

图 1 接触角

假定不同的界面间力可用作用在界面方向的界面张力来表示，则当液滴在固体平面上处于平衡位置时，这些界面张力在水平方向上的分力之和应等于零，即

$$\gamma_{S/A} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/A} \cos\theta \quad (1)$$

式中 $\gamma_{S/A}$ 、 $\gamma_{L/A}$ 、 $\gamma_{S/L}$ 分别为固 - 气、液 - 气和固 - 液界面张力； θ 为液体与固体间的界面和液体表面的切线所夹（包含液体）的角度，称为接触角（contact angle），在 0° - 180° 之间。接触角是反应物质与液体润湿性关系的重要尺度， $\theta = 90^\circ$ 可作为润湿与不润湿的界限， $\theta < 90^\circ$ 时可润湿， $\theta > 90^\circ$ 时不润湿。

润湿 (wetting) 的热力学定义是，若固体与液体接触后体系（固体和液体）的自由能 G 降低，称为润湿。自由能降低的多少称为润湿度，用 W_L 来表示。润湿可分为三类：粘附润湿（adhesional wetting）、铺展润湿（spreading wetting）和浸湿（immersional wetting）。可从图 2 看出。

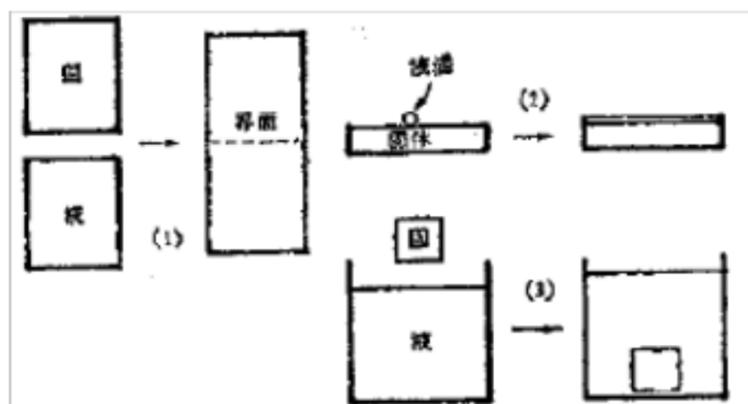


图 2 三类润湿

(1) 粘附润湿

如果原有的 1m^2 固面和 1m^2 液面消失，形成 1m^2 固 - 液界面，则此过程的 $W_{S/L}^A$ 为：

$$W_{S/L}^A = \gamma_{S/A} + \gamma_{L/A} - \gamma_{S/L} \quad (2)$$

(2) 铺展润湿

当一液滴在 1m^2 固面上铺展时，原有的 1m^2 固面和一液滴（面积可忽略不计）均消失，形成 1m^2 液面和 1m^2 固 - 液界面，则此过程的 $W_{S/L}^S$ 为：

$$W_{S/L}^S = \gamma_{S/A} - \gamma_{L/A} - \gamma_{S/L} \quad (3)$$

(3) 浸湿

当 1m^2 固面浸入液体中时，原有的 1m^2 固面消失，形成 1m^2 固 - 液界面，则此过程的 $W_{S/L}$ 为：

$$W_{S/L} = \sigma_{S/A} - \sigma_{S/L} \quad (4)$$

对上述三类润湿， $\sigma_{S/A}$ 和 $\sigma_{S/L}$ 无法测定，如何求 $W_{S/L}$ ？分别讨论如下：

粘附润湿

将 (1) 式代入 (2) 式，可得：
$$W_{S/L}^A = \sigma_{L/A} (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

因液体表面张力 $\sigma_{L/A}$ 为已知，故只需测定接触角 θ 即可求出 $W_{S/L}^A$ 。

铺展润湿

将 (1) 式代入 (3) 式，可得：
$$W_{S/L}^S = \sigma_{L/A} (\cos \theta - 1)$$

因 $\cos \theta \geq -1$ ，故 $W_{S/L}^S \leq 0$ 。但 $W_{S/L}$ 是自由能降低，结果表示可以有一个自由能增加或不变的自发过程。这显然违反热力学第二定律。错误在于误用了 (1) 式，此式只适用于平衡态。若液滴自动铺展以完全盖住固面，这就表示液滴与固面不成平衡态，所以不能将 (1) 式代入 (3) 式中。这里应该指出，不能将铺展润湿认为 $\theta = 0^\circ$ ，而在此情况下根本没有接触角。 $\theta = 0^\circ$ 的正确理解应是有一个角，恰好等于 0° 。

