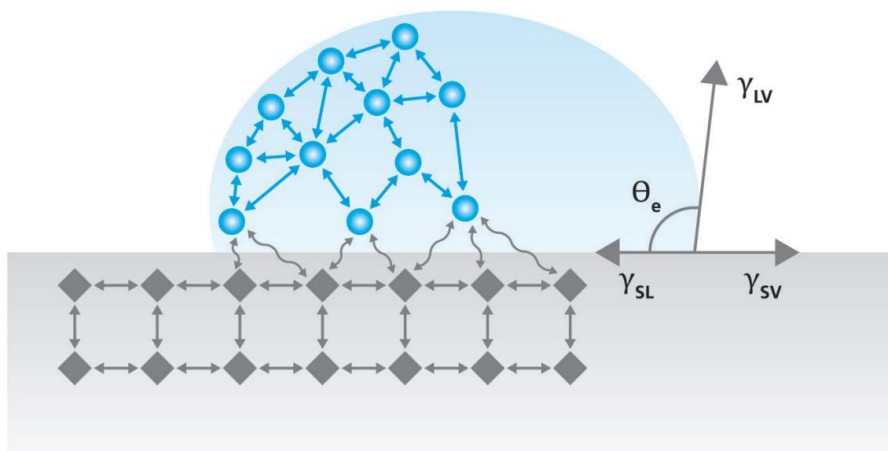


Měření kontaktního úhlu a hystereze kontaktního úhlu strukturovaných povrchů - [KU]

(Edyta Adrián)

1. Úvod

Kontaktní úhel, θ (théta), je kvantitativní míra smáčení pevné látky kapalinou. Kontaktní úhel je geometricky definován jako úhel, který svírá kapalina v bodě dotyku na třífázovém rozhraní, kde je v kontaktu zároveň kapalina, plyn a pevná látka. Na tento třífázový kontaktní bod mezi pevnou látkou, kapalinou a plynem (či druhou nemísitelnou kapalinou) působí tři různé síly (Obr. 1).^[1]



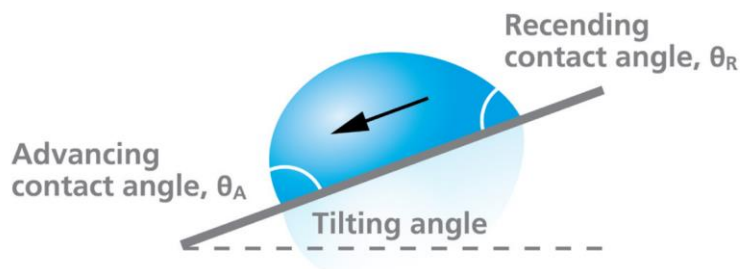
Obr. 1: Síly působící na třífázový kontaktní bod, kde γ_{SV} je povrchové napětí pevná látka-plyn, γ_{SL} povrchové napětí pevná látka-kapalina, γ_{LV} povrchové napětí kapalina-plyn (mezifázové napětí)

Kontaktní úhel se pohybuje v rozsahu $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$. Se zvyšující energií pevného substrátu (γ_{SV}) dohází k významnějšímu smáčení povrchu a snížení pozorovaného kontaktního úhlu. V případě vody jsou substráty s kontaktním úhlem $<90^\circ$ považovány za hydrofilní a s kontaktním úhlem $>90^\circ$ za hydrofobní. Na dokonale hladkých podkladech je pro vodu možné dosáhnout kontaktního úhlu přibližně 120° , zatímco na drsných površích jsou možné výrazně vyšší hodnoty. Materiály, které vykazují $\theta > 150^\circ$ se označují jako superhydrofobní. Obecně platí, že povrchy s mikroskopickou drsností zintenzivňují hydrofilní či hydrofobní charakter planárního povrchu ze stejného materiálu.

