkohole zeigten statische Gleichgewichtswinkel auf dem Textilgewebe als Ergebnis der Kontaktwinkelmessungen bzw. wiesen eine sehr langsame Adsorptionsgeschwindigkeit an der Textilstruktur auf. Daher wurde als geeignete Netzhilfe das 2-Methylpropanol-(1) ausgewählt. Die Optimie-

rung des Volumenanteils an tertiärem Butanol in der wässrigen Lösung erfolgte durch Kontaktwinkelmessungen mit dem binären Gemisch in Abhängigkeit der Volumenkonzentration des Alkohols. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Abb. 5 enthalten.

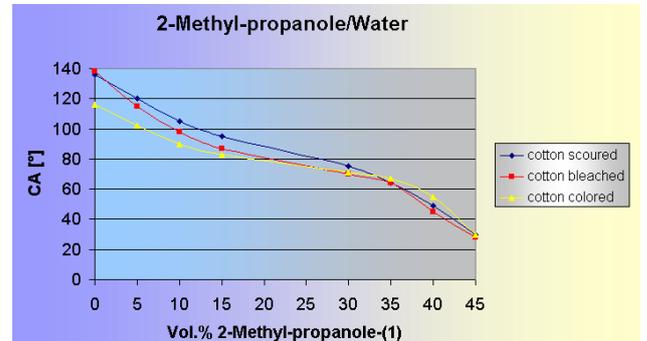


Abb. 5: statische Kontaktwinkelmessungen mit dem binären Gemisch 2-Methylpropanol-(1)/Wasser in Abhängigkeit des Volumenbruchs

Die Ergebnisse der für die Optimierung der Reinigerlösung durchgeführten Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Tensids und der Konzentration des Netzmittels sind in den Abbildungen 6 bis 12 dargestellt.

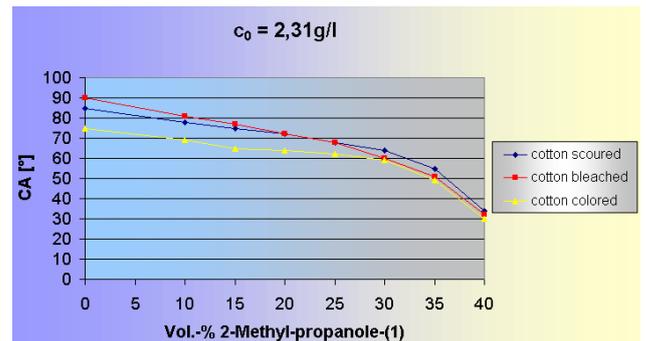


Abb. 6: statische Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit des Volumenanteils des Netzmittels mit einer Ausgangskonzentration $c_0 = 2,31 \text{ g/l}$ des Tensids APG 2761

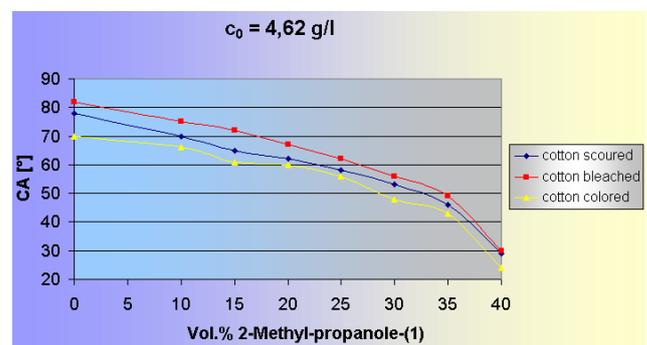


Abb. 7: statische Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit des Volumenanteils des Netzmittels mit einer Ausgangskonzentration $c_0 = 4,62 \text{ g/l}$ des Tensids APG 2761

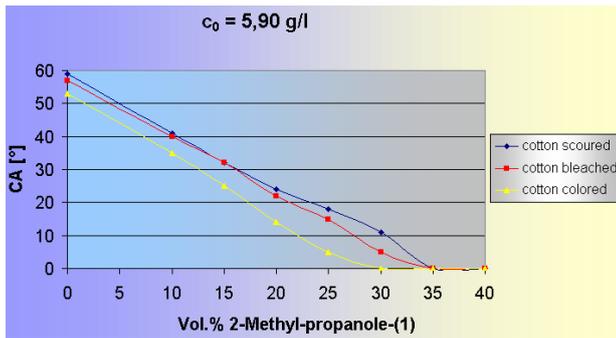


Abb. 8: statische Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit des Volumenanteils des Netzmittels mit einer Ausgangskonzentration $c_0 = 5,90$ g/l des Tensids APG 2761

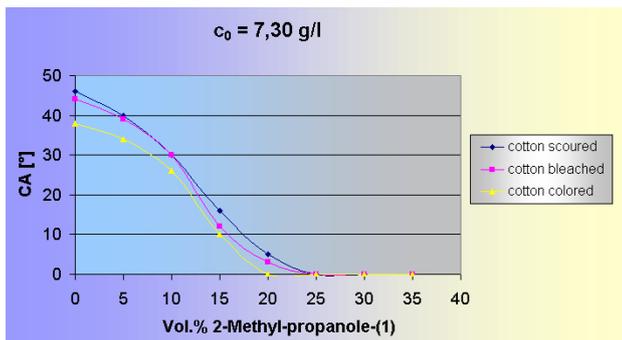


Abb. 9: statische Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit des Volumenanteils des Netzmittels mit einer Ausgangskonzentration $c_0 = 7,30$ g/l des Tensids APG 2761

