

综述

化学

基于接触角法计算固体表面张力的研究进展

罗晓斌 朱定一* 石丽敏

(福州大学材料科学与工程学院,福州 350002)

摘要 固体表面张力的测定始终是表面科学和工程领域中的热点问题。综述了 Young 方程推出以来基于接触角法计算固体表面张力的各种方法,分析了这些方法形成的假设条件及在计算固体表面张力时存在的问题,并介绍了该领域的最新研究成果,比较了不同方法计算固体表面张力的值的特点,最后指出当前研究尚存在的问题。

关键词 固体表面张力 状态方程法 表面张力分量法 接触角

中图分类号 O647; **文献标识码** A

表面张力的表征与计算是许多自然现象和生产过程的理论基础,如石油的开采与输送、工业生产中的粘附与粘接、胆固醇在血管壁上的沉积等均与表面张力有关。此外,许多新材料、新仪器设备的出现,也往往是通过材料表界面性质的研究而产生的。直接测量液体表面张力的方法有很多,如吊环法、吊板法、毛细管上升法、滴重法、最大泡压法、静态法等^[1-3]。然而,对于固体表面,由于其表面分子或原子失去了流动性,使得其表面存在微观凹凸不平、孔隙等几何不均一性;此外,实际固体表面环境的复杂性(气体吸附)使得固体表面张力至今仍是比较难以获得的热力学量。但由于其重要性,探讨计算固体表面张力的方法引起了国际科学界的广泛关注,从 Young 方程推出至今的 200 年时间里,人们提出了许多在实验的基础上间接计算固体表面张力的方法,如温度外推法、溶解热法、受拉

法、劈裂功法、接触角法等^[1,4]。目前,人们仍在不断进行着新的探索研究。

1 基于接触角法计算固体的表面张力

用接触角来计算固体表面张力是基于 1805 年 Young 方程的推导。液相在固相表面上形成的接触角是由三种界面张力平衡决定的(如图 1 所示),这个平衡关系就是著名的 Young 方程^[5]:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1)$$

式(1)中 γ_{sg} 、 γ_{sl} 和 γ_{lg} 分别表示固-气、液-固、液-气界面张力, θ 为接触角。由于液体在固体表面上的接触角容易通过实验测得,所以通过测定接触角计算固体表面张力的方法获得了较大发展。在 Young 方程中可测量的量只有 γ_{lg} 和 θ , 而 γ_{sg} 和 γ_{sl} 目前仍难以通过实验直接测量。因此,要想获得 γ_{sg} 和 γ_{sl} , 还需要建立其它的相关方程。虽然如此, Young 方程的建立表明接触角可以作为研究 γ_{sg} 和 γ_{sl} 的一个起点,从而激励许多学者发展计算固体表面张力的方法,如 Zisman 法、状态方程法、表面张力分量

2007 年 5 月 9 日收到 国家自然科学基金(50471007)资助

第一作者简介:罗晓斌,男,(1983—),硕士研究生。

* 通讯作者简介:朱定一,教授,博导。E-mail: zdy7081@163.com。

法等^[6,7]。

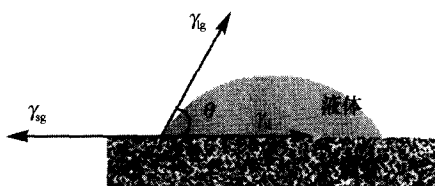


图1 液相在固相表面上的张力平衡

1.1 Zisman 法

Zisman^[8,9]用同性质的系列 n -烷烃液体,测定在聚四氟乙烯表面的接触角的余弦值 $\cos\theta$,并对 γ_{lg} 作图,发现 $\cos\theta$ 与 γ_{lg} 之间可近似拟合一条直线,并认为将直线外推至 $\cos\theta = 1$ 处 ($\theta = 0$) 时,相应的表面张力可作为固体的润湿临界表面张力,称为 γ_c 。若为非同性质的系列液体,所得 $\cos\theta$ 与 γ_{lg} 关系的实验点在图上也大致成直线,或分布于一窄带之中,将此窄带外推至 $\cos\theta = 1$ 处,亦可得 γ_c 。 γ_c 是表征固体表面润湿性的经验参数,对某一固体而言, γ_c 越小,说明能在此固体表面上铺展的液体越少,其润湿性越差。