2. Teorie

Kontaktní úhly lze rozdělit na statický a dynamický. **Statické (sessile drop) kontaktní úhly** se měří, když je kapka přisedlá na povrchu a třífázové rozhraní je v klidu. Statické kontaktní úhly jsou nejčastěji měřenými hodnotami smáčivosti charakterizující relativně hladké a homogenní povrchy. Statické kontaktní úhly se také používají k definování povrchové volné energie (tj. povrchového napětí pevné látky) substrátu. Měření statického kontaktního úhlu je založeno na Youngovo rovnici, která předpokládá, že mezifázové síly jsou v rovnováze. [1, 2]

Když je třífázová hranice mobilní, lze měřit **dynamické kontaktní úhly**, které se označují jako postupné (advancing angle) a ustupující úhly (receding angle). Jak názvy napovídají, postupující a ustupující kontaktní úhel určuje kontaktní úhel na čele kapky a jejím ustupujícím konci (**Obr. 2**). Na ideálním homogenním povrchu bez příspěvku gravitačních sil jsou tyto dvě hodnoty blízko sebe. Nejčastěji však naměřený kontaktní úhel závisí na směru, kterým se rozhraní pohybuje. **Hystereze kontaktního úhlu** je rozdíl mezi postupujícím a ustupujícím kontaktním úhlem. Když se zvýší naklonění povrchu (nebo se zvětší velikost kapky), v určitém okamžiku zvítězí gravitace a kapka se začne pohybovat. V tomto okamžiku lze změřit hodnoty obou úhlů. Postupující kontaktní úhel udává maximální kontaktní úhel, který může povrch mít, a ustupující kontaktní úhel naopak minimální. Hystereze kontaktního úhlu vzniká většinou chemickou a topografickou heterogenitou povrchu, nečistotami roztoku absorbujícími se na povrchu nebo bobtnáním, přeskupením nebo změnou povrchu v přítomnosti rozpouštědla. [1-4]

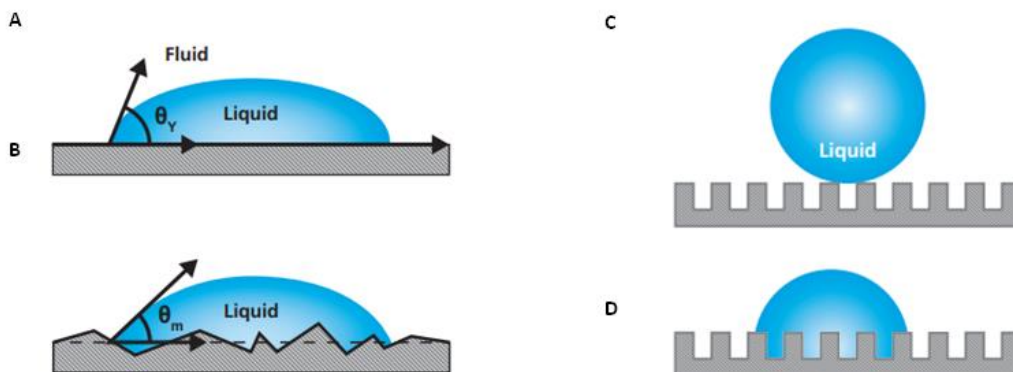


Obr. 2: Měření hystereze kontaktního úhlu metodou naklánění, kde θ_A je postupujícím a θ_R ustupujícím kontaktním úhlem [1]

2.1 Kontaktní úhel na skutečných površích

Youngova rovnice je základem definice smáčivosti. Je však dobře známo, že Youngova rovnice věrně nepopisuje chování na skutečných površích. Teorie předpokládá, že povrch je ideální, což znamená jak chemickou, tak topografickou homogenitu. Toho není dosaženo na skutečných površích, které kromě toho, že jsou chemicky často heterogenní, jsou téměř vždy drsné alespoň v nanoměřítku (**Obrázek 3 A, B**).

