

# 超亲水薄膜表面接触角的高精度测量

张天, 田汉民, 戎小莹, 赵昆越, 郭丹

河北工业大学电子信息工程学院, 天津 300401

**摘要** 作为极端润湿表面的一种,超亲水薄膜表面由于具有自清洁、防雾、防腐蚀等特性,成为现代工业、城市建设等领域的研究重点之一。界定极端润湿表面的一种方法为接触角的测量,因此获得更高精度的接触角对极端润湿表面工程具有重要意义。讨论了在超亲水薄膜表面提高接触角精度的3种算法,包括量高法、圆拟合法及椭圆拟合法,结果显示接触角在接近 $0^\circ$ 时通过圆拟合算法能够提高计算精度。

**关键词** 极端润湿;超亲水;接触角

近年来固体材料表面极端润湿性的研究快速发展<sup>[1]</sup>。极端润湿性包括两方面,一是超疏水性<sup>[2]</sup>;二是超亲水性<sup>[3]</sup>。随着超疏水性固体材料表面研究的逐步深入,超亲水性材料也引起了国内外研究者的广泛关注。一般来说,材料表面润湿性可以通过接触角的大小来判断,通常情况下超疏水材料表面的固-液接触角大于 $150^\circ$ ;相反地,超亲水固体表面的固-液接触角小于 $10^\circ$ 或者说接近 $0^\circ$ <sup>[4]</sup>。相比于超疏水的研究,超亲水方面的研究相对薄弱,但超亲水材料自身具有特殊的性质,如自清洁<sup>[5-8]</sup>、防雾<sup>[9]</sup>、防腐蚀<sup>[10]</sup>等,因而在现代工业、医疗设备及城市建设<sup>[11]</sup>等领域具有十分广泛的应用前景。

由于固体材料是否具有超亲水表面需要界定,因此对超亲水材料表面接触角精度的研究具有十分重要的意义。接触角是指在气、液、固三相交点处所做的气-液界面的切线穿过液体与固-液交界线之间的角度,是衡量固体材料表面性能的重要参量。计算接触角的方法主要包括量高法<sup>[12]</sup>、圆拟合法<sup>[13]</sup>及椭圆拟合

法<sup>[14]</sup>。通常情况下,量高法是一种计算接触角比较稳定的方法,应用也较为广泛,而圆拟合法与椭圆拟合法这两类测量接触角的拟合算法对被测量液滴的形状要求很高,很容易产生测量误差<sup>[15]</sup>。本文致力于研究超亲水材料表面形成的接触角的计算,角度为 $0^\circ\sim 10^\circ$ ,通过比较3种算法精度,以获得更高精度的接触角算法。

## 1 测量原理

图1为量高法、圆拟合法及椭圆拟合法在测量接触角时的示意,图1中圆弧 $\widehat{AB}$ 表示液滴与水平面接触的轮廓部分,以圆弧 $\widehat{AB}$ 的一端作切线,切线与水平面的夹角 $\theta$ 即为液滴与水平面的接触角。 $h$ 为液滴轮廓最高点到水平面的最大距离, $r$ 为液滴与水平面形成切面圆的半径。

当运用量高法求解接触角<sup>[16-17]</sup>时,由图1可知

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r}, \text{即}$$

$$\theta = 2 \arctan \frac{h}{r}$$

收稿日期:2017-09-06;修回日期:2017-10-19

基金项目:中国博士后科学基金面上资助项目(2015M581282);河北省留学人员择优资助项目(C2015003040)

作者简介:张天,硕士研究生,研究方向为集成电路应用,电子信箱:18202538977@163.com;田汉民(通信作者),副教授,研究方向为光电功能薄膜及太阳能电池器件物理,电子信箱:tianhanmin@hebut.edu.cn

引用格式:张天,田汉民,戎小莹,等.超亲水薄膜表面接触角的高精度测量[J].科技导报,2018,36(8):65-70;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2018.08.007

