

应用报告

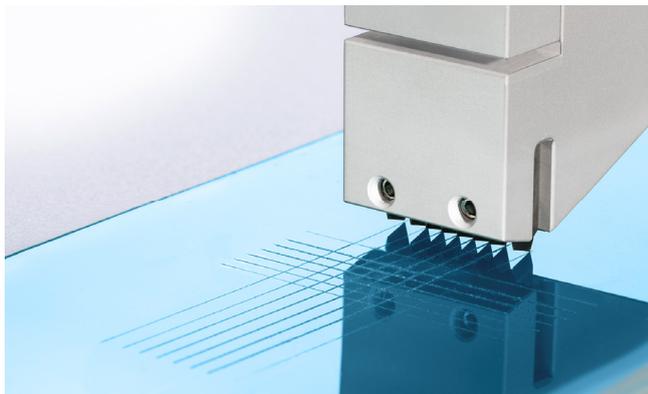
应用报告	AR301		
行业分类	涂层、复合材料		
作者	Andrew Mellor (KRÜSS), Petra Della Valentina (BYK), Dennis Winkler (Plasmatreat GmbH)	DSA100 配备 Stood up Drop® 滴定单元	
日期	05/2025		
方法			
关键词	胶带测试、涂层、附着力、收缩液滴、接触角、润湿、去润湿		

超越划格实验：Stood-up Drop® 技术作为评估涂层附着力的新途径

将去润湿接触角与 ISO2409:2020 测试结果相关联

对于涂料专家而言，看似简单的接触角测量是其专业工具箱中不可或缺的重要组成部分，可用于量化润湿性、（再）涂层性、缺陷发生、清洁度等[1]。几十年来，人们投入了大量精力来确定接触角和涂层附着力之间的关系。观察表明，这种方法对某些系统很有效，但对其他系统则完全无效。因此，接触角测量常常需要借助破坏性测试方法作为辅助或者替代手段，其中最广为人知的方法包括划格（胶带）和剥离力测试[2]。虽然破坏性测试在许多行业都很常见，如汽车、航空航天、电子、船舶、包装等，但由于主观性、所需专业知识、结果量化和测量时间（通常为 24-48 小时，取决于涂层的固化时间）等问题，其使用并不理想[3]。

在这项工作中，我们证明了在评估附着力时选择最合适的接触角类型的重要性。具体来说，新的 KRÜSS Stood up Drop® 方法可以捕捉到去润湿行为，可以快速生成可靠的可预测涂层在不同基材上的附着力的结果。



背景

润湿和去润湿

通常认为，作为逆过程的润湿和去润湿具有对称关系。然而，所谓的前进和后退接触角之间的差异，即接触角滞后，正是反驳这一假设的直接证据（见图 1）。从理论上讲，原子级平坦、化学均匀的表面有望表现出对称的润湿/去润湿性能；然而，实际上，这种情况很少见。在真实表面上水的润湿过程中，基材的疏水性组分会阻碍接触线的前进，导致水的接触角在遇到这些区域时增加（见图 1，左图）。

相反，在去润湿的过程中，基材的亲水区域充当接触线后退的屏障，从而减小了水的接触角（见图 1，右）。因此，疏水基团和亲水基团的不同化学性质导致了滞后现象。因此，在应用接触角概念时，关键在于明确所研究的特性更适合用润湿过程还是去润湿过程来描述。