Pro popis měření kontaktního úhlu na skutečných površích byly navrženy různé stavy smáčení: Wenzel, Cassie a Cassie-Baxter. Cassie-Baxter odkazuje na situaci, kdy kapka sedí na drsném/strukturovaném povrchu a tvoří se vzduchové kapsy mezi kapkou a substrátem (**Obrázek 3 C**). V takovém případě dochází ke značné redukci adhezních sil mezi kapkou a substrátem. Tento režim smáčení je spojen s relativně nízkou hysterezí kontaktního úhlu. Když je celý povrch smáčen a netvoří se vzduchové kapsy můžeme kontaktní úhel popsat dle Wenzelovi rovnice (**Obrázek 3 D**). V tomto případě je adhezní síla řádově vyšší, což je spojeno i s vyšší hysterezí kontaktního úhlu. [1-3]



Obr. 3: Definice různých typů smáčení: (A) kontaktní úhel na ideálním povrchu se nazývá Youngův kontaktní úhel, (B) zdánlivý nebo změřený kontaktní úhel na skutečném povrchu s vlastní drsností. Chování kapky (C) Cassie-Baxter a (D) Wenzelův typ smáčení [2,3]

Vztah mezi drsností a smáčivostí byl definován v roce 1936 Wenzel^[5], který uvedl, že drsnost povrchu zvýší smáčivost způsobenou chemií povrchu. Pokud je například povrch chemicky hydrofobní, stane se ještě hydrofobnějším, když se aplikuje drsnost povrchu. Vztah mezi Youngovo kontaktním úhlem a naměřeným kontaktním úhlem lze popsat následovně:

$$\cos \theta_m = r \cdot \cos \theta_Y,$$

kde θ_m je naměřený kontaktní úhel, θ_Y je Youngův kontaktní úhel a r je poměr drsnosti. Poměr drsnosti je definován jako podíl rozhraní mezi povrchem a kapkou (včetně všech nerovností) a průmětu kontaktní plochy do roviny ($r = 1$ pro hladký povrch a $r > 1$ pro drsný povrch). Je důležité poznamenat, že Wenzelova rovnice je založena na předpokladu, že kapalina kompletně smáčí všechny části povrchu.

Cassieův^[6] zákon popisuje kontaktní úhel kapaliny na chemicky heterogenním povrchu. Podle něj lze zdánlivý kontaktní úhel na heterogenním povrchu θ_c vyjádřit jako:

$$\cos \theta_c = \sigma_1 \cos \theta_1 + \sigma_2 \cos \theta_2,$$

kde θ_1 a θ_2 jsou kontaktní úhly na dvou chemicky odlišných oblastech a σ_1 a σ_2 jsou odpovídající frakce jednotlivých povrchů o stejném chemickém složení. Rovnice v takové formě má omezené praktické využití, protože je velmi nepravděpodobné, že se najde povrch s velmi zřetelnou chemickou heterogenitou, natož aby bylo možné identifikovat zastoupení dílčích materiálů.

Častěji se setkáváme s rovnicí Cassie-Baxter [7] pro popis smáčivosti strukturovaných/porézních povrchů. Místo toho, aby měl dvě různé povrchové chemie jako v Cassieově zákoně, je povrch nyní složen z frakce pevného povrchu (f) a oblastí, kde je kapka v kontaktu se vzduchem ($f-1$). Rovnici lze zapsat:

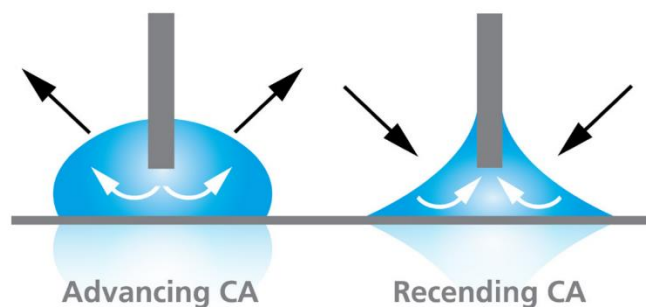
$$\cos \theta_c = r \cdot f \cdot \cos \theta_Y + f - 1.$$

V případě kompletně smáčeného povrchu a absence vzduchových kapes ($f = 1$) přechází rovnice na Wenzelův režim smáčení. Tento model byl použit pro návrh povrchů s hierarchickými strukturami (např. mikropilíře s nanočásticemi) se samočisticími vlastnostmi (nízká hystereze kontaktního úhlu, kontaktní úhel blíží se 180°). [1-3]

2.2 Optické tenzometry

Optické tenzometry se používají k měření statických a dynamických kontaktních úhlů. Hlavními součástmi optického tenzometru jsou kamera, dávkovač kapky, vzorkovací stolek a světelný zdroj pro osvětlení kapky.

