






应用报告

应用报告:	AR296		
应用领域:	涂料、油漆和清漆		
作者:	Dr. Andrew Mellor (KRÜSS) Petra Della Valentina (BYK-Chemie)		
日期:	8 / 2021		
测量方法:	  	Drop Shape Analyzer - DSA100	Force Tensiometer – K100
关键词:	附着力、涂层、接触角、界面张力、多层涂层、极性、底漆、铺展系数、表面张力、表面自由能		

预测涂层的性能

了解涂料的接触角和表面张力，是开发涂层配方的基础

有效评估和预测涂层性能的方法在新材料开发/质量控制中至关重要。特别是在多层结构的情况下，对个别成分进行细致的微调有利于获得良好的润湿性，从而优化涂布性能。通过合适的测量方法，可以预测多层体系在涂层稳定性方面的行为，指导涂料中有效成分的选择，显著减少了调控配方的时间和成本。

在本篇报告中，分别测量了汽车底漆（固化后的）和色漆（液体）的接触角和表面张力，来研究涂层/基材的涂覆性能。分析中还包括了根据上述接触角和表面张力值计算得到的结果，即表面自由能（极性和色散部分）、粘附功、铺展系数、界面张力和“润湿包络图”。结果显示了聚醚大分子改性聚丙烯酸酯添加剂是如何用于优化基材涂层性能的。

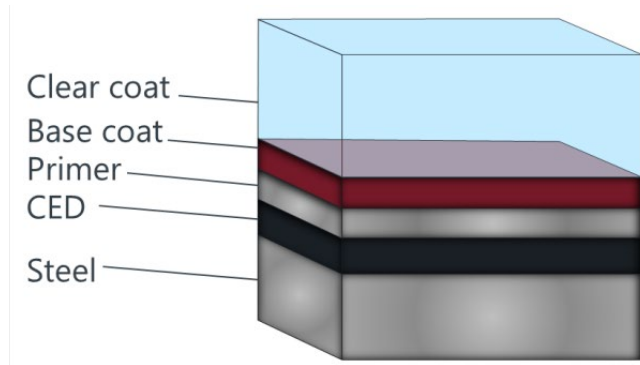


在过去的十年间，人们对生产更高价值的“智能”材料的兴趣日益浓厚[1-3]。在这种材料的生产过程中，功能涂层经常被用来选择性地增强某种特性。由于这个原因，已经开发出了许多涂层的应用，包括自清洁、抗腐蚀、抗菌、抗摩擦、环境友好、超疏水/亲水和疏油/亲油等。近来，在设计中加入多种功能涂层的项目越来越普遍[4]。随着这些多层复合材料的复杂性增加，确保各涂层之间兼容性的挑战也随之增加。由于各层都是相互连接的（直接或间接），考虑最终产品中所谓的“兼容性”往往是有帮助的。

在工业中，不同的涂料往往来源于不同的供应商，并且通常根据不同的配方进行设计，即水性或者油性。因此，添加剂经常被用来优化涂层性能并保持涂层和基底的兼容性。

多层涂料的结构

确定使用最合适的添加剂和正确的用量是很棘手的，通常需要经过耗时的反复试验过程。利用合适的测量方法可以更容易地预测润湿行为和涂布性，从而显著减少重新配制所需的成本和时间。



1: 成品车身零件多层涂层横截面的示意图[5]

在汽车工业中，多层涂层已经成为一种标准并且普遍的体系了。在典型的例子中（见图 1），阴极电泳涂层首先被应用于裸露的钢铁部件。然后，添加底漆，接着是着色的底漆（以达到所需的颜色）。清漆则用来增加光洁度（光泽度、流动性、耐磨性、质地等）[5]。在优化底漆/色漆涂料相容性时，通常需要增加固化底漆的表面自由能，以促进良好的涂层性能。传统上这是很难实现的，然而，最近的发展表明，使用聚醚大分子改性的聚丙烯酸酯可以解决这个问题[6]。

