

表面张力测定方法的现状与进展

奚新国¹, Pu Chen²

(1. 盐城工学院 材料工程学院, 江苏 盐城 224051;
2. Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Canada, N2L 3G1)

摘要:表面张力是影响各种化学反应和生物反应的关键因素之一,也是液体重要的物理性质。介绍了常见的几种测定表面张力的方法,包括毛细管上升法、最大气泡压力法、吊环法/吊片法、滴重法/滴体积法、振荡射流法、旋滴法和悬滴法,着重介绍了悬滴法用轴称滴形分析测定表面张力的进展。

关键词:表面张力;毛细管上升法;最大气泡压力法;吊环法/吊片法;滴重法/滴体积法;振荡射流法;旋滴法;悬滴法

中图分类号: TQ015

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2008)03-0001-04

表面张力是液体重要的物理性质参数,是影响各种化学反应和生物反应的关键因素之一,也是化学工程计算中必不可少的基础物性参数。表面张力无法直接通过热力学微分关系式从状态方程导出,精确可靠的表面张力实验数据只能通过精密测量得到。

表面张力的测定方法分静态法和动态法。静态法^[1-2]主要有毛细管上升法、最大气泡压力法、DuNouy吊环法、Wilhelmy吊片法、滴重法和滴体积法等;动态法^[3-4]有旋滴法、振荡射流法和悬滴法等。

1 静态法测定表面张力

1.1 毛细管上升法

一般认为,表面张力的测定以毛细管上升法最准确。这是由于它不仅具有比较完整的理论,而且实验条件可以严密地控制。

当液体完全湿润管壁时,液-气界面与固体表面的夹角(接触角)为零,则交界处的液体表面与管壁平行而且相切,整个液面呈凹态形状。如果毛细管的横截面为圆形,则半径越小,弯月面越近似于半球形。若液体完全不湿润毛细管,此时的液体呈凸液面而发生毛细下降,通常情况下液

体与圆柱形毛细管间的接触角 θ 介于 $0^\circ-180^\circ$,即液体对毛细管的湿润程度处于完全湿润与完全不湿润之间。

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g h r}{2\cos\theta} \quad (1)$$

式中 γ 为表面张力, $\Delta\rho$ 是液相与气相的密度差, g 是重力加速度, h 为液面上升高度, r 为毛细管半径, θ 是固-液接触角。只要测得液柱上升(或下降)高度和固-液接触角,就可以确定液体的表面张力。应用此法测定液体表面张力,要求固-液面接触角 θ 最好为零。当精确测量时,需要对毛细管内液面上升高度 h 进行校正。当液面位置很难测准时,可通过测量两根毛细管的高度差计算表面张力,其计算公式为:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g (h_1 - h_2)}{2(1/r_1 - 1/r_2)} \quad (2)$$

h_1 、 h_2 分别为两毛细管液面上升高度, r_1 、 r_2 分别为两毛细管半径。

1.2 最大气泡压力法^[5-6]

这也是测定液体表面张力的一种常用方法,测定时将一根毛细管插入待测液体内部,从管中缓慢地通入惰性气体对其内的液体施以压力,使它能在管端形成气泡逸出。当所用的毛细管管径较小时,可以假定所产生的气泡都是球面的一部

收稿日期:2008-07-27

作者简介:奚新国(1970-),男,江苏大丰人,博士,副教授,主要研究方向为生态混凝土以及表面与界面科学。

分,但是气泡在生成及发展过程中,气泡的曲率半径将随惰性气体的压力变化而改变,当气泡的形状恰为半球形时,气泡的曲率半径为最小,正好等于毛细管半径。如果此时继续通入惰性气体,气泡便会猛然胀大,并且迅速地脱离管端逸出或突然破裂。如果在毛细管上连一个 U 型压力计,U 型压力计所用的液体密度为 ρ ,两液柱的高度差为 Δl ,那么气泡最大压力 $\Delta P_{\max}$ 就能通过实验测定。此时

$$\Delta P_{\max} = \frac{2\gamma}{r} = \rho g \Delta l \quad (3)$$

1.3 DuNouy 吊环法和 Wilhelmy 吊片法

吊环法的基本原理是,将浸在液面上的金属环(铂丝制成)脱离液面,其所需的最大拉力,等于吊环自身重量加上表面张力与被脱离液面周长的乘积。Timberg 和 Sondhauss 首先使用此法,但 DuNouy 第一次应用扭力天平来测定此最大拉力。Harkins 和 Jordan 引进了校正因子,可以用来测定纯液体表面张力,测定时必须注意其表面张力有时间效应。此外,将吊环拉离液面时要特别小心,以免液面发生扰动。

