

应用报告

应用报告编号: AR 272
行业: 聚合物表面处理
作者: TW, MJI
日期: 06/2014



方法:



Mobile Surface Analyzer –
MSA

Drop Shape Analyzer –
DSA100

关键词: 接触角, 表面自由能, 表面处理, 表面清洁

为什么测试油墨无法展现表面自由能的全部信息

KRÜSS 实验室对测试油墨与接触角测量进行比较性研究

在涂覆、粘合或印刷之前需要对材料进行预处理，处理材料时，有一系列活化表面的方法。这些方法包括热学方法或者电学方法，例如等离子、火焰或电晕处理，以及用氧化气体进行化学处理。同样重要的是清洁步骤，即去除表面的疏水物质。所有这些方法增加了表面自由能（SFE），并因此改善了润湿性和粘附性。

针对涂层材料的 DIN 55660 和粘合工艺 DIN EN 828 等规范指定接触角测量作为测定 SFE 和检查活化或清洁预处理工艺的方法。另外，也常常使用具有某种表面张力的测试油墨液体来评价表面处理效果。

根据油墨测试方法，当固体的 SFE 值和液体的 SFT 值相等时，总是发生完全润湿。但许多科学作者反驳了这种润湿理论，并且表明只有对 SFE 和 SFT 的极性和分散相互作用部分进行分析才能对润湿过程有完整认识。考虑到这些相互作用，接触角测量和油墨测试会经常对评估结果不一，并因此导致对预处理工艺质量的评价也不相同。

在本研究中，我们将 13 种不同材料接触角测量的 SFE 结果与油墨测试结果进行了比较。我们还对三种经等离子处理的塑料进行了比较性测量。当我们考虑极性和分散相互作用的影响时，可以对少量一致和大量偏差的结果做出结论性解释，但对于大部分样品来说，油墨测试的 SFE 结果必须受到质疑。在本文中，也指出了接触角法在测量实践中的一些优点。

背景

未经处理的带有疏水性污染物质的塑料和材料具有低 SFE 和低极性，这些特性导致润湿性和粘附力较差，特别是在与水性清漆、印刷油墨以及粘合剂和涂层物质接触时。因此，需要对聚合物和许多其他材料进行清洁或活化预处理。

常用活化工艺（如等离子或火焰处理）可增加 SFE，从而改善处理效果。接触角测量和油墨测试是测定 SFE 以及检查预处理工艺必要性或有效性的两种常用方法。

测试油墨法

油墨测试基于一种假设，即在液体刚对固体完全润湿后，固体的 SFE 等于液体的 SFT。测试油墨由一系列液体混合物组成，每种液体混合物都具有一定的表面张力，通常以 2mN/m 为增量。在测试过程中，将其中一种油墨用刷子刷到样品上。如果该油墨收缩，则使用下一个具有较低表面张力的油墨，直到刷成稳定的膜，这相当于样品完全润湿。当第一次刷的油墨稳定时，则表面张力逐步增加。刚形成膜的测试油墨的表面张力等同于固体材料的表面能。

接触角法

在测量接触角时，将一滴纯的测试液体滴定到固体样品上，使用相机记录该液滴，并评估视频图像。

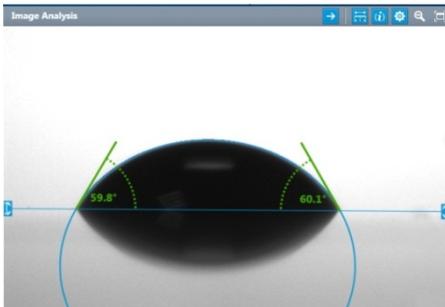


图 1：评估液滴图像以测量接触角

在液滴轮廓线切割表面线的切点处测量接触角 θ 。润湿效果越好，这个角度越小；完全润湿时，该角度是 0° 。

根据 200 多年来经证实的杨氏方程，接触角 θ 、固体的 SFE (σ_s)、液体的 SFT (σ_l) 以及液体和固体之间的界面张力 (IFT) (σ_{ls}) 之间存在基本关系：

$$\sigma_s = \sigma_{ls} + \sigma_l \cos \theta \quad (\text{Equation 1})$$

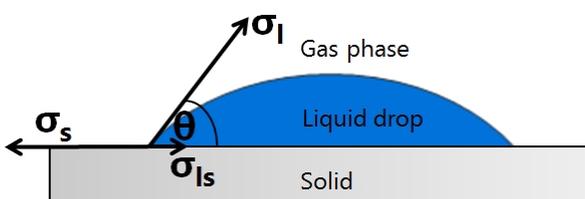


图 2：根据杨氏方程影响接触角形成的变量

使用多种特性的测试液体进行接触角测量使我们能够根据不同的模型计算 SFE 和 IFT。这些模型中大多基于多数液体的表面张力和固体的表面能中都是由极性和色散部分组成。