分析涂层之间兼容性的参数

良好涂层性能的基础是两相之间（即基材-液体）的润湿行为。接触角和表面张力（SFT）可用来分析涂层和基材的兼容性和稳定性。同时，表面自由能（SFE），及其极性和色散部分，粘附功（WoA），扩散系数，界面张力（IFT；经常被称为“界面能”），和“润湿包络图”等也可以用来进一步分析涂层和基材的附着稳定性。

人们对评估涂层的附着力给予了很大关注，即涂层和基材的相互关系。对于这一点，人们通常会关注基材和涂层之间的粘附功。涂布性能描述了基材可以被液体涂布的难易程度。与附着力一样，快速轻松地评估基材涂布性的能力是开发和配制涂层材料的重要条件。

WoA 描述了作用于界面上的力的平衡，即 SFT、SFE 和 IFT。SFT 和 SFE 可以分别描述为衡量表面积的增加对液体和固体的不利程度。因此，WoA 粘附功表述的是将两相

分开需要做的功，或可被视为衡量界面处两相分离的强度。IFT 界面张力表示由于两种材料的不匹配（即极性/非极性比例）造成的两相间的不兼容性。换句话说，粘附功比较高的，涂料在基底上脱落的可能性比较低。

粘附功表征的是涂料从基底脱落的可能性，可用粘附功作为涂层稳定性的常规预测指标。这种方法通常很有效，但是也有局限性。具体来说，WoA 粘附功值没有告诉我们关于 SFT 和 SFE 相对于彼此的大小。

实验部分

样品及其制备

我们将不锈钢板涂汽车油性底漆作为此次实验的固体样品。对于其中的两个样品，底漆溶液分别通过添加 0.1% 体积的 BYK-310 和 0.3% 体积的 BYK-3560 进行改性。涂装后，每个样品在空气中放置 10 分钟，使底漆通过溶剂的蒸发而固化。固化后（20 分钟，140°C），每个样品被喷上红色的水性色漆。样品用喷枪进行喷涂，使涂层厚度产生从 0 微米到 20 微米的梯度。这就产生了一种梯度结果，即每个样品上色漆的厚度从 0 微米逐渐增加到 20 微米。在涂抹完色漆后，对所有三个样品进行了拍照，并对相对的涂层性能（覆盖率、分布、着色）进行了目视检查。

接触角和表面张力测量及其评估

在底漆固化后，涂抹色漆之前，使用 KRÜSS DSA100 以及 5 种液体对每个样品进行接触角测量，使用的测试液体从极性到非极性都有。根据 OWRK 模型[8-10]计算 SFE 表面能，固体 (s) 和液体 (l) 的极性 (p) 和色散 (d) 部分。

$$\sigma_{ls} = \sigma_l + \sigma_s - 2 \left(\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \right),$$

其中 σ_{ls} 、 σ_l 和 σ_s 分别表示固液界面张力 IFT、液体表面张力 SFT 和固体表面能 SFE。

色漆的静态表面张力是由 KRÜSS 张力仪-K100 并使用 Du Nuöy 环法测定的。

在此之后，采用 KRÜSS 液滴形状分析仪-DSA100 测量同一色漆在已知表面能 SFE，且非极性的固体（PDMS - Sylgard184）上的接触角。在没有极性相互作用的情况下，OWRK 模型可以被简化为色漆 SFT 的非极性部分。随后计算出表面张力的极性部分

$$\sigma^p = \sigma^{\text{total}} - \sigma^d,$$

其中 σ_{total} 、 σ_p 和 σ_d 分别表示总表面张力、表面张力中的极性部分和表面张力中的色散部分。

所有上述表面能 SFE 和表面张力 SFT 的测定都是由 KRÜSS ADVANCE 软件在座滴法模式下自动进行的。

通过输入表面自由能和表面张力数据，ADVANCE 软件的粘附分析工具会自动计算出所有涂层/基底粘附功 (WoA)、界面张力 (IFT)、扩散系数 (S) 和理论接触角的等值曲线图。

