

BENETZBARKEIT VON OBERFLÄCHEN

Herausforderung Haftungsmessung

Adhäsion und Haftung sind wichtige Parameter für das Beschichten. Die Bestimmung dieser Größen ist aus physikalischen Gründen noch immer eine Herausforderung. Um eine optimale Beschichtung zu erreichen, bleiben daher Vorversuche unerlässlich. Dazu gehört insbesondere die Korrelierung von Benetzbarkeit und Haftung.

Beim Beschichten sind drei Fragen von besonderem Interesse:

1. Wie muss eine Oberfläche beschaffen sein, damit an ihr eine hohe Adhäsion erzielt werden kann?
2. Wie kann man diesen Oberflächenzustand messen?
3. Wie gut haftet ein Beschichtungssystem an einer Oberfläche?

Zu Frage 1 lässt sich sagen, dass es viele Oberflächenbehandlungen zur Verbesserung der Adhäsion gibt. Es ist jedoch nicht bekannt, wie eine Oberfläche aussehen muss, um an ihr eine hohe Haftung zu erzielen. Dazu müssten die Ursachen der Adhäsion genau geklärt sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Adhäsionsmechanismen und -theorien werden immer noch kontrovers diskutiert. Problematisch ist, dass die Adhäsion auf mehreren Mechanismen beruht. Sie lassen sich auf die folgenden fünf Grundmechanismen zurückführen:

- Hauptvalenzbindungen (Primärbindungen)
- Nebervalenzbindungen (Sekundärbindungen)
- Mechanische Verklammerung
- Diffusionsvorgänge
- Elektrische Doppelschichten.

Welche Anteile diese Mechanismen jeweils haben, ist nicht bekannt. Zudem sind sie von Fall zu Fall verschieden, je

nachdem, welcher Stoff mit welcher Oberfläche adhäsive Bindungen eingeht. Lösemittelhaltige Beschichtungen beispielsweise können an vielen Polymeroberflächen besser Bindungen herstellen als solche auf wässriger Basis. Ursache sind erleichterte Diffusionsvorgänge. Andererseits ist bei reaktiven Beschichtungssystemen eher mit Hauptvalenzbindungen zu rechnen als bei thermoplastischen Pulverbeschichtungen.

Folglich gibt es keine allgemein gültige Aussage darüber, wie eine Oberfläche für optimale Haftung aussehen muss. Damit ergibt sich auch die Antwort auf Frage 2. Wenn es den optimalen Oberflächenzustand, der – unabhängig vom Werkstoff und vom Beschichtungssystem – zu einer maximalen Haftung führt, nicht gibt, so kann er auch nicht gemessen werden.

Benetzungstheorie reicht nicht aus

Diese Aussage steht der bekannten Benetzungstheorie entgegen. Mit ihr lässt sich jedoch eine so hohe Haftung, wie sie heute bei Beschichtungen erwartet wird, nicht erklären. Ursache ist der Ausgangspunkt dieser Theorie. Ausgehend von der Beobachtung der unterschiedlichen Benetzbarkeit von Oberflächen und von theoretischen Betrachtungen entstand im 19. Jahrhundert, mit Dupré beginnend, die thermodynamische Adhäsionstheorie

zur Erklärung der Haftung unterschiedlicher Stoffe aneinander. Aufgrund dieser Theorie wird eine hohe Adhäsion immer dann erwartet, wenn der Benetzungswinkel klein und/oder die Oberflächenspannung des Festkörpers groß ist.

Dieser Zusammenhang führte zu einfachen Forderungen. So sollten Kunststoffe für das Bedrucken, Kaschieren oder Kleben geeignet sein, wenn entsprechende Oberflächenspannungen vorhanden sind. Zum Beispiel:
38 - 40 mN/m zum Bedrucken,
44 - 46 mN/m zum Kaschieren,
48 - 52 mN/m zum Kleben.