图1中较大的圆是以圆弧 $\widehat{AB}$ 为圆的一部分拟合而来, $O$ 为圆心较小的椭圆即为以圆弧 $\widehat{AB}$ 为椭圆的一部分拟合而来, $O'$ 为椭圆圆心。在运用圆拟合法和椭圆拟合法计算接触角时,为了使拟合出的圆及椭圆更接近真实情况,分别在液滴边界上选取7个坐标点,利用程序进行拟合运算,分别得到圆拟合法及椭圆拟合法相应的接触角测量值。

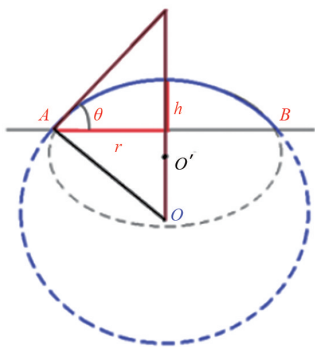


图1 量高法、圆拟合法以及椭圆拟合法原理示意

Fig. 1 Sketch of principle of height measurement, circle fitting and ellipse fitting

图2为接触角硬件简易示意。在接触角软件编程中提供了量高法、圆拟合法及椭圆拟合法对接触角进行计算的方法。计算出的接触角度数可保留到小数点后4位,保证了测量精度<sup>[18]</sup>。

测量过程中选取测试液滴并将液滴体积控制得很小,一般小于 $6 \mu\text{L}$ ,可以忽略重力的作用。选取的液滴为 $0^\circ \sim 10^\circ$ ,符合超亲水材料表面接触角的范围。分别用量高法、圆拟合法及椭圆拟合法计算其接触角大小。接触角选取边界点为人工选点,但选取的点均用于3种算法的计算过程,因此可以排除由于人工选点对实验结果造成的误差而产生的影响。

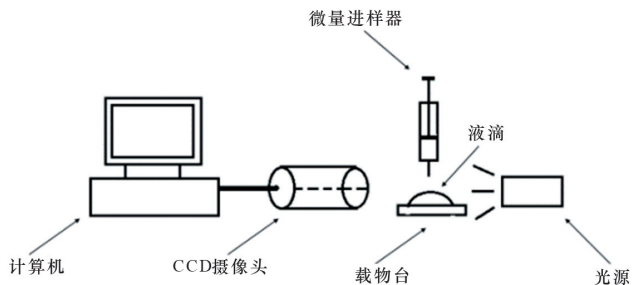


图2 接触角硬件简易示意

Fig. 2 Simple sketch of contact angle hardware

## 2 测量结果

### 2.1 $5^\circ \sim 10^\circ$ 接触角测量

超亲水现象的表征机制显示,制备超亲水表面的关键在于表面粗糙度或是孔隙率,因此选取光敏性材料 $\text{TiO}_2$ 通过磁控溅射法制备实验所需的超亲水薄膜,同时实验所用液滴为去离子水,即为水接触角。此次试验首先随机选取了真实值为 $6.9156^\circ$ 的接触角(真实值角度用JC2000C2接触角测量仪测得)。图3反映了真实的液滴与固体表面接触情况,拍摄时处于水平状态,接触角界面与镜头处于同一水平面,同时拍摄时的焦距已调整到最佳状态,调整后保持焦距不变,避免了由于焦距或是调焦过程中产生的实验误差。角度 $5^\circ \sim 10^\circ$ 符合超亲水表面接触角范围的界定结果。分别用量高法、圆拟合法<sup>[19]</sup>及椭圆拟合法<sup>[20-21]</sup>对选取的角度进行测量,并对每次测量的结果进行记录,试验次数选取为9次,排除由于次数较少而产生的实验误差,使实验结果具有一般性。



