

金属材料涂层表面润湿性能的测定^{*}

顾伟铭, 丁豪, 张芳芳^{**}

(上海市食品药品包装材料测试所, 上海 201203)

摘要 目的: 建立金属材料涂层表面润湿性能的测定方法。方法: 采用标准型静态接触角测量仪以及达因笔分别对金属罐涂层内表面润湿性能进行测定。结果: 达因笔分析方法简单且有效, 能快速知道结果; 而接触角测量仪测量精度更高, 更加准确获得金属材料涂层表面的润湿性能。结论: 标准型静态接触角测量仪以及达因笔均可用于金属涂层表面润湿性能的测定, 并为金属涂层表面润湿性能的测定标准提高参考。

关键词: 金属涂层表面; 接触角; 表面能; 测定; 达因笔; 润湿性能

中图分类号: R 921.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-3656(2024)06-0567-04

doi: 10.19778/j.chp.2024.06.006

Determination of surface wettability of metallic coatings^{*}

GU Weiming, DING Hao, ZHANG Fangfang^{**}

(Shanghai Food and Drug Packaging Materials Control Center, Shanghai 201203, China)

Abstract Objective: Establish a method for measuring the surface wettability of metal material coatings. **Methods:** The wettability of the inner surface of metal can coating was measured by standard static contact angle goniometer and Dyne pen. **Results:** Dyne pen analysis method is simple and effective, and can know the result quickly. The contact angle goniometer has higher measurement accuracy, and can more accurately obtain the wettability of metal material coating surface. **Conclusion:** Standard static contact angle goniometer and Dyne pen can be used to determine the wettability of metal coating surface, and improve the reference for the determination of the wettability of metal coating surface.

Key words: metal coating surface; contact angle goniometer; surface energy; measurement; dyne pen; wettability

润湿是自然界和生产过程中常见的现象。通常将固-气界面被固-液界面所取代的过程成为润湿。将液体滴在固体表面上, 由于性质不同, 有的会铺展开来, 有的则黏附在表面上成为平凸透镜状, 这种现象成为润湿作用(图1)。

材料表面润湿性已应用多个领域, 如润滑就是利用润滑油对于物件表面的润湿性形成一层保护膜, 减小摩擦力的作用, 达到润滑的效果。超亲水材

料通过散水的作用, 在物体表面形成极薄的水膜层, 利用水膜的快速蒸发可有效进行物体的温度调节^[1]; 而超疏水材料在自清洁, 防雾, 抗污, 减阻等方面应用广泛, 如在船体表面制备光滑的疏水涂层来达到减阻的效果^[2-3]。ISO 19403-2:2017 提供了气雾剂用金属罐内表面涂层接触角的测定方法^[4], ISO 19403-3:2017 提供了悬滴法测定液体表面张力的方法^[5], USP-PF 论坛于2024年7月公开征求意见

^{*} 基金项目: 国家药品标准制修订研究课题(2024Y35); 上海市场局科技项目(2023-72)

第一作者简介: 顾伟铭, 硕士, 助理工程师; 研究方向: 药品, 化妆品包装材料质量研究与开发。Tel: 021-50798235; E-mail: 870478095@qq.com

^{**} 通讯作者简介: 张芳芳, 硕士, 高级工程师; 研究方向: 药品, 化妆品包装材料质量研究与开发。Tel: 021-50798235; E-mail: zhangfangfang@shpmcc.com

见的通则 < 662 > 中收载关于接触角的测定方法^[6], 但目前国内药典还没有收载相关方法标准, 因此, 对于金属涂层而言, 建立其润湿性能测定法可用于探讨药品与金属材料之间的接触程度, 分析使

用涂层后金属材料的疏水性能, 从而评价金属涂层工艺的有效性。通过测定金属涂层的润湿性能可以评估其性能指标, 从而在指导合理使用药品包装用金属组件材料。

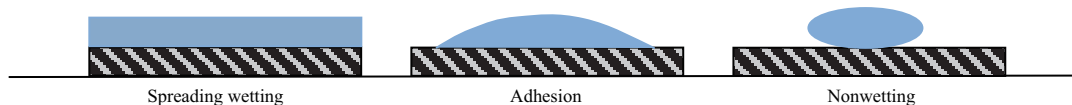


图1 界面润湿现象示意图

Fig. 1 The schematic diagram of interface wetting

接触角就是固-液界面与气-液界面之切线在三相点处的夹角。接触角的大小决定了润湿程度, 接触角本身取决于表界面张力的相对大小。固体表面能被液体润湿, 接触角越小, 润湿性越大, 固体表面不被液体润湿, 说明接触角越大, 润湿性越小, 液面易收缩成球形。