吊片法是 1863 年由 Wilhelmy 首先提出的,后来,Dognon 和 Abribat 将其改进,测定当打毛的铂片、玻片或滤纸片的底边平行界面并刚好接触(未脱离)界面时的拉力。要满足吊片恰好与液面接触,既可采用脱离法,测定吊板脱离液面所需与表面张力相抗衡的最大拉力,也可将液面缓慢地上升至刚好与天平悬挂已知重量的吊板接触,然后测定其增量,再求得表面张力的值。

从测定原理看,DuNouy 吊环法和 Wilhelmy 吊片法都是通过测量力来测量表面张力,对润湿性要求较高。吊片法操作简单,不需校正,精度高。缺点是样品用量大,升温速度慢,不能用于多种气氛的表面张力测定以及高压表面张力的测定。对于非离子及阴离子表面活性剂,可以采取吊环法和吊片法;对于阳离子表面活性剂水溶液,由于容易吸附于固体表面,使表面变得疏水而不易被水溶液润湿,实验误差较大,可以采用与接触角无关的测定方法,如滴体积法。

1.4 滴重法和滴体积法^[7-8]

滴重法是一种具有统计平均性质且较准确的方法,最早由 Tate 于 1864 年提出。基本原理是将待测液体在恒温条件下通过管尖,缓慢地形成液滴落入容器内,待收集至足够数量的液体时称

量,根据总滴数算出每滴液滴的平均重量(mg),就可按泰特(Tate)定律求出表面张力 γ :

$$mg = 2\pi R\gamma \quad (4)$$

公式 4 说明表面张力所能拉住液体的最大重量等于管尖周长和液体表面张力的乘积。式中 R 是液滴顶部半径,如果待测的液体不能润湿润管尖材料,只取内径 r ,反之取外径。

事实上,液滴落下前所形成的细长液柱在力学上是不稳定的,即液滴上半部分半径缩小,下半部分半径扩大,最后形成液滴落下时,只有下半部分的液体真正落入容器内,而上半部分的液滴仍与管尖相连,并成为下一个液滴的一部分。这是由于表面张力作用下的近管口液体受到其液滴重力作用,过早地拉伸而断裂所致。因此,所得液滴的实际重量要比计算值小得多。哈金斯和布朗,对上述偏差作了修正。

滴体积法是在滴重法的基础上发展起来的。滴重法虽然比较精确,但操作很不方便。为此 Gaddum 改用微形注射器直接测量滴体积。滴重法和滴体积法的测量设备简单,准确度较高,测量手段直接,样品用量少,易于恒温,能够用于一般液体或溶液的表面张力的测定,即使液体对滴头不能完全润湿、有一定的接触角(不大于 90°)时也能适用。

2 动态法测定表面张力^[9-12]

2.1 振荡射流法

毛细管上升法、最大气泡压力法、DuNouy 吊环法、Wilhelmy 吊片法、滴重法和滴体积法等是测定平衡时的表面张力,即静态张力。但是,对于时间极短的溶液表面张力的变化,则需用动态法测量。一般地,测定液体表面张力的方法稍以改动可用于测量动表面张力;但对于时间很短的动表面张力,可以采用振荡射流法,该法测定的时间范围可低达 1 ms 左右。

液流在椭圆形管口喷出时,射流可作周期性振动,形成一连串的波形。波形的产生是由于液体表面张力有使液流由椭圆形变为圆形的倾向和射流惯性力的相互作用。通过射流动表面张力公式,自射流波长和射流速度可测得表面张力与表面老化时间的对应关系。

2.2 旋滴法

旋滴法主要用于测定超低表面张力。一般将表面张力值在 10^{-1} mN/m ~ 10^{-3} mN/m 时称为低

表面张力, 10^{-3} mN/m 以下称为超低表面张力。

测定原理:在样品管中装入高密度的液体,再加入少量低密度液体,密闭后,将其置于旋滴仪中使其以 ω 角速度旋转。在离心力、重力及表面张力作用下,低密度液体在高密度液体中形成圆柱形液滴。设圆柱形长为 l ,半径为 r_0 ,两液体的密度差为 $\Delta\rho$ 。当圆柱形长度与直径的比率大于 4 时,表面张力 γ 可

