

润湿性及其润湿角的测量方法

陈长军^{1,2*} 李雷¹ 唐建¹ 陈宇¹ 张敏¹

1 苏州大学机电工程学院激光加工中心, 江苏, 苏州 215021

2 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001

[摘要] 复杂流体的动态润湿是一个工业系统中从表面涂层到现代 3D 打印技术中的一个整体系统的重要组成部分。在近年来, 发展了各种技术来解决该技术中存在的问题。而先进的表征其润湿性的分析手段将会极大地提高我们对润湿的理解和提高我们设计功能性润湿表面和材料的能力, 如防雾和防污的应用。文中介绍了润湿的基本概念和综述了润湿的测量方法。

[关键词] 润湿; 润湿性、接触角; 测量

DOI: 10.33142/nsr.v1i2.14020

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

Measurement Method for Wettability and Its Wetting Angle

CHEN Changjun^{1,2*}, LI Lei¹, TANG Jian¹, CHEN Yu¹, ZHANG Min¹

1. Laser Processing Center, School of Mechanical and Electrical Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu, 215021, China

2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang, 150001, China

Abstract: The dynamic wetting of complex fluids is an important component of the overall system from surface coating to modern 3D printing technology in industrial systems. In recent years, various technologies have been developed to address the issues present in this technology. Advanced analytical methods for characterizing its wettability will greatly enhance our understanding of wetting and improve our ability to design functional wetting surfaces and materials, such as anti fog and anti fouling applications. The article introduces the basic concept of wetting and summarizes the measurement methods of wetting.

Keywords: wetting; wettability and contact angle; measurement

引言

在过去几十年时间里, 表面现象在具有独特的润湿现象这一块, 引起了人们的广泛注意并发展了相应的技术在工业中得到应用。这一独特的表面现象包括荷叶表面的超疏水表面、具有可控液滴附着力的花瓣效应表面、可以排斥水和油的超疏水表面、防污润滑表面等等。这些功能性的表面在研究后在许多场合得到了应用, 如轮船的防污染涂料、飞机的防冰涂层等等。这些表面功能性不同的涂层得到应用是因为表面润湿性所体现的^[1-3]。最为常见的测量和体现润湿现象的表征手段就是测量其润湿角, 并且该测量方法也得到了应用和发展。本文就对润湿的基本概念和测量方法进行介绍, 以进一步地促进润湿的发展和应用。

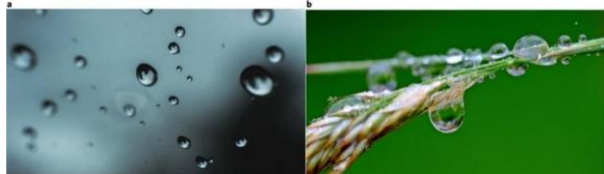


图1 静态润湿水滴的案例: 静态水滴在窗户玻璃上的润湿现象(a) 在植物表面上的润湿现象 (b)

1 润湿性概述

在探讨玻璃与金属连接的过程中, 润湿性是一个至关重要的因素。润湿是一个非常常见的自然现象, 如图 1

所示。一般情况下, 根据固液界面的结合情况, 润湿可以分为反应润湿和非反应润湿两大类。

非反应润湿, 通常被称为物理润湿, 其特点在于润湿界面上的固-液相之间没有任何溶解扩散或化学反应发生。这种润湿现象可以进一步细分为完全润湿、不润湿和部分润湿三大类。

为了定量描述润湿现象, 我们通常使用接触角这一参数。接触角被定义为液-气界面与固相表面在三相线界面处的夹角, 具体可参考图 2 所示。在传统的测量方法中, 接触角是直接从液相处进行测量的。