Zisman 法现在已经被广泛的应用于计算各种低能固体以及涂敷在高能固体表面(如玻璃和金属)的有机涂层的临界表面张力^[10-13]。

虽然 Zisman 提出了临界表面张力的概念,但 Zisman 本人也同时强调临界表面张力并不等同于固体表面张力,它仅仅是与实际值十分接近的一个实验值,因为在 $\theta = 0$ 时,尚不能断定 $\gamma_{sl} = 0$ 。此外, Dann 等^[14]通过实验证实,对于相同的固体,采用不同系列的液体, γ_c 值也不同,而当液固两相极性相差较大时, $\cos\theta$ 与 γ_{lg} 之间的关系曲线会偏离直线关系。

19 世纪后期,在 Zisman 及其合作者研究直接计算固体表面张力方法的同时,形成了两大计算固体表面张力的学派:一个是表面张力分量法^[7,15],另一个是状态方程法^[6,16-18]。前者认为 γ_{sl} 不仅取决于 γ_{lg} 和 γ_{sg} ,而且与具体的分子间作用力有关,而后者认为 γ_{sl} 仅仅取决于 γ_{lg} 和 γ_{sg} ,并且可用

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_{lg}, \gamma_{sg}) \quad (2)$$

来表示它们的热力学关系。

1.2 状态方程法(Equation of state approach)

状态方程理论是基于当静态液滴在理想固体表面达到平衡时,液-固、气-固、液-气三种界面张力存在一种状态关系式,且此三相两组元热力学系统的自由度为 2^[7,16]。三种界面张力用 Gibbs-Duhem 等式可表达成:

$$\left. \begin{aligned} d\gamma_{sg} &= -S_1^{\text{sg}}dT - \Gamma_{2(1)}^{\text{sg}}d\mu_2 \\ d\gamma_{sl} &= -S_1^{\text{sl}}dT - \Gamma_{2(1)}^{\text{sl}}d\mu_2 \\ d\gamma_{lg} &= -S_1^{\text{lg}}dT - \Gamma_{2(1)}^{\text{lg}}d\mu_2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(3)式中 S_1^{sg} 是气-固界面的表面熵, T 是绝对温度, μ_2 是液相组元的化学势, $\Gamma_{2(1)}^{\text{sg}}$ 表示液固界面处液相的表面过剩浓度。从式(3)中可以看出任何一种界面张力都是 T 和 μ_2 的函数,即

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{sg} &= \gamma_{sg}(T, \mu_2) \\ \gamma_{sl} &= \gamma_{sl}(T, \mu_2) \\ \gamma_{lg} &= \gamma_{lg}(T, \mu_2) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

从式(4)得出 γ_{sl} 与 γ_{sg} 和 γ_{lg} 之间存在某种内在相关性,可以表示为 $\gamma_{sl} = f(\gamma_{lg}, \gamma_{sg})$ 。

这一表达式同样可以通过实验数据建立。自 1974 年以来, Neumann 等^[18-20]通过测量大量不同液体在同一固体表面上的接触角,然后以 γ_{lg} 对 $\gamma_{lg}\cos\theta$ 作图得到相对光滑的曲线。当改变固相 (γ_{sg}) 时,曲线以一个规则的方式移动,表明 $\gamma_{lg}\cos\theta$ 依赖于 γ_{lg} 、 γ_{sg} , 即

$$\gamma_{lg}\cos\theta = g(\gamma_{lg}, \gamma_{sg}) \quad (5)$$

将式(5)与 Young 方程结合可得:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} - g(\gamma_{lg}, \gamma_{sg}) = f(\gamma_{lg}, \gamma_{sg})。$$

以上所述表明,可以通过理论和实验数据预先判断 γ_{lg} 、 γ_{sl} 、 γ_{sg} 三者之间存在一种函数关系,而状态方程法的最终目的就是找到一个合理的函数来满足这种关系。

1.2.1 Antonow 规则法

Antonow 等式^[21]是状态方程法早期形成的表达式之一,它将 γ_{sg} 、 γ_{sl} 、 γ_{lg} 三者之间的关系简单地描述为:

$$\gamma_{sl} = |\gamma_{lg} - \gamma_{sg}| \quad (6)$$

将式(6)与 Young 方程结合可得到

$$\cos\theta = -1 + 2\gamma_{sg}/\gamma_{lg} \quad (7)$$

由式(7)可以看出只要 γ_{lg} 和 θ 已知,即可求出 γ_{sg} 。Antonow 等式虽然简单,但没有任何的理论背景^[4]。

1.2.2 Berthelot 规则法

1898 年 Berthelot^[22] 首次用几何平均规则建立了固-液两相间界面张力的关系。Berthelot 认为,非同性物质 i, j 之间相互作用的势能参数 ε_{ij} , 可以用 i 物质相互作用的势能参数 ε_{ii} 和 j 物质相互作用的势能参数 ε_{jj} 以几何平均结合的形式表达,即