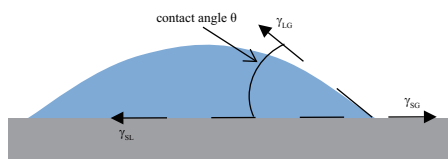


图2 接触角测定示意图

Fig. 2 Contact angle measurement diagram

表面张力指的是液体表面处受到的内部分子间相关作用力所引起的张力。对于金属材料而言, 表面张力可理解为材料表面原子间力的总和。表面张力是一种特殊的力, 它使得液体表面呈现出相对于内部具有更高的能量和较小的面积。

本文依据金属罐样品内表面涂层的特性, 建立了金属涂层接触角以及表面能的测定方法。

1 仪器与试剂

标准型静态接触角测量仪 SZ-CAMB3, 上海轩准仪器有限公司; Arcotest 达因笔, 28 号 ~ 72 号, 共 23 种型号; 蒸馏水; 微量进样器; 吸入气雾剂用金属罐, 由企业提供, 编号为 1, 2, 3。

2 实验方法

2.1 金属涂层接触角测定

接触角测量仪的示意图如图 3 所示。在测试前将表面水平的待测试样品置于温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $(50 \pm 5)\%$ 的环境中保存至少 16 h。取待测

样品放置在样品台上, 调整样品台以便待测样品表面位于图像的下半部分并且是水平对齐的。调整亮度和对比度, 并将充满纯化水的微量注射器放置在试样表面上方约 3 ~ 6 mm 处滴下一滴液体 (约 2 μL), 调节接触角试验仪的焦距, 使液滴轮廓清晰可见。随后在 30 s 内记录液体与样品表面的接触角 (如图 2)^[7-10]。

2.2 金属涂层表面能测定

首先将金属罐内表面剪切成合适大小, 拧开达因笔 (或用涂覆工具蘸取不同的达因液), 达因笔头部垂直于测试区域平面, 施加适当的压力, 在样板所需测试的区域快速涂画一条线段, 如果液体在不到 1 s 的时间内“凝结” (即缩回成液滴), 则试样表面的能量低于流体本身的能量。如果液体“变湿” (即分散) 或作为薄膜保持至少 3 s, 则试样表面能大于等于流体的能量, 以 mN/m (达因) 表示。观察整条画线的达因液在 3 s 内是否收缩, 若有收缩水珠状, 则选取小一号达因笔再次进行测试; 若无收缩水珠状, 此达因笔型号值则是该样板的达因值, 反之由小到大逆推测试, 直至得出该样板的达因值^[11-12]。

3 实验结果

通过对三种金属罐样品进行裁剪, 平行制备 4 份, 使用接触角测量仪测定金属涂层接触角以及达因笔测定金属涂层表面能 (图 3, 表 1), 图 3a ~ 3c 分别为样品 1, 样品 2, 样品 3 的金属涂层接触角测定结果; 图 3d-3f 分别为样品 1, 样品 2, 样品 3 的金属涂层表面能测定结果。结果显示, 1 号样品涂层疏水性最强, 2 号样品涂层疏水性最弱。

