

Application Report

Ozonbehandlung von Polymeroberflächen

Application report: AR256d
Industry sector: Polymere, Beschichtungen
Authors: CBK/FT
Date: 09 / 2006



Methods: 

Drop Shape Analyzer – DSA100

Keywords: polymers, water, contact angle, surface free energy, surface treatment, wettability, sessile drop, wetting envelope

Wie Kunststoffe ihre Wasserscheu verlieren

Abstract

Benetzungsproblemen von Kunststoffen mit wässrigen Systemen begegnet man mit gezielter Oberflächenvorbehandlung wie zum Beispiel der Ozonierung, die eine Polarisierung der Oberfläche und damit eine größere Affinität zu polaren Lösungen und Dispersionen bewirkt. Die Effektivität der Behandlung und der Einfluss der Einwirkdauer konnten für die beiden Kunststoffe POM und PBT mit Hilfe von Oberflächenenergiebestimmungen mit dem Drop Shape Analyzer – DSA100 quantifiziert werden.

Methode

Kunststoffe ersetzen in immer größerem Umfang Metalle als Fertigungswerkstoff. Schwierigkeiten bereiten die eingesetzten Polymere häufig dann, wenn sie beschichtet oder als Verbundwerkstoffe eingesetzt werden sollen. Kunststoffe weisen in der Regel niedrigere Oberflächenenergien als Metalle auf und besitzen keine oder nur geringfügige polare Anteile, was vielfach zu einer schlechteren Benetzung durch wässrige Systeme führt. Abhilfe schaffen gezielte Oberflächenvorbehandlungen wie Plasmabehandlung, Fluorierung oder Ozonierung, die die Oberflächenenergie des Feststoffs und vor allem deren polaren Anteil erhöhen.

Die Effektivität solcher Maßnahme lässt sich mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen quantifizieren. Die Messung mit mehreren Testflüssigkeiten mit bekannten Oberflächenspannungswerten und die Auswertung nach Owens/Wendt/Rabel/Kaelble erlauben es, den Einfluss der Behandlung auf den polaren Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers und damit die höhere Affinität zu wässrigen Lösungen und Dispersionen zu bestimmen.

Experiment und Ergebnisse

Von der Firma ITT-WEDECO GmbH wurden Proben der Kunststoffe Polyoxymethylen (POM) und Polybutylenterephthalat (PBT) einer oxidativen Oberflächenbehandlung mit Ozon unterzogen. Diese in vielen Technologie-zweigen bereits etablierte Methode kann in der Kunststoffverarbeitung materialschonend zur Verbesserung der Benetzbarkeit eingesetzt werden.

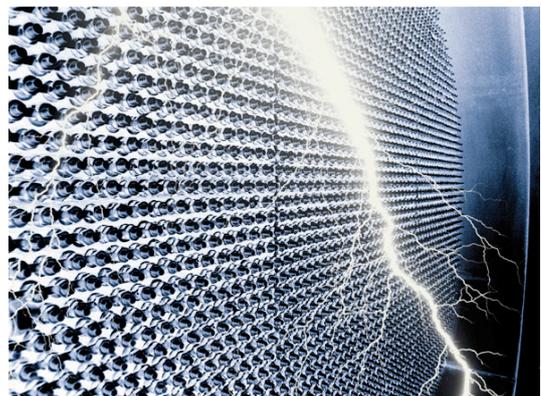


Abb. 1: Detailansicht eines Ozongenerators. Foto: WEDECO

Um zu Oberflächenenergiedaten der Proben zu gelangen, wurden mit dem KRÜSS Drop Shape Analyzer – DSA100 Kontaktwinkelmessungen mit Wasser, 1,5-Pentandiol und Diiodmethan vorgenommen. Diese Flüssigkeiten weisen in der genannten Reihenfolge einen absteigenden polaren Anteil der Oberflächenspannung auf – bis zum Diiodmethan, das nur disperse Wechselwirkungen mit der festen Grenzfläche eingeht (polarer Anteil = 0 mN/m):

Testflüssigkeit	OFS [mN/m]	dispersiver Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]
Wasser	72,8	21,8	51
1,5-Pentandiol	43,4	27,6	15,7
Diiodmethan	50,8	50,8	0,0

Tab. 1: Oberflächenspannung von Testflüssigkeiten mit deren polaren und dispersiven Anteilen

Mit Hilfe des Ansatzes von Owens/Wendt/Rabel/Kaelble

$$\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P} = \sigma_l (\cos \theta + 1) / 2$$

können aus Kontaktwinkeldaten mit mindestens zwei Flüssigkeiten die Oberflächenenergieanteile σ_s^D (dispersiver Anteil) und σ_s^P (polarer Anteil) des Festkörpers berechnet werden. σ_l steht dabei für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, die sich ebenfalls aus einem dispersiven (σ_l^D) und einem polaren Anteil (σ_l^P) zusammensetzt; hinter dem Symbol θ verbirgt sich der Kontaktwinkel.