结论

对照样品和 BYK-310 的 SFE/SFT 结果的目视评估

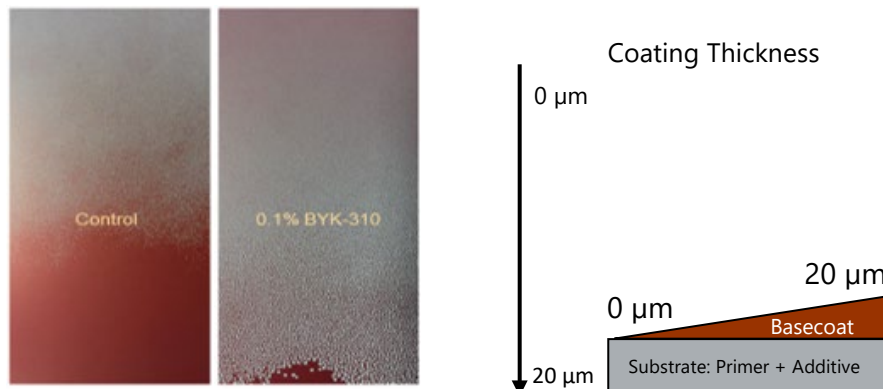


图 2 左图：使用和未使用 BYK-310 添加剂后固化底漆的照片，随后喷涂不同厚度（20–0 μm ）的红色底漆。右图：说明每个试样从顶部（0 μm ）到底部（20 μm ）厚度梯度的示意图[5]。

为了研究底漆添加剂 BYK-310 与特定色漆配方的相对性能，将含 BYK-310 和不含 BYK-310 添加剂的底漆涂在钢铁基材上进行测试。涂抹后，底漆被固化，形成一个坚固的基材。然后将所选择的（红色）色漆喷涂在已经固化的底漆层上。在喷涂过程中，每个样品的底漆厚度从顶部（~0 μm ）到底部（~20 μm ）不等。通过对完全涂覆的测试板进行目测（见图 2），可以明显看出添加 0.1% 的 BYK-310 对底漆层的涂覆性有明显的不良影响，即使在相对较高的涂层厚度下也是如此。

为了更好地理解并解释底漆/色漆界面处的行为，通过接触角测试了两个固化底漆的表面能，以及色漆的表面张力特性（见表 1）。

表 1: 分别是色漆和两个底漆样品的表面张力 SFT (顶部) 和表面能 SFE (底部) 数据。同时标注出了极性(p)和色散(d)成分, 极性比例 (%) [5]。

Coating Data

Sample	σ^{tot} [mN/m]	σ^{d} [mN/m]	σ^{p} [mN/m]	Polarity (%)
Basecoat (Red)	29.30	22.40	6.90	23.55

Substrate Data

Sample	σ^{tot} [mN/m]	σ^{d} [mN/m]	σ^{p} [mN/m]	Polarity (%)
Primer Control	26.80	22.60	4.20	15.67
Primer + 0.1% BYK-310	25.40	20.20	5.20	20.47

参考表 1 中的数值, 很明显能够发现, 添加 BYK-310 对固化底漆的总表面能 SFE 的影响几乎可以忽略不计。通常评估涂料性能的经验法则是: "如果基材的总表面自由能等于或大于液体的总的表面张力, 那么就可以实现良好的润湿性"。但, 这个经验法则是不可靠的; 事实上, 在这种情况下, 两个样品的涂布性差异不能用这种方式进行解释。即两个样品的 SFE 值都小于色漆的 SFT 值。

采用表 1 中的数据, 可以根据极性/色散比例来区分两个样品, 但是, 从这点上看不出哪种基材的性能会更好。因此, 我们可以得出结论, 比较涂层/基材的 SFT 和 SFE 不足以预测涂层的可涂覆性。

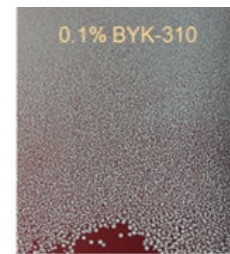
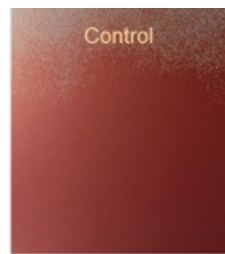
进一步评估对照样品和 BYK-310 的粘附相关参数

幸运的是, 仅通过 SFT 和 SFE 数据就足以计算出一系列更高层级的参数, 使我们能够建立一个更详细的基材/涂层界面图, 而不需要收集任何更多的数据。WoA、IFT 和扩散系数 (S) 与评估涂层性能高度相关。表 2 显示了对照组/色漆和 BYK 310/色漆体系的计算润湿性参数。