Pro statický kontaktní úhel se v praxi kapka umístí na studovaný povrch a zaznamená se obraz kapky z boku. Statický kontaktní úhel je pak definován pomocí metod obrazové analýzy proložením kontury kapky vhodnou křivkou. Dynamická měření kontaktního úhlu pomocí optického tenzometru se provádějí dvěma metodami: jehlovou metodou a metodou naklánění. Při jehlové metodě se nejprve vytvoří malá kapka a umístí se na povrch. Potom se jehla přiblíží k povrchu a objem kapky se postupně zvyšuje, přičemž se současně zaznamenává kontaktní úhel. Toto měření poskytne postupující kontaktní úhel. Úhel vzdalování se měří stejným způsobem, ale tentokrát se objem kapky postupně zmenšuje (**Obr. 4**). Tato metoda se používá zejména pro měření dynamických kontaktních úhlů na superhydrofobních površích. [1-3]



Obr. 4: Jehlová metoda měření dynamického kontaktního úhlu [1]

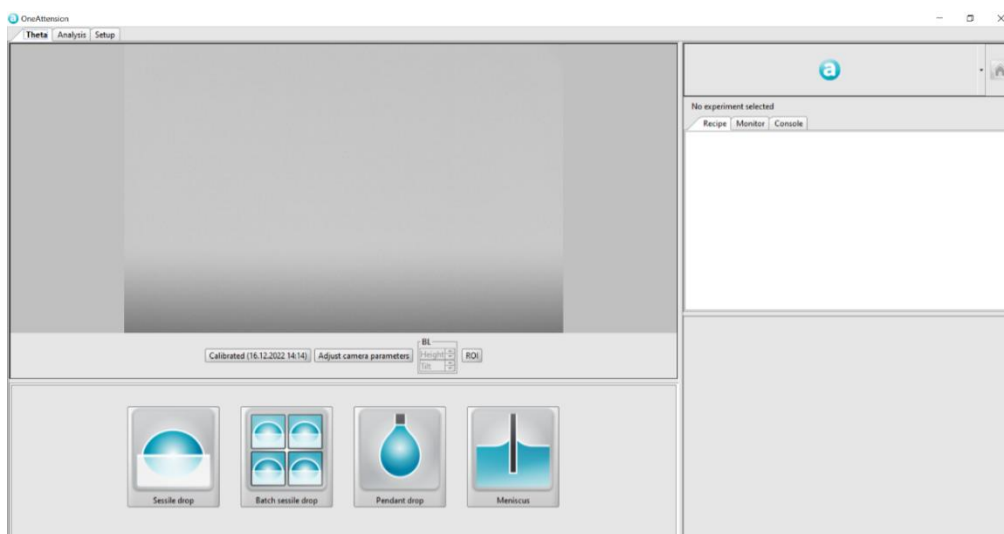
U metody naklánění se kapka umístí na substrát, který se postupně naklání. Úhel postupu se měří v přední části kapky právě ve chvíli, kdy se kapka začne pohybovat. Ustupující kontaktní úhel se měří na zadní straně kapky ve stejném časovém okamžiku. Touto metodou lze také určit úhel skluzu (roll-off/sliding angle). Úhel skluzu se týká úhlu naklonění, při kterém se kapka začíná samovolně pohybovat. Nízký úhel natočení souvisí s nízkou hysterezí kontaktního úhlu. [1-3]

3. Cíl a postup práce

Cílem práce je charakterizace smáčivosti strukturovaných povrchů přírodních vzorků a jejich replik pomocí měření kontaktního úhlu optickým tenzometrem. Povrchy budou analyzovány měřením statického a dynamického kontaktního úhlu metodou naklánění.