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (8)$$

几何平均规则又可称作 Berthelot 规则。Dupres^[23] 首先提出将液固界面的粘附功表示为:

$$W_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \quad (9)$$

结合 Berthelot 规则,粘附功可表示为:

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ll}W_{ss}} \quad (10)$$

根据内聚功的定义: $W_{ll} = 2\gamma_{lg}$, $W_{ss} = 2\gamma_{sg}$, 将其代入式(9)可得:

$$W_{sl} = 2\sqrt{\gamma_{lg}\gamma_{sg}} \quad (11)$$

将式(9)代入式(11)可得:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_{sg}\gamma_{lg}} \quad (12)$$

将式(12)代入 Young 方程可得:

$$\gamma_{sg} = \frac{\gamma_{lg}(1 + \cos\theta)^2}{4} \quad (13)$$

从上面的推导过程可以看出,得到式(12)的关键是 Berthelot 规则。但由于 Berthelot 规则仅仅是一个基于相同物质的分子间相互作用处理非同性物质相互作用的近似方法,当 $\varepsilon_{ii} \approx \varepsilon_{jj}$ 时才有效。实际上,对于不同的分子和物质, ε_{ii} 、 ε_{jj} 值明显不同。已有研究表明^[24-26], 几何平均结合规则高估了非同性物质间相互作用的强度,即几何平均值是一个较大的估计值,因此用式(12)计算得到的 γ_{sl} 是一个低估的值。同样根据 Young 方程可知,用此法计算得到的 γ_{sg} 也是一个低估的值,而这一点被朱定一等^[27,28] 最新的研究结果所证明。

1.2.3 Good-Garifalco 法

1957 年 Good 和 Garifalco 等^[29] 采用 berthelot 规则提出了粘附功与各本体相内聚功几何平均值的比率,且以 φ 表示,即

$$\varphi = \frac{W_{12}}{(W_{11}W_{22})^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$

针对液-固界面系统将(14)式与式(9)结合可得:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\varphi\sqrt{\gamma_{sg}\gamma_{lg}} \quad (15)$$

式(15)即所谓的 G-G 方程,该方程实际上是对式(12)做了修改。一般对于“规则”的界面,即两相的内聚力和界面的粘结力相同的系统, φ 值趋近于 1; 而当各相间的主要作用力不同时(如范德华作用力相对于金属力、离子力或极性力), $\varphi < 1$ 。Neumann 等^[30] 在研究低能表面物质间的润湿性时,根据试验结果得出 φ 与 γ_{sl} 大致符合以下关系: $\varphi = 1 - 0.0075\gamma_{sl}$, Kitazaki 等^[31] 则进一步将其表示成 $\varphi = 1 - k \cdot \gamma_{sl}$, φ 值始终在 1 的附近。如此则不难看出,当固相的表面张力 γ_{sg} 等于液相的表面张力 γ_{lg} 时,液固界面张力 γ_{sl} 就趋于最小。将式(15)与 Young 方程结合可得到:

$$\gamma_{sg} = \frac{\gamma_{lg}(\cos\theta + 1)^2}{4\varphi^2} \quad (16)$$

由式(16)可知,若知道了体系的 φ 值,则可根据测得的接触角和液体的表面张力计算得到固体的表面张力 γ_{sg} 。

对比式(12), Good-Garifalco 法增加了参数 φ , 但 φ 值只能通过实验近似得到,同时朱定一等通过作 γ_{sl}/γ_{lg} 对接触角 θ 的曲线,发现 φ 值不能大于 1, 因为当 $\varphi > 1$ 时, γ_{sl} 会出现负值,这与实际的液固界面性质相矛盾。

1.2.4 Li 法

由于几何平均结合规则高估了非同性物质间的相互作用强度,所计算的固体表面张力 γ_{sg} 必然偏小。20 世纪 90 年代早期 Li 等^[32] 对 Berthelot 规则法进行了适当修改,引入了参数 $e^{-\beta(\varepsilon_{ii}-\varepsilon_{jj})^2}$ 。同样通过粘附功可推导得到

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\sqrt{\gamma_{sg}\gamma_{lg}}e^{-\beta(\gamma_{sg}-\gamma_{lg})^2} \quad (17)$$

结合 Young 方程可以得到

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_{sg}/\gamma_{lg}}e^{-\beta(\gamma_{sg}-\gamma_{lg})^2} \quad (18)$$