设有固体与压力逐渐增加的蒸气接触以吸附此蒸气，当压力达到饱和蒸气压 P_0 时，固面上即有一层极薄的液体。由 Gibbs 吸附原理知，表面自由能降低 = $RT \int_0^{P_0} \Gamma d \ln P$ 。因此，
$$W_{S/L}^S = \sigma_{S/A} - \sigma_{L/A} - \sigma_{S/L} = RT \int_0^{P_0} \Gamma d \ln P \quad (6)$$

浸湿

将式 (6) 中的 $\sigma_{L/A}$ 去掉，即得 $W_{S/L}$ ：

$$W_{S/L} = \sigma_{S/A} - \sigma_{S/L} = RT \int_0^{P_0} \Gamma d \ln P \quad (7)$$

由 (5) 式可知，当 $\theta = 0^\circ$ 时， $\cos \theta = 1$ ， $W_{S/L}^A = 2 \sigma_{L/A}$ ，自由能降低为最大，则认为固体完全被液体润湿；当 $\theta = 180^\circ$ 时， $\cos \theta = -1$ ， $W_{S/L}^A = 0$ ，自由能降低为 0，则固体完全不被液体润湿，即完全不润湿。这种情况是理想的，因为液体与固体之间多少有一些相互吸引力存在。

对于理想的平固体表面，当液滴在表面达平衡后。只有一个符合 Young 方程的接触角。但实际固体表面是非理想的，因而会出现滞后现象，致使接触角的测量往往很难重复。但经过精心制备和处理的表面，有可能得到较重复的数据，特别是高分子的表面。表面的制备和处理的目的是要得到较光滑、干净的理想表面，但具体的手续因样品而异，这里不作更多的介绍。这里主要介绍一些常用的接触角测定方法，它们都是针对气—液—固体体系的接触角而设计的。但其中有些方法，只需略加修改，亦适用于液—液—固体体系接触角的测定。

1. 量角法

液滴角度测量法是测量接触角的最常用的方法之一，如图 3 (a, b) 所示。该方法是将固体表面上的液滴，或将浸入液体中的固体表面上形成的气泡投影到屏幕上，然后直接测量切线与相界面的夹角，直接测量接触角的大小。

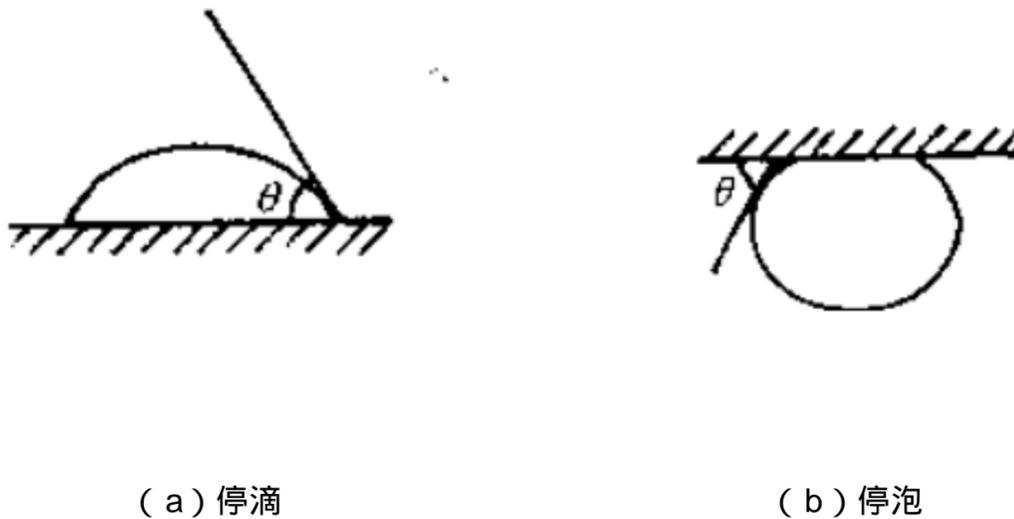


图 3 量角法示意图

如果液体蒸气在固体表面发生吸附，影响固体的表面自由能，则应把样品放入带有观察窗的密封箱中，待体系达平衡后再进行测定。此法的优点是：样品用量少，仪器简单，测量方便。准确度一般在士 1° 左右。