对于液体和理想固体表面之间的润湿现象, 我们可以采用传统的杨氏方程来进行定义。这里的理想固体表面指的是原子光滑、化学成分均匀, 且在与不同液相接触时不会发生变形或化学反应的表面。杨氏方程的具体形式如公式 (1) 所示^[5-6]:

$$\cos\theta_{\text{Young}} = \frac{\gamma_{\text{sv}} - \gamma_{\text{sl}}}{\gamma} \quad (1)$$

此处的 θ_{Young} 为杨氏接触角、 γ_{sv} 和 γ_{sl} 指固-气和固-液界面张力, γ 是液体的表面张力。从公式 (1) 可以知道, 在具有高的表面能的固相表面 (高能的固相表面是指高的固相-气相界面张力 γ_{sv}) 具有呈现出较低的接触角的倾向。此时低能的表面张力就会呈现出较大的接

触角。

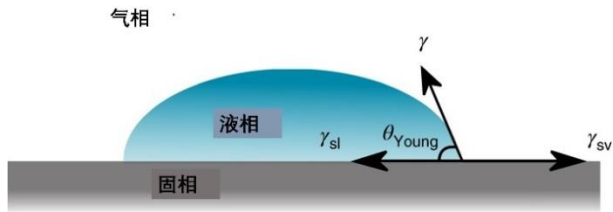


图2 一个水滴在理想的固相基材上的示意图: 杨氏接触角(θ_{Young})是水滴的表面张力沿着固相表面($\gamma \cos \theta_{\text{Young}}$)和界面张力 γ_{sv} 和 γ_{sl} 的水平投影所决定的)

润湿现象, 作为表面科学中的一个核心议题, 其驱动力主要源自范德华力。在润湿过程中, 毛细力、表面张力以及重力等因素共同发挥着作用。由于润湿界面是依赖于分子间的范德华力来结合的。因此, 这种界面结合力通常相对较弱。反应润湿则是一种更为复杂的润湿现象, 其中液体与固体之间会发生溶解扩散、元素界面吸附, 以及固液界面的化学反应, 从而生成某些金属间化合物。在这一过程中, 液体的表面张力、界面活性元素的吸附, 以及固液相之间的溶解扩散等因素都会成为影响润湿效果的关键因素。在观察润湿现象时, 液珠在表面上的呈现状态与接触角的大小密切相关。当液珠在表面上呈现为较大的接触角时, 意味着液珠并未在表面上充分铺展; 相反, 当液珠在表面上铺展开来时, 接触角则会相对较小。进一步来说, 当接触角小于 90° 时, 我们称固体表面为亲水表面。在这种情况下, 液体会在表面上大面积地铺展开来, 形成一层较薄的水膜。而当接触角大于 90° 时, 固体表面则被称为疏水表面。此时, 液滴与固体表面的接触面积会尽可能小, 从而形成一个致密的液滴。特别地, 当液滴在表面上形成一个平坦的水坑时, 我们称之为完全润湿。在这种情况下, 润湿角近似为 0° , 而表面则被称为超亲水表面。相反地, 当润湿角大于 150° 时, 表面被称为超疏水表面。此时, 液滴与固体表面的接触面积会尽可能小, 展现出一种类似于荷叶效应的自清洁现象。

荷叶效应是现实生活中的一种奇妙现象, 它使得滚动的液滴在表面上发生相互碰撞时, 能够像鱼儿一样灵活地弹开。这种现象是液滴之间以及表面纳米级别结构相互作用的结果, 为我们提供了研究润湿现象的新视角和思路。