由式(18)可以看出,通过测定一系列不同表面张力的液体在同一固体表面上的接触角,可以测得 β 和

γ_{sg} 的值。90 年代末期 Kwok 等^[33] 通过实验得出 β 和 γ_{sg} 之间没有相关性, β 不随着固相的变化而进行有规律的变化, 而是一个常数, 并且计算得到 $\beta = 0.000\ 123 \pm 0.000\ 010 (\text{mJ}/\text{m}^2)^{-2}$ 。但这一结论遭到了 Siboni 等^[34] 的强烈批判, 同时强调没有任何理论和物理原因可以认定 β 是一个常数, 并且在假定认同这个方法的前提下, 通过实验得到 β 应该是一个可调整的参数, 既可能是正值, 也可能是负值。

1.3 表面张力分量法 (Surface tension component approach)

所谓表面张力分量法是将总的表面张力分解成各种分子间力的作用的分量。基于这种框架下, 认为对于给定的固体, $\gamma_{lg} \cos \theta$ 的值不仅取决于 γ_{lg} , 而且与液体的各种分子间作用力有关^[7]。

1.3.1 Fowkes 法

Fowkes^[35] 是表面张力分量法的先驱。20 世纪 50 年代, Fowkes 从 Good 等的研究工作中, 意识到几何平均结合规则高估了非同性物质间的相互作用力。为了解决这个问题, Fowkes 在 1964 年提出这个高估值可能是由两相分子的电离势能差异和两相界面处作用原子的尺寸大小不同引起的。与 Good 引入相互作用参数不同, 他提出把相互作用力对粘附功、表面张力的贡献分量分离出来, 并且把范德华作用中的色散部分与其他 2 个部分——偶极力与诱导力分离出来, 提出表面张力可以由两部分组成: 一部分为 London 色散力 γ^d , 另一部分是由偶极作用力、氢键以及诱导力等组成的非色散力, 并且认为只有 London 色散力对液-固界面产生作用。假定液体和固体的分子间距和电离能相近, 则液固界面的粘附功可用几何平均法表示成:

$$W_{sl} = 2 \sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} \quad (19)$$

将式(19)与 Young-Dupre 方程^[23]: $W_{sl} = \gamma_{lg} (\cos \theta + 1)$ 结合可得:

$$\cos \theta = -1 + \frac{2 \sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d}}{\gamma_{lg}} \quad (20)$$

根据式(20)可知, 对于非极性固体 $\gamma_{sg} = \gamma_{sg}^d$, 而对于非极性液体, 由于 $\gamma_{lg}^d = \gamma_{lg}$, 则有

$$\gamma_{sg}^d = \frac{\gamma_{lg} (\cos \theta + 1)^2}{4} \quad (21)$$

当 $\theta = 0$ 时, (21) 式变为 $\gamma_{sg}^d = \gamma_{lg} = \gamma_c$, 这说明在这种情况下, 用 Zisman 法得到的固体润湿临界表面张力 γ_c 与 γ_{sg}^d 对应。如果固体也是非极性的, 则 γ_c 与 γ_{sg} 对应, 即 γ_c 相当于固体的表面张力。

基于热力学观点, 许多学者对 Fowkes 用几何平均法将两相间的色散力分量结合起来作为界面张力的做法提出了质疑。如 Lyklema^[36] 提出了两点疑问: 一是将界面能分解为分量的形式是否符合热力学观点, 二是几何平均法是否是将分量结合起来的最佳形式。对于第一点的疑问来源于界面张力是亥姆霍兹能, 而 Fowkes 法将其作为一般的能量处理。Fowkes 法忽略了熵的贡献, 而当将其考虑进去时, 它们不再遵循几何平均法则, 而是遵循对数法则。

1.3.2 几何平均法

1969 年 Owens 和 Wendt^[37] 发展了 Fowkes 法, 他们认为在液固界面上除了存在 London 色散力 γ^d 外, 还存在包括氢键在内的“极性”作用 γ^h , 从而得到以下表达式:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2 \sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} - 2 \sqrt{\gamma_{sg}^h \gamma_{lg}^h} \quad (22)$$

将其与 Young 方程结合则有

$$1 + \cos \theta = 2 \sqrt{\gamma_{sg}^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}{\gamma_{lg}} \right) + 2 \sqrt{\gamma_{sg}^h} \left(\frac{\sqrt{\gamma_{lg}^h}}{\gamma_{lg}} \right) \quad (23)$$

由式(23)可以看出该式含有两个未知数 γ_{sg}^d 、 γ_{sg}^h , 所以需要至少测定两种液体在同一固体表面的接触角才能求解。

虽然 Owens 和 Wendt 对 Fowkes 法进行了改进, 但 Kwok 等^[17] 通过蔡烷和戊烷以及二碘甲烷和水这两组液体测定 FC-722 的表面张力分量 γ_{sg}^d 、 γ_{sg}^h , 发现配对液体的不同, 所计算得到的分量差异很大。这可能是由于几何平均法简单地把氢键同偶极、诱导力等极性作用归为一类用几何平均公式表达。实际上氢键来源于分子中特殊的不对称电荷分布, 是一种非对称性的作用, 而表达这种非对称性作用至少需要 4 个参数^[38]。