Anhand dieser Abbildungen ist zu erkennen, dass die Kontaktwinkel mit steigender Tensid- und Alkoholkonzentration drastisch sinken. Es wurde außerdem eine Abhängigkeit der Benetzungsgeschwindigkeit vom Betrag des Gleichgewichtskontaktwinkels beobachtet. Für Kontaktwinkelwerte $< 90^\circ$ steigt die Benetzungsgeschwindigkeit mit sinkendem Kontaktwinkel. Als Benetzungsgeschwindigkeit ist hierbei die Zeit definiert, die für die Ausbildung eines Gleichgewichtstropfens auf dem Gewebe erforderlich ist. Diese Benetzungsgeschwindigkeiten waren bei allen 3 Textilgeweben sehr klein (< 30 s), so dass ein großer Einfluss der Waschmechanik auf die Restverschmutzung zu erwarten wäre.

Zur Bewertung der Benetzung bzw. Entnetzung vom Öl-Modellschmutz postulieren wir 20° als obere Grenze für den Kontaktwinkel. Theoretisch sind auch Umnetzungen bei über 20° möglich, dann wäre jedoch eine wesentlich höhere, aus Gründen des damit auch verbundenen Energieverbrauchs nicht vertretbare Verweilzeit im Waschprozess erforderlich. Aus den Abbildungen 10 bis 12 ist jedoch erkennbar, dass dies bei Konzentrationen von bis 10 Vol% 2-Methyl-propanol-(1) nicht erforderlich ist. Eine weitere Erhöhung der Tensidkonzentration in der Waschlösung ($> 6,6$ g/l) ist allerdings aus wirtschaftlichen Gründen auszuschließen. Die Oberflächenspannung der für die Entfernung des Modellschmutzes optimalen Reinigerlösung (15 Vol% 2-Methyl-propanol-(1) + 85 Vol% der wässrigen Tensidlösung APG 2761 mit $c_0 = 7,30$ g/l)

wurde mit der Wilhelmy-Plattenmethode zu $25,26$ mN/m bestimmt.

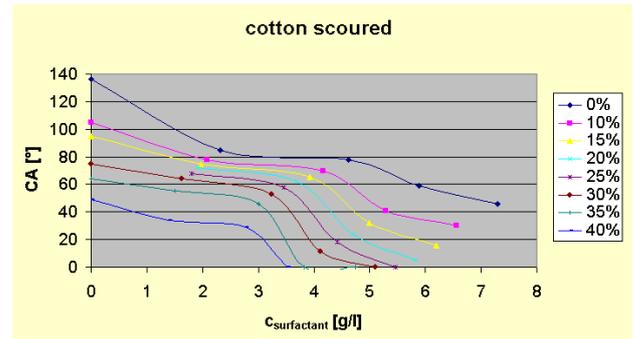


Abb. 10: statische Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Tensids und dem Volumenanteil des Netzmittels an entschlichteter Baumwolle

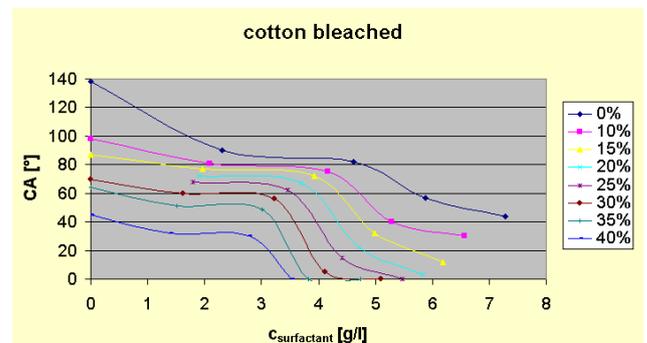


Abb. 11: statische Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Tensids und dem Volumenanteil des Netzmittels an gebleichter Baumwolle

Für die freie Standardbenetzungsenthalpie $\Delta_{Ben}G^0 = -\sigma_l \cdot \cos(\theta)$ ergeben sich mit den bei dieser Tensidkonzentration (siehe Abb. 9) gemessenen Kontaktwinkelwerten die in der Tab. 3 enthaltenen Werte.