根据 Owens, Wendt, Rabel 和 Kaelble (OWRK) (见《参考文献》) 建立的模型常用于塑料分析，因此我们也将此方法用于本研究。

实验部分

研究用样品

为尽可能拓宽研究广度，我们研究了 13 种材料，包括塑料、矿物和金属。我们还选择了多种材料特性，包括近乎理想的化学均质表面、技术性原材料以及商业成品。通过这种选择，我们在比较方法时涵盖了广泛的表面分析问题。

Sample	Quality	Designation
Acrylonitrile butadiene styrene	Technical	ABS
Aluminum	Finished product (foil)	Aluminum
Glass	Finished product (microscope slide)	Glass
Mica	Chemically homogenous monocrystal, freshly cleaved	Mica
Polyamide 6 (Akulon® K222-D)	Technical	PA6
Polyamide 6 + 3% Cloisite® 30B	Technical	PA6 + 3% C30
Polydimethylsiloxane	Pure, synthesized	PDMS
Polyethylene	Finished product (film)	PE
Polyethylene terephthalate	Finished product (bottle)	PET

Sample	Quality	Designation
Polypropylene	Technical	PP
Polytetrafluoroethylene	Technical	PTFE
Polyvinyl chloride	Finished product (tablecloth)	PVC
Silicon wafer	Chemically homogenous monocrystal	Si

表 1: 研究用样品

我们还研究了 PDMS、PVC 和 PET 在等离子处理工艺中的 SFE 变化。

样品制备

在进行测量之前，所有样品（云母除外）都用脱脂清洗溶液清洗，然后用热水和冷水彻底冲洗，最后用蒸馏水冲洗。随后用异丙醇除去剩余的水滴。样品最后用干净的压缩空气干燥。

研究用测试油墨

我们对所有样品进行了两种不同系列的测试油墨测试：

A 系列（黄色）：乙醇和水的有色混合物

B 系列（蓝色）：甲酰胺和乙二醇单甲醚（EGMM）的有色混合物

根据标准 ASTM D 2578-84 进行测试

每次测试采用的油墨 SFT 值介于 30 和 56 mN/m 之间（以 2mN/m 为增量）。因此无法测量高于 56mN/m 或低于 30mN/m 的 SFE 值。

接触角测量条件

通过我们的液滴形状分析仪 - DSA100 进行接触角测量，使用软件控制的用于多种液体的滴定系统进行滴定操作。

我们选择三种标准测试液体，即水、二碘甲烷和乙二醇来测定 SFE。该选择涵盖了从纯色散到极高极性的范围，因此特别适用于测定极性部分和色散部分。在质量控制中，通常使用两种测试液体，即水和二碘甲烷进行测量。这两种测试液体代表了极性的两个极端值。

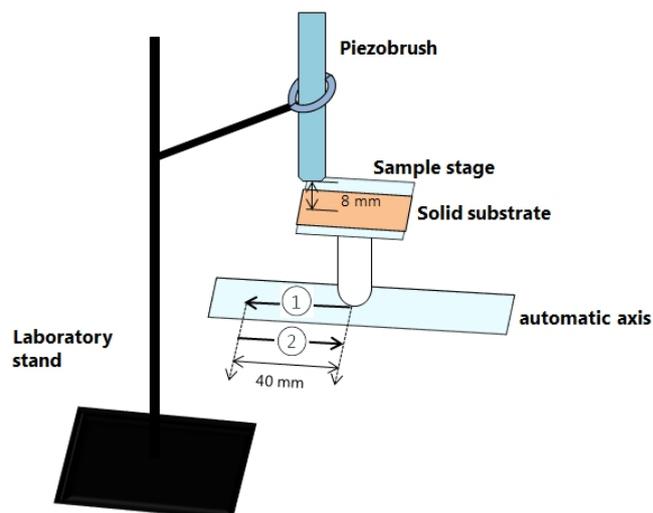
测量了静态接触角（在恒定滴体积下测量）。滴定单元的针头产生液滴，滴定在样品上，随后进行分析。任何样品的接触角都没有随时间变化而变化。

