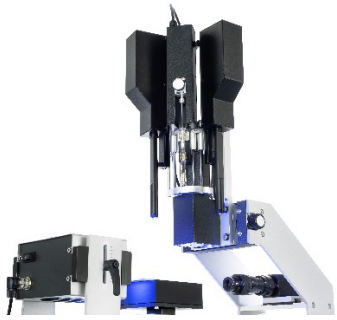
应用报告

应用报告：	AR303
行业领域：	粘接、复合材料、氢能基础设施
作者：	Maximilian K. Heym[1], Alexander Schiebahn[1], Uwe Reisgen[1], Isa-Marie Derichs[1]
日期：	2026 年 9 月
方法：	
关键词：	聚丙烯玻璃纤维增强塑料（GFRP）、粘附力、等离子体活化、接触角、后退接触角、收缩液滴、搭接剪切强度



配备收缩液滴测量单元的 DSA30

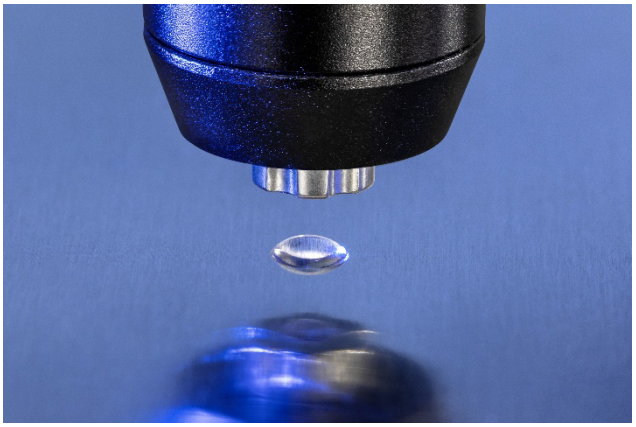
本应用报告基于亚琛工业大学（RWTH Aachen University）焊接与连接研究所(ISF)已发表的研究成果。[1] 我们 KRÜSS 公司谨此感谢合作伙伴分享其见解与研究成果。

利用“收缩液滴法 (Stood-up drop®)测得的后退接触角预测粘结性能

为何在预测粘接性能时，对去润湿敏感的接触角测量优于基于润湿性的润湿性指标

聚丙烯基玻璃纤维增强聚合物（PP-GFRP）在成本和重量要求严格的结构中应用日益广泛，包括氢能基础设施。此类材料的粘接需要进行表面活化，以确保粘接强度可重复。在工业实践中，接触角测量被广泛用于在粘接前对活化表面进行合格性评估。

本应用报告总结并阐释了早期经同行评审的学术研究之一的结果，该研究表明，对于所研究的体系，采用“收缩液滴法®”（Stood-up Drop® (SUD))测得的后退接触角（CA）比传统的动态前进角或当前前进接触角对与粘附相关的表面状态具有更高的敏感性。这些数据源自 Heym 等人[1]发表的关于等离子体活化聚丙烯玻璃纤维增强塑料（PP-GFRP）的搭接剪切接头测试及表面分析。



背景

润湿与去润湿

润湿是指液体在固体表面上的铺展现象，通常用*当前接触角*来表征，即润湿完成后测得的角。该角常被称为*静态接触角*，但这一术语未考虑液滴的“历史”过程，因此略显模糊。因此，在本研究中，测量润湿时始终采用“当前接触角（CA）”这一术语。

这些参数被广泛用于检测活化后表面自由能和/或结构的重大变化，以及评估润湿性。相比之下，后退接触角 CA 则描述了去润湿现象，即液体的回缩。在 KRÜSS 收缩液滴测量单元推出之前，去润湿研究在实验上一直较为困难，因此较少被用于分析表面性质。正如 KRÜSS 应用报告 AR301 [2] 所示，润湿和去润湿并非对称过程，且从去

润湿中衍生的参数往往对与粘附相关的界面不稳定性更为敏感。

粘合控制中的润湿(前进)与去润湿(后退)