1.3.3 调和平均法

Wu^[39]在研究高分子化合物之间的界面张力时,发现 Fowkes 公式有相当大的误差,于是他做了两点改进。一是用调和平均法计算不同分子间的引力常数。二是不仅考虑色散力 γ^d 的影响,而且考虑了分子间极性力 γ^p 的影响。其公式的表达式如下:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 4 \left[\frac{\gamma_{lg}^d \gamma_{sg}^d}{\gamma_{lg}^d + \gamma_{sg}^d} + \frac{\gamma_{lg}^p \gamma_{sg}^p}{\gamma_{lg}^p + \gamma_{sg}^p} \right] \quad (24)$$

将其与 Young 方程结合可得

$$1 + \cos\theta = \frac{4}{\gamma_{lg}} \left[\frac{\gamma_{lg}^d \gamma_{sg}^d}{\gamma_{lg}^d + \gamma_{sg}^d} + \frac{\gamma_{lg}^p \gamma_{sg}^p}{\gamma_{lg}^p + \gamma_{sg}^p} \right] \quad (25)$$

与几何平均法相类似,式(25)也有两个未知数 γ_{sg}^d 、 γ_{sg}^p ,所以也需要知道至少两种液体在同一固体表面的接触角才能求解,然后由 $\gamma = \gamma_{sg}^d + \gamma_{sg}^p$ 求得总的固体表面能。与几何平均法一样,这种方法计算得到的表面张力分量值依赖于所选择的液体,而究其本质原因同样在于没能将氢键作用与其它极性作用区别开来。

1.3.4 LW-AB 法 (Lifshitz-van der waals acid-bases approach)

Van Oss 等^[40]在 20 世纪 80 年代后期提出了 LW-AB 法。Van Oss 认为极性部分可进一步描述为电子受体和电子给体之间的相互作用,也可称为质子酸碱作用,并将两相间的界面张力表示为:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left[(\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_1^+ \gamma_2^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_1^- \gamma_2^+)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (26)$$

(26)式中 γ^{LW} 是非极性的 Lifshitz-van der waals 作用分量, γ^+ 为电子受体分量, γ^- 为电子给体分量。对于一个任何一个 i 相,其总的表面张力可以由非极性分量 γ^{LW} 和极性分量 γ^{AB} 组成,即

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} = \gamma_i^{LW} + 2 \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (27)$$

从式(27)可以看出极性的酸碱作用分量 γ^{AB} 可以通过 i 相表面张力的电子受体分量 γ^+ 和电子给体分量 γ^- 的几何平均值来表达。但是根据 Lyklema^[36,41]的结论,在式(26)中对粘附功的表达式是极不合理的。尽管如此,现在还可以看到大量发表的文章还是采用这种方法来计算固体的表面张力

分量,并且这种方法已经被广泛应用于表面张力测试仪器中。将式(26)、式(27)与 Young 方程结合可以得到:

$$(1 + \cos\theta) \gamma_{lg} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sg}^{LW} \gamma_{lg}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sg}^+ \gamma_{lg}^-} + \sqrt{\gamma_{sg}^- \gamma_{lg}^+} \right) \quad (28)$$

由式(28)可以看出它包含了 3 个未知数,分别为 γ_{sg}^{LW} 、 γ_{sg}^+ 、 γ_{sg}^- ,所以固体表面张力分量可以通过测量 3 种已知表面张力分量的液体在其表面的接触角计算得到。Van Oss 等给出了许多液体的表面张力分量值,但这些值是相对的,因为它们都以水的酸碱分量作为参照物,并且武断地假定 $\gamma_w^+ = \gamma_w^- = 25.5$ ^[42],而这个假定的合理性引起了许多学者的怀疑。

Kwok^[43]用一系列不同液体通过 LW-AB 法计算 FC721、Teflon、PET 的表面张力,以此来验证 LW-AB 法的内在一致性。实验发现 γ_s^+ 、 γ_s^- 及总的固体表面张力出现负值的情况,由此 Kwok 认为用 LW-AB 法计算固体表面张力不存在一致性,而固体表面张力分量不是固体特有的性质,接触角中不包含表面张力分量的信息,它仅仅是总的固体表面张力的函数。但 Hollander^[44]认为模型本身的数值不稳定性是导致 LW-AB 法缺乏内在一致性的原因,并且提出了用来计算固体表面酸碱性能的标准液体的选取方法。