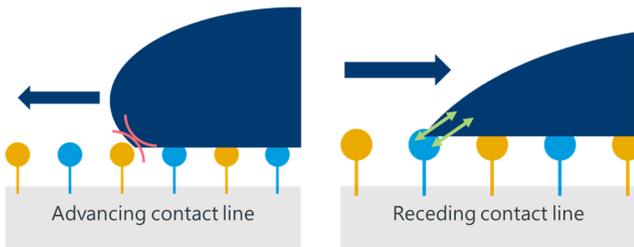


图 1: 润湿 (左) 和去润湿 (右) 过程中水滴与表面的相互作用。表面上的黄色和蓝色特征分别代表疏水性和亲水性组分。

通过接触角捕捉润湿和去润湿

传统的接触角测量涉及将液滴滴在表面上，并使其扩散，直到达到平衡形状。然后通过测量三相点处液体和固体之间的角度来量化形状。由于液滴是在铺展（前进）后静止时测量的，因此该值被描述为最近前进的接触角（RACA）。常用的术语“静态接触角”并不恰当，因为它未涉及液滴的“历史过程”。

与前进接触角（通过测量扩展或移动的液滴获得）类似，近期前进接触角（RACA）与可涂覆性、分散性或吸收性等依赖润湿的现象具有良好的相关性。另一方面，与去润湿相关的特性（如附着力、滚落性或“爬移”）则最适合用所谓的近期后退接触角（RRCA）来表征——该值是液滴从表面收缩（后退）后处于静止状态时测得的。为清晰起见，以下将 RACA 和 RRCA 分别称为润湿角和去润湿角。

虽然润湿角很容易用传统的接触角设备测量，但测量去润湿角要困难得多。在实践中，动态后退接触角是模拟去润湿最常用的工具。然而，由于此类测量的相对复杂性和耗时性，它们并没有被广泛使用[4,5]。事实上，动态接触角测量可能需要几个小时才能完成，而且通常根本无法产生后退接触角值[4,5]。Stood up Drop 经过专门设计，可显著加速去润湿角度测量，同时提供不依赖用户操作的可靠结果。

这项工作的重点是通过测试几个不同的系统来阐明不同类型的接触角和附着性能之间的联系：

1. 四种金属基材上的溶剂型清漆
2. 四种聚合物基材上的溶剂型清漆
3. 等离子活化聚丙烯 2K 水性面漆
4. 聚酯底漆上的三聚氰胺清漆（含 BYK-SILCLEAN 3700 添加剂）

另外测试了五个系统，但为简洁起见，本报告中没有详细介绍它们的结果。结果部分末尾的表 1 给出了所有九个系统的概述。

实验部分

润湿和去润湿角度测量

所有接触角测量均使用 KRÜSS DSA100 接触角仪器用双蒸馏超纯水进行。每个报告的接触角代表至少 10 次重复测量的平均值。

润湿角通过 KRÜSS 液体针头进行测量。在此方法中，借助压力滴液技术生成足够大的液滴（本研究中为 2 微升），同时调节滴液动力学参数，确保滴液后无回缩运动，即不发生去润湿现象 [6]。

KRÜSS Stood-up Drop 同样基于压力滴液技术，但原理完全相反：该方法以高动能将小液滴（本研究中为 0.4 微升）施加到样品表面，使液滴先快速平铺展开，随后因表面张力在瞬间收缩。这一过程可主动诱导去润湿现象（见图 2）。

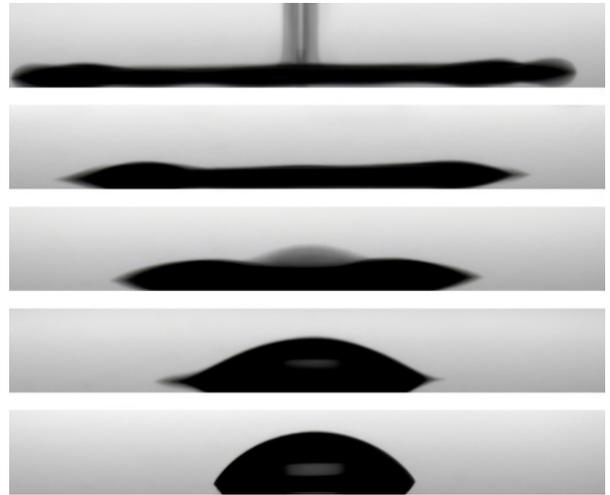


图 2: 显示测量前 0.4μL 直立液滴的沉积和去润湿的图像系列。

样品和样品制备

涂料、基材和添加剂由 BYK（毕克化学）提供。根据 ISO2409:2020，使用 BYK-Gardner 划格测试套件进行附着力测试，其中 0 表示附着力最强，5 表示附着力最小 [2]。

