

文章编号: 1004-1656(2000) 04-0370-05

接触角及其在表面化学研究中的应用

赵振国

(北京大学化学学院, 北京 100871)

摘要: 润湿是一种流体取代界面上另一种流体的界面现象, 通常是指液体从固体表面取代气体的过程。如在干净玻璃板上加水, 排走表面上的空气形成薄的水膜, 即为铺展润湿, 简称铺展, 此过程的特点是原固气界面消失, 气液界面扩大, 并形成新的固液界面。将固体完全浸渍于液体中, 固气界面消失, 气液界面不变, 形成新的固液界面, 此过程为浸渍润湿(浸湿)。液体与固体接触, 气液和固气界面减小, 形成固液界面的过程为沾湿。润湿过程涉及固体和液体的表面性质, 以及固液分子间的相互作用。在研究润湿作用时, 接触角的大小是衡量润湿性优劣的最为方便的标准。

关键词: 接触角; 表面化学; 润湿

中图分类号: O647.1 文献标识码: A

1 接触角的物理意义^[1, 2]

将一液体滴到一平滑均匀的固体表面上, 若不铺展, 则将形成一个平衡液滴, 其形状由固液气三相交界处任意两相间之夹角所决定, 通常规定在三相交界处自固液界面经液滴内部至气液界面之夹角为平衡接触角, 以 θ 表示。 θ 与三个界面张力之关系为 Young 方程:

$$\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l} = \gamma_{l-g} \cos \theta \quad (1)$$

式中 γ_{s-g} 、 γ_{s-l} 和 γ_{l-g} 分别为固气、固液和液气界面张力。由上式知, 只有 $\gamma_{l-g} > \gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}$ 时才有明确的三相交界线, 即有一定的 θ 值; 而 $\gamma_{l-g} = \gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}$ 时 θ 为零; $\gamma_{l-g} < \gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}$ 时不存在平衡接触角。

Young 方程也称为润湿方程, 它是界面化学基本方程之一。将 Young 方程与三个润湿过程的定义相结合, 得到判断润湿过程的几个公式:

$$\text{沾湿 } W_a = \gamma_{s-g} + \gamma_{l-g} - \gamma_{s-l} = \gamma_{l-g} (\cos \theta + 1) \quad (2)$$

$$\text{浸湿 } W_i = \gamma_{s-g} - \gamma_{s-l} = \gamma_{l-g} \cos \theta \quad (3)$$

$$\text{铺展 } S = \gamma_{s-g} - \gamma_{s-l} - \gamma_{l-g} = \gamma_{l-g} (\cos \theta - 1) \quad (4)$$

式中 W_a 、 W_i 和 S 分别称为粘附功、浸润功(润湿能、粘附张力)、铺展系数。由上三式可知, θ 越小($\cos \theta$ 越大), 相应的 W_a 、 W_i 、 S 越大, 即润湿性越

好。因而 θ 可作为润湿性能的度量标准。

2 常用接触角测量方法

2.1 角度测量法^[3, 4]

这是一种最常用的方法, 原理是利用各种手段直接观测固体表面上稳定的平衡液滴、液体中附着于固体表面上气泡的外形, 量出根据接触角定义所指示的角度。该方法的优点是直观, 且国内外都有定型仪器出售; 缺点是要求观测者从三相交界点处出发人为作气液界面切线, 故有不可避免的不精确性。

2.2 滴高法^[3, 5]

对于小液滴, 可忽略重力对液滴形状的影响, 将液滴看成球冠。用简单的几何知识可以证明, 液滴(球冠)高度 h 、液滴固液界面长度 l 与接触角 θ 间有下述关系:

$$\sin \theta = hl / [h^2 + (l/2)^2] \quad (5)$$

或

$$\tan(\theta/2) = 2h/l \quad (6)$$

因而只要测出 h 和 l 即可计算出 θ 。

若在固体表面上形成液滴后, 逐渐加大液体量, 液体高度达一最大值后不再增加, 继续增加液量只会扩大固液界面面积, 在均匀的固体表面上

将形成固定高度的圆形“液饼”。此最大高度 h_m 由液体和固体的性质决定,与 θ 有下述关系:

$$\cos\theta = 1 - (\rho g h_m^2 / 2\gamma_{lg}) \quad (7)$$

式中 ρ 、 γ_{lg} 为液体的密度和表面张力, g 为重力加速度。此法用量较大。

2.3 粉体接触角的测量^[3,6]

