

Kom verder



Oppervlaktemodificatie

In product design

Innovatief Materialen Platform Twente

29-10-2013



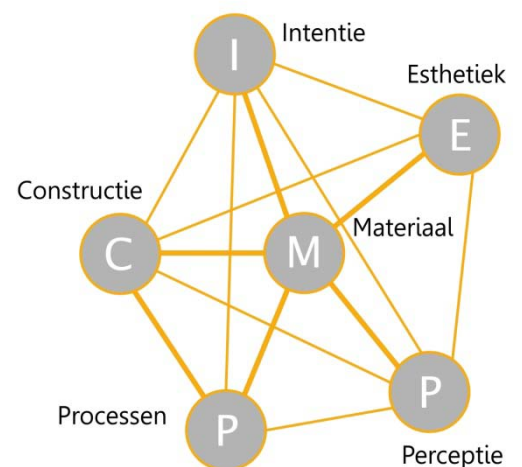
Inleiding:

De oppervlaktestructuur van een materiaal speelt een belangrijke rol in de beleving van een product. Denk aan esthetische eigenschappen zoals kleur, glans en textuur. Ook de functionaliteit van een materiaal hangt sterk samen met de oppervlaktestructuur. Wanneer de eigenschappen van twee oppervlaktes bekend zijn, zegt dat iets over ze überhaupt bij elkaar in de buurt willen komen, of ze willen mengen, of ze aan elkaar hechten. Het is dan ook belangrijk om kennis te hebben over oppervlakte eigenschappen en methodes om deze te veranderen/beïnvloeden.

Oppervlaktemodificatie is een gigantisch onderzoeksterrein, dit document is dan ook niet compleet. Doel is om inzicht te geven waarom oppervlaktemodificatie zo belangrijk is en voorbeelden te geven wat er mee bereikt kan worden.

PCMIEP

Dit document is opgebouwd in de PCMIEP structuur, zie Figuur 1. Zo wordt toegelicht waarom (Intentie) oppervlaktemodificatie interessant kan zijn, welke oppervlaktestructuren er zijn (constructie), hoe ze kunnen worden aangebracht (Processen), wat de beleving is (Perceptie en Esthetiek) van de gebruiker en een stuk theorie over oppervlakteverschijnselen (Materiaal)



Figuur 1: PCMIEP structuur



Inhoud

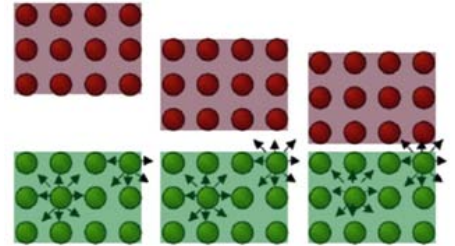
Inleiding:	1
Materiaal	3
Intentie.....	5
Constructie.....	7
Processen	8
Esthetiek	10
Perceptie	10
Voorbeelden.....	10
Case 1: Oppervlakte geschikt maken voor adhesie/lijmen	10
Graften: Plasma of corona behandeling (chemisch)	11
Oppervlakte fysisch bewerken: schuren of laser (mechanisch)	12
Case 2 : Oppervlakte functioneel maken: bacteriegroeiremmend / zelfreinigend (superhydrofoob)	12
Nog een paar toepassingen	13
Aan de slag met oppervlaktemodificatie?	14



Materiaal

Oppervlakte-energie

Elk materiaal of vaste stof heeft een bepaalde oppervlakte-energie. Deze oppervlakte-energie ontstaat doordat moleculen aan de buitenkant (oppervlak) van een materiaal energie 'over' hebben. De moleculen *in* het materiaal houden elkaar namelijk in evenwicht ('hebben allemaal burens'). Moleculen aan de oppervlakte hebben gemiddeld circa drie naaste



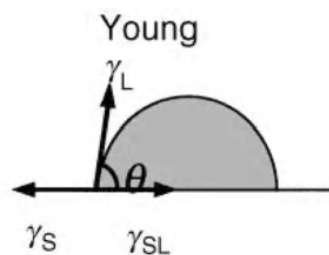
Figuur 2: Moleculen trekken elkaar aan

buren minder. De interactie tussen twee materialenoppervlaktes hangt sterk samen met de oppervlakte-energie van een materiaal.