等离子处理条件

我们采用 Rheinhausen Plasma piezobrush® 笔式离子装置

对 PDMS、PVC 和 PET 进行等离子处理。将等离子笔放置在 DSA100 自动样品台上方，距离样品 8 毫米处。轴速设定为 2mm/s，处理工艺开始后，轴将移动 40 毫米的距离，然后再返回，这样总曝光时间为 40 秒。

对于 PDMS 和 PVC 进行了 60s 的等离子处理；在这种情况下，轴再次在等离子笔下移动样本。



标准化等离子处理两个样品的设置

结果和解释

未处理样品的测量

下表包含未经等离子处理的材料的接触角测量和油墨测试的 SFE 结果：

Sample	SFE by OWRK from contact angles [mN/m, pol. fract. in %]	Test ink A [mN/m]	Test ink B [mN/m]
ABS	37.1 [16%]	34	34
Al	55.9 [46%]	≥56	≥56
Glass	64.6 [50%]	>56	>56
Mica	53.7 [24%]	»56	»56
PA 6	50.6 [19%]	≥56	≥56
PA 6+3% C30	52 [24%]	≥56	≥56
PDMS	21.6 [0%]	«30	«30

Sample	SFE by OWRK from contact angles [mN/m, pol. fract. in %]	Test ink A [mN/m]	Test ink B [mN/m]
PE	32.2 [0%]	30	30
PET	44.2 [3%]	34	34
PP	29.6 [0%]	≤30	30
PTFE	16.1 [0%]	«30	«30
PVC	47.1 [3%]	30	32
Si	48.5 [39%]	46	42

表 2: 所有未处理样品的接触角测量和油墨测试之间的比较性测量结果

在两种极低能聚合物 PDMS 和 PTFE 的情况下，SFE 值小于 30mN/m。原则上，此测量范围不能使用市售测试油墨（始于 28 或 30 mN/m）测量。我们无法针对玻璃得出相关性的任何结论，因为接触角测量的 64.6mN/m 值高于采用的测试油墨范围。

表格中标示为绿色的两个样本 PE 和 PP 的结果一致性良好。对于所有其他样品，在许多情况下，接触角和测试油墨结果之间存在很大差异，有时测试油墨之间也存在差异。

基于界面张力的解释

可以看出，结果一致性良好的两个样本具有较低的表面能并且是非极性的，而偏差则发生在较高表面能的极性样本上。这是因为油墨测试忽略了对润湿很重要的变量，即 IFT（参见图 2）。根据测试油墨法，只要 SFE 等于液体的 SFT，就会发生完全润湿。当图 2 的向量 σ_s 和 σ_l 长度相等时，就是这种情况。这未将 IFT (σ_{ls}) 考虑在内。事实上，即使当 σ_s 和 σ_l 相等时，IFT 也可能大于零。