Auch die Leistungsfähigkeit von Oberflächenbehandlungen wird oft mit den hohen Oberflächenspannungen belegt, die mit dem Verfahren erzielt werden können. Diese einfachen Aussagen stimmten jedoch mit vielen Untersuchungsergebnissen nicht überein. So ist beispielsweise bei Oberflächenvorbehandlern bekannt, dass häufig trotz hoher Oberflächenspannungen nur geringe Haftungen erzielt werden. Damit waren weitere Schritte zur Verbesserung der Theorie notwendig. Einen ersten Schritt tat Fowkes. Er postulierte, dass die Oberflächenspannung aus einem polaren und einem dispersen Anteil besteht. Für die Haftung soll nur der polare Anteil verantwortlich sein. Doch auch diese Annahme konnte nicht

alle Ungereimtheiten der Theorie ausräumen.

Übereinstimmungen zwischen Theorie und Versuch gab es oft, wenn in einer Versuchsreihe von den Parametern Werkstoff, Oberflächenbehandlung und Beschichtungsstoff nur einer verändert wurde. So stellte Krüger fest, dass die größte Haftung beim Beschichten von Polymeren eintrat, wenn die polaren Oberflächenspannungsanteile von Polymer und Beschichtung gleich waren. Verändert man jedoch mehrere Parameter des Systems, wie dies Bischoff bei der Untersuchung der Haftung an PP getan hat, so treten Diskrepanzen auf. Beispielfhaft zeigt Bild 3 keine Übereinstimmung mit den Ergebnissen Krügers. Maximale Haftung erreichte Bischoff nicht bei gleichen polaren Oberflächenspannungsanteilen, wenn der Quotient der polaren Oberflächenspannungsanteilen 1 ist, sondern bei einem anderen Wert.

Die Ungereimtheiten der Benetzungstheorie ließen sich weiter fortsetzen. Da dies schon an anderer Stelle erfolgte, wird hier darauf verzichtet. Es soll jedoch kurz dargelegt werden, warum die Theorie vom Ansatz her nicht in der Lage ist, die Ursachen hoher Adhäsion zu erklären. Duprés Aussagen bauen auf reversiblen Vorgängen, wie das Haften eines Wassertropfens an einer Scheibe, auf. Nach dem Entfernen des Tropfens befindet sich die Scheibe wieder in ihrem ursprünglichen Zustand. Dies ist bei gut haftenden Beschichtungen in der Regel nicht der Fall. Hier versagt nicht die Adhäsion. Der Bruch erfolgt vielmehr im Beschichtungs- oder Grundwerkstoff. Folglich wird der ursprüngliche Zustand nicht wieder erreicht. Die Voraussetzung der Theorie, die Reversibilität des Vorgangs, ist nicht erfüllt. Problematisch ist, dass Brüche im grenzschichtnahen Bereich der Beschichtung auftreten, die meistens nicht als Kohäsionsbrüche erkannt werden. Das führt zu falschen Schlussfolgerungen.

Weiterhin kann die Benetzungstheorie nur Adhäsion erfassen, die auf-

grund von elektrischen Wechselwirkungen (Nebervalenzen und elektrischen Doppelschichten) entstehen. Die Wirkung von Diffusionsvorgängen, das Entstehen von Hauptvalenzbindungen sowie der Einfluss einer mikro-mechanischen Verklammerung kann mit einer Benetzungsprüfung nicht erfasst werden.

Ein weiterer Grund für das Versagen der Theorie liegt in der Prüftechnik. Wenn es einen Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit der Oberfläche und der Adhäsion gibt, so muss man auch Adhäsion messen. Dies ist jedoch nicht möglich. Die Adhäsion entzieht sich der Messbarkeit. Damit zur Antwort auf die dritte Frage.