2 计算固体表面张力的最新研究成果

最近朱定一等^[27,28],在总结分析前人研究的基础上,推导出了计算固体表面张力的新方法。通过建立有限液固界面体系的张力平衡,推导出在无限液固界面系统中液固界面张力和固相表面张力的关系式:

$$\gamma_{sl} = \frac{\gamma_{lg}}{2} (\sqrt{1 + \sin^2\theta} - \cos\theta), 0 \leq \theta \leq 180^\circ \quad (29)$$

$$\gamma_{sg} = \frac{\gamma_{lg}}{2} (\sqrt{1 + \sin^2\theta} + \cos\theta), 0 < \theta \leq 180^\circ \quad (30)$$

与 Young 方程相同,它同样是建立在张力平衡的基础上获得的表达式,这一方法计算得到的张力

值是未加任何假设条件的理论解。这两个式子同样可以通过热力学平衡推导出来。式(29)、式(30)表明 γ_{sg} 、 γ_{sl} 仅仅是液相表面张力 γ_{lg} 和接触角 θ 的函数,只要知道一种液体的 γ_{lg} 和这一液体在固相表面的接触角 θ 就可以计算得到 γ_{sg} 。

朱定一等^[28]通过蒸馏水、丙三醇、甲酰胺、乙二醇、二甲亚砷共 5 种液体,测定在聚四氟乙烯和固体石蜡表面的接触角,然后利用式(30)计算得到聚四氟乙烯和固体石蜡的表面张力,发现它们具有较好的一致性,标准偏差分别只有 0.47 和 0.20。同时发现,当接触角较小时,特别是小于 35° 时,固体表面张力的变化对接触角的影响逐渐不敏感,固体表面的微观凹凸不平及表面吸附气体的影响凸现,测得的接触角误差较大,接触角将进入实际实验的“测不准”区域。

3 几种计算固体表面张力方法的比较

本文引用 Michalski 等^[45]测定水、甘油、甲酰胺、乙撑亚胺、 α -溴代萘、二碘甲烷六种标准液体在 EVA 表面的接触角数据,用上述不同方法分别对 EVA 表面张力进行计算。六种液体的表面张力及其分量以及在 EVA 表面的接触角数值见表 1。图 2

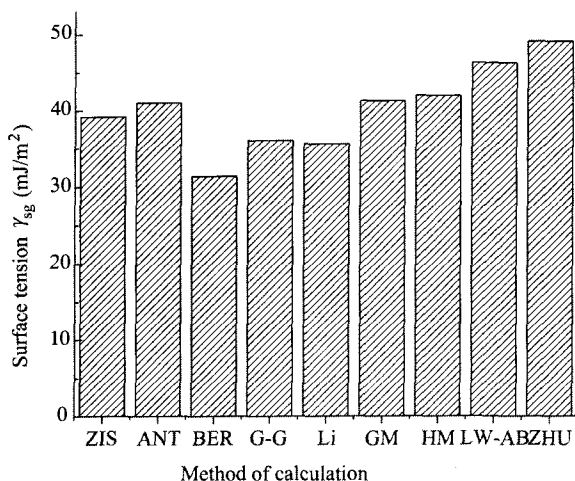


图2 不同计算方法获得的 EVA 的平均表面张力
ZIS—Zisman 法,ANT—Antonow 规则法,BER—Berthelot 规则法,
G-G—Good-Garifalco 法,GM—几何平均法,HM—调和平均法。
Li 法中 $\beta=0.000123$;G-G 法中 $\varphi=1-0.075\gamma_{sl}$)

表示用上面介绍的 9 种方法(除 Fowkes 法外)计算 EVA 表面张力的平均值。从中可以看出用状态方程法计算的表面张力值普遍比用表面张力分量法的小,ZHU 法(朱定一等的研究方法,在图中简称为 ZHU 法)计算得到的表面张力值与现在广泛应用的 LW-AB 法得到的值较接近,而 Berthelot 规则法所测的值偏小,这一结果符合了 1.2.2 所讨论的 γ_{sg} 是一个被低估了的值的结论。

表 1 几种液体的表面张力分量及在 EVA 表面的接触角^[45]

液体	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-	接触角
	(mJ/m ²)					$\theta/(^\circ)$
水	70.8	21.8	51.0	25.5	25.5	86.9
甘油	64.0	34.0	30.0	3.9	57.4	73.5
甲酰胺	50.8	39.0	19.0	2.3	39.6	66.9
乙撑亚胺	48.0	29.0	19.0	1.9	47.0	64.7
α -溴代萘	44.4	44.4	0	0	0	6.7
二碘甲烷	50.8	50.8	0	0	0	28.1