以下图表使用杨氏方程说明在各种情况下 SFE 和 SFT 相等时出现不同润湿的可能性。

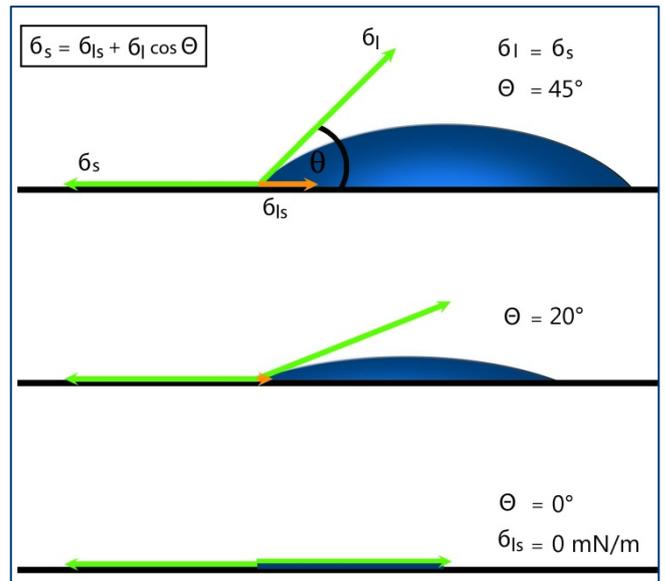


图 4: 尽管 SFE 和 SFT 相等，但润湿不同。接触角越小，IFT 越小。

因此，即使 SFE 和 SFT 相等，也可能发生不完全润湿；事实上，这很有可能。IFT 取决于固体和液体之间的相互作用。在液体和固体之间不存在任何吸引相互作用的情况下，液体倾向于使其与固体的界面最小化，即避免润湿固体。相应地，固体和液体之间的 IFT 在不存在相互作用的情况下最大化并且随着固体和液体之间相互作用的增加而减小。

SFE 或 SFT 的极性和分散部分来源于物理上不同的交互过程。因此，所有测定 IFT 的常用理论都将 SFT 和 SFE 的极性（指数 p）和色散（指数 d）部分考虑在内：

$$\sigma_{total} = \sigma_p + \sigma_d \quad (\text{Equation 2})$$

这样做使得固体 SFE 的极性部分仅与液体 SFT 的极性部分相互作用，并且固体 SFE 的色散部分仅与液体 SFT 的色散部分相互作用

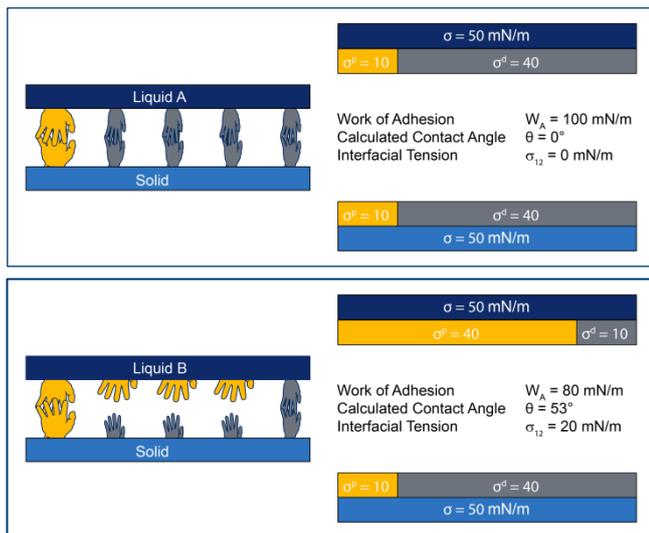


图 5：相间接触相互作用的示意图（上图：完全润湿；下图：不完全润湿）。根据 OWRK 计算 IFT 和粘附力

该图显示总 SFT 为 50 mN/m 的液体与 SFE 为 50mN/m 的固体接触。因此，按照测试油墨的理念，液体应该完全润湿固体。

大手表示极性部分（通常更强），小手分别表示 SFE 和 SFT 的色散部分（通常较弱）。上方图框显示极性部分和色散部分之间完美匹配：固体的每个“极性手”抓住液体的“极性手”，每个“分散手”找到其“分散伙伴”。固体和液体之间的吸引相互作用被最大化并且界面张力消失。在这种界面张力消失的情况下，接触角变为零，如图 4 下部方框所示。但是，在实践中，上述情况近乎只在完全分散的液体与完全分散的固体接触时实现。

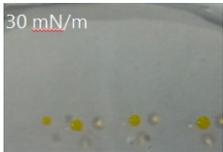
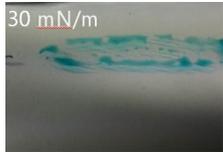
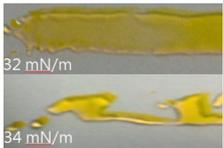
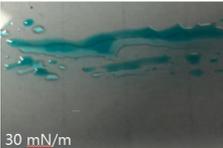
图 5 的下图显示 SFE 和 SFT 的极性和色散部分的分布情况是不同的。在这个例子中，分别只有一对大极性手和小色散手彼此