在粘合过程中，仅凭平衡润湿无法充分描述粘合剂涂布、挤压流动和固化过程中的界面性能。当前前进接触角（CA）主要反映液体扩散的热力学倾向，而对去润湿敏感的参数则探测界面抵抗液体回缩的能力。“收缩液滴法®”技术首先诱导液体快速扩散，随后将薄液膜受控回缩成定义明确的液滴，从而无需复杂的动态实验方案即可对当前后退接触角进行可重复测量。[3]这一概念构成了本报告中将后退接触角与机械粘附性能相关联的方法论基础。

实验部分

所有实验准备和测试程序均由 Heym 等人于亚琛工业大学（RWTH Aachen University）焊接与连接研究所（ISF）完成。所有方法和条件的详细描述见原始文献。[1]

材料与表面活化

单层聚丙烯基玻璃纤维增强塑料（GFRP）胶带（PP-GF，玻璃纤维含量 70 wt%）采用压电直接放电等离子处理进行表面活化，通过调节预处理速度来控制处理强度。研究对象包括未经处理、经等离子处理以及经等离子处理后用水清洗的表面。预处理后，GFRP 试样采用双组分环氧胶粘剂以单搭接接头形式进行粘接。

接触角测量

采用符合 DIN EN 828 标准的常规座滴法测量了水在不同表面上的当前前进接触角。以液滴沉积后的第一个平衡帧作为接触角评估依据。这些数值用于描述润湿行为，并在该论文中通过 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble（OWRK）模型[4]、[5]、[6]计算表面自由能。

后退接触角的测量使用了配备“收缩液滴法®” (Stood-up Drop®)测量单元的 KRÜSS DSA30 液滴形状分析仪。

接头制备与力学性能表征

接头采用单轴向聚丙烯玻璃纤维增强塑料（PP-GFRP）层压板（CELSTRAN® CFR-TP PP GF70-13，Celanese）和双组分环氧胶粘剂（3M 德国）制备。将 PP-GF 胶带沿纤维水平方向裁切，经预处理后置于夹具中。随后涂布粘合剂，并将另一片试样以 12.5 mm 的重叠量放置其上，并用 1 kg 重物压紧。在 100 °C 下固化 2 小时后，根据 DIN EN 1465 标准通过搭接剪切试验对接头性能进行定量评估。搭接剪切强度和断裂模式（粘合剂失效、混合失效、基材失效）作为参考数据集，用于将表面表征结果与力学性能建立关联。

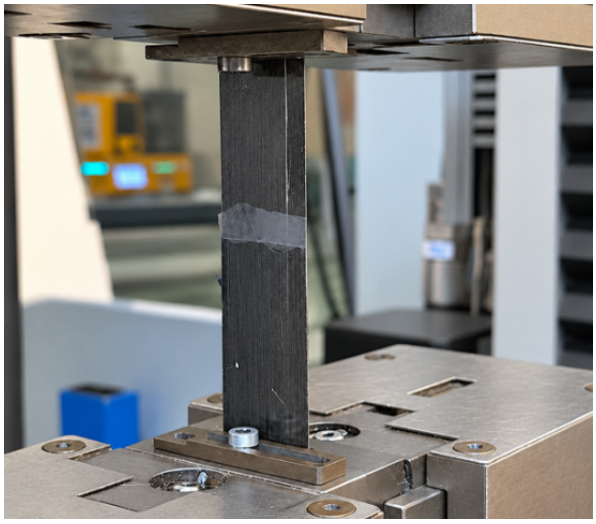


图 1: 搭接剪切强度测量的示例

结果

等离子体活化强度对润湿和去润湿行为的影响

通过改变处理速度来调节压电直接放电等离子体活化强度，速度越低，活化强度越高。对于未经清洗的表面，无论是当前前进还是当前后退接触角测量结果都显示出一致的趋势：处理速度降低会导致接触角减小，这与表面活化程度的提高相对应。这一趋势表明，活化程度更高的表面润湿性更好，抗液退能力更强。图 2 展示了未经清洗表面接触角随等离子体处理速度变化的情况，并比较了当前前进和当前后退（SUD）接触角。