2. 量高法

如果液滴很小，重力作用引起液滴的变形可以忽略不计，这时的躺滴可认为是球形的一部分，如图 4 所示。接触角可通过高度的测量按下式计算：

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{d} \quad (8)$$

式中 h 是液滴高度， d 是滴底的直径。若液滴体积小于 10^{-4} mL，此方法可用。若接触角小于 90° ，则液滴稍大亦可应用。

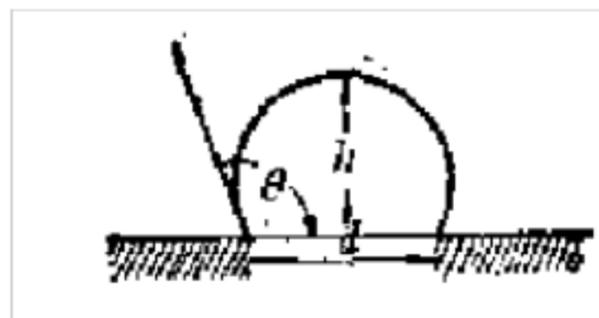


图 4 量高法示意图

液滴在纤维上的接触角也可用量角法测量，把纤维水平拉直，置于样品槽内，然后投影到电脑屏幕，直接测定液滴与纤维表面的夹角。如果液滴很小，接触角也可用量高法测量，通过式 (8) 来计算。

实际固体表面几乎都是非理想的，或大或小总是会出现接触角滞后现象。因此，需同时测定前进角和后退角。对于躺滴法，可用增减液滴体积的办法来测定。增加液滴体积时测出的是前进角，如图 5(a) 所示；减少液滴体积时为后退角，如图 5(b) 所示。



(a) 前进角

(b) 后退角

图 5 前进角和后退角的测定方法

为了避免增减液滴体积时可能引起液滴振动和变形，在测定时可将改变液滴体积的毛细管尖端插入液滴中，尖端插入液滴不影响接触角的数值。

决定和影响润湿作用和接触角的因素很多。如，固体和液体的性质及杂质、添加物的影响，固体表面的粗糙程度、不均匀性的影响，表面污染等。对于一定的固体表面，在液体液相中加入表面活性物质常可改善润湿性质，并且随着液体和固体表面接触时间的延长，接触角有逐渐变小趋于定值的趋势，这是由于表面活性物质在各界面上吸附的结果。

[实验步骤]

- 1、开机。将仪器插上电源，打开电脑，双击桌面上的 JC2000C1 应用程序进入主界面。点击界面右上角的活动图象按钮，这时可以看到摄像头拍摄的载物台上的图象。
- 2、调焦。将进样器或微量注射器固定在载物台上方，调整摄像头焦距到 0.7 倍（测小液滴接触角时通常调到 2 倍 ~ 2.5 倍），然后旋转摄像头底座后面的旋钮调节摄像头到载物台的距离，使得图象最清晰。
- 3、加入样品。可以通过旋转载物台右边的采样旋钮抽取液体，也可以用微量注射器压出液体。测接触角一般用 0.6 μL ~ 1.0 μL 的样品量最佳。这时可以从活动图象中看到进样器下端出现一个清晰的小液滴。
- 4、接样。旋转载物台底座的旋钮使得载物台慢慢上升，触碰悬挂在进样器下端的液滴后下降，使液滴留在固体平面上。
- 5、冻结图象。点击界面右上角的冻结图象按钮将画面固定，再点击 File 菜单中的 Save as 将图象保存在文件夹中。接样后要在 20s（最好 10 s）内冻结图象。
- 6、量角法。按量角法按钮，进入量角法主界面，如图 26 所示，按开始键，打开文件夹，选中需要计算的图形文件。

