

应用报告

应用报告编号:	AR278		
行业:	All industries		
作者:	M. Jin, R. Sanedrin, D. Frese, C. Scheithauer, and T. Willers		
日期:	03/2016		
方法:		<i>Liquid Needle</i> as external unit or integrated in the MSA	Drop Shape Analyzer – DSA100
关键词:	Contact angle, liquid needle, drop deposition, super-hydrophobic surface		

用液体针头替代传统固体针头测量接触角

比较传统的固体针头滴定装置和新型的压力的滴定装置，即所谓的液体针头

摘要

固体针头滴定方式是接触角分析中公认的方法。然而，客户经常报告在超疏水表面上测量的时候，由于操作者的不同会带来接触角变化，或者他们会要求更高的滴定速度。在这里，我们介绍了一种新的液滴滴定技术，与固体针头相对，它是基于液体针头。此外，我们重点介绍了发表在《胶体与聚合物科学杂志》(DOI 10.1007 / s00396-015-3823-1) [1]上的一项科学研究的主要发现，其中我们使用 14 种不同的样品表面对这两种技术进行了全面比较。我们展示了通过任何一种技术计量液滴的最终接触角都是相同的。此外，我们解释了如果没有细致的操作，传统针头可能存在潜在的陷阱。这时可以使用液体针头定量滴定技术。

背景

接触角测量是被广泛用作研究和描述表界面现象的基本技术。在多个工业领域中，用这个测量优化涂层的附着力，并可了解液体在固体基材上的润湿性，或者可以作为质量控制过程的一部分以检查表面活化以及表面清洁步骤。

自从建立了光学接触角测量方法以来，液滴滴定在固体样品表面上的基本方式一直没有改变：在针尖产生液滴，然后小心地使其接触并转移至样品表面。

当超疏水表面快速接触到液体时，这种滴定方式就会受到限制[1]。另外，如果不非常仔细地进行液滴滴定，可能会得到错误的结果。可能会出现不同操作者测得的接触角不一样（见图 1），在这个过程中使实验尽可能独立于用户操作引起了人们的极大关注。

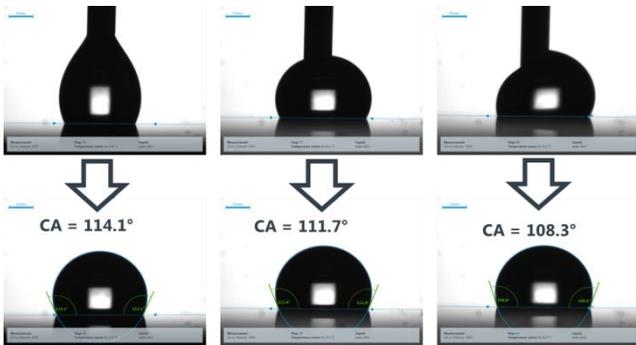


图 1: 将一滴水滴定到 PDMS 基板上。即使针头位置有微小的变化，也可能导致液滴被挤压，从而导致不同的（较小的）接触角。这种效应对于表现出大接触角滞后的表面尤为重要。

为避免这些潜在的缺陷，我们开发并实现了一种基于压力的定量滴定技术。该技术可以在基板上用界限清晰的液体射流（简称液体针）来构建液滴（参见图 2）。液体针被优化成尽可能小心的滴落一滴液滴。而文献中报道的其他无针技术将大量动能引入液滴中，从而导致液滴“飞溅”到表面上。因此，从下落液滴中获得的接触角，描述的是去润湿过程的结果，并且通常比从针头滴定系统获得的接触角小得多。

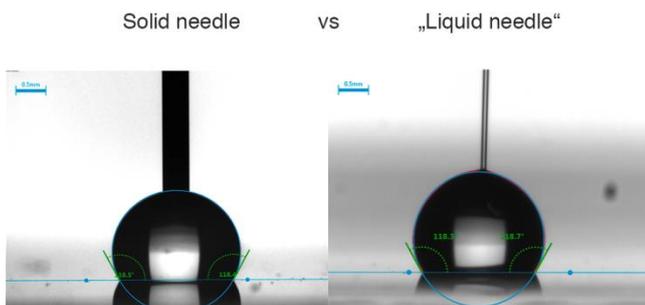


图 2: PDMS 表面上水滴的形成/滴落。左：经典针头滴定系统 (NDS)。右：新的基于压力的液体针滴定系统 (PDS)。来自参考文献[1]的图经 Springer 许可。