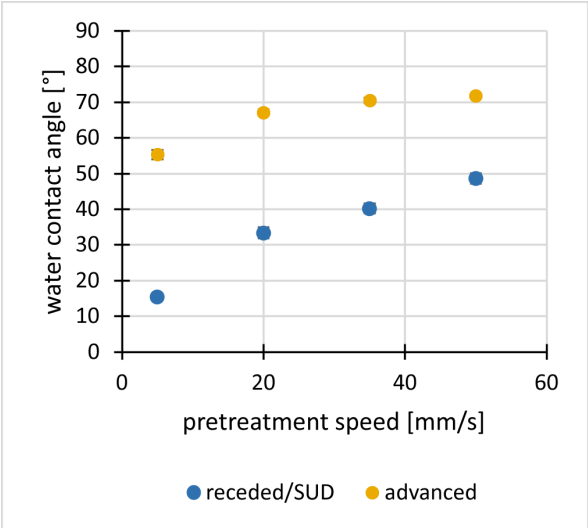


图 2：未清洗表面水接触角随预处理速度的变化。

在所研究的等离子体强度范围内，当前后退接触角 CA 值的绝对范围（15.5°至 48.6°）比当前前进接触角 CA 值（55.3°至 71.8°）更广。这一更大的动态范围使得能够更精细地区分活化状态，特别是在表面化学性质或结构存在细微差异的情况下。

表面结构改性与低分子量氧化物的形成

经同行评审的研究[1]中报告的显微分析表明，强度的等离子体活化会导致显著的表面重构。在较低的处理速度下，等离子体照射导致了异质表面区域的形成，这些区域被鉴定为低分子量氧化物（LMWOM），由聚合物表面发生的链断裂和氧化反应产生。

清洗后的表面分析

用去离子水清洗等离子体处理过的表面后，当前前进接触角（CA）与当前后退接触角之间的明显差异便显而易见。所有未经清洗的表面上，当前前进接触角 CA 值均有所增加（见图 2），这表明随着处理速度的增加（以及强度的降低），低分子量有机物（LMWOMs）的出现频率呈下降趋势。然而，清洗后，当前后退接触角的数值不再随等离子体活化强度而变化：尽管活化历史不同，但以不同速度处理的表面展现出相似的后退接触角。相比之下，即使在清洗后，后退接触角 CA 的测量值仍与激活强度相关。较低的等离子体处理速度仍会导致较低的后退接触角 CA 值，这表明去润湿行为仍对底层表面激活程度敏感。图 3 显示了清洗后 CA 数据与预处理速度的关系。