图3  $5^\circ \sim 10^\circ$ 接触角实拍

Fig. 3  $5^\circ \sim 10^\circ$  contact angles

表1和表2为量高法、圆拟合法和椭圆拟合法测量的 $5^\circ \sim 10^\circ$ 接触角测量值,以及测量值与真实值误差。

根据表1和表2所给出的利用3种算法测量同一角度的接触角,为了使实验结果更具有说服力,测量了9组不同的数据,在人工选取边界点的前提下,3种算法每次测量时均选取同一组边界点。由表1和表2中9组接触角测量数据及根据数据绘制出的折线图(图4(a)、(b))可以清晰得出,在超亲水材料表面<sup>[22]</sup>接触角测量范围内,采用椭圆拟合算法得到的接触角测量值明显与采用其他两种算法得到的接触角测量值存在较大的误差,这是由于在选取边界点时,选取点的位置及个数不同,由此算法拟合出的椭圆离心率<sup>[23]</sup>也不同,从而在接触角计算时产生误差。因此,在测量超亲水材料

表面接触角范围内的接触角时,比起采用量高法及圆拟合法测量,椭圆拟合法测量会产生更大的误差。

表1 5°~10°接触角测量值  
Table 1 5°~10° contact angle measurement

实验次数	量高法 测量值/(°)	圆拟合法 测量值/(°)	椭圆拟合法 测量值/(°)
1	5.9772	5.9790	5.5645
2	6.8938	6.8779	8.8961
3	5.5182	5.5225	9.4177
4	6.9224	6.9191	9.1448
5	6.4104	6.4108	8.9155
6	6.4620	6.4624	7.8908
7	6.9224	6.9168	9.4804
8	6.8947	6.9064	3.5209
9	6.3849	6.8461	5.1437

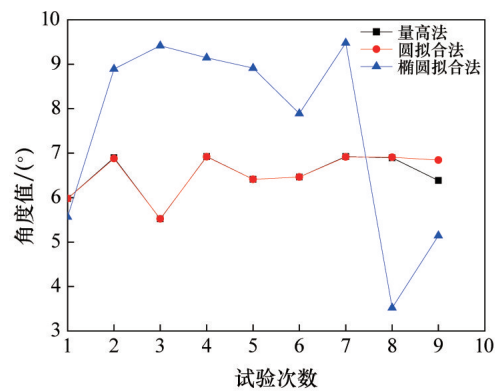
表2 5°~10°接触角测量值与真实值误差  
Table 2 5°~10° contact angles, measured values and true values

实验次数	量高法 误差/(°)	圆拟合法 误差/(°)	椭圆拟合法 误差/(°)
1	0.9384	0.9366	1.3511
2	0.0218	0.0377	1.9805
3	1.3974	1.3931	2.5021
4	0.0068	0.0035	2.2292
5	0.5052	0.5048	1.9999
6	0.4536	0.4532	0.9752
7	0.0068	0.0012	2.5648
8	0.0209	0.0092	3.3947
9	0.5307	0.0695	1.7719

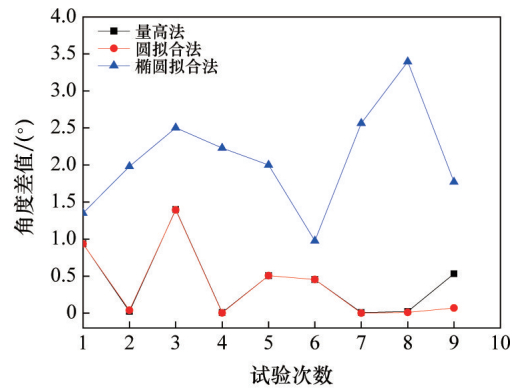
由图4(c)、(d)可以看出,量高法及圆拟合法得到的接触角测量值与真实值更接近,但相较于量高法及圆拟合法,采用圆拟合法得到的接触角测量值与真实值的误差一般小于采用量高法得到的接触角测量误差,这对于后续对表面能的计算有十分重大的影响。两种算法在测量稳定性上基本一致,但由于在计算原理上的差异造成了二者在接触角测量值上的差异。因此可以得出,在测量超亲水材料表面接触角范围内的接触角角度(0°~10°)时,圆拟合法要优于量高法,可以得到更精确的接触角。