虽然有测量液体对固体粉体润湿性能的实际要求,但至今仍无公认的准确方法。现广泛应用的透过法测量液体在粉体上接触角的基本原理是,将粉体柱看作是毛细管束,可润湿性液体通过毛细作用渗入粉体柱,在 t 时间内渗入的高度 h 可用 Washburn 方程描述:

$$h^2 = c\gamma_{lr}\cos\theta/2\eta \quad (8)$$

式中 γ 、 η 分别为液体的表面张力和粘度, θ 为接触角, r 为粉体柱毛细管束的平均等效半径。 c 为毛细管因子。 r 值无法直接测定,通常采用一已知表面张力、粘度,且 θ 为 0 的液体,先测其 $t \sim h$ 的关系,以求出该粉体柱的 cr 值(仪器常数),再测定其他液体通过相同粉体柱的 $t \sim h$ 关系,应用所用液本的有关常数和已测出的仪器常数计算这些液体在粉体上的 θ 。显然,这种方法对粉体柱的装填有严格要求,即装填密度和方式相同。此外选择 θ 为 0 的标准液体相当困难,故这种方法常只有相对意义。

3 影响接触角大小的一些因素

接触角难以测准,常需多次测量取其平均值。这不仅是由于测量方法上的固有困难(如常需人为作切线等),而且影响接触角大小的因素,有的甚至是难以预料和控制的。

3.1 物质的本性

根据 Young 方程可知, θ 由固气、固液和液气界面张力所决定。在干净的空气中,对于指定的固体,液体的表面张力越小,其在固体上形成的液滴的 θ 越小;对于同一种液体,固体的表面能越大, θ 越小。例如,汞、水、二碘甲烷、苯、正癸烷、正辛烷,室温下表面张力依次为 484、72、67、28、23、21.6 mN·m⁻¹,它们在聚四氟乙烯上的 θ 依次为 150°、108°、85°、46°、40°、30°^[6]。

3.2 吸附作用

固体,特别是高表面能固体可自发自气相或

溶液中吸附某些组份降低表面能,这就导致了三个界面张力的变化,从而影响 θ 的大小。这种影响有的可作定量的处理,有的则难以预料。实验结果表明,水在金表面上的 θ 可因气相成分不同而有几十度的变化^[2]。某种阳离子表面活性剂水溶液在石英上的 θ 可随表面活性剂浓度增加由 0 增至 90°;又减至 0°;可以用一定的吸附模型对此结果作定量讨论^[7]。

3.3 表面不均匀性

如果固体表面由不同表面能的区域构成(如混合表面),某液体在其上的接触角与其组成有关。设固体表面由 1、2 二组份构成,它们占据的面积分数为 f_1 、 f_2 ,某液体在纯 1 和纯 2 组份物质表面上的接触角为 θ_1 和 θ_2 ,在混合表面上的接触角 θ 满足下式:

$$\cos\theta = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2$$

此式得到一些实验结果证实^[8]。

3.4 表面粗糙性

粗糙因子是表征固体表面平整程度的参数,它等于固体真实表面积与表观表面积之比,常以 r 表示,显然 r 越大表面越粗糙。某液体在某固体平滑表面上的接触角为 θ 和在粗糙因子为 r 的同种固体上的接触角为 θ_r ,它们之间服从 Wenzel 方程^[9]

$$\cos\theta_r = r\cos\theta \quad (9)$$

由于 r 总是大于 1 的,故由上式可知,粗糙表面的接触角余弦的绝对值总是大于平滑表面上的。因而,当 $\theta > 90^\circ$ 时 r 越大接触角将变大;而 $\theta < 90^\circ$ 则相反。