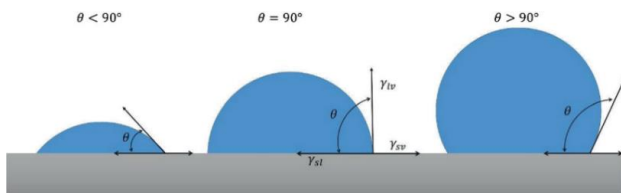


图3 润湿角大于 90° (疏水)、小于 90° (亲水) 和等于 90° 时的示意图

2 润湿性的测量方法简介

座滴法 (sessile drop method) 作为润湿角测量能

量分析中的佼佼者, 其知名度和应用广泛性毋庸置疑。这一方法的核心优势在于能够直接测量三相平衡界面位置的正切角, 从而精准评估材料的润湿性能。通过观察液滴在平面上的轮廓, 我们可以轻松地根据读出的角度数据来判断其润湿性能。随着科技的进步, 市场上已经出现了基于座滴法原理开发的先进设备。这些设备通过粘附的气泡将液滴轮廓传输到屏幕上, 并利用计算机软件直接计算出轮廓边缘和润湿角。图4生动地展示了座滴法测量润湿角的示意图, 让我们对这一方法有了更直观的理解。在进行润湿角测量时, 样品台的平整度至关重要。只有确保样品台十分平整, 液滴在沉积过程中才不会发生移动, 从而保证测量结果的准确性。接下来, 将液滴精确地分配在表面上, 并通过背后的光源照亮液滴, 使其图像投影到屏幕上。然后, 利用相机进行记录, 并通过软件进行后续分析。接触角的分析过程同样离不开计算机软件的辅助。软件会对图片和观察到的现象进行记录, 并通过放大图像来提高分析的精度。这样, 我们就可以更深入地探究固相表面和液滴轮廓之间的交互作用, 从而获取更准确的润湿性能信息。座滴法测量技术简单易行, 只需一个小的表面积的平台和非常少量的液滴即可实施分析。然而, 我们也必须注意到, 表面的杂质和不规则性会对分析结果产生极大影响。因此, 在进行测量前, 必须确保样品表面的清洁和平整度, 以获得准确可靠的测量结果。

综上所述, 座滴法作为一种简单、直接且有效的润湿角测量方法, 同时具有质需要少量的水滴就可以实现润湿角的测量, 并且可以在非常小的表面实现对样品的测量, 同时还可以提供样品的均匀性的相关信息。在材料科学、表面工程等领域具有广泛的应用前景。然而, 在实际应用中, 我们也需要充分考虑样品表面的清洁和平整度等因素, 以确保测量结果的准确性和可靠性。该方法的缺点在于不严格按照协议来操作的时候, 不同操作者之间的误差还是比较大的。如果要收集较大面积中的润湿信息, 就需要从不同位置进行测量, 就需要从不同的位置进行测量, 这样就比较麻烦, 耗费较多的时间。同时, 如果水中存在少量的杂质的时候, 就会导致实验结果的误差。

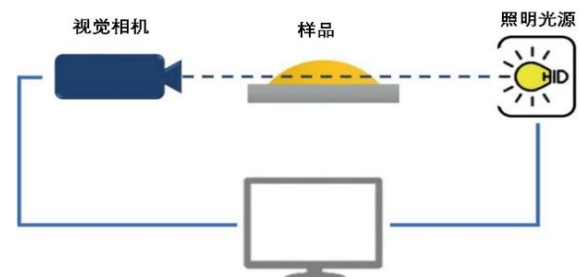


图4 座滴法 (sessile drop method) 测量示意图, 此时的相机对液滴进行拍照, 与此同时光在背部照亮, 接触角就直接通过软件来生成

角度计测量法: 样品首先需要水平的放置, 相机应该基于样品平面来放置, 如图5所示^[12]。如果由于样品的粗

糙度或形状的原因导致液滴和样品之间的接触线不清晰，相机观察的角度就应该向下倾斜 $1\sim 3^\circ$ 。相机角度的些许倾斜会造成源头的少量的误差。如果倾斜是必须的且用来确保接触线的清晰度，那就必须注意所得到的结果可能同实际上的结果存在一定的误差。如果使用该结果来进行发表文章，就需要记录相机的倾斜角度。测量时使用的参数差别较大，就导致测量结果之间的比较也变得比较困难。因此，使用同一参数来进行测量是进行对比的重要前提。