### 2.2 0°~5°接触角测量

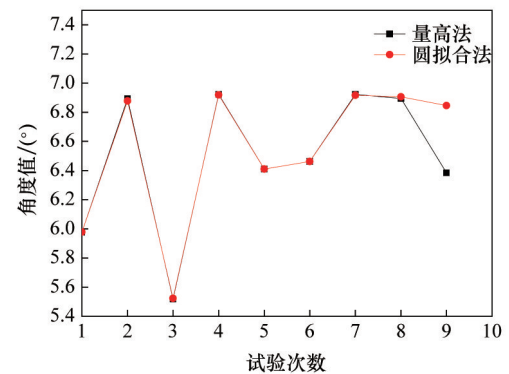
随机选取范围在0°~5°的接触角测量值(这里选取3.4714°,真实值由JC2000C2接触角测量仪测得),进行3种方法的验证。分别采用量高法、圆拟合法及椭圆拟合法<sup>[24]</sup>,测量9组数据以排除偶然因素对实验测量结果



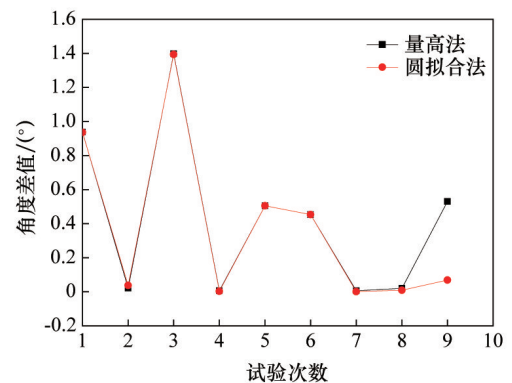
(a) 3种算法接触角测量值对比



(b) 3种算法测量值误差对比



(c) 量高法与圆拟合法接触角测量值对比



(d) 量高法与圆拟合法测量值误差

图4 接触角5°~10°时3种算法测量结果

Fig. 4 Measurement results of contact angles between 5°~10° with three algorithms

造成的影响;在采用3种方法进行测量的过程中,手动选取液滴边界点,选取点均用于3种算法的计算过程,以排除由于人工选点对实验结果造成的误差。图5为 $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 接触角实拍图,表3、表4给出了 $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 接触角测量值及其与真实值的误差,并绘制如图6所示曲线。

由表3可以看出,同接触角为 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 的情况类似,为 $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 接触角在测量过程中,采用椭圆拟合法得到的接触角测量值明显与采用其他两种方法得到的接触角测量值有所不同,由表4可以看出,采用椭圆拟合法

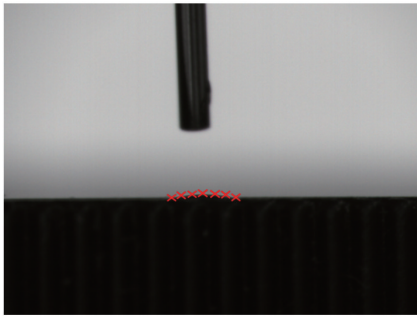


图5  $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 接触角实拍  
Fig. 5  $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$  contact angles

表3  $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 接触角测量值

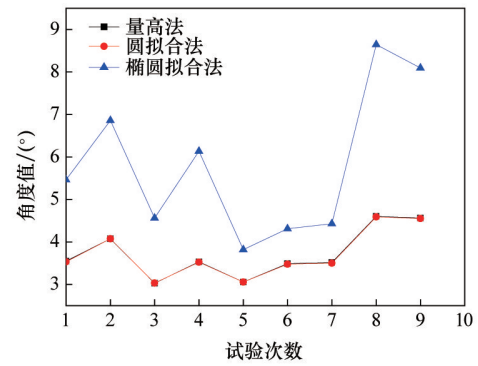
Table 3  $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$  contact angle measurement

实验次数	量高法 测量值/ $(^{\circ})$	圆拟合法 测量值/ $(^{\circ})$	椭圆拟合法 测量值/ $(^{\circ})$
1	3.5481	3.5326	5.4646
2	4.0727	4.0727	6.8595
3	3.0281	3.0329	4.5613
4	3.5325	3.5231	6.1368
5	3.0551	3.0551	3.8197
6	3.4864	3.4758	4.3100
7	3.5170	3.5003	4.4285
8	4.6016	4.5912	8.6450
9	4.5609	4.5507	8.0938