3.1 Příprava optického tenzometru na měření

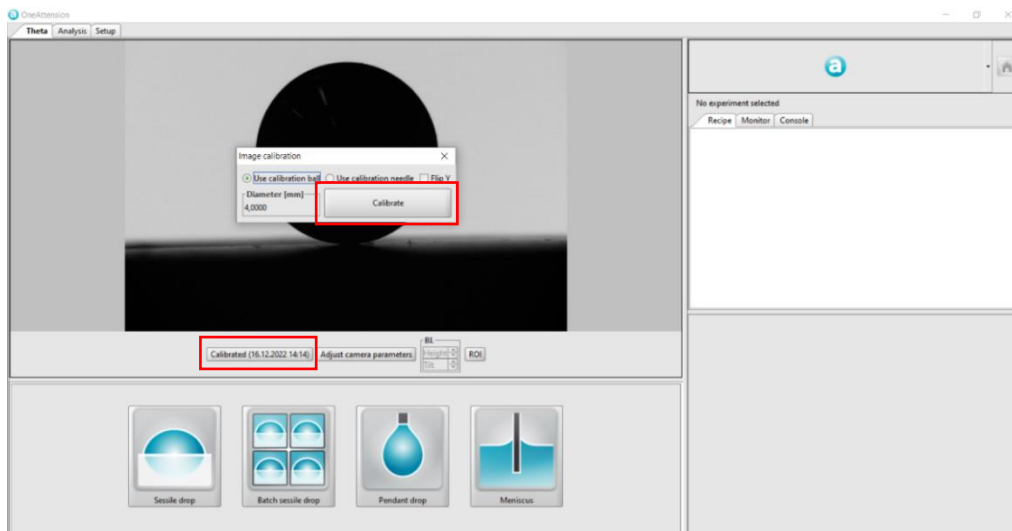
Na začátku je nutno zapnout hlavní vypínač tenzometru a sundat víčko kamery. Dále spustit program OneAttention. Pro přihlášení se na obrazovce objeví hlavní okno programu:



Přes **Setup** → **Global settings parameters** → **Path for global measurements** zvolíme místo, kam bude měření ukládat (prosím přinést vlastní externí disk). Očistit stoleček tenzometru, připravit demineralizovanou vodu a pipetu (100 μ L) se špičkou. Stoleček je nutno nastavit do vodorovné polohy pomocí vodováhy a třech šroubů umístěných pod stolečkem.

3.2 Kalibrace přístroje

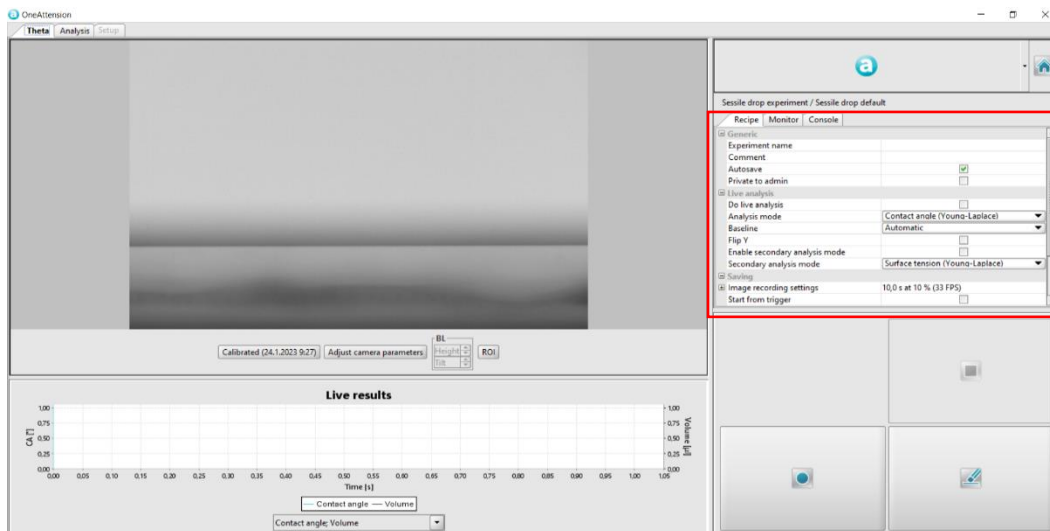
Kalibrace přístroje se provádí pomocí ocelové kuličky. Kuličku je nutné umístit na magnet a nastavit stoleček tak, aby bylo možné vidět celou kuličku ve snímaném poli kamery. Parametry kamery je nutné nastavit tak, aby obraz kuličky byl zaostřený (dva rotující šrouby na kameře: přiblížení a fokus).