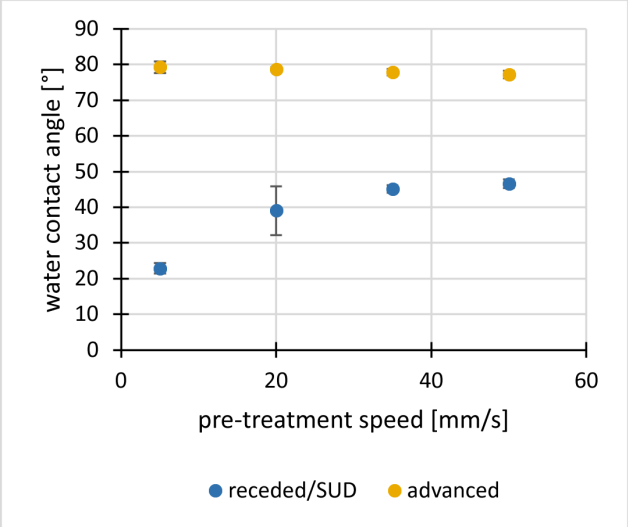


图 3：清洗后表面水接触角随预处理速度的变化。

这突显出，当前后退接触角 CA 能够捕捉到与活化相关的表面特性，而这些特性在易溶表面层被去除后，会因先进润湿测量而被掩盖。

这些高度氧化的表面层具有很强的润湿性且可溶于水。清洗过程中这些层被去除，这解释了为何观察到当前前进接触角 CA 值增加，以及当前前进接触角 CA 与等离子体活化强度之间的相关性消失。只有当前后退接触角 CA 测量结果仍对底层聚合物表面由等离子体诱导的结构改性保持敏感，因此即使在低分子量有机物（LMWOM）被去除后，仍能持续反映活化程度的差异。

润湿参数与搭接剪切强度的相关性

图 4 总结了在不同处理速度下经等离子体活化后获得的搭接剪切强度。当强度超过 10 MPa 至 12 MPa 的范围时，会发生向基材失效的转变，这限制了高度活化样品之间接头强度的进一步区分。

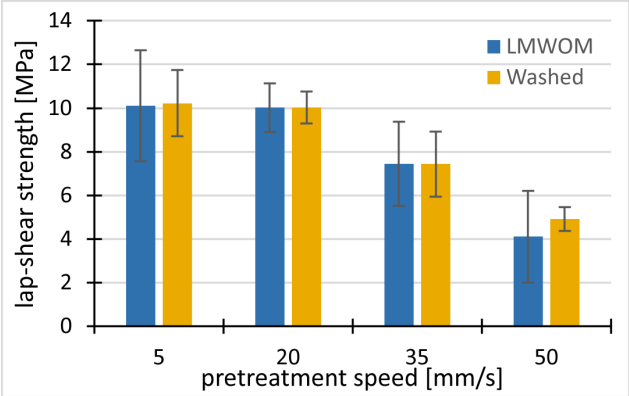


图 4：经清洗和未经清洗表面在不同预处理速度下的搭接剪切强度。

图 5 和图 6 将机械搭接剪切试验结果与相应的接触角测量结果进行了关联分析，揭示了当前前进和当前后退接触角在反映与粘附相关的表面状态方面的能力存在明显差异。对于覆盖有 LMWOM 的表面，在搭接剪切试验中，直至基材失效过渡阶段，不同活化水平下的当前前进接触角仅表现出微小的渐进变化。相比之下，当前后退接触角则呈现出更大的阶跃变化，从而对活化状态的差异具有更高的敏感度。虽然清洗后的表面在当前前进接触角方面几乎没有差异，但当前后退接触角仍能有效区分低活化状态与高活化状态。