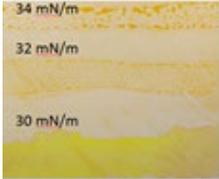
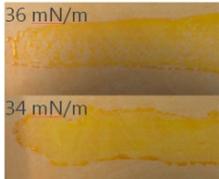
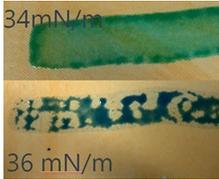
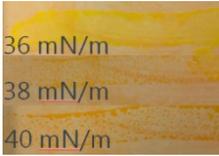
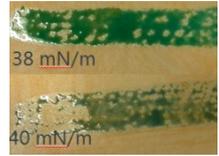
抓取。结果，液-固键中存在多余的界面张力，这种多余的界面张力导致出现不会消失的接触角，如图 4 的顶部和中部方框所示。尽管 SFE 和 SFT 相等，但是当遵循测试油墨理念时，液体不会按预期完全润湿固体。当测试油墨应用于具有不同极性程度的固体时，情况正是如此。

在另一项研究中，我们测定了用于当前研究的测试油墨的极性和色散部分。我们发现 SFT 为 30 mN/m 的测试油墨几乎完全没有极性，并且极性随着 SFT 值而增加。这解释了为什么只在 PP 和 PE 情况下测试油墨检测到的 SFE 值与接触角测量测定的 SFE 值一致。对于这些样品，除了 SFE 和 OFS 相等外，极性也是相同的（极性部分为 0 mN/m）。因此，根据润湿理论，IFT 消失且测试油墨完全润湿固体，即呈现零度的接触角。对于 SFE 和 SFT 相等的测试油墨和固体的所有其他可能组合，极性是不同的，因此使用测试油墨的润湿测试不能得出固体的 SFE。此外，具有相同 SFT 值的蓝色和黄色测试油墨的极性是不同的。这就解释了为什么使用两种不同测试油墨测定的 SFE 不同（例如 Si）。

测量经等离子处理的样品

在研究经等离子处理的样品时，接触角测量值与测试油墨之间的差异最为明显。下表 3a) , b) 和 c) 包含在不同曝光时间处理前后 PDMS、PVC 和 PET 的结果。我们记录了测试油墨的润湿模式。

a) PDMS			
Duration	SFE by OWRK from contact angles	Test ink A	Test ink B
0 s	Total: 21.6 mN/m Polar: 0.0 mN/m Dispersive: 21.6 mN/m	Total: < 30 mN/m	Total: < 30 mN/m
40 s	Total: 40.3 mN/m Polar: 14.2 mN/m Dispersive: 26.1 mN/m	Total: < 30 mN/m 	Total: < 30 mN/m 
60 s	Total: 67.9 mN/m Polar: 42.3 mN/m Dispersive: 25.5 mN/m	Total: 32 mN/m  34 mN/m	Total: < 30 mN/m  30 mN/m

b) PVC			
Duration	SFE by OWRK from contact angles	Test ink A	Test ink B
0 s	Total: 47.1 mN/m Polar: 1.3 mN/m Dispersive: 45.7 mN/m	Total: 30 mN/m 	Total: 32 mN/m 
40 s	Total: 54.1 mN/m Polar: 6.4 mN/m Dispersive: 47.7 mN/m	Total: 34 mN/m 	Total: 34 mN/m 
60 s	Total: 61.7 mN/m Polar: 14.25 mN/m Dispersive: 47.44 mN/m	Total: 36 mN/m 	Total: 38 mN/m 

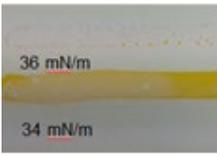
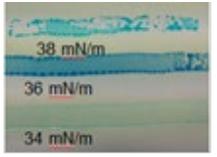
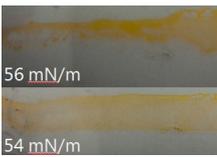
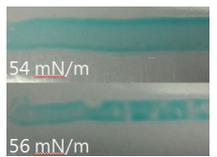
c) PET			
Duration	SFE by OWRK from contact angles	Test ink A	Test ink B
0 s	Total: 47.2 mN/m Polar: 1.6 mN/m Dispersive: 45.6 mN/m	Total: 34 mN/m 	Total: 34 mN/m 
40 s	Total: 70.2 mN/m Polar: 26.1 mN/m Dispersive: 44.1 mN/m	Total: 54 mN/m 	Total: 54 mN/m 