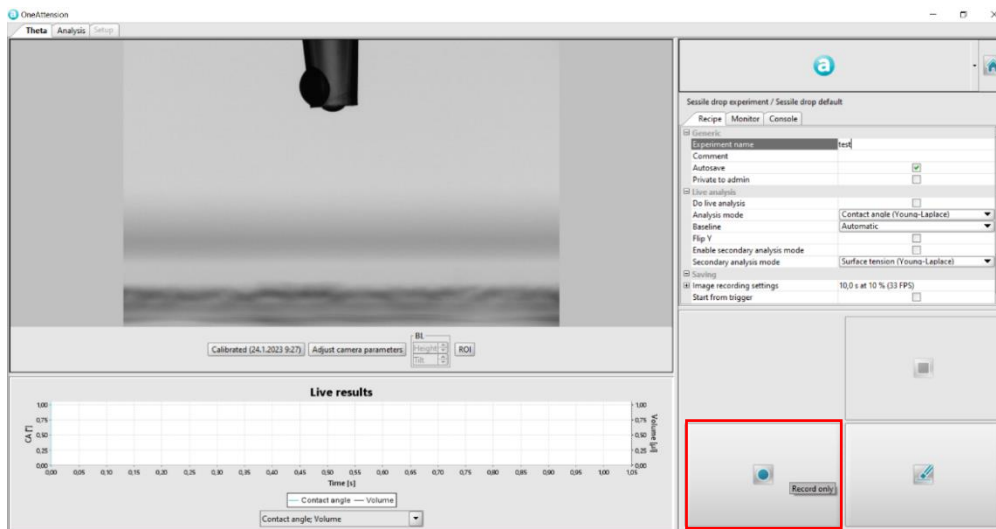
Přes výběr **Calibrated** → **Use calibration ball** → **Calibrated** je měření kalibrováno. (obrázek výše).

3.3 Měření

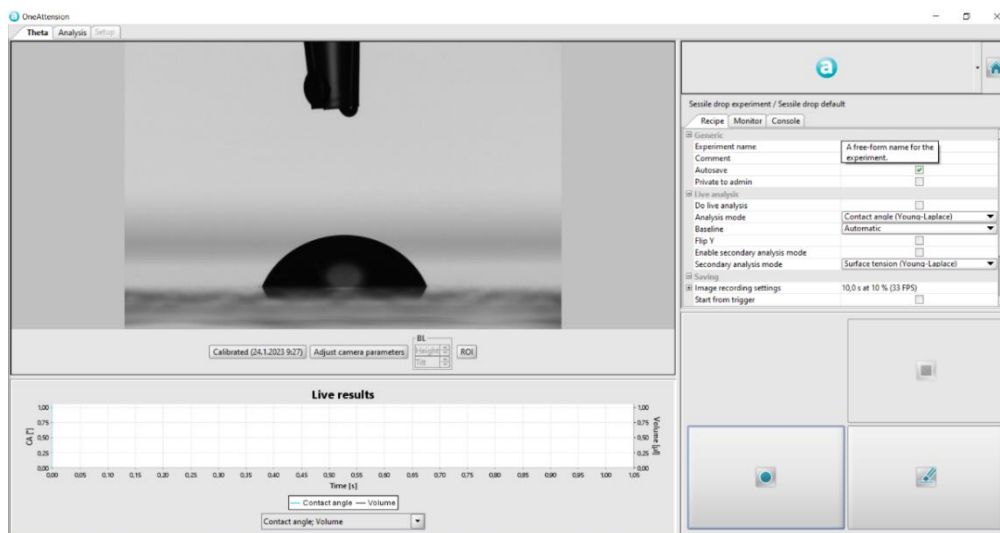
Pro měření zvolit metodu *Sessile drop*. Na obrazovce se objeví okno experimentu (obrázek níže). Pro měření je nutno pojmenovat experiment (*Experiment name*) a zvolit kapalinu (**Heavy phase**). Kliknutím na pole vedle **Heavy phase** se objeví tabulka, z které vyberete vodu (**water**).