Adhäsion nur indirekt messbar

Die Adhäsion führt zum Haften zweier Stoffe aneinander. Sie ist im molekularen Bereich wirksam. Da in diesem Bereich nicht gemessen werden kann, ist Adhäsion nicht direkt, sondern nur indirekt über das Haften zweier Stoffe aneinander messbar. Damit kommt man zu einer flächenhaften Betrachtung. Auch wenn diese Fläche sehr klein ist, so werden doch immer sehr viele einzelne Adhäsionsbindungen gleichzeitig belastet, die aber nicht alle gleich wirksam sind. Weiter gilt, dass die auf die geprüfte Fläche wirkenden Kräfte immer ungleichmäßig verteilt sind. Zur Bewertung der Adhäsion wird die Kraft gemessen, die nötig ist, um einen Verbund zu trennen. Dieser versagt, wenn die Prüfkraft örtlich die Festigkeit des Verbundes oder die von Beschichtungs- oder Grundwerkstoff übersteigt. Die zum Bruch führende Spannungsspitze ist abhängig von der Art der Krafteinleitung in die Probe sowie deren mechanischen Eigenschaften und Abmessungen. Besonders wichtig ist dabei die Verformbarkeit des Beschichtungsstoffes, da sie die Kraftverteilung in der Probe stark beeinflusst. Weiterhin hat die Belastungsrichtung – parallel oder senkrecht zur Oberfläche beziehungsweise zu Bearbeitungsstrukturen – Einfluss auf das Prüfergebnis.

Damit man für die Haftung einen Vergleichswert erhält, wird die Haftkraft durch die geprüfte Fläche geteilt. Man erhält eine Haftfestigkeit.

$$\text{Haftfestigkeit} = \frac{\text{Bruchkraft}}{\text{geometrische Haftfläche}}$$

Die so ermittelte Haftfestigkeit ist kein gleichmäßig vorhandener Wert, sondern ein mittlerer, der unterhalb der maximal ertragbaren Belastbarkeit des Verbundes liegt. Je nach Ausführung der Prüfung liegt dieser Wert mehr oder weniger weit unter der tatsächlich vorhandenen Adhäsion. Ein weiterer Fehler besteht darin, dass diese Berechnung nicht die reale Adhäsionsfläche berücksichtigt, sondern eine geometrisch ideale Fläche. Diese Fläche ist kleiner als die reale, da die Adhäsionsfläche nicht eben, sondern räumlich ist.

Die Haftfestigkeit ist folglich weder direkt noch indirekt ein Maß für die Adhäsion. Es handelt sich immer nur um eine Verbundfestigkeit. Es ist daher nicht verwunderlich, dass unterschiedliche Prüftechniken bei gleichen Grund- und Beschichtungsstoffen zu unterschiedlichen Haftfestigkeiten führen. Dies macht es so schwer, Haftfestigkeiten zu vergleichen beziehungsweise die Ergebnisse von Prüfungen auf Anwendungen zu übertragen.

Vergleichbarkeit von Haftungsmessungen

Am Beispiel der Schälprüfung von Klebstoffen soll die Problematik der Haftungsmessung gezeigt werden. Die gemessene Schälkraft ist abhängig von

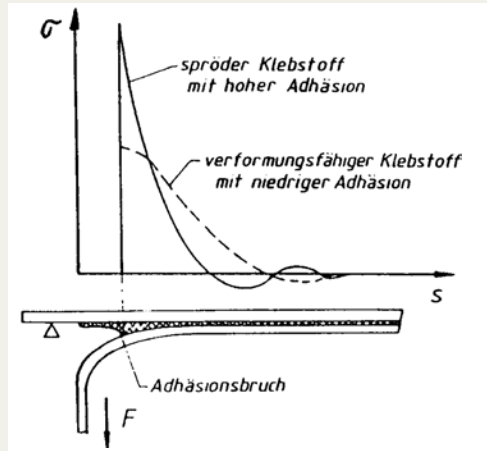
- der Adhäsion an der Oberfläche,
- der Verformbarkeit der Füge-teile,
- der Verformbarkeit des Klebstoffes und
- der Schältechnik.

Der Einfluss der Verformbarkeit des Klebstoffes auf das Prüfergebnis soll beispielhaft betrachtet werden. Je verformbarer ein Klebstoff ist, desto größer ist der Bereich, in dem Kräfte übertragen werden. Damit nimmt auch die