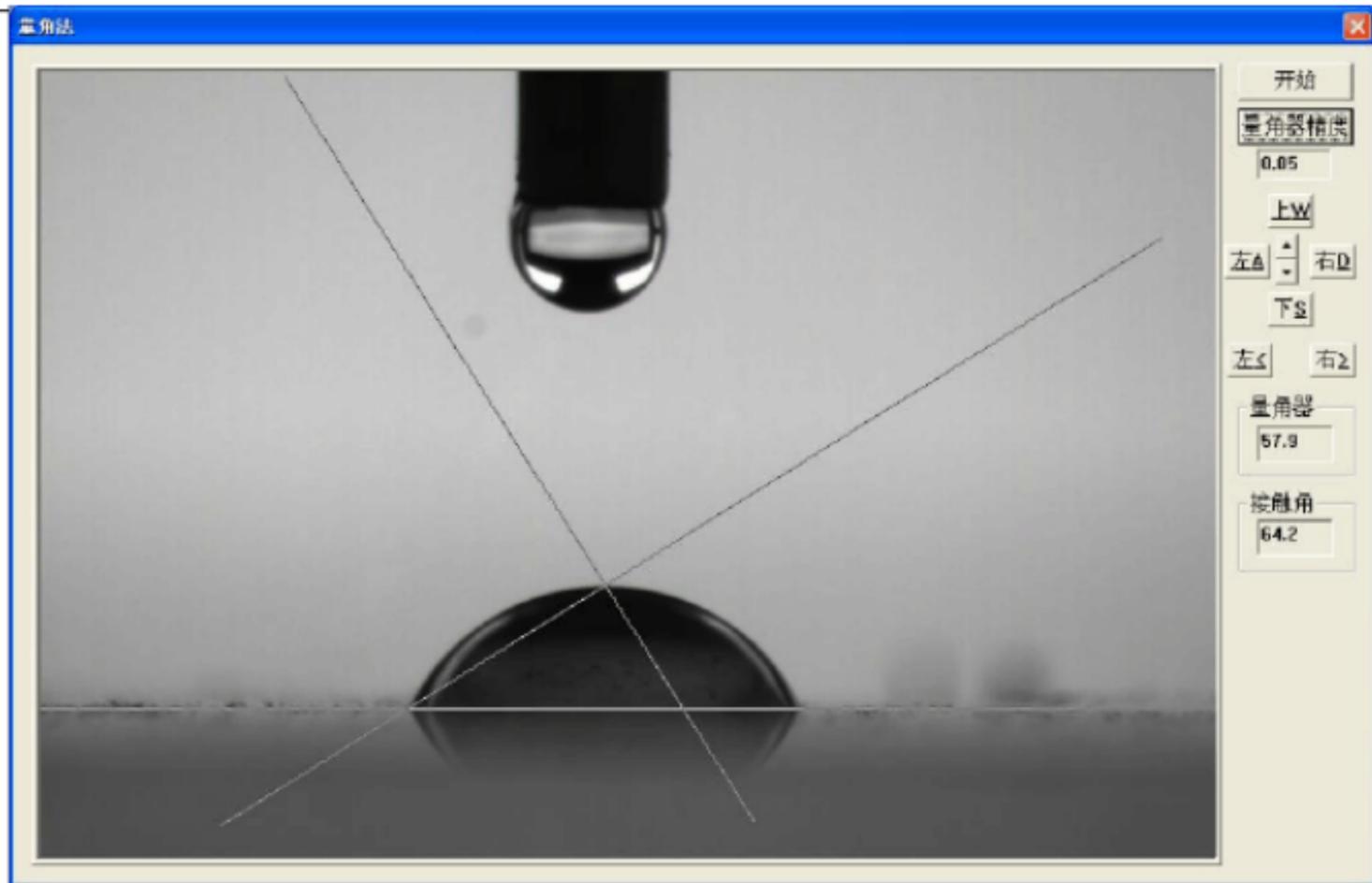


图 6 量角法主界面图

开始：调用保存图片

量角器精度：选择 0.05 与 0.25 两个精度之一

量取角度：显示测量尺

W: 测量尺向上

S: 测量尺向下

A: 测量尺向右

D: 测量尺向左

<: 测量尺左旋

>: 测量尺右旋

量角器：显示测量尺角度

接触角：显示接触角角度

量取角度显示测量尺，显示测量尺角度为 45 度，然后使测量尺与液滴边缘相切，如图 7 所示。

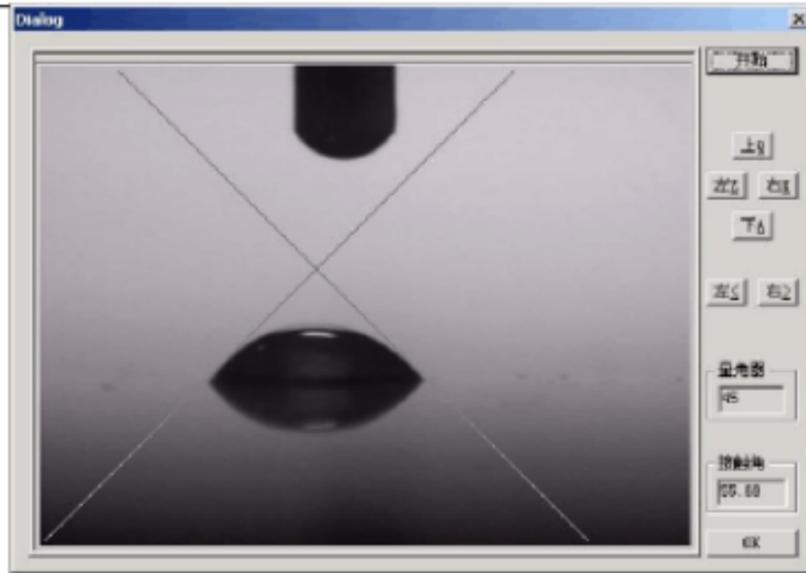


图 7 量角法测量