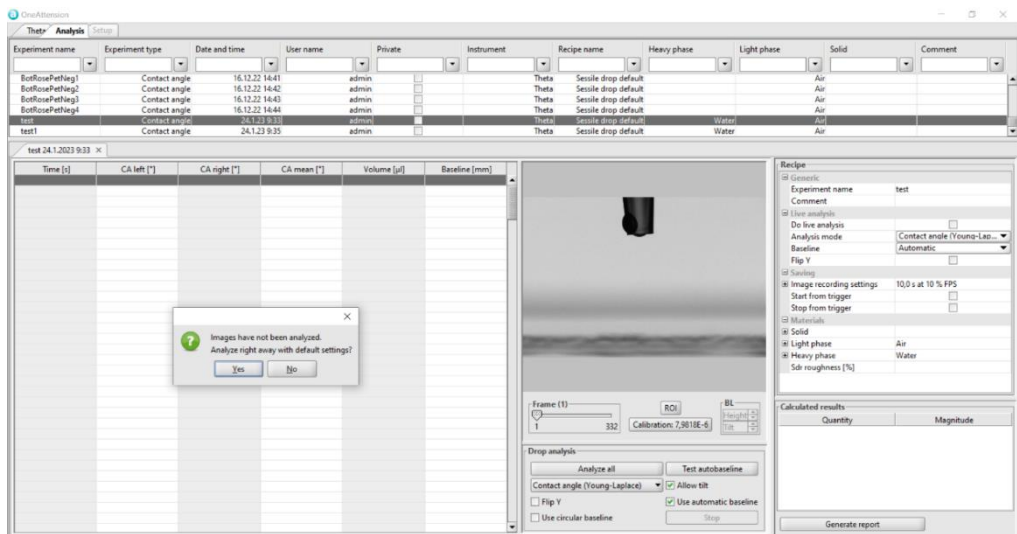
Dále je potřeba připravit vzorek, který ofouknete stlačeným vzduchem a položíte na stoleček. Polohu stolečku upravíte tak, aby povrch substrátu byl ve snímaném poli (nejlépe v dolní části). Dále pipetou naberete 10 μL demineralizované vody a pipetu umístíte nad vzorkem tak, aby konec pipety byl v snímatelném poli kamery (obrázek níže).



Stlačením tlačítka (**Record only**) se ve snímaném poli objeví hlášení **[REC]** a program začne nahrávat záznam. V tomto okamžiku je nutno vypustit kapku vody z připravené pipety (obrázek níže). Po ukončení měření hlášení **[REC]** zmizí. Měření jsou po uložení dostupná ve složce **Analysis**.