Bij vloeistoffen wordt meestal over oppervlaktespanning gesproken. De oppervlakte-energie en spanningen zijn te meten of te berekenen. Meten kan met de Wilhelmy methode, een soort trekproef voor vloeistoffen. Er wordt gemeten hoeveel mg kracht het kost om een plaatje omhoog te trekken. Berekenen kan met onderstaande Young-Dupré vergelijking.



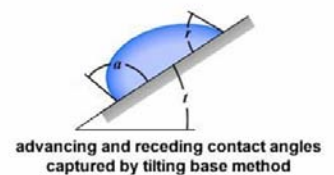
Figuur 3 Wilhelmy plate



$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$$

Een andere belangrijke meetmethode is de 'hellend vlak bevochtiging'. Hierbij wordt gemeten onder welke hoek de druppel begint te rollen. Dit is bijvoorbeeld van belang bij zelfreinigende wanden.

Veel van deze waarden staan vermeld in tabellenboeken.



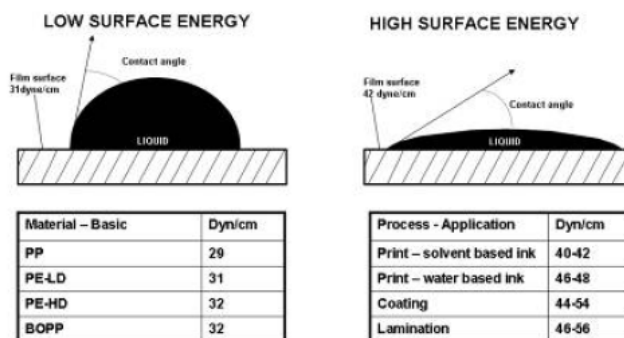


Water/vuil	Oppervlaktespanning (mN/m)
Water	73
Bier	50-60
Wijn	50-60
Olieen	20-30
Water en zeep	25
Ethanol	22

Een voorbeeld. Water heeft een oppervlaktespanning van ongeveer 73 mN/m. Polypropyleen (PP) heeft een oppervlaktespanning van ongeveer 29 mN/m. Dit verschil in oppervlaktespanning vertelt iets over het gedrag van water op een PP oppervlak. Een druppel water zal bol gaan staan (niet uitspreiden), omdat het PP niet 'hard aan de druppel trekt' (zie Figuur 4).

Katoen heeft daarentegen een oppervlaktespanning van ongeveer 70 mN/m. Dit ligt dicht bij die van water (73) en zorgt daarom voor een goede hechting/bevochtiging. Door de oppervlaktespanning te beïnvloeden kan de interactie (hechting of juist geen hechting) worden beïnvloed.

Vuistregel: Wanneer de oppervlakte-energie van een vaste stof en vloeistof dicht bij elkaar in de buurt zitten, willen ze graag met elkaar mengen of spreiden.



¹ Source: Osborn & Jenkins, Plastic films: Technology and packaging applications, p 88, Technomic Publishing, Pennsylvania, 1992.

Figuur 4: Links: water op oppervlak met lage oppervlakte energie (PP). Rechts: Water op een oppervlakte me een hoge oppervlakte energie

Voor een optimale hechting is het belangrijk dat het basismateriaal een hogere oppervlakte-energie (2-10mN/m) heeft, dan de coating die er op wordt aangebracht.

¹ <http://plasticsnetwork.files.wordpress.com/2007/12/corona-treatment.pdf>



Intentie

Er zijn meerdere technieken om de oppervlakte-energie en dus eigenschappen te beïnvloeden. Belangrijk is om te weten welke eigenschappen hiermee bereikt kunnen worden. Hieronder volgen een aantal functionaliteiten die met oppervlaktemodificatie bereikt kunnen worden en een indicatie van de bijbehorende oppervlaktespanning.

Water afstotend (hydrofoob)

Oppervlaktespanning < 40 N/mm en contacthoek druppel tussen de 90° en 120°

Wateropnemend (hydrofiel)

Oppervlaktespanning ≥ 73 N/mm

Olie/vet afstotend

Oppervlaktespanning rond < 15 N/mm

Olie en waterafstotend

Oppervlaktespanning rond < 15 N/mm

Zelfreinigend

Ook wel superhydrofoob, superwaterafstotend of lotuseffect genoemd. Doordat water zich slecht aan het oppervlak hecht, rollen druppeltjes gemakkelijk naar beneden en nemen daarmee vuil mee.