为了表明新技术所测量的结果与针头滴定所获得的结果相同，我们对这两种技术进行了广泛的比较研究。

实验部分

静态接触角测量是使用液滴形状分析仪—DSA100 进行的，并使用软件 ADVANCE 进行测量。为了确保可重复且独立于用户的液滴滴落，两个软件都在软件中使用了自动程序。

每个不同的样品使用相同的灯光设置和拟合算法进行分析。在相同环境条件下进行测量。

测量了 14 种不同样品的接触角

- 亲水表面（玻璃，智能手机显示屏）
- 疏水表面（P2i 超疏水纸，聚二甲基硅氧烷 PDMS）
- 聚合物（聚乙烯 PE，聚丙烯 PP，聚酰胺 PA6）
- 硅晶圆（晶圆 1，晶圆 2）
- 在 SiO_2 上的自组装单层膜（二氯二甲基硅烷 DDMS，氨丙基三甲氧基硅烷 APTMS）
- 粗糙的表面（DDMS 硅烷化的砂纸，粒度尺寸分别为 500、1000 和 1500）

接触角的范围很广，从非常低（智能手机显示屏）到非常高（P2i 疏水纸），以及不同程度的均一表面（从均质 SAM 到具有宏观表面粗糙度的砂纸样品）。

在测量之前，将所有样品清洗并干燥。实验设置和样品制备的详细说明可在引用的参考文献中找到[1]。

结果

14 个样品的接触角测量结果如图 3a 和图 3b 所示，分别以水和二碘甲烷作为测试液体。

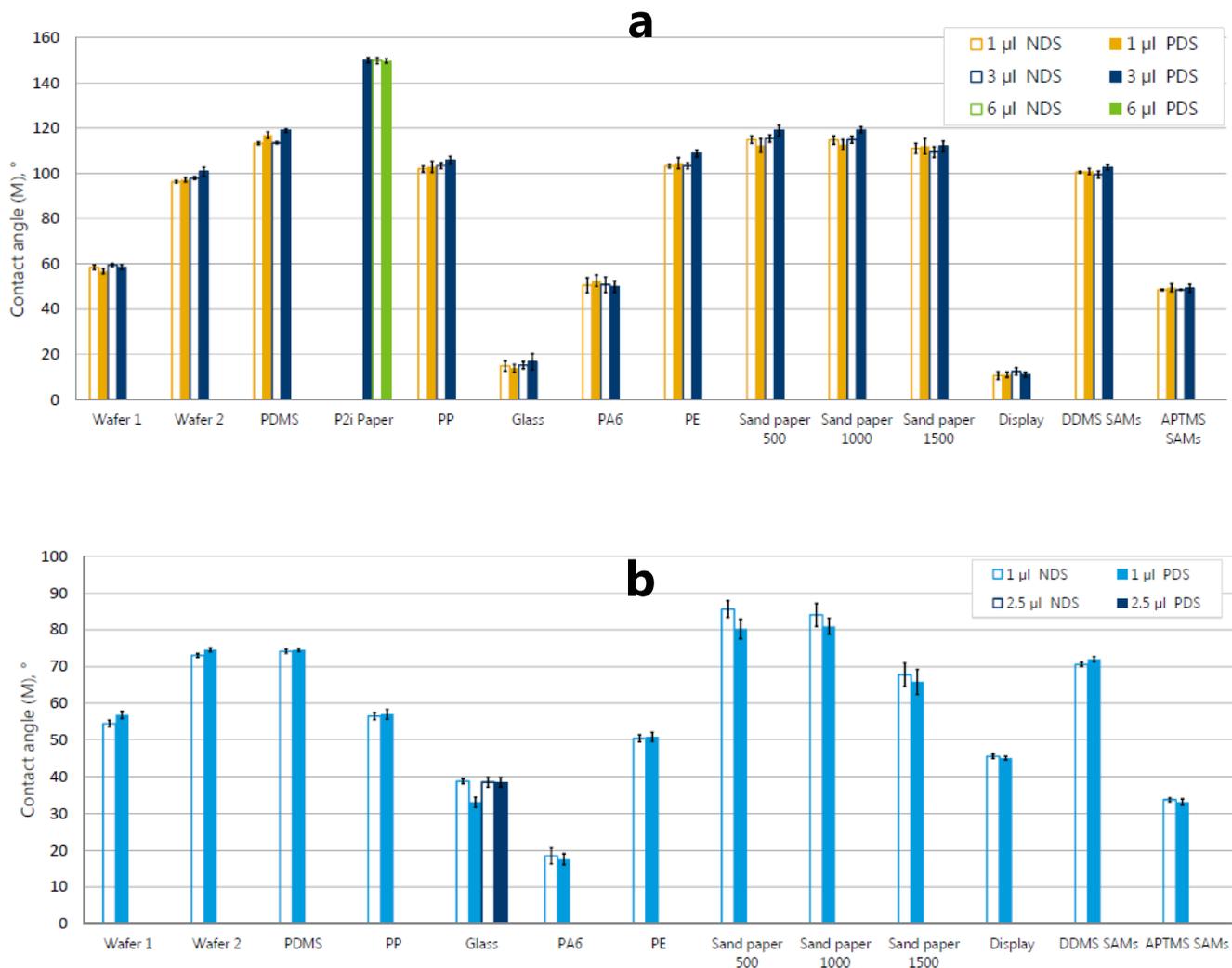


图 3: 用 NDS (固体针头) 和 PDS (液体针头) 滴液后测得的水 (顶部 3a) 和二碘甲烷 (底部 3b) 的平均静态接触角。误差棒反映了从至少 20 个不同的液滴测量得出的偏差。图取自参考文献[1], 得到 Springer 的允许。

对于所有样品，两种滴定方式均具有可比的接触角和较小的标准偏差。

关于针头滴定对具有高接触角滞后表面 (例如 PDMS) 上的接触角的影响 (请参见图 1)，可以得出结论，液体针头比固体针头是一种更细致的液滴滴定方式，因为与 NDS 相比，PDS 在 PDMS 上产生的接触角甚至更高[1]。

对于二碘甲烷作为第二种非极性测试液体，我们还获得了两种计量类型的可比较的接触角 (图 3b)。对于玻璃，由 PDS 给予的 1 µL 液滴的接触角明显小于由 NDS 给予的液滴。这可以通过与水相比具有更高密度的二碘甲烷来解释，这将更多的动能带入液滴中[1]。排除此额外动能对接触角的影响的一种简单方法是，将建议的液滴量定为 2 至 2.5 µL，而不是 1 µL。然后，液体射流的动能会在较大的液滴体积上消散，并且两个定量滴定系统都产生相同的接触角 (深蓝色柱)。

