

Application Report

Charakterisierung von schmutzabweisenden Beschichtungen

Application report: AR230d
Industry section: Construction, paint
Author: JZ
Date: 11/2002



Drop Shape Analysis System
DSA10

Method:



Keywords: Surface free energy, wetting, house paint, self-cleaning coating, soot

Der Kontaktwinkel:

Beurteilung des Benetzungsverhaltens von Beschichtungsstoffen

Einleitung

Der Kontaktwinkel ist die einzige Observable, die das Be- und Entnetzen einer Flüssigkeit auf einem Festkörper beschreibt. Nicht nur die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bewirkt dieses Phänomen, sondern auch das Festkörperpendant hierzu, die sogenannte freie Oberflächenenergie und die zwischen beiden Phasen sich ausbildende Grenzflächenspannung. Zusätzlich bewirkt eine Texturierung der Oberfläche noch positiven oder negativen Kapillardruck, welcher als geometrischer zusammen mit den energetischen Parametern wirksam wird.

Bezieht man das Benetzungsverhalten verschiedener Festkörper auf ein und dieselbe Flüssigkeit – nämlich Wasser, so spricht man von hydrophilem (wasserliebendem) oder hydrophobem (wasserabweisendem) Verhalten. Diese Begriffe, vor allem im Zusammenhang mit oleophil, oleophob oder gar silicophil und silicophob sind jedoch unpräzise und teilweise sogar widersprüchlich, weshalb die Begriffe freie Oberflächenenergie und Polarität sinnvollere Größen darstellen.

Der Vortrag soll die Begriffe Benetzung, Kontaktwinkel, freie Oberflächenenergie sowie die Wichtigkeit dieser Größen bei der Beurteilung von Beschichtungen an einigen Beispielen erläutern.

Benetzung

Folgende Benetzungszustände sind denkbar:

Zustand	Kontaktwinkel [°]
Spreiten oder vollständiges Benetzen	0
gute Benetzung	$0 < \theta < 90$
schlechte Benetzung	$90 < \theta < 180$
vollständige Nichtbenetzung*	180

Als Daumenregel gilt, dass eine Flüssigkeit auf einem Festkörper dann spreitet, wenn ihre Oberflächenspannung kleiner oder gerade gleich der Oberflächenspannung des Festkörpers ist (Zismann).

*Der Fall der vollständigen Nichtbenetzung ist bisher an makroskopischen Tropfen nicht bekannt. Ein Beispiel für moderne, ultrahydrophobe Beschichtungen zeigt die folgende Grafik (Laborbeispiel KRÜSS GmbH, Abb. 1-3).

Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel ist der physikalische Messwert, welcher das Benetzungsverhalten quantifiziert. Er wird im Dreiphasenpunkt von der Grenzfläche Flüssigkeit/Gasphase zur Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper hin gemessen.



Abb. 1: Wassertropfen auf einem ultrahydrophoben Coating

Der Kontaktwinkel beschreibt je nach Art der Messung den statischen Kontakt, das Benetzen oder das Entnetzen eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit.

Als pure Observable des Netzens wird der Kontaktwinkel mit Wasser als Maß für die Hydrophilie oder Hydrophobie einer Festkörperoberfläche benutzt. Hierdurch steht eine überaus einfache, schnelle und präzise Messtechnik zur Verfügung, das Verhalten von Festkörpern gegenüber Wasser physikalisch genau zu beschreiben. Hoher Wasser-Kontaktwinkel bedeutet hydrophobes, kleiner Winkel hydrophiles Verhalten.