Oppervlaktespanning is maximaal 10 mN/mm en de contacthoek van de druppel is groter dan 150° .

Textuur oppervlakte: gevoel, grip

Oppervlakteruwheid, bijvoorbeeld soft touch.

Water oogsten

Vocht opvangen, laten condenseren en weer opvangen met bijvoorbeeld polyester textiel. Bij lage temperatuur gaan vezels open staan (neemt water op), bij hoge temperaturen sluiten de vezels zich en bij nog hogere temperaturen gaat het weer open staan, zo ontstaat een water doseersysteem.

Wrijvingsweerstand verlagen, slijtage weerstand verbeteren

Door een kleiner contactoppervlak te maken wordt de wrijving verlaagd. Door het



toevoegen van slijtvaste deeltjes (zoals silica) kan de slijtageweerstand worden verhoogd.

Oppervlakte geschikt maken voor verdere behandeling zoals verven of lijmen
Oppervlakte-energie van drager en coating op elkaar afstemmen.

Bacterieremmend

Meerdere strategieën hiervoor.

Bacteriën hebben een lipide huid. Wanneer ervoor gezorgd wordt dat deze niet aan het oppervlak hechten, vallen ze er van af. Let op: het probleem is dan nog niet opgelost, want de bacteriën zitten nu ergens anders!

Andere strategie is om de bacteriën juist wel te laten hechten en iets in het oppervlak in te bouwen dat het membraan penetreert en afsterft of een stofje afgeeft waardoor de bacterie zich niet meer kan voortplanten.

Emulsies zoals in crèmes

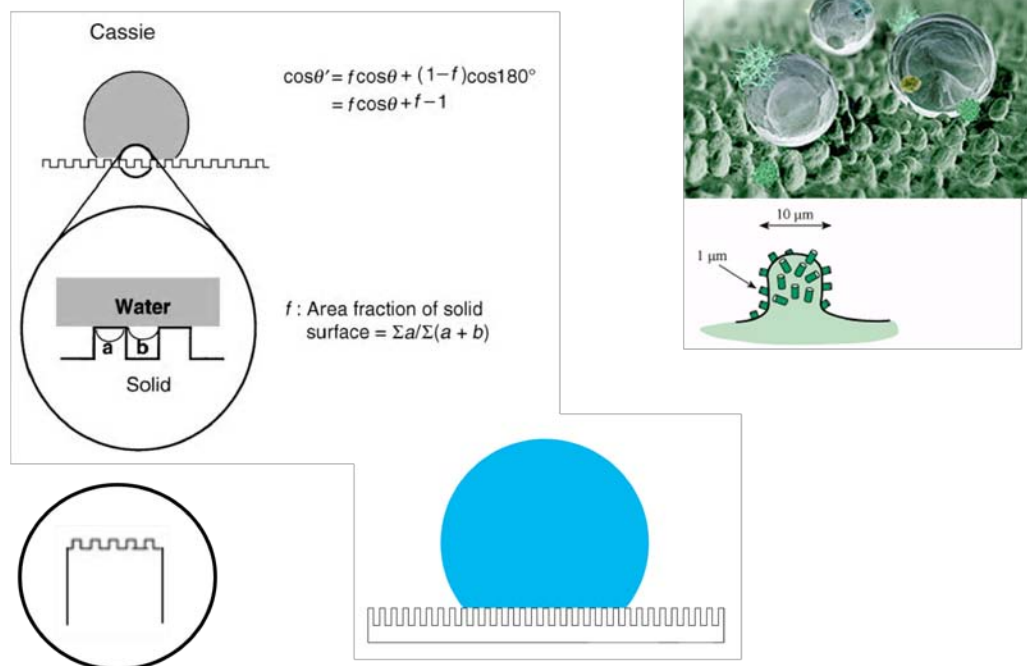
Bij het mengen van stoffen voor crèmes is het belangrijk om de grensvlakken tussen de deeltjes en de stof waarin het wordt opgelost op elkaar zijn afgestemd om een subtiële suspensie te krijgen.