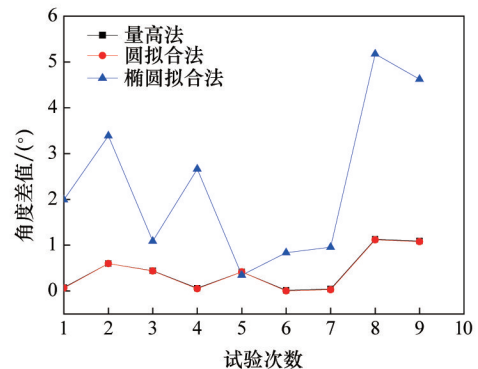
表4  $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 接触角测量值与真实值误差

Table 4  $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$  contact angles, measured values and true values

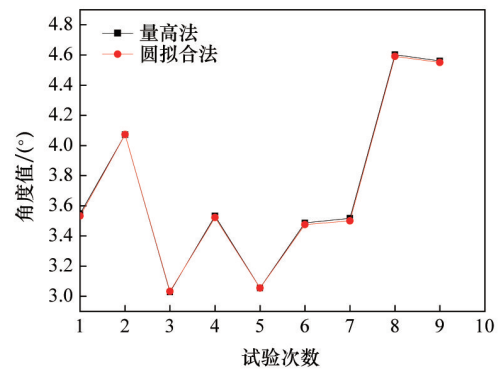
实验次数	量高法 误差/ $(^{\circ})$	圆拟合法 误差/ $(^{\circ})$	椭圆拟合法 误差/ $(^{\circ})$
1	0.0767	0.0648	1.9932
2	0.6013	0.6013	3.3881
3	0.4433	0.4385	1.0899
4	0.0611	0.0517	2.6654
5	0.4163	0.4163	0.3483
6	0.0150	0.0044	0.8386
7	0.0456	0.0289	0.9571
8	1.1302	1.1198	5.1735
9	1.0895	1.0793	4.6224



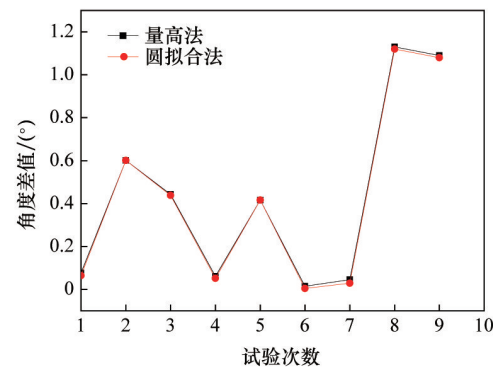
(a) 3种算法接触角测量值对比



(b) 3种算法测量值误差对比



(c) 量高法与圆拟合法接触角测量值对比



(d) 量高法与圆拟合法测量值误差对比

图6 接触角 $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ 时3种算法测量结果

Fig. 6 Measurement results of contact angles between  $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$  with three algorithms

时误差较其他2种算法偏大,虽然偶尔会出现较好的测量结果,但总体误差偏大,且测量结果极不稳定。与真实值相比,采用椭圆拟合法的测量值,比其他2种算法的测量值误差更大。

由图6可知,在液滴体积很小(一般小于6  $\mu\text{L}$ ),可忽略重力。接触角范围在 $0^\circ\sim 5^\circ$ 之间,圆拟合法得到的接触角测量值相较于量高法得到的接触角测量值更接近真实值。二者误差曲线几乎重合,但在计算超亲水材料表面接触角、且要求更高精度的条件下,圆拟合法要优于量高法以及椭圆拟合法。

### 3 结论

研究了材料表面接触角在 $0^\circ\sim 10^\circ$ ,并且液滴的体积很小(一般小于6  $\mu\text{L}$ )时,获得更高接触角测量精度的接触角测量算法,包括量高法、圆拟合法及椭圆拟合法。研究过程中,通过随机选取了 $0^\circ\sim 10^\circ$ 的1个角度进行实验验证,实验结果如下。