使用 Plasmatreat GmbH 的发生器（FG5001S）、控制单元（PCU-M）、旋转喷嘴（RD1004）和喷嘴头（22826，14°）进行大气等离子体活化。系统地改变工艺参数，包括停留时间、等离子体功率和喷嘴基板距离，以控制等离子体暴露水平。

结论

不同的聚合物基材

在第一系列测试中，在 PP、PMMA、ABS 和 PP 基材上测量了水滴的润湿角和去润湿角。然后，将溶剂型清漆（Setal 1715）施加到每个基材上，并静置固化 48 小时。通过胶带测试测试清漆对每种基材的附着力，并将其与润湿角和去润湿角进行比较（见图 3）。清漆的附着性能

因基材而异，遵循 PA>PMMA>ABS>PP 的趋势。尽管如此，PA、PMMA 和 ABS 之间的润湿角没有显著差异。相比之下，去润湿角与附着力呈明显的（负）相关性，数据的线性拟合得出相关性 R² 为 0.94。R² 值是相关性强度的度量，1 是最大值。

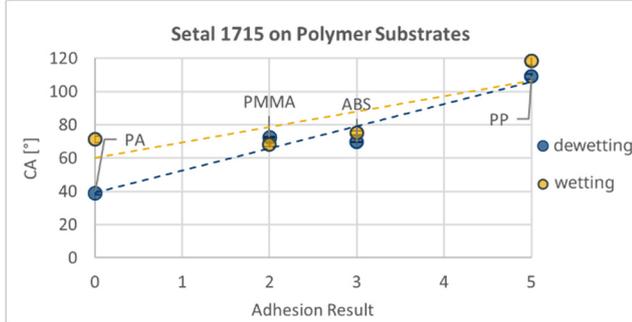


图 3:PA、PMMA、ABS 和 PP 的去润湿角和润湿角与 Setal 1715 的附着力，根据 ISO2409:2020 进行评级（0=高，5=低）。

不同的金属基板

在第二系列测试中，将相同的溶剂型清漆（Setal 1715）应用于一系列金属基材，即正火钢（N-steel）、锌钢、标准铝（Al）和高纯铝（Q-panel Al）。在涂覆之前，测量润湿角和去润湿角，与之前一样，在进行胶带测试之前，将清漆放置 48 小时以固化。标准铝和锌钢显示出类似的附着性能（ISO 等级为 1），高纯度铝和氮钢也显示出类似性能（ISO 级别为 2）。同样，润湿角的变化似乎与附着性能无关，而去润湿角很好地遵循了附着性，线性拟合的 R² 为 0.85（见图 4）。

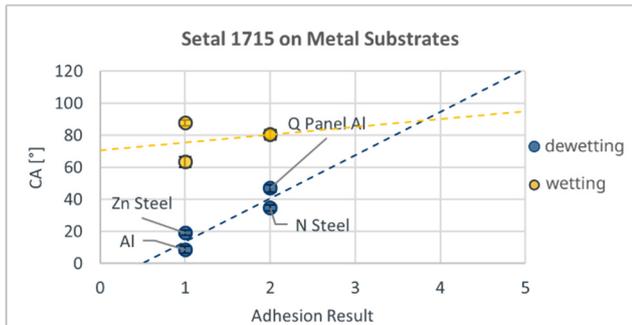


图 4:Al、Zn 钢、N 钢和 Q 板 Al 的去润湿角和润湿角与 Setal 1715 的附着力，根据 ISO2409:2020 进行评级（0=高，5=低）。