4 接触角在表面化学研究中的应用

4.1 固体表面的润湿性质与接触角

一般来说固体表面能越高越易被液体润湿;液体在固体上的接触角越小,润湿性能越好。根据式(2)~(4)可知,为使 W_a 、 W_i 、 S 大于零, θ 应 180° 、 90° 和 $= 0^\circ$ 。这就是说, $\theta = 180^\circ$ 就可算是润湿过程中的一种(沾湿),这给实际应用带来困难。习惯上规定 $\theta > 90^\circ$ 为不润湿, $\theta < 90^\circ$ 为润湿,这种规定是指铺展、浸湿和部分沾湿过程。从式(2)~(4)还可看出,影响 W_a 、 W_i 、 S 大小的除 θ 外还有 γ_{lg} 。在三种润湿作用中 γ_{lg} 的作用不同。当固体一定时, γ_{lg} 增大有利于沾湿,不利于铺展,而对浸湿

无影响。

4. 2 固体的表面能与接触角

迄今尚无准确的实验测定固体表面能的方法。根据吸附量的结果并应用 Gibbs 吸附公式可以了解吸附前后表面能的变化^[10]。而利用接触角的测量可以得到低能固体表面润湿临界表面张力和估测固体的表面能。

Zisman 发现同系列有机液体在同一固体表面上的接触角的余弦与这些液体的表面张力间有线性关系^[11]，此线外延至 $\cos\theta=1$ 处相应之液体

表面张力值是为该固体的(润湿)临界表面张力,常以 γ_c 表示。对于非同系液体 $\cos\theta$ 与液体表面张力的关系常为一窄带,窄带外延至 $\cos\theta=1$ 时,下限亦为 γ_c 。 γ_c 的物理意义是,表面张力低于 γ_c 的液体可以在此固体上铺展。显然, γ_c 越低能在其上铺展的液体越少。 γ_c 是低能固体表面性质的重要参数,在研究聚合物固体表面粘附、吸附、润湿、涂布、摩擦及润滑等实际应用中有重要价值。图 1 是利用同系物和非同系物测定聚四氟乙烯和聚乙烯的 γ_c 的结果。

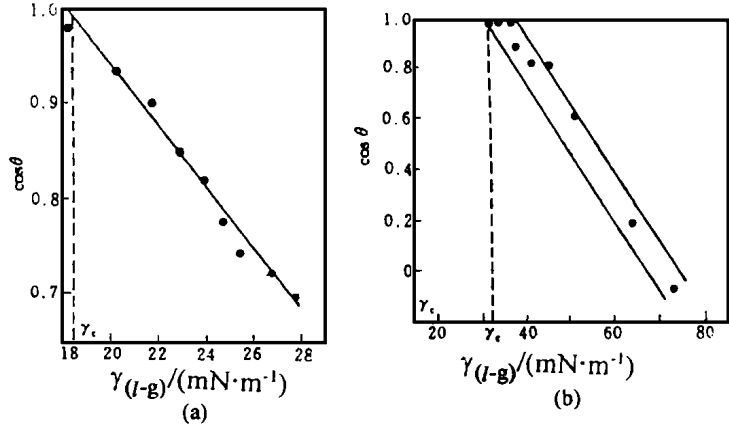


图 1 聚四氟乙烯/正构烷烃(a)和聚乙烯/非同系物液体(b)的 $\cos\theta \sim \gamma_{l-g}$ 关系图

Fig. 1 Zisman plots of the contact angles of n-alkanes on PTFE (a) and of non-homologous organic liquids on PE (b)

应当说明的是,测定 γ_c 时应用非极性液体所得的线性关系常很好,用高表面张力的极性液体所得关系线可能成为折线甚至可成为曲线。Good 和 Girifalco 在研究液液界面张力时提出以下的关系式^[12]:

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\phi(\gamma_a \cdot \gamma_b)^{1/2} \tag{10}$$

式中 a、b 表示两种不相混溶的液体, γ 表示表面张力, ϕ 是与分子体系和分子间相互作用力性质有关的常数。

Fowkes 认为液体表面张力可以分解为极性分量 γ^l 和色散分量 γ^d 两大部分,而且不同组分分子间的极性分量及色散分量与各同一组分分子间的极性分量及色散分量服从几何平均关系^[13]。因而上述方程改为