Da die Verweilzeit in der Ozonierungskammer ein wesentlicher Einflussfaktor der Oberflächenbehandlung ist, wurden Kontaktwinkel für eine POM-Probe und zwei PBT-Proben für jeweils 30, 60, 150, 300 und 600 s Behandlungsdauer gemessen. An der folgenden Auftragung des polaren Anteils der Oberflächenenergie gegen die Einwirkdauer kann der Erfolg der Behandlung abgelesen werden:

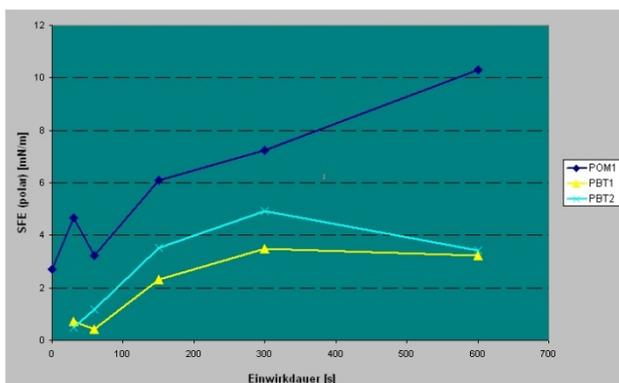


Abb. 2: Ozonbehandlung erhöht den polaren Anteil der Oberflächenenergie von Kunststoffen

Erkennbar ist, dass der – für die Benetzbarkeit durch wässrige Systeme entscheidende – polare Anteil der Oberflächenenergie durch die Behandlung deutlich ansteigt. Für die PBT-Ozonierung gilt darüber hinaus, dass eine Einwirkdauer von mehr als 300 s nicht sinnvoll ist.

Kennt man die Oberflächenenergie eines Festkörpers und deren polaren und dispersiven Anteil, dann ist es möglich, dessen Benetzbarkeit durch beliebige Flüssigkeiten vorherzusagen, sofern deren Oberflächenspannungsdaten bekannt sind. Eine hilfreiche Darstellung ist der *Wetting Envelope*, mit dessen Hilfe man den Bereich der optimalen Benetzbarkeit ($\theta = 0^\circ$) eines Festkörpers darstellen kann. Für die unbehandelte und die für 600 s ozonbehandelte POM-Probe wurde ein solcher *Wetting Envelope* erstellt:

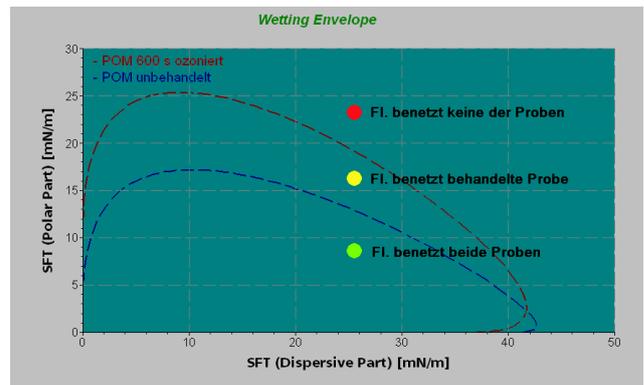


Abb. 3: Vergleichende Wetting Envelopes für eine unbehandelte und eine ozonierete POM-Probe

Aufgetragen ist der polare Anteil der Oberflächenspannung beliebiger Flüssigkeiten gegen den dispersiven. Die gestrichelten Linien markieren, bei welcher Kombination der Anteile sich ein Kontaktwinkel von 0° , also eine optimale Benetzung ergeben würde. Es gilt: Je weiter die Daten einer Flüssigkeit oberhalb der Kurve liegen, desto schlechter benetzt sie den Festkörper. Deutlich ist zu sehen, dass die Akzeptanz der behandelten Probe gegenüber Flüssigkeiten mit hohem polarem Anteil wesentlich größer ist und sie daher auf Benetzungsprozesse, an denen wässrige Systeme beteiligt sind, besser vorbereitet ist.

Zusammenfassung

Ozonierung ist eine der Methoden, mit der die Benetzbarkeit von Kunststoffoberflächen durch wässrige Systeme erhöht werden kann. Anhand von Kontaktwinkelmessungen an POM- und PBT-Proben konnte der Effekt der Ozonierung und der Einfluss der Einwirkdauer quantifiziert werden. Anhand einer exemplarischen Darstellung des Wetting Envelope für eine behandelte und eine unbehandelte POM-Probe konnte gezeigt werden, dass durch die Behandlung ein deutlich verbessertes Benetzungsverhalten durch Flüssigkeiten mit hohem polarem Anteil zu erwarten ist.

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

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