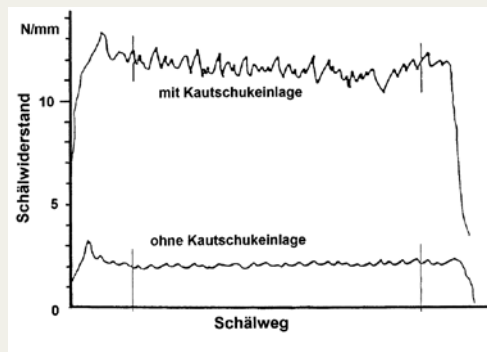
Schälkraft zu. In Bild 1 ist schematisch für zwei Klebstoffe die Schälkraftverteilung in der Probe gezeigt. Beim spröden Klebstoff ist die Fläche klein, beim verformungsfähigen groß. Ist jetzt die Adhäsion beim spröden Klebstoff höher, so ist hier die Haftung an der Kräfteinleitungsstelle höher. Damit können die Flächen unter den Kurven gleich sein, es wird die gleiche Schälkraft gemessen. Folglich sind die Klebstoffe nicht unterscheidbar.

Problematisch ist es auch, wenn bei gleicher Adhäsion unterschiedliche Verformbarkeiten des Klebstoffes bestehen. Dies zeigte der Rollenschälversuch. Dabei wurde an Metallproben der Einfluss der Klebschichtverformung getestet. Dazu wurden Proben verglichen, die entweder nur geklebt oder zusätzlich mittig in der Klebschicht mit einer Gummischicht versehen waren. Die Schälkurven zeigt Bild 2. In der Abbildung ist der Schälwiderstand in Abhängigkeit vom Schälweg aufgetragen. Die untere Kurve stammt von einer Probe ohne, die obere Kurve von einer Probe mit eingeklebter Einlage. Durch die eingeklebte Kautschukeinlage verteilt sich die Schälkraft auf einen größeren Bereich, was den Schälwiderstand um den Faktor 5 erhöht. Die Adhäsion war in beiden Fällen gleich.

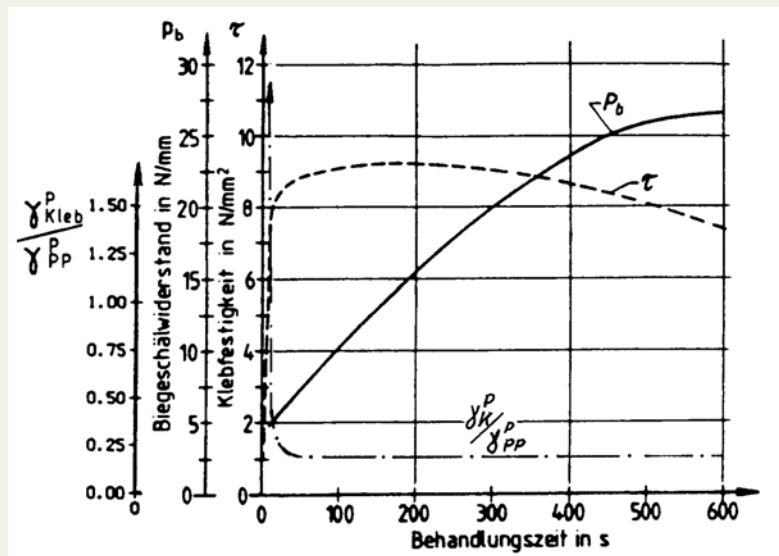
Diese Beispiele unterstreichen die Aussage, dass Adhäsion sich der Messbarkeit entzieht. Während nach der Adhäsionstheorie ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Adhäsion bestehen sollte, ist tatsächlich doch nur ein Zusammenhang zur Haftung herstellbar. Diese ist, wie bereits dargelegt, jedoch abhängig von der Prüfmethode. Die dadurch entstehende Problematik zeigt Bild 3. Für Polypropylenklebverbindungen mit Epoxidharz wurde die Steigerung der Haftung durch eine Sauerstoffniederdruckplasmabehandlung mit dem Zugscher- und dem Biegeschälversuch gemessen. Weiterhin ist der Quotient der polaren Anteile der Oberflächenspannungen von Klebstoff γ_{Kleib}^p und Polypropylen γ_{PP}^p gezeigt.