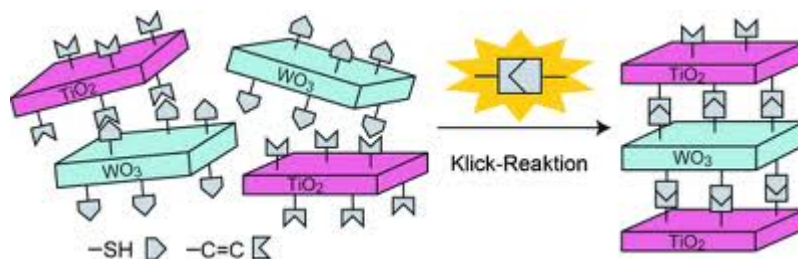
Constructie

In dit hoofdstuk wordt uitgelegd hoe (op micro- of nanoschaal) het oppervlak moet worden gestructureerd om de gewenste functionaliteit te verkrijgen.

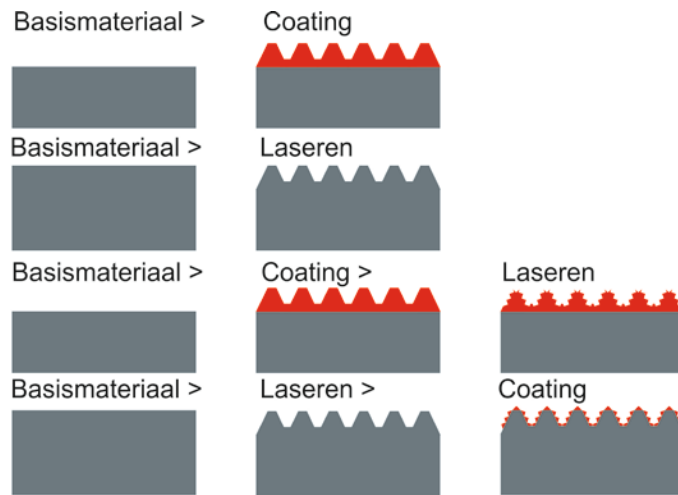
In het geval van waterafstotende oppervlaktes is deze zo opgebouwd dat er zo min mogelijk contactoppervlak is. Er worden als het ware allemaal pilaartjes aangebracht, en op deze pilaartjes worden weer kleinere pilaartjes aangebracht.



Het aanbrengen van deze pilaartjes kan op verschillende manieren. Door zogeheten klikchemie worden verschillende lagen opgebouwd.



Ook kan de structuur worden opgebouwd met een coating of door het oppervlak met een laser te bewerken. Of een combinatie van deze twee. Zie onderstaande impressie van de mogelijkheden:



Eerst coaten en dan laseren wordt gebruikt voor het aanbrengen van barcodes op karton. Eerst selectief laseren en dan een laag aanbrengen wordt bij 3D MID gedaan.

Processen

Er zijn verschillende productie- en behandlungsprocessen om de oppervlakte-energie te beïnvloeden. In dit hoofdstuk worden er een aantal benoemd en uitgelegd.

Chemisch:

Graften (plasma of corona behandeling):

Oppervlak beschadigen (verbreken van de buitenste C-H bindingen van de polymeren) en zo een betere hechting met de lijm mogelijk maken. Indien gewenst kunnen reactieve groepen worden toegevoegd op deze plaatsen.

Primer:

Die goed in de poriën van het materiaal kunnen dringen en voor een goede hechting zorgen.

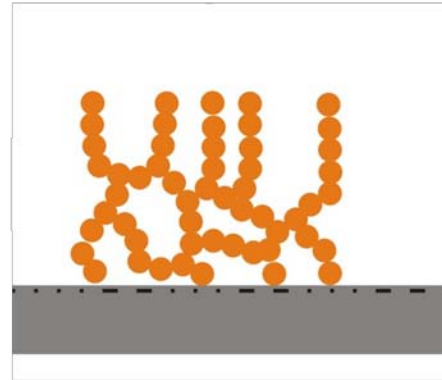
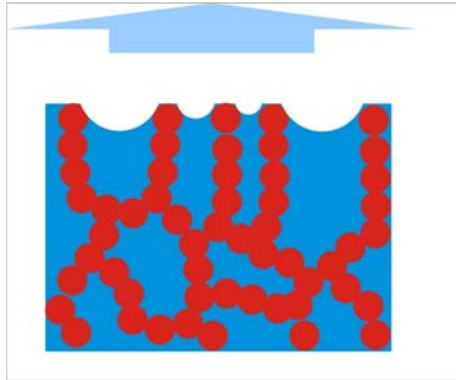
Bevlammen:

De polymeren worden op deze manier opengebrouwen om een betere hechting met de lijm mogelijk te maken.