4 讨论

4.1 表面能和接触角影响因素

表面能和接触角测定受金属材料本身的形状影响, 尤其吸入气雾剂金属罐样品材质较为坚硬, 制备

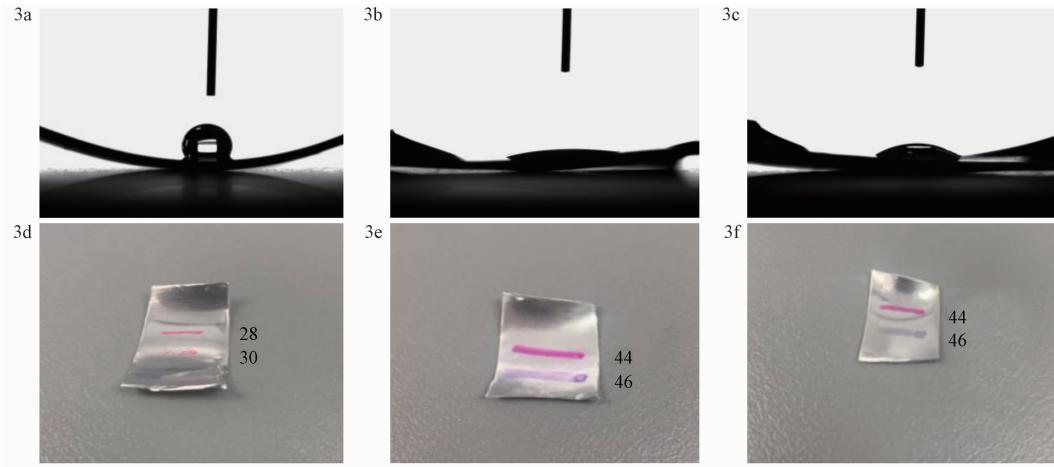


图3 金属材料涂层接触角和表面能测定图片

Fig. 3 Contact Angle and surface energy determination of metallic coating

表1 金属涂层接触角和表面能的测定($n=4$)

Tab. 1 Determination of contact Angle and surface energy of metallic coatings ($n=4$)

Sample	Contact angle/ $^{\circ}$	Surface tension/ $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
1	120.8	28 ~ 30
2	8.9	44 ~ 46
3	34.0	44 ~ 46

样品时需要关注对于金属罐变形及涂层完整性的影响,因此在制备过程中需要保证样品的平整度及表面清洁度,同时不能破坏涂层表面;同时接触角测量仪测试精度也是重要的影响因素,如图像采集的分辨率及图像识别能力会影响拟合的准确性,因此需要对接触角测量仪进行有效的仪器性能确认。

4.2 表面能和接触角测定结果比较

在实验中我们可以发现,达因笔分析方法简单且有效,主要观察达因笔的墨液是否能均匀、连续地湿润整个表面就能迅速知道结果;1号铝罐检测结果为28~30 mN/m之间,2,3号铝罐检测结果为44~46 mN/m之间;而接触角测量仪测量精度更高,其可视化的测定结果使得金属涂层表面的润湿性能差异一目了然。1号铝罐接触角检测结果均值为120.8°,2号铝罐接触角检测结果均值为8.9°,3号铝罐接触角检测结果均值为34.0°,两种测量方法结果一致,1号铝罐内表面涂层疏水性最强,其测量结果图片也能明显判断水滴在涂层表面的润湿性能。

4.3 表面能和接触角测定应用分析

据168Report调研团队最新报告“全球金属气雾罐市场报告2023-2029”显示,预计2029年全球金属气雾罐市场规模将达到57.5亿美元,未来几年复

合增长率CAGR为1.2%。金属气雾罐通常有铝、马口铁(镀锡铁)等材质,而铝气雾罐因其压力耐受性和相对较高的柔韧性在气雾罐总产量中所占的比重越来越大^[13]。根据智研咨询推出的《2023-2029年中国铝质气雾罐行业市场发展现状及竞争格局预测报告》来看,铝质气雾罐产业链上游主要为铝锭、涂料等原材料行业,下游主要为化妆品包装、药品包装以及食品包装等应用行业,铝质气雾罐以其质量高、重量轻、耐腐蚀、耐压性等优良特点获得了包装行业的广泛青睐,由于其灵活性相对较高,可以根据具体需求制作成复杂的形状,下游应用广泛,市场规模呈现逐年增长态势^[14]。

液体在固体材料表面上的接触角,是衡量该液体对材料表面润湿性能的重要参数。接触角测量技术不仅可用于表征常见材料的表面性能,而且在石油工业、医药材料、芯片产业、低表面能无毒防污材料、油墨、化妆品、农药、印染、造纸、喷涂、污水处理等众多领域有着重要的应用。对于金属涂层,可以通过接触角测量来判断其亲疏水性能。

表面张力的原理可以用表面自由能来解释,在表面张力的作用下,液体会尽量缩小表面积,使其具有较低的表面自由能。金属表面张力是一个重要性质,对金属材料的使用性能和寿命有着重要影响。

4.4 金属涂层接触角、表面能的测定方法的建立

金属罐作为高风险吸入气雾剂药品包装的主要组成部件,金属罐涂层与药品的接触性能评价方法一直被忽略,需要建立一些科学评价药物与金属罐的涂层接触角、表面能的方法,为科学选用药包材及药品与包材的相容性研究提供帮助。