表2: 对照组/色漆和BYK 310/色漆组合的WoA、IFT、S和接触角(理论)的计算值。单个试样的图像如下所示[5]。

Adhesion Analysis

	Interface between basecoat and	
	Primer Control	Primer + 0.1%BYK-310
WoA	55.77 mN/m	54.52 mN/m
IFT	0.33 mN/m	0.18 mN/m
S	-2.83 mN/m	-4.08 mN/m
θ	25.41°	30.59°



WoA 值通常被视为表征涂层性能的方法。然而, 这种方法确实有一些缺陷。在比较两种底漆/底层涂料体系的 WoA 值时, 这一点很明显(见表 2)。虽然 WoA 的趋势确实与观察到的涂布性一致, 但其数值仅相差 2.3%。从这个分析中, 我们可以预期这两个系统在粘附力方面的表现相似, 但显然这并没有告诉我们这两种基材的涂布性能。

此外, 虽然 IFT 值确实显示出对照组和 BYK-310 样品之间有较明显的差异, 但趋势是错误的, 即对照组体系的 IFT 值比 BYK-310 的高(表明兼容性更差)。但在汽车工业中, 小于 1 mN/m 的 IFT 值都是可以接受的, 这两个样品的情况也是如此。

铺展系数是预测涂层性能的一个可靠指标

作为涂料性能的指标——涂料/基材体系的铺展系数通常被忽视。然而，在这种情况下，两个体系的 S 值似乎很好地遵循了观察到的涂布性，无论是整体趋势还是相对差异（添加 BYK-310 后为-144%）。当考虑到 S 所代表的意义时，也就很好理解了。

与 W_oA 不同， S 是有利于润湿平衡（SFE）的力与不利于润湿（SFT, IFT）的力的直接测量。在许多方面，被认为是上述经验法则的定量版本，即“如果 S 大于零，那么将涂料和基材之间能够实现良好的润湿”。计算铺展系数 S 比直接比较基底表面能 SFE 和涂料表面张力 SFT 的好处是，铺展系数考虑了界面上的粘附和内聚力的平衡，以及每个成分的极性/非极性比例。在此基础上，我们认为铺展系数 S 可以作为评估涂层性能的一个重要的参数。