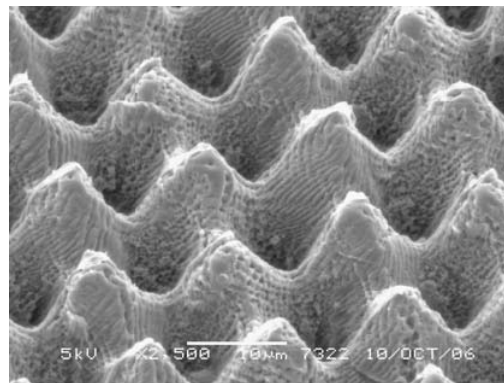
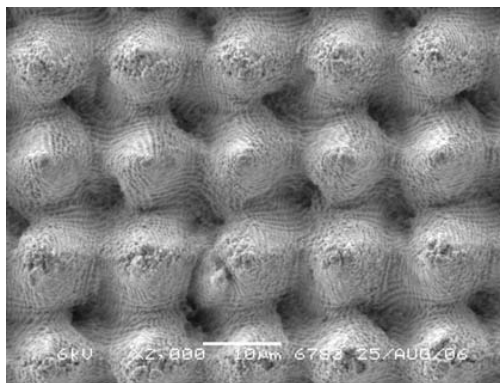
Solgel technologie

Vaste deeltjes worden in een gel gestructureerd. Vervolgens wordt de gel verdampt en blijft de structuur over.



Mechanisch

- Oppervlakte structureren met laser. Dit kan zowel direct op het materiaal, als in een (spuitgiet)matrijs, om het op die manier over te dragen op spuitgietproduct.
- Schuren, opruwen. Omdat de lijmkracht hoofdzakelijk door de Vanderwaalskrachten tot stand komt, is deze methode weinig effectief.



Figuur 5 Links: SEM image van lotuseffect in matrijs, rechts de structuur op het kunststof product (Lightmotif)



Esthetiek

Op het gebied van esthetiek valt er met oppervlaktemodificatie veel te bereiken. Denk aan glans of dofheid en verscheidene kleuren die zijn aan te brengen. Vaak speelt oppervlaktemodificatie een belangrijke rol in de voorbehandeling, om bijvoorbeeld een coating of andere laag aan te brengen. Oppervlaktebehandeling is in dat geval een voorwaarde om de desbetreffende coating aan te brengen.

Perceptie

De haptische (tastzin) eigenschappen zijn te beïnvloeden met oppervlaktemodificatie. Zo is een bijkomend effect van een superhydrofobe oppervlaktestructuur dat de huidwrijving wordt verlaagd en het dus 'soft touch' eigenschappen krijgt. Door de ruwheid te beïnvloeden wordt het contact met het oppervlak beïnvloed.

Verder zit er een hele wereld van oppervlaktemodificatie achter praktisch alle producten. Coatings en lijmverbindingen hebben op de een of andere manier met oppervlaktebehandeling te maken, denk aan een plasmabehandeling om PP te kunnen lijmen. Het is dus vaak niet direct of helemaal niet waarneembaar.

Voorbeelden

Nu volgen een aantal voorbeelden ten aanzien van wat er met oppervlaktemodificatie bereikt kan worden.

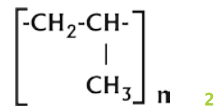
Case 1: Oppervlakte geschikt maken voor adhesie/lijmen

In deze case wordt toegelicht op welke manieren een oppervlakte kan worden bewerkt voor een goede hechting. Anders gezegd: de oppervlakte wordt reactief gemaakt, de oppervlaktespanning wordt verhoogd. Dit kan zowel chemisch als mechanisch.