本研究选取三种不同表面涂层的金属罐,分别

对金属内表面涂层进行接触角和表面能的测定,方法简单有效,对药包材日常生产的质量控制,药品的设计开发时药包材选择,保障药品安全有效,本研究对于行业的指引有一定的借鉴意义,尤其是对相对小众的高风险金属容器类包装行业。

参考文献

- [1] 林倩倩,梁文懂,胡大海,等. 利用超亲水材料进行构筑物温度调节的应用研究[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(2):61. LIN QQ, LIANG WD, HU DH, *et al.* Study on application of super-hydrophilic materials in temperature control on the structure model surface[J]. Chem Bioeng, 2014, 31(2):61.
- [2] 郭瑞生,魏强兵,吴杨,等. 材料表面润湿性调控及减阻性能研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(1):23-30. GUO RS, WEI QB, WU Y, *et al.* Fabrication and drag reduction of controllable wetting surfaces[J]. Tribology, 2015, 35(1):23-30.
- [3] 冯晓娟,石彦龙,杨武. 材料表面的润湿性[J]. 化学通报, 2014(5):7. FENG XJ, SHI YL, YANG W. Wettability of material surface[J]. Chem Bull, 2014(5):7.
- [4] ISO 19403-2-2017 色漆和清漆. 亲水性. 第2部分:通过测量接触角测定固体表面的表面自由能[S]. 2017. ISO 19403-2-2017 Paints and varnishes-Wettability Part 2: Determination of the surface free energy of solid surfaces by measuring the contact angle [S]. 2017.
- [5] ISO 19403-3-2017 色漆和清漆. 亲水性. 第3部分:采用悬滴法测定液体表面张力[S]. 2017. ISO 19403-3-2017 Paints and varnishes-Wettability Part 3: Determination of the surface tension of liquids using the pendant drop method [S]. 2017.
- [6] 美药典 USP. 药典论坛 50(4) | 提议新/修订各论和通则 [R/OL]. (2024-07-04) [2024-12-04]. <https://mp.weixin.qq.com/s/e8N39P33UGdYa7tp4PY2BA> USP. Pharmacopeial Forum 50(4) [R/OL]. (2024-07-04) [2024-12-04]. <https://mp.weixin.qq.com/s/e8N39P33UGdYa7tp4PY2BA>
- [7] ASTM D2578-23 Standard Test Method for Wetting Tension of Polyethylene and Polypropylene Films[S]. 2023.
- [8] ISO 8296:2003 塑料. 薄膜和薄板. 湿润表面张力的测定[S]. 2003. ISO 8296:2003 Plastics-Film and sheeting-Determination of wetting tension [S]. 2003.
- [9] GB14216-2008 塑料. 膜和片润湿张力的测定[S]. 2008. GB14216-2008 Plastics-Film and sheeting-Determination of wetting tension [S]. 2008.
- [10] YS/T 455.1-2003 铝箔实验方法 第1部分铝箔表面润湿张力试验方法[S]. 2003. YS/T 455.1-2003 Test method for aluminium foil Part 1: Test method for surface tension [S]. 2003.
- [11] DB44/T 1232-2013 测定固体涂层、基材和颜料表面张力的试验方法 接触角法[S]. 2013D. B44/T 1232-2013 Test method for measurement of the surface tension of solid coatings, substrates and pigments-Contact angle measurement method[S]. 2013D.
- [12] ASTM D7490-13(2022) Standard Test Method for Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements[S]. 2022.
- [13] 简乐尚博 168. 金属气雾罐行业调研:2029 年全球市场将达到 57.5 亿美元 [R/OL]. (2024-01-15) [2024-06-28]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1787867421922023394&wfr=spider&for=pc>. 168report. Metal aerosol tank industry research: The global market will reach 5.75 billion US dollars in 2029 [R/OL]. (2024-01-15) [2024-06-28]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1787867421922023394&wfr=spider&for=pc>.
- [14] 智研咨询. 行业干货! 智研咨询发布:2023 年中国铝质气雾罐行业市场分析报告 [R/OL]. (2023-09-18) [2024-06-28]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1777341545459249618&wfr=spider&for=pc>. Intelligence Research Group. 2023 China aluminum aerosol tank industry market analysis report [R/OL]. (2023-09-18) [2024-06-28]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1777341545459249618&wfr=spider&for=pc>.

(收稿日期:2024-07-01)