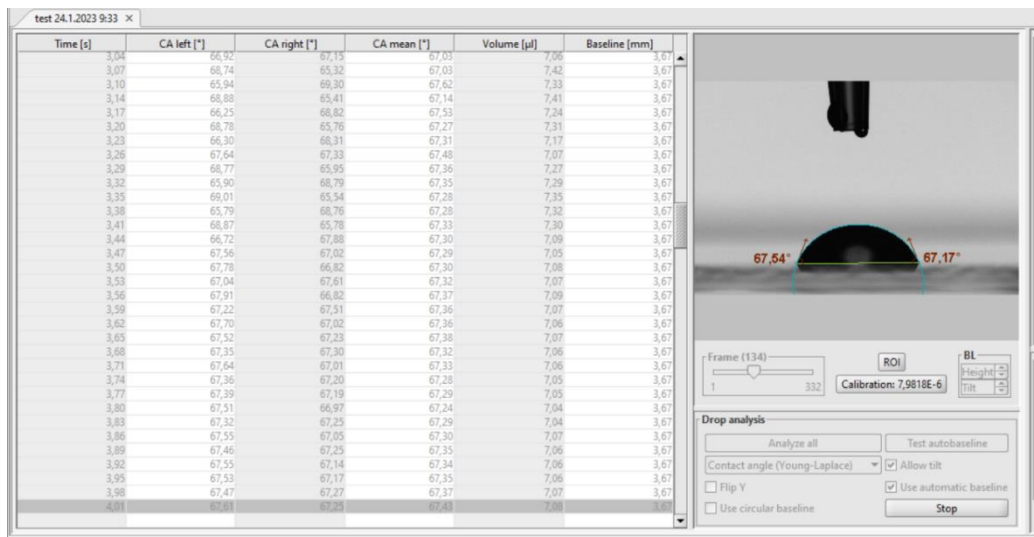


Analýzu měření lze provést ve složce **Analysis** přes dvojklik na název měření. Po otevření měření program automaticky nabídne analýzu měření pro výchozí podmínky (obrázek níže).



Po spuštění analýzy program promítá zachycené snímky a vyhodnocuje kontaktní úhly (pravý, levý a průměrný) (obrázek níže). Program snímá chování kapky přes 10 s. Na začátku kapka ve snímaném poli není, poté dopadá na povrch, stabilizuje svůj tvar a kontaktní úhel se téměř nemění.

Důležitá je kontrola základní linie (baseline). Pokud automaticky vyznačená základní linie (zelená čára) není správně určena, program vyhodnotí kontaktní úhly nesprávně. V tomto případě je nutno program zastavit (**Stop**), odebrat automatické vyznačení základní linie (**Use automatic baseline**) a upravit linii ručně (červená čára). Po upravení základní linie spustit program znovu přes tlačítko **Analyze all**. Výsledky měření jde exportovat do programu Excel stisknutím pravého tlačítka myši v poli s výsledky a výběrem volby **Export all**. Obrázek je možno vyhodnotit přes selekci vybraného měření (hodnot spočítaných z jednoho snímku) pravým tlačítkem myši a výběrem **Analyze selected**. Po analýze vybraného snímku se na obrázku objeví hodnoty kontaktního úhlu. Po stisknutí pravého tlačítka myši v poli obrázku vyberte **Save pictures with overlays** a obrázek uložte.



V některých případech lze pozorovat rozdíl mezi pravým a levým kontaktním úhlem. Pokud rozdíl není větší než 4° výsledek je akceptovatelný. Pokud je rozdíl větší, je nutné opakovat měření. Pro každý substrát je potřeba provést měření alespoň třikrát a spočítat průměr a směrodatnou odchylku.

Pro měření dynamického kontaktního úhlu je nutné použít nakloněný stoleček.

Na konci práce je nutno vypnout tenzometr, zavřít program OneAttention, nasadit víčko kamery a uklidit okolí pracovního stolu.

4. Zpracování dat

Výstupem zadání je protokol s uvedeným cílem práce, typem použitých přírodních vzorků a replik a provedení analýzy statických a dynamických kontaktních úhlů. Na základě výsledků dynamických kontaktních úhlů je nutné spočítat hysterezi. Dále, na základě výsledků statických kontaktních úhlů a drsnosti povrchu spočítat teoretické kontaktní úhly pomocí Wenzelovi rovnice a popsat vliv drsnosti povrchů na kontaktní úhel.

Literatura:

- [1] *Contact Angle Measurement A Complete Guide*, Biolin Scientific.
- [2] S. Lauren, *Contact angle – What is it and how do you measure it?*, Biolin Scientific.
- [3] *Attension Theta Optical Tensiometer User Manual*, Biolin Scientific.
- [4] I. Gao, T. J. McCarthy, *Contact angle hysteresis explained*, *Langmuir* 22, 2006, 6234-6237.
- [5] R. W. Wenzel, *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, *Industrial & Engineering Chemistry* 20, 1936, 988.
- [6] A. B. D. Cassie, *Contact angles*, *Discussions of the Faraday Society* 3, 1948, 11-16.
- [7] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*, *Transactions of the Faraday Society* 40, 1944, 546-551.