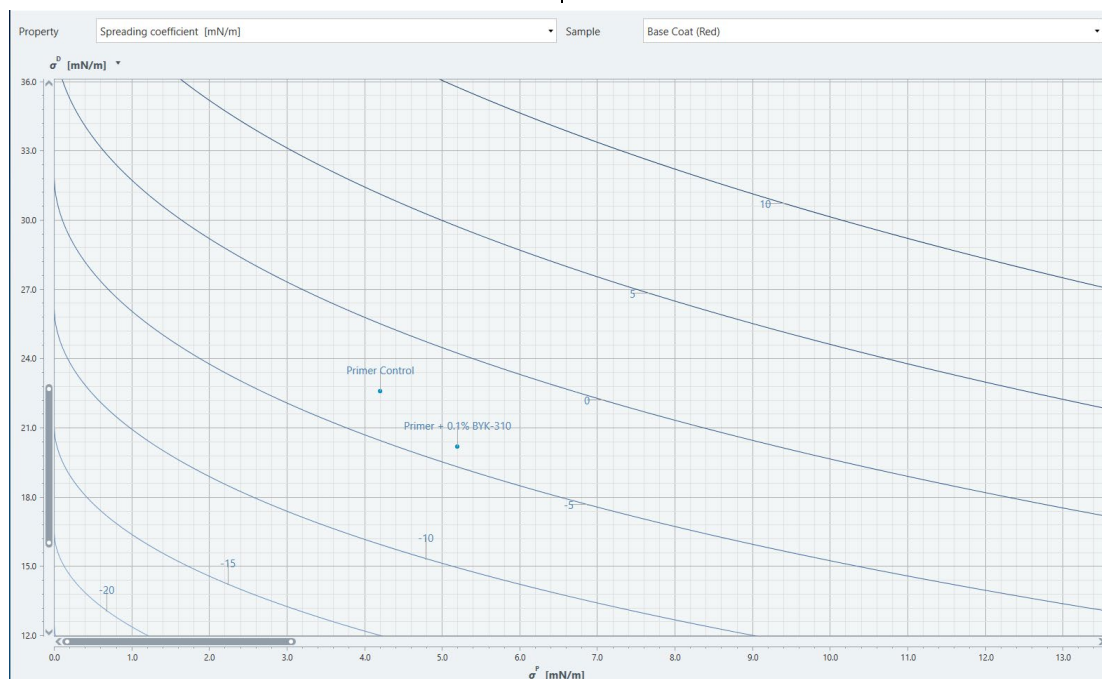


图 3: 铺展系数的 Iso 图，显示了对照组/色漆和 BYK310/色漆组合的数据。Iso 线表示整个图形中铺展系数 S 的值[5]。

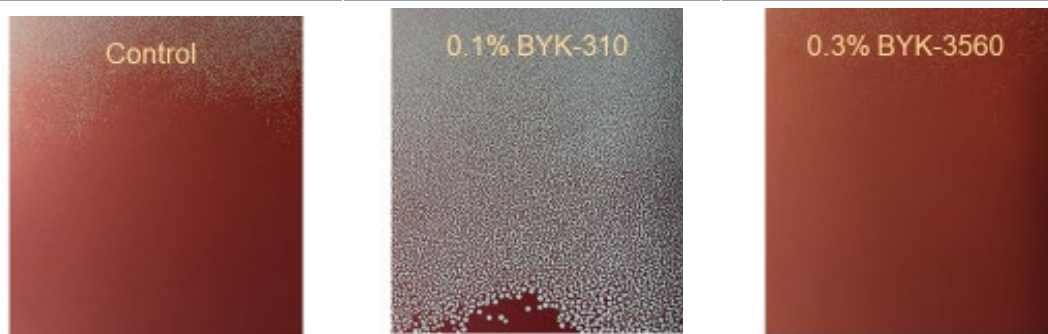
通常情况下，单一涂料的配制/重新配制是一个漫长的过程，还会考虑很多潜在的替代品。考虑到这一点，使用 iso 线图来分析是非常有用的。通过直观的信息，可以很容易的找到下一步需要开发的涂层。图 3 显示了为对照组和 BYK 310 选择的色漆涂料的扩散系数的 iso 线图。从这个布局中，可以看到，对照组样品在铺展性方面有更好的表现，因为它更接近 $S=0$ 的线。也可以用这样的 iso 线图来优化涂布性能。

以铺展系数 S 为准则优化的新配方

以上述研究为指导，开发了一种新的底漆配方。这次使用了聚醚-芳香剂改性的聚丙烯酸酯添加剂，命名为 BYK-3560，取代了 BYK-310。由于之前已经记录了所有关于色漆的相关数据，所以只需测量新底漆固化后的 SFE，就可以得到一整组新的数据。

表3: 所有三个测试样品/色漆组合的WoA、IFT (YSL)、S和 θ (理论) 的计算值。每列下方包含测试样品的图片[5]。

	Interface between basecoat and		
	Primer Control	Primer + 0.1%BYK-310	Primer + 0.3% BYK-3560
WoA	55.77 mN/m	54.52 mN/m	61.01 mN/m
IFT	0.33 mN/m	0.18 mN/m	0.19 mN/m
S	-2.83 mN/m	-4.08 mN/m	2.41 mN/m
θ	25.41°	30.59°	0.00°



与对照组样品相比，新的 BYK-3560 基底总表面能 SFE 和极性部分明显增加，而非极性部分基本保持不变。。通过图 3 中的 iso 线图，可以观察到极性部分的增加将使铺展系数 S 值比对照体系的 S 值高出约 200%。实际上，随后对各种参数的计算表明，S 增加了 185%以上。值得一提的是，该体系的 WoA 值与对照组和 BYK-310 体系的 WoA 值相比有明显的增加，这表明所选择的底漆配方具有更强的涂层/基底粘附力。BYK-3560 体系的界面张力 IFT，虽然相对于对照组有所改善，但与 BYK-310 体系非常相似。