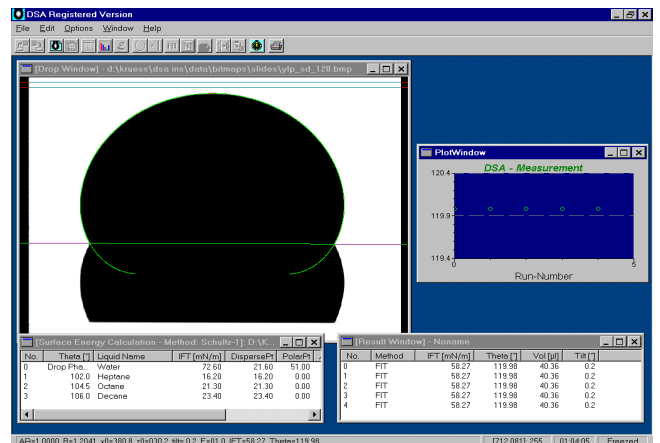


Abb. 2: Kontaktwinkelmessung mit der DSA1 Software

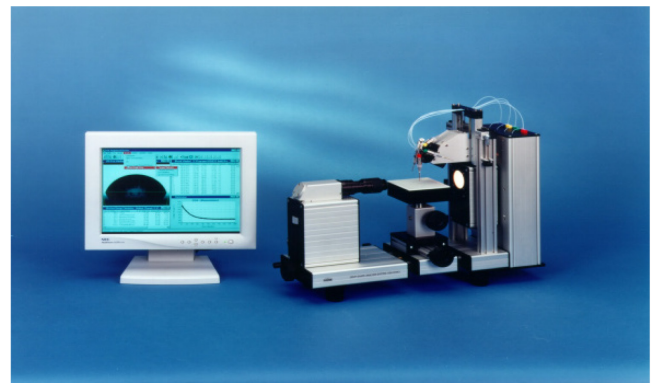


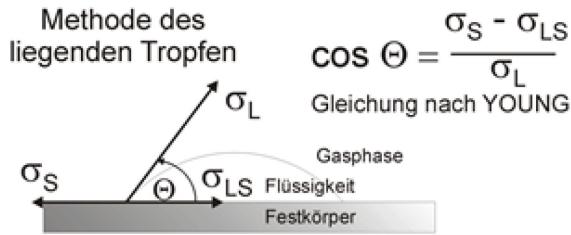
Abb. 3: KRÜSS Tropfenkonturanalyse-System DSA10DO4

Anwendungen dieser Messanordnungen sind u.a. die Beschreibung der Leistungsfähigkeit und die Qualitätssicherung hydrophober oder hydrophiler Coatings auf Gläsern (z.B. Windschutzscheiben, Duschabtrennungen, Brillengläser) und Keramiken (z.B. V+B ceramicplus), Siliconisatoren für Hochspannungsleitungen und nicht zuletzt von Fassadenfarben wie Ispo Lotusan. Diese Messtechnik erlaubt ebenfalls die Permanenz solcher Beschichtungen in Abhängigkeit der Zeit zu quantifizieren und geringste Veränderungen z.B. durch Alterung in der Oberfläche des Festkörpers nachzuweisen.

Die Oberflächenspannung von Festkörpern

Über die pure Observable des Netzens eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit hinaus kann die Kontaktwinkelmessung jedoch weitere, wichtige Erkenntnisse über die Festkörperoberfläche liefern, die häufig bei der Entwicklung o.g. Produkte von entscheidender Wichtigkeit sind.

Der Kontaktwinkel ist das Resultat aus den drei tangential zu den Grenzflächen angreifenden Ober- bzw. Grenzflächenspannungsvektoren, welches durch die Young'sche Gleichung beschrieben wird.



- σ_L = Oberflächenspannung der Flüssigkeit
 σ_S = Freie Oberflächenenergie des Festkörpers
 σ_{LS} = Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper
 Θ = Kontaktwinkel

Da die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten direkt messbar sind, die der Festkörper jedoch leider nicht (da keine reversibel elastische Verformung der Grenzfläche möglich ist), werden Flüssigkeiten sozusagen als definierte Sonden benutzt, die Festkörperoberflächen-spannung zu messen. Diese Messung liefert jedoch nicht nur den Gesamtbetrag, sondern auch die Aufteilung in sogenannte polare und nicht-polare (dispersive) Anteile. Diese Aufteilung ist bei der Entwicklung von Beschich-tungen jeglicher Art von unschätzbarem Wert, da nur sie es erlaubt Benetzungsverhalten und Adhäsion mit der mittleren chemischen Zusammensetzung zu korrelieren und gezielt zu verändern. Ebenfalls können unvorstellbar kleine Substanzmengen in der Größenordnung einer Monolage nachgewiesen werden. Keine andere Methode kann dies zur Zeit leisten. ATR-FTIR, EDX und vergleich-bare Methoden haben i.d.R. deutlich höhere Eindring-tiefen im Bereich von μ -Metern, bestimmen also über-proportional den für Benetzung und Adhäsion irrelevanten Tiefenbereich mit und sind finanziell und apparativ deutlich aufwendiger. Da Benetzung und Adhäsion je-doch von Schichttiefen abhängig sind, die nur etwa 1nm tief sind, ist eine im positiven Sinne „oberflächliche“ Messung notwendig.