◀ Bild 1: Kraftverteilung bei zwei Klebstoffen mit unterschiedlicher Haftung und Verformbarkeit im Rollenschälversuch



◀ Bild 2: Rollenschälgramme einer Schälprobe mit Epoxidharz und einer Schälprobe, die zusätzlich eine Kautschuk-Zwischenlage enthält [Lehmann]



▲ Bild 3: Mit dem Zugscher- und dem Biegeschälversuch ermittelte Haftfestigkeiten und das Verhältnis der polaren Oberflächenspannungsanteile in Abhängigkeit von der Dauer einer Sauerstoffplasmabehandlung [Werte nach Bischof]

Je nachdem, wie die Haftung gemessen wurde, ergaben sich unterschiedliche Zusammenhänge der Haftung mit der Behandlungsdauer und damit zur veränderten Oberfläche. Die Kor-

relation beider wird dadurch problematisch. Während zwischen der Oberflächenspannung und den Zugscherfestigkeiten tendenziell eine Übereinstimmung bestehen könnte, ist ein

Zusammenhang mit dem Biegeschälwiderstand nicht gegeben. Obwohl der Quotient der Oberflächenspannungen sich nicht ändert, die Benetzung also keine Veränderungen der Oberfläche mehr anzeigt, wird eine Haftungssteigerung gemessen. Damit versagt die Theorie an dieser Stelle. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass der Biegeschälversuch die bessere Aussage bezüglich Haftung liefert.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die drei Fragen nicht zufriedenstellend beantworten lassen. Um eine optimale Haftung zu erreichen, sind nach wie vor Versuche nötig. Allerdings kann heute auf einen beträchtlichen Erfahrungsschatz aufgebaut werden.

Einfach durchzuführende Messungen der Benetzbarkeit von Oberflächen lösen das Problem nicht. Auch wenn das immer wieder behauptet wird. Das gilt auch für andere Verfahren, bei denen nur ein Parameter der Oberfläche gemessen wird. Die Benetzungs- oder Oberflächenspannungsmessung (gemessen mit Testtinten) lässt sich jedoch gut in einem bekannten System zur Qualitätskontrolle von Oberflächen anwenden. Ist ein Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit und Haftung bekannt, so kann das Einhalten von bestimmten Werten als Qualitätsmaßstab vereinbart werden.

Untersuchungen zur Haftungsprüfung

Im Rahmen der Zusammenarbeit von I-KON testet die Fachhochschule Hannover die Reinigungswirkung verschiedener Reinigungsmittel und -verfahren. Hier galt es zunächst, eine einfache Prüftechnik zu finden, um eine große Menge von Proben zu testen. Die dabei auftretenden Probleme wurden gelöst. Die Auswertung der Ergebnisse dauert noch an. Die Wirksamkeit der verschiedenen Reinigungen konnte an der gemessenen Haftung abgelesen werden. Es ist jetzt allerdings schon abzusehen,

dass allgemeingültige Aussagen kaum möglich sind, da die Haftung immer vom aufgetragenen Medium mitbestimmt wird. Weiterhin ist die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Prüfmethoden, wie Gitterschnitt und Schälversuch, problematisch. —

Literatur

- Bellmann, C.; Zeidler, D.: Untersuchung von Adhäsionsphänomenen mittels elektrokinetischer Messungen; 15. Internationales Kolloquium Swissbonding, Mühlheim 2001.*
- Bischoff, Reinhard: Einfluss unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlungen auf Klebbarkeit, Alterung und Oberflächenbeschaffenheit von Polypropylen; Dissertation Berlin 1988 / München 1988.*
- Fowkes, F.M.: Ind. Eng. Chem. 56, 40 (1964).*
- Krüger, Richard: Haftungsbestimmende Einflussgrößen beim Lackieren und Kleben von Thermoplasten; Dissertation Aachen 1980.*
- Rasche, Manfred: Der Zugscherversuch in der Klebtechnik, Adhäsion 34 (1990) 11, S.36-43.*
- Rasche, Manfred: Skript Praxisseminar Klebtechnik 2006, und: Gibt es einen Zusammenhang zwischen Benetzung und Haftung? K-Zeitung, Kunststoffe und Kautschuk, Nr. 21, 7. November 2005, S. 38-39.*

Hier steht eine Anzeige.



Der Autor:

Prof. Dr.-Ing. Manfred Rasche,
I-KON e.V., Ingenieur-Kompetenzzentrum
Oberflächentechnik Norddeutschland, Achim,
Tel. 04202 70025, www.i-kon.org