在确认 BYK-3560 基材是改善色漆涂覆性的潜在候选材料后，我们将固化后的基材以与其他样品相同的方式进行了喷涂。在这种情况下，对样品的目测表明，基材的涂层得到了极大的改善，与 S 值的改善相一致。最值得注意的是，性能的改善使得样品在较低的涂层厚度就能得到更完整的涂覆，并且减少了色漆涂料的用量。不但提高了涂层工艺的效率，也降低了成本。

总结

在汽车底漆中加入 0.1%的 BYK-310 后，汽车色漆的涂层性能（可涂性）明显下降。从接触角和表面张力测量得到的数值，确定了该体系的润湿性参数：粘附功（WoA）、界面张力（IFT）和铺展系数（S），并分析了涂层-基材的整个体系。经比较，WoA 和 IFT 都不是评估涂层稳定性的充分指标（含 BYK-310 或不含 BYK-310）。相比之下，两个样品的 S 值差异要明显得多，且能够提供了一个更清晰的涂层性能的定量指标。

经过上述分析，对第三个体系进行了研究，这次使用的是聚醚-芳香剂改性的聚丙烯酸酯添加剂（BYK-3560）。在这种情况下，添加 0.3%的 BYK-3560 可显著改善基材的涂布性。检查该体系的润湿性参数，发现添加 BYK-3560 后，WoA 明显增加，最值得注意的是，S 值比对照样品增加了 185%，这一发现有助于在较低的底漆厚度下充分涂覆基材。使用含有 BYK-3560 的底漆被证明可以有效地改善特定色漆配方在汽车底材（钢材）上的涂覆性。作为性能改善的直接结果，在较低的底漆厚度下，可以实现视觉上可接受的底材润湿性。

此研究报告展示了粘附分析作为一种有效工具，是如何指导新的底漆/色漆涂料的开发，以及帮助解决涂层问题的。

缩写

IFT	interfacial tension between a liquid and a solid
S	spreading coefficient
SFE	surface free energy of a solid
SFT	surface tension of a liquid
WoA	Work of Adhesion

符号

θ	contact angle
σ_l	SFT of a liquid
σ_s	SFE of a solid
σ_{ls}	IFT between a liquid and a solid
Superscript d	disperse part of SFE or SFT
Superscript p	polar part of SFE or SFT

参考文献

- [1] P. I. Dolez, J. Mlynarek, 2016, Smart Materials for personal protective equipment: Tendencies and recent developments, p.497-517, Woodhead Publishing.
- [2] N. Shehata, M. A. Abdelkareem, E. T.Sayed, D. E. Egirani, A. W.Opukumo, 2021, Smart Materials: The Next Generation, Encyclopedia of Smart Materials, p. 1 – 12, Elsevier Inc.
- [3] J. L. Hu, 2016, Active Coatings for Smart Materials, p. 1-7, Woodhead Publishing.[4] J. J. Moore, D. Zhong, 2003, Advanced Coatings for Structural Materials, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2nd Ed.), p. 1-12, Elsevier Science Ltd.
- [4] J. J. Moore, D. Zhong, 2003, Advanced Coatings for Structural Materials, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2nd Ed.), p. 1-12, Elsevier Science Ltd.

[5] P. D. Valentina, Hamburg, 12/11/2019, Anwendungsbeispiele aus der Tensiometrie, BYK-Chemie GmbH.

[6] „BYK-3560 und BYK-3565 ausgezeichnet!“, www.altana.de, BYK Chemie GmbH, 04/09/2018, <https://www.altana.de/presse-news/artikel/byk-3560-und-byk-3565-ausgezeichnet.html>

[7] S. Ebnesajjad, A. H. Landrock, 2015, Adhesives Technology Handbook (3rd Ed.), p. 19-34, William Andrew.

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

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

[10] 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.

致谢

我们要特别感谢 Petra Della Valentina 女士和我们在 BYK 的合作伙伴为本报告提供的数据和图像以及他们的观点建议和持续合作。

您可以在我们的网站找到更多有趣的应用报告:

<https://www.kruss-scientific.com/zh-CN/know-how/application-reports>