PP 表面不同等离子体活化程度

接下来，研究人员对聚丙烯（PP）基材进行了不同时长的大气等离子体处理，并开展了润湿角与去润湿角测量。随后，在各 PP 基材上涂覆双组分（2K）水性面漆，经 48 小时固化后，通过胶带测试评估附着力性能。结果显示，随着等离子体处理时间的增加，附着力表现出显著改善；通过调节等离子体强度 / 处理时间，可实现 ISO 评级 1、2、3、5 级的一系列附着力水平。在此案例中，润湿角和去润湿角均与附着力性能呈现明显相关性，其

中线性拟合表明后退接触角（RRCA）的相关系数 R² 高达 0.98（相比之下润湿角 R² 为 0.82）（见图 5）。

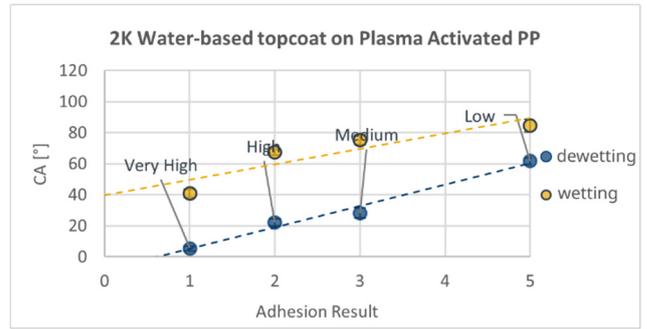


图 5: 根据 ISO2409:2020（0=高，5=低），等离子活化 PP 的去润湿角和润湿角与 2K 水性面漆的附着力。数据点标注有相对等离子体暴露量

不同的底漆配方

在最后一系列测试中，对含有易清洁添加剂 BYK-SILCLEAN 3700 的固化聚酯底漆样品进行了润湿和去润湿的测量。在完成接触角测量后，研究人员在样品表面涂覆三聚氰胺清漆并固化 48 小时，随后进行胶带测试。结果显示，随着底漆层中助剂浓度的增加，附着力性能相应下降。与等离子体活化的聚丙烯样品类似，润湿角和去润湿角的变化均与附着力性能的变化相关（见图 6），其中去润湿角的相关系数 R² 优于 0.99（而润湿角的 R² 为 0.85）。

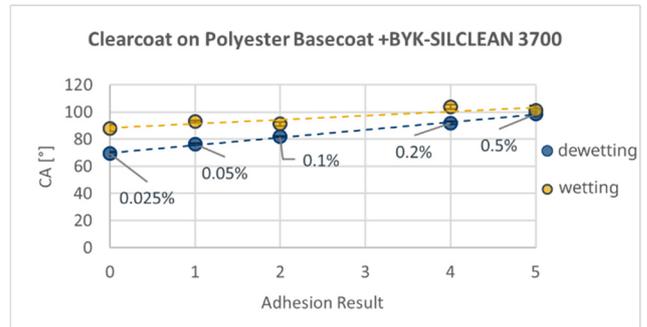


图 6: 添加 BYK-SILCLEAN 3700 的固化聚酯底漆的去润湿角和润湿角与三聚氰胺清漆的附着力，根据 ISO2409:2020 进行评级（0=高，5=低）。数据点标注有添加剂浓度。

尽管在这种情况下观察到润湿角与附着力的相关性，但前三个样品（0.025%、0.05%和 0.1%）的变化接近彼此的标准偏差。相比之下，去润湿角在整个附着力范围内显示出更明显的变化（~30°）。

具有不同材料或处理的附加测试系列

上述流程在另外五种涂层 / 基材体系中重复进行，通过等离子体处理或助剂浓度来改变附着力。在补充测试中，除等离子体活化的 ABS 外，润湿角和去润湿角均与附着力存在相关性——ABS 的润湿角不随附着力变化。对于 ABS，等离子体处理仅能使附着力从 ISO 1 级小幅提升至 ISO 0 级。由于每组仅记录两个数据点，这些样品的 R² 值未列入表格。有趣的是，对于等离子体活化的 PA 基材，润湿角与附着力的相关性优于或等同于去润湿角。