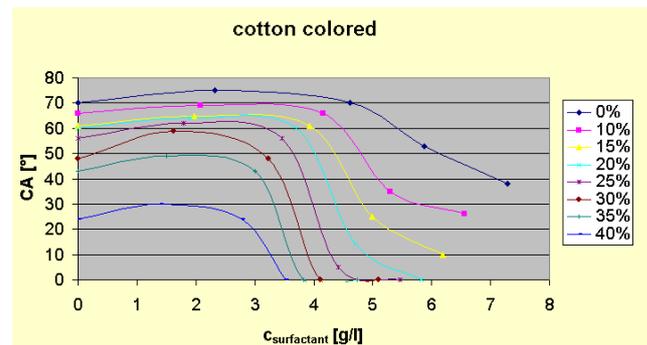


Abb. 12: statische Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Tensids und dem Volumenanteil des Netzmittels an gefärbter Baumwolle

Gewebe	Kontaktwinkel CA (°)	Freie Standardbenetzungsenthalpie $\Delta_{\text{Ben}} G^0$ (MJ/m ²)
Baumwolle, entschlichtet	16,8	-24,18
Baumwolle, gebleicht	13,5	-24,56
Baumwolle, gefärbt	11,5	-24,75

Tabelle 3: Kontaktwinkel und freie Standardbenetzungsenthalpie an Textilgeweben mit optimierter Reinigerlösung (15 Vol% 2-Methyl-propanol-(1)+85 Vol% Tensidlösung APG 2761, c_o= 7,30 g/l)

Die Oberflächenspannung von n-Octan wurde mit 20,87 mN/m bestimmt. Die Grenzflächenspannung zwischen dem Modellschmutz n-Octan und der optimierten Reinigerlösung wurde mit 0,32 mN/m ermittelt. Für den Fall einer optimalen Benetzung zwischen dem Modellschmutz n-Octan und dem Textilgewebe als Voraussetzung einer starken Verschmutzung wird ein Kontaktwinkel von 0° angenommen. Sofern der Kontaktwinkel zwischen n-Octan und Textiloberfläche > 0° wäre, würde dies eine verschlechterte Benetzung zwischen Modellschmutz und Festkörperoberfläche bedeuten, was Ausgangspunkt für ein besseres Reinigungsergebnis sein sollte.

Dieses Reinigungsergebnis ist in Form des errechneten Gleichgewichts-Restverschmutzungsgrades α aus den experimentell ermittelten Werten für die Oberflächenspannung des n-Octans, die freie Standardbenetzungsenthalpie der optimierten Reinigerlösung an den Textilgeweben und die Grenzflächenspannung zwischen n-Octan und Reinigerlösung für einen einfachen Waschvorgang berechnet worden und in Tabelle 4 enthalten.

Gewebe	Gleichgewichts-Restverschmutzungsgrad α (%)
Baumwolle, entschlichtet	8,9
Baumwolle, gebleicht	8,0
Baumwolle, gefärbt	7,6

Tabelle 4: Gleichgewichts-Restverschmutzungsgrad von Textilgeweben nach Benetzung mit optimierter Reinigerlösung (15 Vol% 2-Methyl-propanol-(1)+85 Vol% Tensidlösung APG 2761, c_o= 7,30 g/l)

Die mehrfache Durchführung des Waschvorganges steigert den Reinigungsgrad. Bereits bei einer zweimaligen Durchführung des Waschvorganges ist ein Restverschmutzungsgrad von < 1% für die untersuchten Baumwollgewebe zu erreichen. Da die hierfür in der Waschflotte notwendige hohe Konzentration sowohl des Tensids als auch des Alkohols aus wirtschaftlichen Erwägungen nicht akzeptabel wäre, ist die Wirkung einer dem eigentlichen Waschprozess vorgeschalteten Vorbehandlung des Textilgewebes zu prüfen. Hierbei könnte es sich um die Vorbesprühung des zu reinigenden Gewebes handeln. Eine ausführliche Darstellung

und Bewertung dieses Prozesses im Zusammenhang mit dem nachfolgenden Waschprozess und der Wahl differenzierter Reinigungslösungen wird Gegenstand eines der nächsten Applikationsberichte sein.

Literatur

- [1] W. Kling, H.Koppe, Kolloid Z. 136 (1954) 136
- [2] W. Kling, H.Lange, Kolloid Z. 142 (1955) 1
- [3] R. Knapikowski, U. Messow, K. Kirmse, SÖFW 3 (1995) 3
- [4] J.R. Huntsberger in „Treatise on Adhesion and Adhesives“ Bd. 1 (1967) (ed. R.L. Patrick), Marcel Decker Inc. New York, 119
- [5] K. Durham, J. Appl. Chem. 6 (1956) 153
- [6] W.G. Cutler, E. Kissa, Detergency-Theory and Technology, Surfactant Science Ser. Bd. 20 (1987), Marcell Dekker Inc.
- [7] H. Lundheiser, W. Funke, JOCCA 70 (1987) 121
- [8] D.F. Evans, H.Wennerström, The Colloidal Domain, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1994) 66
- [9] A. Schmidt, U. Messow, G. Kalies, P. Braeuer, C. Bilke-Krause, K. Quitzsch, Chem. Technik, 6(1997) 274
- [10] U. Messow, P. Braeuer, A. Schmidt, C. Bilke-Krause, K. Quitzsch, U. Zilles, Adsorption 4 (1998) 257
- [11] H.M. Princen, I.Y.Z. Zia, S.G. Mason, J. Colloid Interface Sc. 23 (1967) 99

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>