然后下移测量尺到液滴顶端，如图 8 所示



图 8 量角法测量

再将旋转测量尺，使其与液滴左端相交，即得到接触角的数值，如图 9 所示。

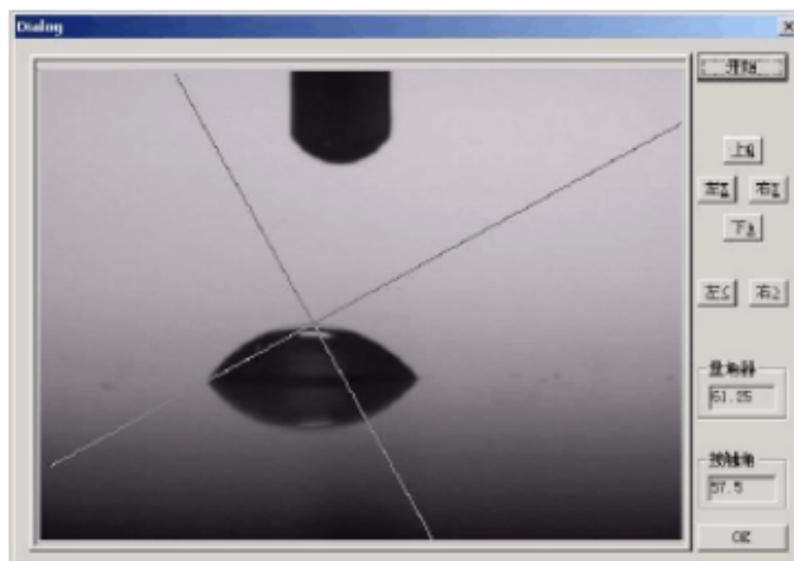


图 9 量角法测量

另外，也可以使测量尺与液滴右端相交，求出接触角，最后求两者的平均值。

7、五点拟合法。如图 10 所示，首先打开图片；鼠标点击平面处两点画出基准线，即液滴与固体交界处；再根据测量前进角或后退角，点击液滴一侧的底部，中部，和顶部（因为为手动点取，尽量靠近即可，软件会自动标出）。即图片液滴右侧的红十字；软件自动拟合圆，算出接触角。途中的蓝点和绿点为软件计算出的顶部和底部。