表 3 a-c: 三种未经处理和经等离子处理的塑料的接触角测试和油墨测试之间的比较性测量结果

通过等离子或电晕处理等方法，极性基团由于氧化而被引入到表面结构中。因此，SFE 的变化主要取决于极性部分的增加。根据 OWRK 对接触角评估的整个过程显示了这种处理效果。等离子处理导致 SFE 显著增加，这几乎完全是极性部分增加的结果。

测试油墨没有反映 PDMS 和 PVC 的 SFE 增加。对于这两种塑料，测试油墨在一定程度上对处理效果视而不见。

在 PET 情况下，预处理效果在油墨测试中更明显，但所得值也导致了等离子处理效果的低估。

接触角测量的实用优点

与测试油墨法相比，除了在固体材料的整个极性范围内可靠地测量 SFE 外，接触角测量还有一系列其他优点。例如，如果润湿液体也是确定组成的，则可以从接触角测量获得额外的信息。计算粘附功（见图 5）和 IFT 可以提供关于界面接触性质的信息，这是油墨测试无法获得的。粘附功描述了两相彼此粘合的力，IFT 是指粘合剂或涂层的固有张力，当 IFT 较高时，两相之间更易出现不符合需要的分离作用（例如由水分渗透导致）。

一些测试油墨，特别是在根据 ISO 8296 混合的范围内，包含有毒液体甲酰胺和 EGMM。因此，在通常的质保期间，测试人员的健康可能会受到威胁。而接触角测量可以使用无害液体或对健康危害较小的液体进行。此外，与油墨测试相比，接触角测量所需的物质质量要少得多。

乙醇基测试油墨，如我们研究中的测试油墨 A，也可作为危害性较小的替代品。然而，在这种情况下，挥发性醇含量可能部分蒸发，因此如果瓶子保持打开或经常打开，油墨成分会改变。出于同样的原因，当使用该油墨时，润湿行为可能会改变。这种缺点在更高温度下更严重。

接触角方法的另一个优点是测试介质不会与样品直接接触。因此，测试液体不会被样品污染。在测试油墨的情况下，用笔刷将油墨刷在样本上，并且在测试后，可能污染瓶中的全部油墨。

许多样品只提供一个小区域进行润湿测试。然而，测试油墨需要相对较大的空间以涂敷几条线条，并且互相不得交叉。另一方面，可以通过接触角在几平方厘米上测量 SFE。

在研发出快速易控的接触角测量仪器之前，测试油墨为现场直接表面测试提供了便利性。通过使用我们的便携式液滴形状分析仪-MSA，SFE 的测量与油墨测试一样便携，甚至更快。

另外，在油墨测试中，对润湿行为可能有不同解释，因此结果取决于测试人员。通过使用 MSA，由于测量和评估实现计算机自动化，结果与主观评估无关。

总结

对 13 种材料的接触角测量和油墨测试的比较研究确定在许多情况下 SFE 值存在主要差异，只有两种低能非极性塑料才能获得良好一致性。

我们能够参考 OWRK 润湿模型来解释这些差异，良好的润湿性需要各相在极性和色散部分方面能够匹配，但这不是油墨测试的先决条件。总 SFT 与固体 SFE 相等的油墨极有可能具有不同的极性并且不会完全润湿样品。

在对三种等离子处理的塑料进行比较测量中，对两种材料的处理效果只能通过接触角而不能通过油墨测试来检测。在第三种塑料的情况下，接触角评估的结果也显著高于油墨测试的结果。

除了系统性优势之外，基于复杂理论的接触角测量还凸显了在实践中的一些优点。与油墨测试相比，接触角测量法采用无害物质从而造成的健康危害较小，同时采用的样品量更小。

与油墨测试相比，非接触工艺避免了潜在液体污染。接触角测量对所需的小测试区域和在较高温度下进行测量的可能性也是有益的。由于使用了诸如便携式液滴形状分析仪 - MSA 等新型便捷仪器，油墨测试的前期优势（例如移动性和速度）不再存在。MSA 的另一个优势是完全自动化测量，与用户主观评估无关。

参考文献

D. H. Kaelble, Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. In: J. Adhesion 2 (1970), P. 66-81.

D. Owens; R. Wendt, Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. In: J. Appl. Polym. Sci 13 (1969), P. 1741-1747.

W. Rabel, Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. In: Farbe und Lack 77, 10 (1971), P. 997-1005.

You can find many more interesting Application Reports on our website under <https://www.kruss.de/services/education-theory/literature/application-reports/>