由 Vonnegut 方程求出:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho\omega^2r_0^3}{4} \tag{5}$$

2.3 悬滴法^[13-17]

悬滴法实质上是滴外形法的一种。滴外形法是根据液滴的外形来测定表面张力和接触角的方法,既有悬滴法又有躺滴法,其原理是根据 Laplace 关于毛细现象的方程:

$$\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \tag{6}$$

其中 γ 为表面张力, R_1 和 R_2 表示曲面半径, ΔP 为界面上的压力差。

随着计算机技术发展,图像处理技术在许多领域中发挥着巨大的作用, Pu 等^[18-19]用轴称滴形分析技术,通过复杂的 Newton - Raphson 计算与递增迭代法结合将其发展为轴称滴形轮廓法,得到广泛的应用。图 1 是采用悬滴法获取数据的试验装置示意图。

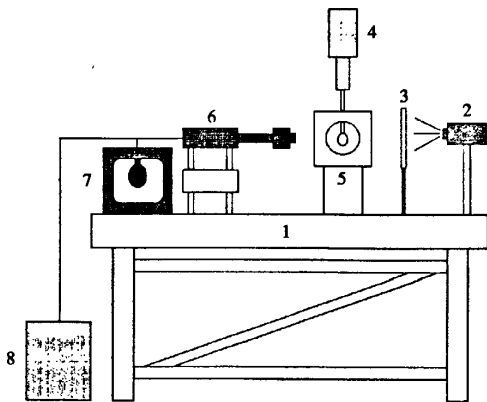


图 1 ADSA - P 试验装置示意图

Fig.1 Schematic of ADSA - P experimental setup

1 - 振动隔离工作台, 2 - 光源, 3 - 漫散射器, 4 - 马达驱动注射器和气密装置, 5 - 液滴所处环境, 6 - 高速照相机, 7 - 单色监视器, 8 - 计算机系统

图 2 是采用 ADSA - P 悬滴法测定 0.1 mM 四氯乙烯溶液 (Tetrachloroethylene, PCE) 的动态表面张力随面积的变化,从图 2 可以看出,对于 PCE,当表面积增大或者减小到初始表面积时,表面张力也恢复到原来的数值,即具有一定的弹性。从实际使用情况看,ADSA - P 可测定气 - 液界面和液 - 液界面,测定的范围宽,可以测出达几十 mN/m 至 10^{-3} mN/m 的张力值。不但可以测定表面张力而且可以测定前进与后退接触角。悬滴法用注射器成滴,采用显微光学系统,试液用量较少。

3 结论

(1)在实际测量表面张力时,可以根据要求的实验精度、温度压力和设备的实现难易程度来选择。

当要求精度比较高时,可以采用毛细管上升法、最大气泡压力法、Wilhelmy 吊片法,否则可以选择 DuNouy 吊环法、悬滴法或旋滴法。当温度和压力比较高的时候,可以采用毛细管上升法、滴体积法、旋滴法、悬滴法、最大气泡压力法和震荡射流法进行测定。

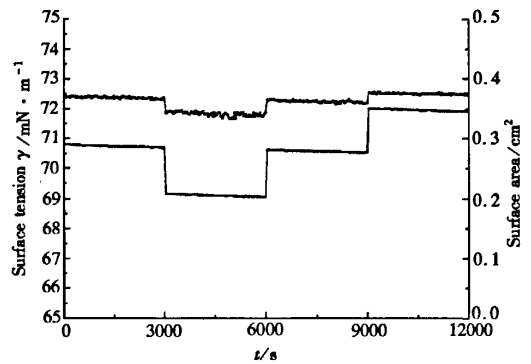


图 2 0.1 mM 四氯乙烯溶液的动态表面张力随面积的变化

Fig.2 Dynamic surface tension response to a change in area for aqueous PCE solutions of 0.1mM

(2)当同时考察温度、压力和气氛对表面张力的影响时,悬滴法是最有效的方法之一。

随着 CCD 摄像技术和计算机图像采集处理技术的发展,促进了滴外形法的发展,该技术不但可以研究悬滴和躺滴,而且可以测定震荡泡压;既可以遥控测定在模拟空间站的微重力环境下的绝对张力和膨胀粘度,又可以模拟地下温度、压力,

