

应用报告

应用报告编号: AR280
行业: 汽车
作者: Daniel Frese
日期: 10/2016



便携式表面能分析仪 – MSA

方法: 

关键词: 表面改性, 火焰处理, 纤维增强聚合物, 表面自由能

聚合物表面的火焰处理工艺优化

汽车内饰玻璃的移动式接触角测量

聚合物基复合材料越来越多地用于汽车制造中以减轻重量。通常, 必须处理这些材料的表面以获得稳定的附着力。以汽车内部的车身饰件为例, 我们展示了如何使用便携式接触角测量仪精确地跟踪火焰处理。

我们的一位客户在使用装饰膜后发现不合格率很高-膜在某些点与基材有些脱离。测试油墨显示无局部差异。在几个小时内, 现场火焰处理过程的各种参数发生了变化, 并在不同点确定了表面自由能。SFE 是在便携式表面能分析仪-MSA 的帮助下, 根据表面处理后的接触角测量值计算得出的。这表明工件的一侧没有被系统性地激活, 这可能是由于火焰与复合材料表面之间的距离过远所致。



图 1: 汽车内饰。在此次调查中, 主要针对仪表板盖的基本组件进行了测量和研究。

背景

汽车工业中的聚合物复合材料

基于聚合物的新型复合材料正越来越多地用于汽车领域, 以替代钢, 铝和玻璃等材料。这样做的主要原因是重量的大幅降低, 因此随之而来的是油耗和二氧化碳排放量的减少。为了满足汽车工业中的高质量和安全性标准, 必须可靠地涂覆并稳定地粘结这些材料。但这正是在实践中出现诸如胶粘剂不稳定或油漆和薄膜脱落等问题的地方。

表面自由能及其对粘附行为的影响

出现此类问题的原因是因为聚合物通常具有较低的表面自由能 (SFE)，这会阻碍液体涂层的扩散以及固体与液体之间的物理化学键重新组合。因此，首先必须对聚合物材料的表面进行改性，从而增加材料表面的 SFE。以这种方式，确定涂层和粘合剂粘合作用的物理效果（例如，铺展系数，粘合力，界面张力）被优化。用于修饰聚合物表面的可用技术包括火焰处理，等离子体处理，电晕或化学处理。处理后 SFE 的变化可以通过使用 Owens, Wendt, Rabel 和 Kaelble (OWRK) 模型进行至少两种液体的接触角测量来量化[1]。

玻璃纤维增强聚合物的火焰处理

一家供应用于汽车内饰的玻璃纤维增强聚合物零件 (GFR-PP) 的供应商与我们联系，并报告了装饰膜在仪表板上的粘附性问题。在涂膜之前，先通过火焰处理对覆盖层进行修饰。根据随后用测试油墨确定的 SFE，处理效果显然令人满意。然而实际上，活化后的装饰膜还是出现了不少点的脱落。因此使用测试油墨无法检测出这些问题区域与其他经过火焰处理的区域之间的任何差异。

接触角测量是一种有效的测试方法

对于供应商无法使用测试油墨实验来解决这一问题，我们的答案是测量接触角。另外测试油墨也提供不了有关 SFE 极性参数和色散参数的信息，但接触角测量值可以区分这些值，因此还可以计算出具体的物理参数，例如粘合力与界面张力。因此，可以对这些材料进行特别优化，从而使胶粘剂或涂层与表面之间的粘合力达到最大。应用报告[2]还比较了测试油墨和接触角的差别，并在[3]中有了更详细的描述。

实验部分

接触角的测试是使用便携式表面分析仪 (MSA) 在客户的生产车间现场进行的。整个测量过程是非破坏性的。使用 MSA，就无需切割较大的非扁平零件或将样品转移到实验室测试。在测试过程中，两种已知测试液体（水作为极性溶液，二碘甲烷作为非极性溶液）被滴在复合部件的表面，并随后分析了液滴形状。图 2 中通过示例展示了在未经处理和经火焰处理的聚丙烯 (PP) 表面上的测量结果。

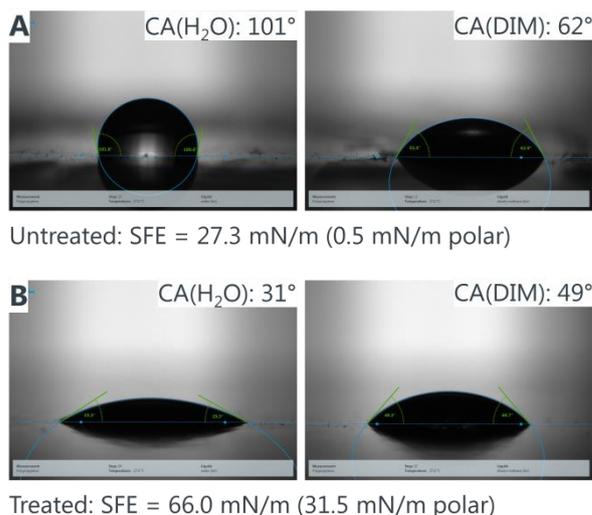


图 2: 在未经处理的 (A) 和经火焰处理的 (B) 聚丙烯表面上，水 (左) 和二碘甲烷 (DIM; 右) 的接触角测量值。根据 OWRK 公式计算的表面能值。