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2(\gamma_a^d \cdot \gamma_b^d)^{1/2} - 2(\gamma_a^p \cdot \gamma_b^p)^{1/2} \tag{11}$$

将 (11) 式应用于固液界面则有

$$\gamma_{s-l} = \gamma_{s-g} + \gamma_{l-g} - 2(\gamma_{s-g}^d \cdot \gamma_{l-g}^d)^{1/2} - 2(\gamma_{s-g}^p \cdot \gamma_{l-g}^p)^{1/2} \tag{12}$$

式中下脚标 s-l、s-g、l-g 分别表示固液、固气和液气界面。将 (12) 式与 Young 方程(式(1))结合,并

根据 $\pi = \gamma_s - \gamma_{s-g}$, 和假设在低能表面上 $\pi = 0$, 可得

$$\gamma_{l-g}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_{l-g}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_{l-g}^p)^{1/2} \tag{13}$$

或

$$\frac{\gamma_{l-g}(1 + \cos\theta)}{2(\gamma_{l-g}^d)^{1/2}} = (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_s^p) \left[\frac{\gamma_{l-g}^p}{\gamma_{l-g}^d} \right]^{1/2} \tag{14}$$

当固体与液体间只有色散力的作用, (14) 中有关极性分量的项略去, 可得

$$\cos\theta = -1 + 2(\gamma_s^d)^{1/2}(\gamma_{l-g}^d)^{1/2}/\gamma_{l-g} \tag{15}$$

式(14)、(15) 均为直线方程, 故可用一系列已知表面张力及它们的色散分量和极性分量的液体测定其在某固体上的接触角, 由相应的直线关系求出该固体的 γ_s^d 和 γ_s^p , 而 $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ 。图 2 是在四种仅有色散力作用的固体表面(聚乙烯、石蜡、卅六烷、月桂酸单层)上用多种液体测定的 $\cos\theta \sim (\gamma_{l-g}^d)^{1/2}/\gamma_{l-g}$ 结果^[14]。表 1 中列出由接触角数据分析得到的几种聚合物固体的 γ_s^d 、 γ_s^p 和 $\gamma_s (= \gamma_s^d + \gamma_s^p)$ 。

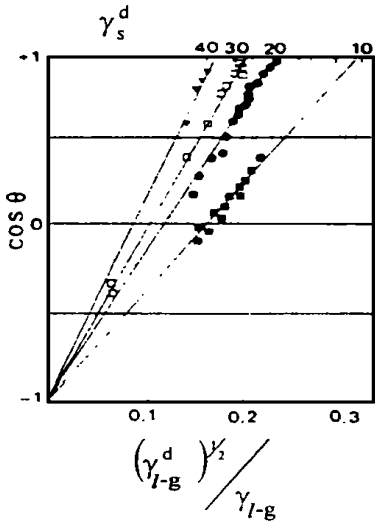


图 2 聚乙烯(▼)、石蜡(□)、卅六烷(●)、月桂酸单层(■)上的 $\cos \theta \sim (\gamma_{lg}^d)^{1/2}/\gamma_{lg}$ 图
Fig. 2 Plots of $\cos \theta$ versus $(\gamma_{lg}^d)^{1/2}/\gamma_{lg}$ for various solids surfaces: polyethylene (▼), paraffin wax (□), C₃₆H₇₄ (●), dodecanic acid monolayer (■)

表 1 几种聚合物固体的 γ_s^d , γ_s^p 和 γ_s
Table 1 Surface tensions γ_s^d , γ_s^p and γ_s of polymeric solids

聚合物	$\gamma_s^d, \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_s^p, \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\gamma_s, \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
聚苯乙烯	41	1	42
聚乙烯	25	0	25
聚甲基丙烯酸甲酯	27	13	40
聚甲醛	28	10	38
丙烯腈/苯乙烯共聚物	33	8	41

4. 3 浸润热与接触角

将固体浸入液体中所放出的热量为浸润热, 其单位为 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。显然, 浸润热由固体和液体的性质所决定。浸润热除用精密量热计直接测量外还可根据接触角与温度的关系估算。