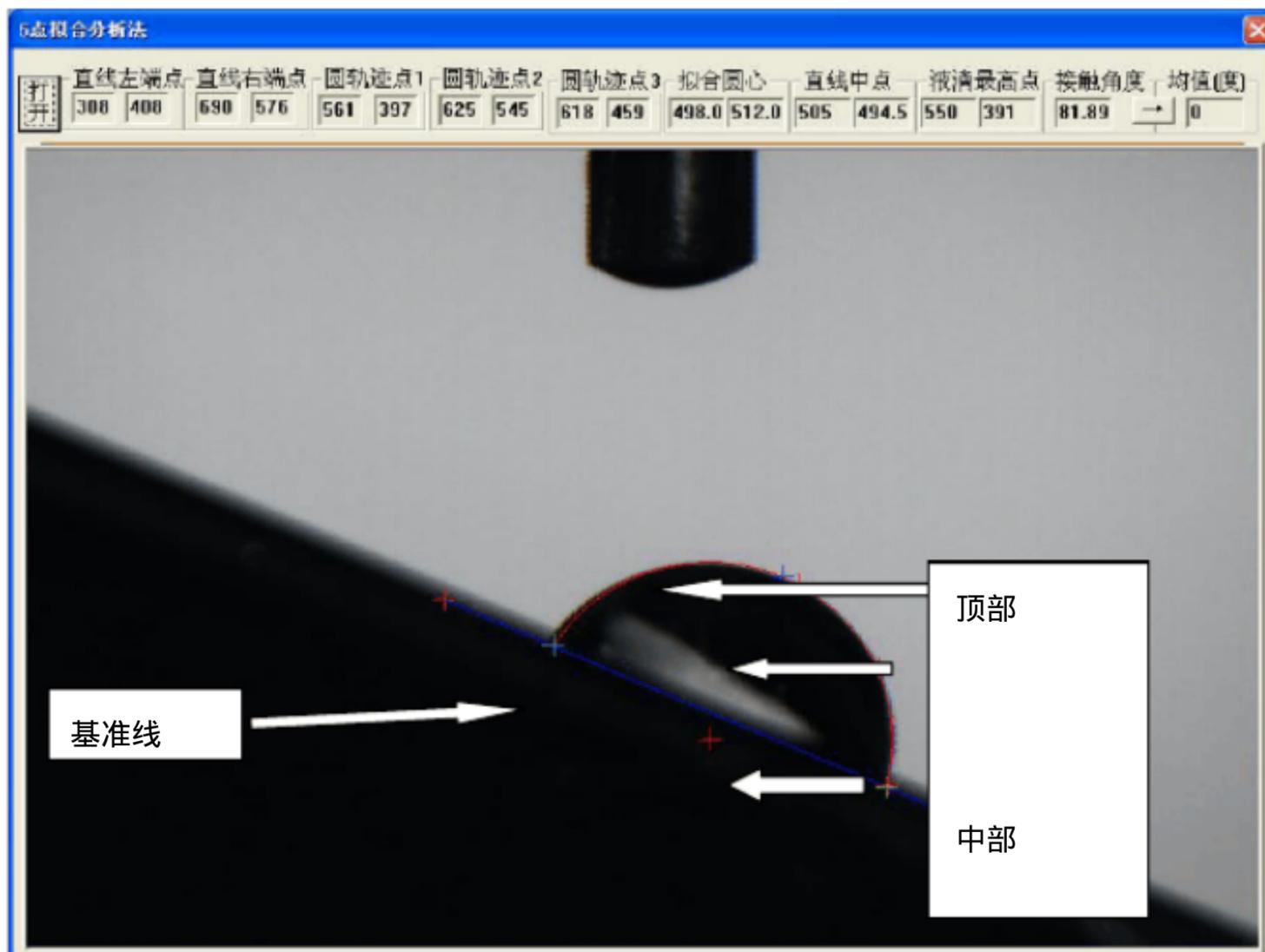
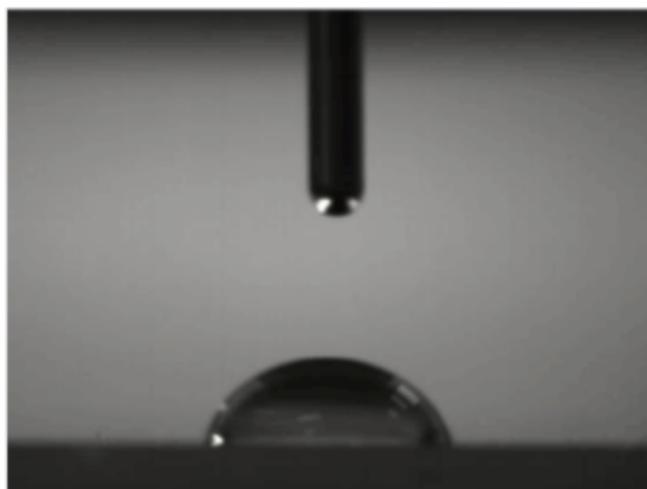


图 10 前进角拟合分析

[实验数据]



1、量角法： 68.72 ° 67.14 °

平均值： 67.93 °

2、五点拟合法： 66.55 °

[实验数据处理及讨论]

两者比较，五点拟合法所测值偏小，但两者偏差不大，在误差允许范围之内。由于 $\theta < 90^\circ$ ，玻璃润湿，这说明了玻璃是亲液的。

误差分析：实验过程中可能振动了实验台、载玻片表面可能存在杂质、液滴过大或者过小等均有可能造成实验误差。