使用表 1 中列出的参数，根据 OWRK 公式计算 SFE 值。

表 1: 所用测试液体的表面张力 (σ)，以及极性参数 (p) 和色散参数 (d)。

测试液体	σ [mN/m]	σ^d [mN/m]	σ^p [mN/m]
水	72.8	21.8	51.0
二碘甲烷	50.8	50.8	0.0

基于通过接触角测量方法来筛选不同的火焰处理参数。为此，分别用相同的参数（气体流量，气体/空气比等）对三个仪表板盖进行处理。然后在每个样品的八个不同位置测定其表面自由能，以及表面自由能的极性参数和色散参数（图 3），然后再对另外三个样品进行不同条件的火焰处理，并进行测量。总共有 24 个零件在八种不同条件下进行了火焰处理，火焰处理后仅在大约两个小时内就地进行了评估，并且使用便携式表面能分析仪进行了 380 多次接触角测量。



图 3: 仪表板样本盖的示意图。在每种情况下，都在八个位置进行测量，在此处进行相应标记。

结论

在图 4 中以示例的方式显示了样品 11 的 SFE 值，其中具有基于极性参数和色散参数的 SFE 值，这些值是基于所研究的八个区域的接触角测量结果确定的。

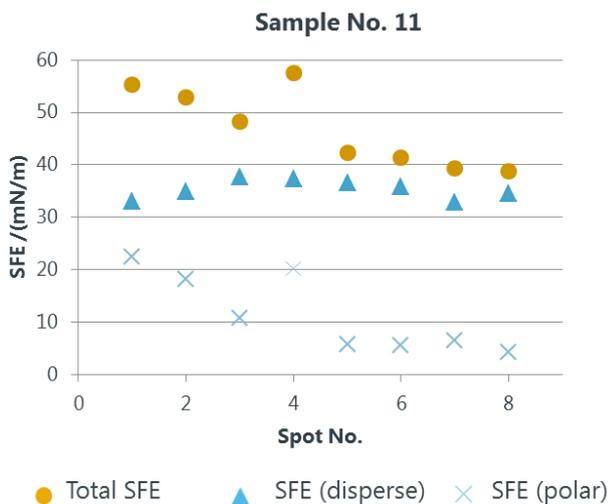


图 4: 样品 11 的 SFE 值与极性和色散参数的关系

区域 1-4 具有相当高的 SFE 值，同时由于进行了火焰处理而具有高极性参数，但是区域 5-8 的值明显较低。因此，我们认为样品的左侧被很好地活化，并为随后的涂覆过程中稳定结合提供了非常好的相互作用。另一方面，与未处理的表面相比，右侧的 5-8 的 SFE 值仅显示很小的变化（参见图 2）。

通过对所有样品的测量区域 SFE 值的观测，我们可以明显的证实这一发现（图 5）。火焰处理过的零件（5-8）右侧显然未被明显的激活。

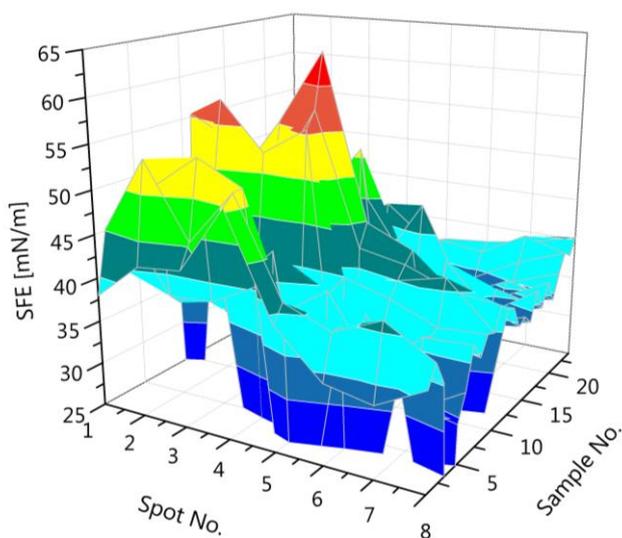


图 5: 所有 24 个调查样本中 8 个调查点的 SFE。

这一发现为客户的实际观察现象提供了很好的解释，即装饰膜表现出粘附性问题，尤其是在该领域。解决样品右侧粘附不足的一种解决方案是调整该区域火焰与样品之间的距离。

此外，通过查看经过不同处理的零件的 SFE 值，可以快速找到修改后的火焰处理参数的最佳选择。在每种情况下，将三个样品在相同条件下进行火焰处理。样品 10-12 表现出 SFE 的最大增加幅度，特别是极性参数的大幅增加，因此，此处使用的火焰处理参数为具有良好附着力的最佳处理条件。

总结

聚合物复合材料的表面处理对于涂层的稳定性来说是必不可少的。但是，尽管测试油墨或仅用一种测试液体进行的测量却无法提供有关表面极性参数的信息，并且测试结果高度依赖于用户，人为误差非常大，但使用 MSA 进行表面自由能的移动测量可以提供可靠，定量的表面测量。这是经过玻璃纤维增强聚合物制成的仪表板护盖的火焰处理实例证明的。移动接触角测量结果显示材料表面的活化不均匀。筛选了八种不同的火焰处理设置，可以快速优化参数。直接在现场进行不到两小时的无损测量，便可以快速地降低次品率。

参考文献

- [1] D. K. Owens, R. C. Wendt, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", J Appl Polym Sci 13, 1741 (1969).
- [2] T. Willers, M. Jin, AR 272 - "Why test inks cannot tell the full truth about surface free energy" (2014), www.kruss.de
- [3] K. L. Mittal, "Advances in contact angle, wettability and adhesion", Vol. 2, Wiley-Scrivener, ISBN 978-1119116981 (2015).

您可以在我们的网站下找到更多有趣的应用报告。

<https://www.kruss.de/services/education-theory/literature/application-reports/>