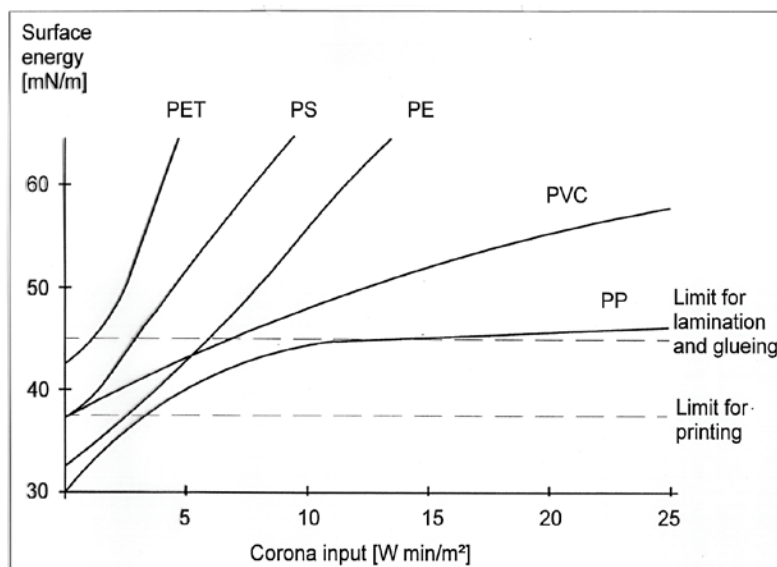


Graften: Plasma of corona behandeling (chemisch)

De scheikundige formule voor PP (polypropreen) is:



De 'backbone' van PP is verzadigd met waterstofatomen. Deze worden vervangen door reactieve groepen. Dit gebeurt bijvoorbeeld door met plasma, waterstof atomen te verwijderen zodat er reactieve plaatsen ontstaan. Op deze plaatsen kunnen reactieve groepen, zoals C=O, COOH, OOH en OH worden aangebracht. Door gewenste gassen toe te voegen tijdens dit proces, wordt er gestuurd in welke groepen er ontstaan. Dit toevoegen van reactieve groepen wordt ook wel "graften" genoemd (nederlands: "enten"). Plasma behandeling is op zichzelf ook al een methode om het oppervlak reactief te maken doordat bij het bombarderen met gasdeeltjes (in het plasma) er sowieso al een oppervlakte ontstaat met een hogere oppervlakte energie, maar deze verhoogde reactiviteit heeft een tijdelijk karakter en verdwijnt na verloop van tijd. Figuur 6 geeft aan wat de relatie is tussen plasma behandeling en verandering in oppervlakte energie. Deze afbeelding geeft duidelijk weer waarom PP lastig is te verlijmen.



Treatability of different polymer films

Figuur 6 Verandering in oppervlakte energie na een plasma/corona behandeling³

² http://www.polisilk.com/pagina_n.htm



Oppervlakte fysisch bewerken: schuren of laser (mechanisch)

Naast chemische aanpassingen aan het oppervlak, kan de oppervlakte energie ook worden veranderd door mechanische bewerking.

Schuren

Het meeste bekende voorbeeld is schuren. Door een oppervlak op te ruwen met schuurpapier ontstaat er een groter contact oppervlak, waardoor er een betere hechting plaats vindt.

Laseren

Een andere methode is met een laser op micro/nano schaal structuren aan te brengen. Kenmerkend is dat thermoplastische polymeren, zoals PP, die boven het glaspoint komen gaan 'vloeien'. Door het thermoplastische gedrag zou de structuur weer uit kunnen vlakken/ terugvloeien. De vraag is in hoeverre de structuren in stand blijven bij verschillende belastingen en temperaturen. Daarnaast is juist bij polyolefinen zoals PP er een sterke neiging om oneffenheden zelfs al bij kamertemperatuur te willen vereffenen (energetisch gunstiger). Dus is het onzeker of oppervlakte structuren in de tijd wel aanwezig blijven.

Case 2 : Oppervlakte functioneel maken: bacteriegroeiremmend / zelfreinigend (superhydrofoob)

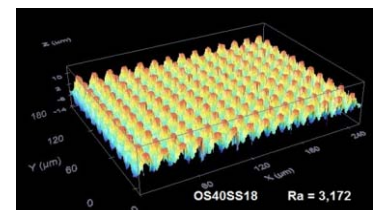
Naast het realiseren van een goede hechting tussen twee materialen, kan het ook gewenst zijn juist geen goede hechting te realiseren. Een oppervlakte bijvoorbeeld waterafstotend (hydrofoob) te maken ofwel de oppervlakte energie verlagen.