表 1: 测试的九种涂层/基材系统总结。润湿和去润湿角度与附着力性能的 R² 线性拟合, 以绿色、黄色和红色表示, 分别表示高、中、低相关性。

Coating	Substrate	R ² (wetting)	R ² (dewetting)
Setal 1715	N-steel, Zn-steel, Al, Q-panel Al	0.074	0.846
Setal 1715	PA, PMMA, ABS, PP	0.680	0.941
1K water-based	Plasma-activated PET	0.806	0.977
1K water-based	Plasma-activated PA	0.977	0.854
2K water-based	Plasma-activated PP	0.816	0.980
2K water-based	Plasma-activated ABS	-	-
2K water-based	Plasma-activated PA	0.981	0.978
Melamine clearcoat	Polyester topcoat +BYK370	0.431	0.815
Melamine clearcoat	Polyester topcoat +BYK-SILCLEAN 3700	0.850	0.997

结论

在这项研究中, 针对一系列涂层和基材的化学体系, 以及助剂改性和等离子体活化的基材, 接触角与涂层/基材附着力之间已被证实存在明确且稳固的相关性。

在所有案例中, 去润湿角均与附着力性能具有良好的相关性, 且在测试的 9 个体系中有 7 个体系显示去润湿角比润湿角具有更可靠的相关性。为说明这一点, 对每个数据集进行了线性拟合并比较了 R² 值。在所有 9 个体系中, 去润湿角的平均 R² 为 0.92, 表明相关性非常可靠, 而润湿角的平均 R² 则低得多, 为 0.70。在 9 个测试案例中有 4 个案例中, 润湿角与附着力完全不相关。这一结果与常见的观察结果一致, 即用传统的 (润湿) 测量方法来衡量附着力, 仅对某些体系适用。

在许多行业中, 对快速、客观、可量化且易用的附着力性能评估方法的需求是众所周知的 [7]。从这项工作来看, **Stood-up Drop** 测量去润湿角已显示出巨大的潜力, 有望减少对破坏性附着力测试的依赖。由于无法从去润湿角确定绝对附着力强度值, 破坏性测试可能仍会作为涂层性能的最终评估步骤发挥作用。然而, 通过这种方法, 在配方设计和故障排除过程中破坏性测试的程度可以显著降低。

文献

- [1] A. Marmur: Solid-surface characterization by wetting. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 39(1), 2009, 473-489
- [2] International Organization for Standardization. 2013. *Paints and varnishes - Cross-hatch test*. ISO Standard No. 2409:2020.
- [3] A. S. Maxwell: Review of test methods for coating adhesion. NPL Report MATC (A)49, 2001.
- [4] T. Huhtamäki, X. Tian, J. T. Korhonen, R.H.A. Ras: Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nat. Protoc.*, 13, 2018, 1521-1538.
- [5] C. W. Extrand: Contact angles and their hysteresis as a measure of liquid-solid adhesion. *Langmuir*, 18(21), 2002, 7991-7999.
- [6] M. Jin, R. Sanedrin, D. Frese, C. Scheithauer, Th. Willers: Replacing the solid needle by a liquid one when measuring static and advancing contact angles. *Colloid and Polymer Science* 294(4), 657-665, DOI 10.1007/s00396-015-3823-1 (2016).
本文的总结详见我们的应用报告 [AR278](#).
- [7] N. Inagaki, K. Narushima, T. Taki: Surface modification of polymers by plasma treatments for improving adhesion. *Surf. Coat. Technol.*, 98(1-3), 1997, 1205-1210.

您可以在我们的网站上找到更多有趣的应用程序报告

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

BYK®和 BYK®SILCLEAN®是 BYK 集团的注册商标。

感谢 BYK®和 Plasmamatreat 在此项目中的贡献。

byk.com

plasmamatreat.com