测定油-水界面张力,可实现全自动测量,测量速度极快,排除人为因素的影响,数据客观可靠。因

此,应用轴称滴形分析技术的悬滴法必将在表面及界面科学研究中发挥巨大的作用。

参考文献:

- [1] 程传焯. 表面物理化学[M]. 北京:科学技术文献出版社,1995.
- [2] 尹东霞,马沛生,夏淑倩. 液体表面张力测定方法的研究进展[J]. 科技通报,2007,23(3):424-429,433.
- [3] 李艳红,王升宝,常丽萍. 表(界)面张力测定方法的研究进展[J]. 日用化学工业,2007,37(2):102-106.
- [4] 于军胜,唐季安. 表(界)面张力测定方法的进展[J]. 化学通报,1997,60(11):11-15.
- [5] Holcomb C D, Zollweg J A. Improved Differential Bubble Pressure Surface Tensiometer[J]. J Colloid Interface Sci, 1992, 154:51-65.
- [6] 贡雪东,张常山,王大言,等. 最大气泡法测液体表面张力的改进[J]. 大学化学,2004,19(5):37-38.
- [7] 朱埏瑶,赵国玺. 液体表(界)面张力的测定-滴体积法介绍[J]. 化学通报,1981,6:21-26.
- [8] Matsuki H, Kaneshina S. Automatic Surface Tension Measurement of Aqueous Solution by the Drop Volume Method[J]. Langmuir, 1994, 10(11):4394-4396.
- [9] Makievski A V, Fainerman B, Joos P. Dynamic Surface Tension of Micellar Triton X-100 Solutions by the Maximum-bubble-pressure Method[J]. J Colloid Interface Sci, 1994, 166:6-13.
- [10] 杨佳玲. 表面活性剂动态表面张力的测定[J]. 影像技术,1998(4):19,45.
- [11] 李啸风,陈志荣,潘海华,等. 结合图像数字化技术用悬滴法测动态界面张力[J]. 化工学报,2001,52(6):545-548.
- [12] Macleod C A, Radke C J. A Growing Drop Technique for Measuring Dynamic Interfacial Tension[J]. J Colloid Interface Sci, 1993, 160:435-448.
- [13] 罗敏,司徒振明. 液体界面张力的测定方法-悬滴法[J]. 材料工程,1989(2):23-26.
- [14] 金蔚青,长岛敏夫,依田真一,等. 应用轮廓吻合法测量溶液的表面张力系数[J]. 无机材料学报,2001,16(3):420-425.
- [15] Lin S Y, Wang W J, Lin W, et al. Systematic Effects of Bubble Volume on the Surface Tension Measured by Pendant Bubble Profiles[J]. Colloids Surfaces A, 1996, 114:31-39.
- [16] Song B, Springer J. Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-aided Image Processing[J]. J Colloid Interface Sci, 1996, 184:77-91.
- [17] Rotenberg Y, Boruvka L, Neumann A W. Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces[J]. J. Colloid Interface Sci., 1983, 93:169-183.
- [18] Cheng P Ph. Automation of ADSA Using Digital Image Processing[D]. Toronto:University of Toronto, 1990.
- [19] Susnar S S, Chen P, Del Rio O I. Surface Tension Response to Area Changes Using Axisymmetric Drop Shape Analysis[J]. Colloids Surfaces A, 1996, 116:181-194.

Status in quo and Progress on Methods for Measurement of Surface Tension

XI Xin-guo¹, P. Chen²

(1. College of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003, China;
2. Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Canada, N2L 3G1)

Abstract: Surface tension, one of the key influence factors to the chemical reaction and biological reaction, is an important physical property of liquid. The basic principle for measuring surface tension with different methods were described. The methods were capillary rise method, maximum bubble pressure method, Wilhelmy plate / Du Nouy ring method, drop weight / drop volume method, oscillating jet method, spinning drop method and pendent drop method. The progress and development of ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis method) on pendent drop method were introduced especially in this paper.

Keywords: surface tension; capillary rise method; maximum bubble pressure method; Wilhelmy plate / Du Nouy ring method; drop weight / drop volume method; oscillating jet method; spinning drop method; pendent drop method