浸湿是固气界面被固液界面取代的过程, 此过程单位表面自由能的变化 G_i 为

$$G_i = \gamma_{s-l} - \gamma_{s-g} = \gamma_{lg} \cos \theta$$

浸湿过程的单位表面焓变 H_i 为

$$H_i = H_{s-l} - H_{s-g}$$

与 Young 方程结合, 可得

$$\begin{aligned} H_i &= H_{s-l} - H_{s-g} = \gamma_{s-l} - \gamma_{s-g} - T \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_p \\ &= -\gamma_{lg} \cos \theta + \left[T \left(\frac{\partial \cos \theta}{\partial T} \right)_p + \cos \theta \left(\frac{\partial \gamma_{lg}}{\partial T} \right)_p \right] \\ &= \left[-\gamma_{lg} + T \left(\frac{\partial \gamma_{lg}}{\partial T} \right)_p \right] \cos \theta + T \gamma_{lg} \left(\frac{\partial \cos \theta}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

由于 $H_{l-g} = \gamma_{l-g} - T \left(\frac{\partial \gamma_{lg}}{\partial T} \right)_p$, 故

$$H_i = H_{l-g} \cos \theta - \gamma_{lg} T \left(\frac{\partial \cos \theta}{\partial T} \right)_p \quad (16)$$

由上式可知, 只要测得接触角、表面张力随温度的变化关系和实验温度时的接触角和表面张力即可估算出浸润热(焓)。图 3 是聚四氟乙烯/正构烷烃的浸润热的估算值与量热结果比较^[16]。

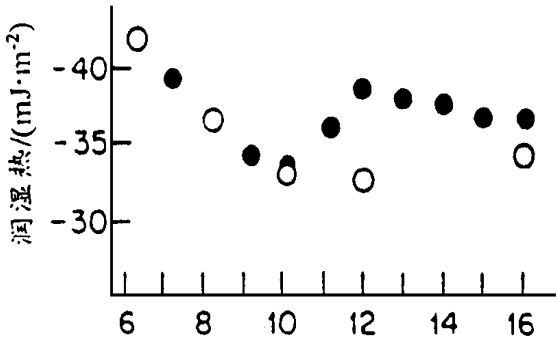


图 3 由接触角 θ (●) 和浸润量热法 (○) 得出的聚四氟乙烯/正构烷烃浸润热比较
Fig. 3 Heats of wetting from θ (●) and calorimetric heats of immersion (○) of PTFE in n-alkanes

4. 4 低能固体表面的吸附量与接触角

可溶性物质(特别是两亲表面活性物质)在气液界面上的吸附量可通过测定不同浓度时的表面张力变化应用 Gibbs 吸附公式计算。大表面积的高能固体自溶液中的吸附量可通过吸附前后溶液浓度的变化测定。小表面积低能固体(如有机聚合物固体板材)自溶液中的吸附量难以用上述方法得到。

根据表面压的定义可知, 对于固液界面

$$\pi = \gamma_{s-l}^o - \gamma_{s-l}$$

γ_{s-l}^o 和 γ_{s-l} 分别为固体与溶剂和固体与溶液间的界面张力, 亦即 π 是固液界面吸附前后界面张力之差。

Gibbs 吸附公式也适用于固液界面的吸附。将(16)式代入 Gibbs 公式立得

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{d \ln c} \quad (17)$$

式中 Γ 为平衡浓度为 c 时的吸附量。因此, 只要设法得到 π 随浓度的变化即可计算吸附量。

将 Young 方程代入(16)式:

$$\begin{aligned} \pi &= [(\gamma_{s-g}^o - \gamma_{lg}^o \cos \theta) - (\gamma_{s-g} - \gamma_{lg} \cos \theta)] \\ &= (\gamma_{s-g}^o - \gamma_{s-g}) + (\gamma_{lg} \cos \theta - \gamma_{lg}^o \cos \theta) \end{aligned}$$