4 用接触角法计算固体表面张力仍然存在的问题

1)气体吸附^[6,7]的影响 由于固体表面原子或分子的受力不对称性,固体表面会自发地将气体富集到其表面,从而减少这种不对称性,降低了表面张力,降低的部分即为表面扩张压(π_e)。可将其表达成:

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sg} \quad (31)$$

式(31)中 γ_s 表示固相在真空中时的表面张力, γ_{sg} 表示吸附气体后固相的表面张力。由式(31)可以看出只有当气体吸附可以忽略时,才有 $\gamma_s = \gamma_{sg}$ 。同时,如果液体吸附的气体起作用的话,即便在同一固体, γ_{sg} 也会随着采用测定液体的不同而不同。因此通常实验中所测定及计算的固体表面张力值仍是一个偏小的数值。

2)接触角迟滞^[46] 虽然 Young 方程表明对于给定的液-固系统只有唯一的接触角,但实际上液体在固体表面的前进角和后退角明显不同。在 Young 方程的背景下,接触角的迟滞现象依然是一个充满

争议的话题。如 Adam 和 Jessop^[47]曾认为接触角滞后是因为三相接触线也会像任何材料间的接触部位一样,出现某一范围内取值的静摩擦力,但这静摩擦性质还没有得到充分的研究。现在普遍认为固体表面的粗糙度、表面物理和化学的不均一性是引起接触角迟滞的主要原因。

3)线张力^[48]的影响 随着对界面物理化学研究的深入,基于毛细管理论的发展,人们对液-固系统三相接触线的力学平衡作了新的修正,即引入了线张力。修正后的 Young 方程表达式如下:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta + \sigma/R \quad (32)$$

(32)式中 σ 为线张力,数值上等于单位长度的三相接触线的自由能,方向指向接触圆圆心, R 表示接触圆半径。从式(32)中可以看出当液滴与固相接触的半径趋于无穷大时,式(32)变成经典的 Young 方程的形式。线张力的影响程度依赖于它的数值大小,当线张力非常小(如 10^{-12} J/m 或更小)时,它的实际意义将非常有限;而当其数量级较大时,它将对三相系统产生重要影响,实验中测得的接触角不同于经典 Young 方程中的接触角。

4)朱定一等的研究表明,接触角小于 35° 时,通过接触角法计算固体的表面张力不可避免存在着较大误差,因此如何改进测量方法是今后需要研究的问题。

5 结语

自1805年T. Young推出了著名的Young方程至今,针对接触角法产生出了计算固相体表面张力的两大学派:表面张力分量法和状态方程法,并且分别在各自的领域发展了各种计算方法,但它们或多或少的存在着理论上或计算上的缺陷,所推出的公式均为经验公式。即便LW-AB法获得了广泛的应用,但它仍存在着较多的争议。而最近朱定一等的研究为计算固体表面张力提供了一种更为直观简单的方法,该计算解是一种无假设条件的理论解。

参 考 文 献

- 1 赵国玺,朱步瑶. 表面活性剂原理. 北京:中国轻工业出版社, 2003
- 2 朱步瑶,赵国玺. 化学通报,1981;(6):21—26
- 3 庄国波,徐为勃. 江苏广播电视大学学报,1994;(4):60—63
- 4 Tavana H, Neumann A W. Adv Colloid Interface Sci, 2007; doi:10.10116/j. cis. 2006. 11. 024
- 5 Pocius A V. Adhesion and adhesion technology: An introduction. New York:Marcel Dekker,2002:73—102
- 6 Kwok D Y, Neumann A W. Colloides Surf, A:Physicochemical and engineering Aspects, 2000; 161(1):31—48
- 7 Sharma P K, Hanumantha R K. Adv colloid interface Sci, 2002; 98(1):341—463
- 8 Zisman A W, Contact angle, wettability and adhesion. In: Advances in Chemistry Series, vol. 43, American Chemical Society, Washington, DC, 1964
- 9 Fox H W, Zisman A W. J Colloid Interface Sci, 1952; 7(1):109—121
- 10 Jiang Hong, Chin Kedong, Wu huili. J Dong Hua University(Eng. Ed.), 2001; 18(1):38—44
- 11 欧迎春,马眷荣. 化学与粘合, 2004; 25(4):191—194
- 12 孙慕瑾,笪有仙. 玻璃钢/复合材料, 2004; 5:7—11
- 13 姚占海,殷敬华. 塑料加工应用, 2000; 22(4):1—4
- 14 Dann J R, J Colloid Interface Sci, 1970;32(2):302—320
- 15 Volpe D C, Maniglio D, Brugnara M, et al. J Colloid Interface Sci, 2004;271(2):434—453
- 16 Duncan D, Li D, Gaydos J, et al. J colloid interface Sci, 1995; 169(1):256—261
- 17 Spelt J K, Li D. Applied Surface Thermodynamics. New York:Marcel Dekker, 1996:239—292
- 18 Neumann A W, Good R J, Hope C J. J Colloid Interface Sci, 1974;49:291—304
- 19 Tavana H, Lam C N C, Grundke K, et al. J Colloid Interface Sci, 2004; 279(2):493—502
- 20 Kwok D Y, Neumann A W. Adv Colloid Interface Sci,1999; 81(3):167—249
- 21 Antonow G N. J ChemPhys, 1907; 5:372—385
- 22 Berthelot D. Compt Rend,1898; 126:1703—1857
- 23 Mittal K L, Pizzi A. Adhesion Promotion Techniques. New York: Marcel Dekker, 1999
- 24 Fender B E F, Halsey G D. J Chem Phys, 1962; 36:1886—1887
- 25 Maitland G C, Rigby M, Smith E B, et al. Intermolecular Forces: Their Origin and Determination. Oxford :Clarendon Press, 1981
- 26 Li D, Neumann A W. J Colloid Interface Sci, 1990; 137:

- 304—307
- 27 朱定一, 戴品强, 罗晓斌, 等. 科学技术与工程, 2007; 7(13): 3067—3072
- 28 朱定一, 张远超, 戴品强, 等. 科学技术与工程, 2007; 7(13): 3073—3079
- 29 Good R J. *J Colloid Interface Sci*, 1977; 59(3): 398—417
- 30 Neumann A W. *Glaser's Annalen*, 1964; 88: 9—15
- 31 Kitazaki Y, Hata T. *J Adhesion*, 1972; 4(1): 123—129
- 32 Li D. *Thermodynamic theory of the equation of state for interfacial tensions of solid - liquid systems*. PhD thesis, University of Toronto, Toronto, Ontario, 1990
- 33 Kwok D Y. *Contact Angles and Surface Energetics*. PhD thesis, University of Toronto, Toronto, Ontario, 1998
- 34 Siboni S, Volpe D C, Maniglio D, *et al.* *J Colloid Interface Sci*, 2004; 271(2): 454—472
- 35 Fowkes F M, Huang Y C, Shah B A, *et al.* *Colloids Surf*, 1988; 29(1): 243—261
- 36 Lyklema H J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, vol. III. New York: Academic Press, 2000
- 37 Owens D K, Wendt R C. *Appl Pol Sci*, 1969; 13: 1741—1747
- 38 宋华杰, 董海山, 郝莹. *粘结*, 2000; 21(5): 1—5
- 39 Wu S. *J Polym Sci*, 1971; C34: 19—30
- 40 van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. *Adv Colloid Interface Sci*, 1987; 28(1): 35—64
- 41 Emil Chibowski, Rafael Perea-Carpio. *Adv Colloid Interface Sci*, 2002; 98(1): 245—264
- 42 Good R J, Van Oss C J, In: G. Loeb(Ed.). *Modern Approaches to Wettability: Theory and Application*, New York: Plenum, 1992
- 43 Kwok D Y. *Colloids Surf*, 1999; A156: 191—200
- 44 Holländer A. *Colloids Inter Sci*, 1995; 169(2): 493—496
- 45 Michalski M C, Hardy J, Benilde J V, *et al.* *J Colloid Interface Sci*, 1998; 208(1): 319—328
- 46 Masao I. *J Colloid Interface Sci*, 2006; 297(1): 772—777
- 47 Adam N K, Jessop G. *J Chem Soc, Trans*, 1925; 127(part II): 1863—1868
- 48 Amirfazli A, Kwok D Y, Gaydos J, *et al.* *J Colloid Interface Sci*, 1998; 205(1): 1—11

Progress in the Calculation of Solid Surface Tension Based on Contact Angle Method

LUO Xiao-bin, ZHU Ding-yi*, SHI Li-min

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

[Abstract] The determination of solid surface tension is always a hot issue in the fields of surface science and engineering. Various approaches of calculating solid surface tension based on contact angle method are reviewed since the Young equation was derived. It is analyzed that the assumed conditions on which these approaches are formed and existing problems while the solid surface tension is calculated. The recent achievement in this field is also introduced. The characteristics of value about solid surface tension obtained by different approaches are compared. Finally, existing problems of current researches are indicated.

[Key words] solid surface tension equation of state approach surface tension component approach contact angle