1) 采用椭圆拟合算法得到的接触角测量值明显与采用其他2种算法得到的接触角测量值存在较大的误差,这是由于在选取边界点时,选取点的位置及个数不同,算法拟合出的椭圆离心率也不同,从而造成在接触角计算时产生误差。由此,利用椭圆拟合算法在进行较小角度( $0^\circ\sim 10^\circ$ )测量时,算法稳定性较差,会带来较大误差。

2) 相比于椭圆拟合法,量高法及圆拟合法在进行较小角度( $0^\circ\sim 10^\circ$ )测量时,具有较好稳定性,测量结果误差较小。但本文是对接触角精度的研究,两种算法虽稳定性较好,但从数据上可以发现,在选取液滴边界点相同的情况下,利用圆拟合法计算得到的结果明显要优于利用量高法得到的结果。因此,在超亲水材料表面接触角的研究过程中,3种算法进行接触角计算比较,圆拟合法具有较好的计算稳定性,同时在计算精度上要优于其他2种算法。与实际角度进行比较时,圆拟合法误差较小,具有较高的测量精度。

#### 参考文献(References)

- [1] 宋金龙, 陆遥, 黄帅, 等. 极端润湿性表面研究与应用进展[J]. 科技导报, 2015, 33(15): 92-100.  
Song Jinlong, Lu Yao, Huang Shuai, et al. Progress on research and application of extreme wettability surfaces[J]. Science & Technology Review, 2015, 33(15): 92-100.
- [2] 陈恒真, 耿铁, 张霞, 等. 超疏水表面研究进展[J]. 化学研究, 2013(4): 434-440.  
Chen Hengzhen, Geng Tie, Zhang Xia, et al. Research progress of superhydrophobic surface[J]. Chemical Research, 2013(4): 434-440.
- [3] Xue Z, Liu M, Jiang L. Recent developments in polymeric superoleophobic surfaces[J]. Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics, 2012, 50(17): 1209-1224.
- [4] Wang J N, Shao R Q, Zhang Y L, et al. Cover picture: Biometric graphene surfaces with superhydrophobicity and iridescence[J]. Chemistry—An Asian Journal, 2012, 7(2): 301.
- [5] 曲爱兰, 文秀芳, 皮丕辉, 等. 疏水性耐玷污涂料[J]. 化工进展, 2006, 25(11): 1261-1265.  
Qu Ailan, Wen Xiufang, Pi Pihui, et al. Hydrophobic stain-resistant paint[J]. Chemical Industry Engineering Progress, 2006, 25(11): 1261-1265.
- [6] Ebert D, Bhushan B. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{ITO}$  nanoparticles[J]. Langmuir, 2012, 28(31): 11391-11399.
- [7] Chen Y, Zhang Y, Shi L, et al. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(3): 15670.
- [8] 郑建勇, 钟明强, 冯杰. 基于超亲水原理的自清洁表面研究进展及产业化状况[J]. 材料导报, 2009, 23(增刊1): 42-44.  
Zheng Jianyong, Zhong Mingqiang, Feng Jie. Research progress and industrial manufacture status of superhydrophilic self-cleaning surfaces[J]. Materials Review, 2009, 23 (Suppl 1): 42-44.
- [9] Faustini M, Nicole L, Boissière C, et al. Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol-gel coatings: An example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(15): 4406-4413.
- [10] Antonini C, Innocenti M, Horn T, et al. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems[J]. Cold Regions Science & Technology, 2011, 67(1/2): 58-67.
- [11] 何庆迪, 蔡青青, 史立平, 等. 自清洁涂料的技术发展[J]. 涂料技术与文摘, 2012, 33(7): 30-34.  
He Qingdi, Cai Qingqing, Shi Liping, et al. Progress in self-cleaning coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2012, 33(7): 30-34.
- [12] 杜文琴, 巫莹柱. 接触角测量的量高法和量角法的比较[J]. 纺织学报, 2007, 28(7): 29-32.  
Du Wenqin, Wu Yingzhu. Comparison of hypsometry and goniometry in contact angle measurement[J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(7): 29-32.
- [13] Calvo R, Gómez E, Domingo R. Circle fitting from the polari-