Zelfreinigend

Hydro staat voor 'water' en foob voor 'vrezend', dus watervrezend/waterafstotend. Superhydrofoob, superwaterafstotend wordt ook wel zelfreinigend genoemd. Wanneer druppeltjes over een hellend vlak rollen, nemen ze daarbij vuil mee.



Een gebruikelijke afbakening van wanneer een oppervlakte hydrofoob wordt genoemd is: 20–40 mN/mm en de contacthoek van de druppel tussen de 90° en 120°.



3

<http://www.afs.biz/common/uploads/infomaterial/Corona%20Treatment%20of%20PP%20Cast%20films.pdf>



Een superhydrofoob oppervlak heeft de volgende eigenschappen: De oppervlaktespanning is maximaal 10 mN/mm en de contacthoek van de druppel is groter dan 150°. Het verlagen van de oppervlaktespanning kan door het contactoppervlak te verkleinen. Zo kunnen er kleine ‘piramides’ in een oppervlak worden gelaserd, zodat druppels alleen de punten van deze piramides raken. De ruimte tussen de piramides moet niet te groot zijn, anders wordt het contactoppervlak juist vergroot!

Bacteriegroeiremmend

Omdat er weinig tot geen water hecht aan een superhydrofoob oppervlak, betekent dit ook dat bacteriën zich minder snel kunnen delen. Bacteriën gedijen namelijk goed in een vochtige omgeving. Een ander principe is een lipofob (olieafstotend) oppervlak. Omdat sommige bacteriën een vettige buitenlaag hebben, kunnen deze niet goed aan dit oppervlak hechten. Lipofob is daarentegen ook weer hydrofiel (in de meeste gevallen) waardoor er wel water aan het oppervlak hecht, waardoor bacteriën zich juist weer voedingsbodemp hebben. Afstemmen op de toepassing is erg belangrijk.

Nog een paar toepassingen

Onderstaand volgen nog een aantal praktijkvoorbeelden van het toepassen van oppervlaktemodificatie.

Bestekbakje afwasmachine

Wanneer iets snel drogend moet zijn, is de eerste gedachte dat het oppervlak superhydrofoob moet zijn, omdat de druppels dan van het oppervlak afrollen. Alle bestekbakjes worden echter hydrofiel gemaakt (met een corona behandeling), zodat de druppel zich mooi uitspreidt en snel kan opdrogen. Bij een hydrofoob oppervlak vormen zich namelijk dikke druppels die tussen de rasters blijven hangen. Deze zijn te dik om snel op te drogen. Het is dus belangrijk hoe het product gebruikt wordt en goed te kijken naar wat je wilt bereiken (intentie!)

Textiel

In de volgende tabellen op de volgende pagina is te zien waarom water en katoen zo’n goede combinatie is: snelle bevochtiging. PP zit in een midden positie, net als de meeste oliën. Fluorcarbons zijn de ideale water en olie afstotende chemicaliën, maar deze mogen door wetgeving niet meer gebruikt worden. Als gevolg van dit wordt er veel onderzoek gedaan naar vervangingen voor deze fluorcarbons. Interessante opties zijn: sol-gel technologie, imprint, parafines en siliconen.



Chemische groep	Voorbeeld	Opp. energie (mN/m)
-C-OH	Katoenvezel	> 70
-CO-NH-	Polyamide vezel	48
-CO-O-C	Polyester vezel	43
-CH ₂ -	Paraffine finish, polypropyleen vezel	31
-CH ₃	Metaalzoute vetzuren, siliconen, dendrimeren	24
-CF ₂ -	Teflon membraan, FC finish niet optimaal geactiveerd	18
-CF ₃	Fluorcarbon optimaal "geactiveerd"	9

Water/vuil	Oppervlaktespanning (mN/m)
Water	73
Bier	50-60
Wijn	50-60
Olieen	20-30
Water en zeep	25
Ethanol	22

Aan de slag met oppervlaktemodificatie?

De volgende bedrijven bieden diensten aan op het gebied van oppervlakte modificatie:

Laser structureren

Light Motif

<http://www.lightmotif.nl/>

Plasmabehandeling

Maan

<http://maangroup.nl/>

Coatings (poeder en natlak)

Jonkman Coatings

<http://www.jonkman-coating.nl/>

Coatings

Akzo Nobel

<http://www.akzonobel.com>

Onderzoek

TNO

<http://www.tno.nl>

Mesa+

<http://www.utwente.nl/mesaplus/>