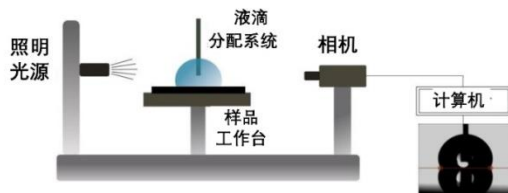


图5 角度测量法的示意图：该装置包括一个光源，可以调节的样品台，一个分配系统（电动注射器通过管子连接到针上），一个相机连接到可以记录的视频设备上，计算机用于数据分析，其中针的位置用非常疏水的表面和低接触角滞后的物质制作

在高度疏水表面上，针不会在液滴中间保留，这是因为摩擦力很小的缘故。如果针不在液滴中间，就会在自动适应的过程中失效，此时软件会认为针的位置在中间。针所反映的图像位置就会导致结果不准确^[12]。

该方法测量的优点在于测量简单、快速。其缺点在于测量得到的接触角并不一定是真正意义上的测量角。测量记录得到的润湿角取决于所用液滴的尺寸的大小，测量得到的润湿角并不能完全反应接触角本身的性质。

Wilhelmy 板法表面张力仪测量法：Wilhelmy 板法是一种测量液体表面张力的方法。它是由德国化学家 GeorgWilhelmy 在 19 世纪提出的。这种方法利用一个精确测量表面张力的仪器——Wilhelmy 板，铜鼓浸入液体中并测量液体对其表面张力的作用力来进行测量的。该技术最开始是用来测量液体的表面张力，后来被用来测量表面的润湿角。在这一测量方法当中，测试的表面（通常是安装在一个矩形的薄板上）连接在一个高灵敏度的微量天平上，该天平来测量在浸入和浸出液体时的力的变化，该力就是人们通常所说的表面张力 γ 。测量的过程中要控制好移动的速度 U 和浸入的深度 h ，见下图 6 所示^[13-17]。

Wilhelmy 板法表面张力仪测量法可以在非常高精度的空间分辨率下，如至少 $250\ \mu\text{m}$ 的前提下进行探测物质表面的不均匀性，甚至还可以在进一步的优化后进一步地提高其测量精度^[15-16]。然而，在样品类型受到限制的时候依然可以采用 Wilhelmy 板法表面张力仪测量法来进行探测。样品限制在形状比较简单且具有均匀横截面的情形，如板、纤维和圆柱等，这样在润湿的过程中润湿的外径是保持不变的^[17]。对于不规则形状样品，需要增加额外的图像处理过程来计算浸入深度随着体积变化的数据。但这增加了测试润湿角的难度和会导致更大的误差。

该方法在测量的时候还要求绝对的垂直，这是因为不绝对垂直的时候，稍微的倾斜都会导致力的不确定性和力的读数和弯月面高度的变化，从而最终影响润湿角的测量结果。对于采用该方来进行测量，还有一个要求是需要样品比较平整和，要求至少在一个平面，最好是至少 2 个平面上是均匀的。这一要求对生物样品来说一般很难满足要求，如虫子的翅膀或植物的叶子，他们都是天然具有曲线和不均匀的形状和分布。一些生物样品还非常脆，从而更不适合采用 Wilhelmy 板法表面张力仪测量法来进行测量。

同时这一测量方法还对温度的变化和空气流的扰动密切相关，这样测试的房间就必须相对封闭^[13]。同时该测量方法还具有空间分辨率比较差的缺点，因为该测量方法是基于浸入过程来实现的，这样就不存在在不同的空间范围内实现测量了。最后，该测量方法的时间分辨率一般在 $50\ \text{Hz}$ ，不适合测量快速的动态润湿过程。