- ty transformation regression[J]. Precision Engineering, 2013, 37(4): 908-917.
- [14] 徐志钮, 律方成, 李嫚, 等. 椭圆拟合算法在硅橡胶憎水性检测应用中影响因素的研究[J]. 绝缘材料, 2011, 44(1): 69-73.
- Xu Zhiniu, Lü Fangcheng, Li Man, et al. Factor influencing the application of ellipse fitting algorithm in silicone rubber hydrophobicity detection[J]. Insulation Materials, 2011, 44(1): 69-73.
- [15] 徐志钮, 由强, 胡世勋, 等. 憎水性对量角法用于静态接触角计算时准确性的影响[J]. 高电压技术, 2013, 39(11): 2631-2641.
- Xu Zhiniu, You Qiang, Hu Shixun, et al. Influence of hydrophobicity on accuracy of goniometry method used for static contact angle calculation[J]. High Voltage Engineering, 2013, 39(11): 2631-2641.
- [16] Santos R G D, Mohamed R S, Bannwart A C, et al. Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines exposed to heavy crude oil and water[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2006, 51(1/2): 9-16.
- [17] Katoh K, Yu T, Yamamoto M, et al. A new method for measuring contact angle and liquid surface tension applying detachment of two-dimensional meniscus[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1998, 202(1): 54-62.
- [18] 李健, 纪敬虎, 何鹏. 液滴图片数字化引起的超疏表面接触角测量误差模拟研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(6): 127-131.
- Li Jian, Ji Jinghu, He Peng. Simulation study on measurement error of superhydrophobic surface contact angle caused by digital image of drop[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(6): 127-131.
- [19] De Guevara I L, Muñoz J, De Cozar O D, et al. Robust fitting of circle arcs[J]. Journal of Mathematical Imaging and Vision, 2011, 40(2): 147-161.
- [20] Rosin P L. Ellipse fitting by accumulating five-point fits[J]. Pattern Recognition Letters, 1993, 14(8): 661-669.
- [21] Sheng L Y, Sun K H, Li C B. Study of a discrete chaotic system based on tangent-delay for elliptic reflecting cavity and its properties[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(9): 2871-2876.
- [22] Geuskens G, Etoc A, Michele P D. Surface modification of polymers VII: Photochemical grafting of acrylamide and N-isopropylacrylamide onto polyethylene initiated by anthraquinone-2-sulfonate adsorbed at the surface of the polymer[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(2): 265-271.
- [23] Kasemir K U, Betzler K. Detecting ellipses of limited eccentricity in images with high noise levels[J]. Image & Vision Computing, 2003, 21(2): 221-227.
- [24] Shapiro H S, Tegmark M. An elementary proof that the biharmonic green function of an eccentric ellipse changes sign[M]. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1994.

## High precision contact angle algorithms for ultra hydrophilic film surface

ZHANG Tian, TIAN Hanmin, RONG Xiaoying, ZHAO Kunyue, GUO Dan

School of Electronic and Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

**Abstract** As a kind of extremely wetting surface, the surface of superhydrophilic film has become one of the focuses of research in the field of the modern industry and the urban construction because of its self-cleaning, anti-fog and anti-corrosion properties. One method of defining extremely wetting surfaces is the measurement of contact angles, therefore, it is significant to obtain a high precision contact angle in the extremely wetting surface engineering. In this paper, several contact angle algorithms for improving contact angle accuracy for the ultra hydrophilic film surface are proposed, including the high volume method, the circle fitting method and the ellipse fitting method. In addition, it is shown that the accuracy of the calculation can be improved by the circular fitting algorithm when the contact angle is close to zero.

**Keywords** extremely wetting; ultra hydrophilic; contact angle ●



(责任编辑 王志敏)