Die freie Oberflächenenergie – auch Oberflächen-spannung des Festkörpers genannt – setzt sich additiv aus den dispersiven und nicht-dispersiven (polaren) Energien oder Wechselwirkungen der Moleküle zusam-men, welche die Grenzfläche bilden.

$$\sigma = \sigma^P + \sigma^D$$

- σ^P = polare Anteile der Grenzflächenenergie
- Dipol-Dipol-Interaktion
 - Wasserstoffbrücken-Bindung
 - Lewis Säure/Base-Wechselwirkung
 - charge-transfer-Wechselwirkung
- σ^D = dispersiver Anteil der Grenzflächenenergie
- Van der Waals Interaktion

Jedes Atom oder Molekül besitzt dispersive Kräfte, die aufgrund der lokalen und temporären Fluktuation der "Elektronenhüllendichte" zustande kommen. Die polaren Kräfte sind ein "Plus", welches aufgrund spezieller (z.B. funktioneller) Gruppen im Molekül zur Gesamtwechsel-wirkung beiträgt.

Beide Energieformen bewirken sowohl den Zusammen-halt der Materie (isotrop im Inneren einer Phase), als auch das Vorhandensein von Ober- und Grenzflächen-spannungen, also die anisotrope Wechselwirkung zwi-schen zwei Stoffen, die eine Phasengrenze bilden.

Wichtig zu bemerken ist, dass gekreuzte Wechselwirkun-gen nicht existent sind, d.h. Polar nur mit Polar und Dis-persiv nur mit Dispersiv in und über eine Phasengrenze hinweg wirken kann. Diese Feststellung besagt, dass nicht etwa die Oberflächenspannungen der Phasen als Ganzes miteinander in Wechselwirkung treten, sondern nur die zueinander kompatiblen Komponenten des Ganzen. Diese Wechselwirkungen bestimmen letztendlich die Haftung und Benetzung zwischen zwei Stoffen.

Ein praktisches Beispiel für die Anwendung der Oberflächenenergiedaten:

Drei Fassadenfarben sollen bezüglich der wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften im Bezug zu PTFE verglichen werden. Ziel ist es, zumindest die Antihaft- und Abperleigenschaften des als Teflon von DuPont bekannten Materials zu erreichen – besser noch, diese Eigenschaften zu übertreffen.

PTFE und die Fassadenfarben, welche im Standard-verfahren auf Träger aufgebracht und getrocknet wurden, konnten mittels Kontaktwinkelmessung auf ihre Oberflächenenergie und deren Anteile untersucht werden.

Probe	Gesamtober-flächenenergie [mN/m]	dispersiver Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]
Wasser	72.3	18.7	53.6
typischer Pigmentruß	26.5	17.4	9.2
PTFE	18.5	18.5	0.0
„schlechte“ Fassadenfarbe*	18.2	13.1	5.2
„akzeptable“ Fassadenfarbe*	18.1	17.6	0.5
„exzellente“ Fassadenfarbe*	7.9	7.9	0.0

Aus diesen Daten ist der Kontaktwinkel mit Wasser leicht erklärbar, welcher direkt die wasserabweisenden Eigenschaften der Farben beschreibt (je höher, desto besser wasserabweisend).

Probe	Kontaktwinkel mit Wasser [°]
PTFE	116,2
„schlechte“ Fassadenfarbe*	93,4
„akzeptable“ Fassadenfarbe*	108,2
„exzellente“ Fassadenfarbe*	127,9

Berechnet man nach in der Literatur bekannten Gleichungen aus den ermittelten Oberflächenenergien die Adhäsionsarbeit (eine Art „Haftkraft“) zwischen den Phasen, so ist ersichtlich, dass Wasser die höchste Affinität zum Ruß besitzen wird und im Vergleich sich eine Reihenfolge der Affinität der Farben/PTFE zum Ruß gemäß „schlechte“ Fassadenfarbe* > „akzeptable“ Fassadenfarbe* > PTFE > „exzellente“ Fassadenfarbe* ergeben wird.

Kombination A/B	Adhäsionsarbeit nach Dupré und Owens/Wendt [mN/m]
Ruß / Wasser	80,49
Ruß / PTFE	35,88
Ruß / „schlechte“ Fassadenfarbe*	44,03
Ruß / „akzeptable“ Fassadenfarbe*	39,29
Ruß / „exzellente“ Fassadenfarbe*	23,45

Wasser wird also mit diesem Ruß im Vergleich zur Kombination Ruß/„exzellente“ Fassadenfarbe* die beste Sammlerwirkung haben und von dieser Oberfläche den Ruß am einfachsten entfernen können. Vor allem ist hier die Betrachtung der polaren Anteile zu empfehlen, da sie sogenannte lokale und permanente „Haftanker“ sein können, dispersive Eigenschaften jedoch zeitlich und örtlich fluktuieren.

*Die Begriffe „schlechte“ Fassadenfarbe, „akzeptable“ Fassadenfarbe, „exzellente“ Fassadenfarbe sollen die in diesem Artikel beschriebenen Eigenschaften symbolisieren und stellen keine Wertung dar. Die Daten sind als exemplarisch zu betrachten.

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

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