在像 P2i 纸这样的超疏水表面上，使用 NDS 无法将小至 3 µL 的液滴转移到该表面上。这是由于该样品的表面自由能非常低 (非常低的粘附作用)。因此，对于 NDS 必须使用 6 µL 的液滴 (图 3a, 绿色条)。相比之下，几乎任何体积的液滴都可以通过 PDS 应用于此类样品。我们认为这是 PDS 的优势。

使用 NDS 和 PDS 进行 20 个液滴的全自动测量通常分别需要 220 s 和 54 s，这使得 PDS 成为分析表面的更快技术。

小结

我们提出了一种新的滴液方式，称为液体针，它是基于液体射流在固体基材上建立液滴以进行静态光学接触角测量的。研究在 14 种非常不同的固体基质上的两种常见测试液体时，将该新技术与使用固体针头进行计量的经典技术进行了比较。

两种滴液方法所获得的接触角基本相同，而液体针头法与传统方法相比具有一些优势：实验速度更快，并且很容易在超疏水表面上进行滴定。最重要的是，对于这种新颖的液滴滴定技术，实际上排除了用户的任何可能影响以及结果可重复性的问题。这将有助于进一步提高各组测量的接触角的可比性。总而言之，我们相信使用液体针头有利于许多接触角研究，并且可能成为光学接触角测量中的另一种标准方法。

在《胶体与聚合物科学杂志》上发表的文章中可以找到所有实验条件的详细说明和所有结果的讨论[1]。Literature

- [1] M. Jin, R. Sanedrin, D. Frese, C. Scheithauer and T. Willers, "Replacing the solid needle by a liquid one when measuring static and advancing contact angles", *Colloid Polym. Sci.* 294(4), 657-665, DOI 10.1007/s00396-015-3823-1 (2016).

您可以在我们的网站下找到更多有趣的应用报告。

<https://www.kruss.de/services/education-theory/literature/application-reports/>