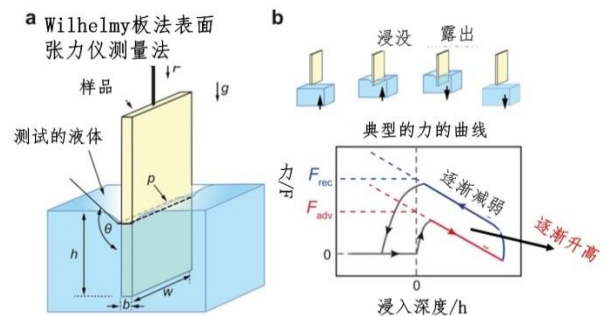


图6 (a) Wilhelmy 板法表面张力仪测量法及其 (b) 典型的自前面和后面力的曲线 F_{adv} 和 F_{rec} 在浸入和浸出的时候进行测量 θ_{adv} 和 θ_{rec}

3 结论

润湿性在生产和生活中的应用越来越广泛和要求改善和改变润湿性的需求也越来越迫切，现有的关于润湿性的理解和应用以及测量手段还远远不能满足我们的需要，需要在润湿机理和测量手段以及表征上进一步的发展，以满足工业和生产日益对润湿的需要。

基金资助：江苏省重点研发计划资助，编号：BE2021049，先进焊接与连接国家重点实验室开放课题研究基金资助，资助编号：AWJ-23Z01。

[参考文献]

[1]Mckelvy E C, Taylor C S. Glass to metal joints [J]. Journal of The American Chemical Society, 2002, 42 (7): 1364-1374.
 [2]李卓然, 徐晓龙. 玻璃与金属连接技术研究进展 [J]. 失效分析与预防, 2013, 8 (2): 123-130.
 [3]陶星空, 高增, 牛济泰. 玻璃与金属连接方法的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36 (12): 4066-4071.
 [4]A. Lafuma, D. Qu é r é , Superhydrophobic states [J]. Nat. Mater, 2003 (7): 457-460.
 [5]I Ahmad, C. W. Kan, A Review on development and

applications of bio-inspired superhydrophobic textiles[J]. *Materials*, 2016(11):892.

[6]Drelich, J. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique[J]. *Surface Innovations*, 2013(6):248-254.

[7]Löblein, S, Merz, R, Müller, D. An in-depth evaluation of sample and measurement induced influences on static contact angle measurements[J]. *Scientific Reports*, 2022(12):22.

[8]T. T. Chau, A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(3):213-219.

[9]R. S. Hebbar, A. M. Isloor, A. F. Ismail, Contact angle measurement [J]. in *Membrane Characterization*, 2017(7):219-255.

[10]Aguilar Meza, I. B, Ortiz Ortega, E, Hosseinian, H, Rodríguez Vera, A, Rosales López, M. J, Hosseini, S. Characterization Techniques for Wettability Analysis[J]. *Material Characterization Techniques and Applications. Progress in Optical*

Science and Photonics, 2022(19):181-193.

[11]Huhtamäki, T, Tian, X, Korhonen, J. T. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements[J]. *Nature Protocol*, 2018(13):1521-1538.

[12]Volpe, C. D. Siboni, S. The Wilhelmy method: a critical and practical review[J]. *Surf Innov*, 2018(6):120-132.

[13]Moghaddam, M. S, Claesson, P. M, Walinder, M. E. P. Swerin, A. Wettability and liquid sorption of wood investigated by Wilhelmy plate method[J]. *Wood Sci. Technol*, 2014(48):161-176.

[14]Kleingartner, J. A, Srinivasan, S, Mabry, J. M, Cohen, R. E, McKinley, G. H. Utilizing dynamic tensiometry to quantify contact angle hysteresis and wetting state transitions on nonwetting surfaces[J]. *Langmuir*, 2013(29):13396-13406.

作者简介：陈长军（1976.3—），男，毕业院校：中国科学院金属研究所，专业：材料学，当前就职单位：苏州大学，职称级别：教授从事激光增材制造与再制造和激光焊接的科研与产业化。