式中 (γ_{lg}^o, θ) 为纯溶剂的表面张力和其在固体上的接触角, γ_{lg}, θ 为溶液相应的量。 $\gamma_{s-g}^o, \gamma_{s-g}$ 分别为与纯溶剂和溶液成平衡的固体界面能。对于低能固体, 溶质又非易挥发物质, 可以为 $\gamma_{s-g}^o - \gamma_{s-g} = 0$ 。

因而

$$\pi = \gamma_{lg} \cos \theta - \gamma_{lg}^0 \cos \theta^0 \tag{18}$$

这样(17)式可写作

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d(\gamma_{lg} \cos \theta)}{d \ln c} \tag{19}$$

通过测定不同浓度时 $\gamma_{lg} \cos \theta$ 应用上式即可计算吸附量^[17]。用这种方法得到的辛基硫酸钠和辛基三甲基溴化铵在石蜡/水界面上的极限吸附量 n_m^s 、极限吸附时的分子面积 σ 以及此两种物质在

气液和液液界面上的相应结果一并列于表 2 中。

可以毫不夸张地说,在润湿作用的各种实际应用中(如防水作用、洗涤作用、矿物浮选、农药喷洒、颜料在介质中的分散、摩擦与润滑、染色与涂布等等),通过测量接触角的变化可对其应用机制给出定性的以至定量的说明、解释或预测,但这些内容已不是这篇短文所能容纳的了。

表 2 不同界面上辛基硫酸钠、辛基三甲基溴化铵的 n_m^s 、 σ 比较^[18]
Table 2 Saturated adsorption n_m^s and average minimum molecular areas σ on various interfaces for $C_8H_{17}SO_4Na$ and $C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$

	$10^{10} n_m^s / \text{mol. cm}^{-2}$			σ / nm^2		
	固/液	气/液	液/液	固/液	气/液	液/液
辛基硫酸钠	2.6	3.3	2.6	0.64	0.50	0.63
辛基三甲基溴化铵	2.4	2.8	2.5	0.69	0.59	0.68

参考文献:

[1] Adamson A W, Gast A P. Physical Chemistry of Surfaces, 6th ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

[2] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础, 北京: 化学工业出版社, 1996.

[3] 北京大学化学系胶化教研室. 胶体与界面化学实验, 北京: 北京大学出版社, 1993.

[4] 拉甫罗夫, И С. 胶体化学实验(赵振国译), 北京: 高等教育出版社, 1992.

[5] Adamson A W, Ling I. Contact Angle, Wettability, and Adhesion, Washington D. C. : ACS, 1964.

[6] Bruil H G, van Aartsen J. J. Colloid Polym. Sci., 1974, 252: 32.

[7] Iler P K. The Chemistry of Silica, New York: Wiley-Interscience, 1979.

[8] Cassie A B D. Discuss. Faraday Soc., 1948, 3: 11.

[9] Wenzel R N. Ind. Eng. Chem., 1936, 28: 988.

[10] 赵振国. 大学化学, 待发表.

[11] Zisman W A. Contact Angle, Wettability and Adhesion, Washington, D. C. : ACS, 1964.

[12] Girifalco L A, Good R J. J. Phys. Chem., 1957, 61: 904.

[13] Fowkes F M. J. Phys. Chem., 1963, 67: 2538.

[14] Chattoraj D K, Birdi K S. Adsorption and Gibbs Surface Excess, New York: Plenum Press, 1984.

[15] Baguall R D, Annis J A D, Sheolike S. J. Biomed. Met. Res., 1980, 14: 1.

[16] Neumann A W. Adv. Colloid Interface Sci., 1974, 4: 105.

[17] Harkins W D, The Physical Chemistry of Surface Films, New York: Reinhold, 1952.

[18] 朱步瑶, 赵国玺. 物理化学学报, 1986, 2: 328.

CONTACT ANGLE AND ITS APPLICATION IN SURFACE CHEMISTRY RESEARCH

ZHAO Zhen-guo
(College of chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The definition and methods of measurement of contact angle, and factors effecting contact angle have been introduced. The applications of contact angle to considering wettability of solid surfaces, estimating surface energy of solids and heat of immersion and measuring critical surface tension of wetting have been dissused.

Key words: Contact angle; surface chemistry; wetting