在基材失效过渡点之后，虽然仍可通过接触角测量检测到活化状态的进一步增加，但无法与接头强度建立进一步的相关性。

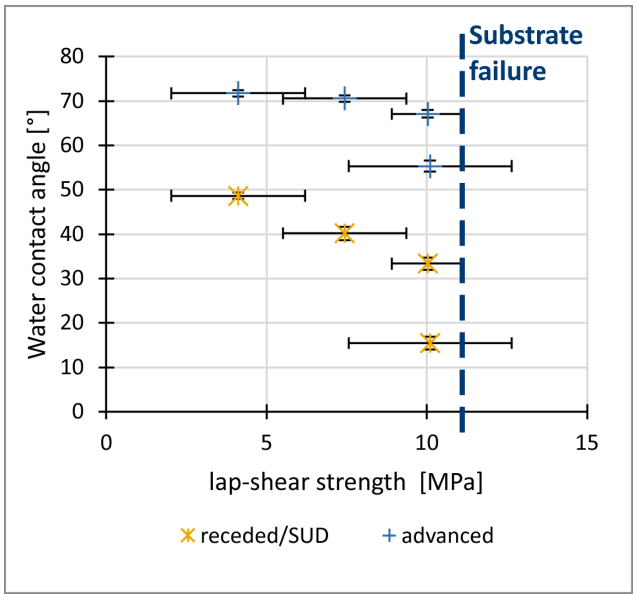


图 5：LMWOM 表面的水接触角测量值与搭接剪切强度的相关性。

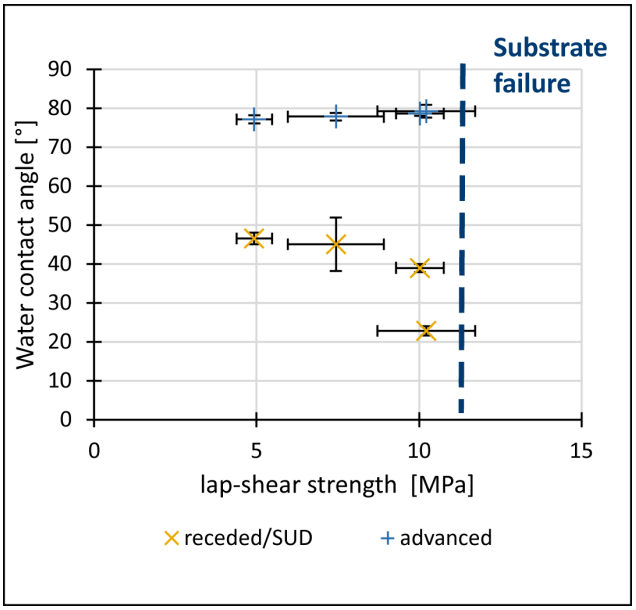


图 6：清洗后表面水接触角测量值与搭接剪切强度的相关性。

总体而言，这种更精确的关联性突显出，与迄今常被采用的当前前进接触角相比，当前后退接触角（SUD）是一种监测表面活化并据此预测粘附性能的显著更优方法。

总结

本文呈现的研究结果基于首批经同行评审的学术研究之一，该研究直接比较了等离子体活化聚合物复合材料的当前前进接触角、当前后退接触角（Stood-up Drop®）与机械粘结强度。当前前进接触角虽能描述润湿性，但与活化 PP-GF 表面的搭接剪切强度之间相关性有限甚至不存在。采用 KRÜSS Stood-up Drop 法测得的当前后退接触角，与搭接剪切强度及断裂模式之间存在系统性相关性。因此，后退接触角为粘接前的聚合物表面预评估提供了一项与粘接性能相关的指标。

参考文献

[1] Maximilian K. Heym、Alexander Schiebahn、Uwe Reisgen：用于水电解器带绕管粘接的热塑性玻璃纤维增强塑料（GFRP）带预处理，《*粘合剂杂志*》（*The J. Adhes.*），**2026**，1545-5823。**DOI**：**10.1080/00218464.2026.2622475**

[2] 超越十字划痕法：Stood-Up Drop® 技术作为评估涂层附着力的新途径。《KRÜSS 应用报告》AR301，

[3] D. Diaz, A. Bhargava, F. Walz, A. Sharifi, S. Summaly, R. Berger, M. Kappl, H.-J. Butt, D. Lohse, T. Willers, V. Sanjay, D. Vollmer：利用"收缩液滴法"测定后退接触角。载于：《软物质》，2025 年。 DOI：https://doi.org/10.1039/d5sm00985e。

[4] D. 欧文斯；R. 温特，《聚合物表面自由能的估算》。载于：《应用聚合物科学杂志》第 13 卷，1969 年，第 1741-1747 页。

[5] W. Rabel，《润湿理论的若干方面及其在聚合物表面性质研究与改性中的应用》。载于：《涂料与油漆》第 77 卷第 10 期，1971 年，第 997-1005 页。

[6] D. H. Kaelble，《有机固体的分散-极性表面张力特性》。载于：《粘合学杂志》第 2 卷，1970 年，第 66-81 页。

您还可以在我们的网站上找到更多有趣的应用报告，请访问 https://www.kruss-scientific.com/zh-CN/know-how/application-reports