

## 接触角测量仪测量动态表面张力

除了单一组份的纯液体（如纯水）以外，多组份溶液（包括含有杂质或污染物的单组分液体）的表面张力一般都会在起始阶段随时间变化，因为一旦新的表面形成后，由于表面拥有一个与体相很不一样的环境，导致体系内的各种组分的分子开始重新分布、排列和取向，这些过程的进行都将伴随着表面张力值的变化，这个表面张力随时间变化的过程被称为体系的动态表面张力， $\gamma(t)$ 。

所有的多组分体系的表面张力起始时都是时间的函数，差异只在于变化的幅度和速度以及持续时间的长短：

- 变化的幅度：可以从  $>0$  到 高达 70%以上；
- 持续的时间：可以从 几十分之一毫秒 到 几小时甚至几天。

对于一些变化幅度很小或者变化的速度很快的体系，并非用一般的测量方法都能测量到这一变化过程，所以这些体系的表面张力“似乎”立即就达到平衡值。但对于含有表面活性剂的溶液，其变化一般都相当明显：当新的表面形成后，随着表面活性剂分子从体相扩散（或对流）到表面，在表面被优先吸附，并进行排列、取向和松弛，表面张力会发生较大幅度的变化（下降），直到最后达到平衡、表面张力值不再发生变化为止。这一过程的速度或所需的时间取决于体系的本质，在很大程度上与表面活性剂属性有关，是衡量表面活性剂性能的重要参数。在涉及表面活性剂应用的许多领域，如喷洒即擦拭（spray and wipe），车辆清洗，喷涂，植物保护剂的撒布，高速印刷等过程中，静态（平衡）表面张力值其实没有多大的意义，因为过程进行的速度很快，给予表面活性剂发挥其效果的时间相当有限，更重要的是知道使用的表面活性剂在不同的作用时间阶段所能达到的效果，这就要通过测量这些体系的动态表面张力来获得。

对于非单组分的液体，尤其对含有表面活性物质或杂质的溶液或液体体系，只是笼统地给出一个表/界面张力的值其实是不充分的，应该至少同时说明测量的方法，测量值所对应的表/界面寿命（surface/interface age），以及是否属于最终的平衡值等。更完整的信息则包含在体系的动态表面张力（与时间）的变化曲线， $\gamma(t)$ ，中。

在当前可供选择的一些表面/界面张力测量方法中，非常适合测量液体动态表面张力的测量方法有振荡射流法（Oscillating Jet），最大气泡压力法（Maximum Bubble Pressure Method，MBPM），和悬滴法（Pendent Drop Method）。振荡射流法虽然可以用来测量时间范围非常短暂/短促的动态过程，但目前还没有商品化的仪器供应。最大气泡压力法（MBPM）是被普遍用来进行动态表面张力测量的

方法，但它不适用于动态界面张力的测量。另外虽然在短时间段（short time period），最大气泡压力法可以测量到表面寿命（surface age）短暂至约 10ms 的数值，但它可以测量的最长时间范围大约在几十秒左右，此时仍有相当多的表面活性剂体系还远远未到达平衡状态。最大气泡压力法的一些不足之处还包括方法的可重复性较差，有时会产生一些假（fake）动态数据，比如纯水的明显偏高的动态表面张力值。

与最大气泡压力法相比，采用悬滴法的动态表面张力测量的最短起始寿命约在 0.05-0.1 秒，但它没有最长时间范围的限制，可以持续几小时甚至几天。另外悬滴法是所有方法中最适合测量动态界面张力的技术。悬滴法的数值准确性和可靠性也是所有方法中最高的。

接触角测量仪采用悬滴法进行动态表面张力测量尤其适合研究表面活性剂体系：不但可以考察表面活性剂的扩散速度，而且可以通过“surface life/age scanning 液滴寿命”测量模式完整地测绘出所考察体系的“表面张力  $\gamma$  - 表面活性剂浓度  $c$  - 界面时间/寿命  $t$ ”三维拓扑关系图， $\gamma(c,t)$ ，从而进一步确定体系临界胶束浓度 CMC 随界面寿命的时间依赖关系， $CMC(t)$ 。

#### 悬滴法测量动态表面张力有两大特点：

特点一 悬滴法所适用的动态测量时间范围广：从表/界面形成后的约 0.1 秒（甚至可低到几十微秒）起，对表/界面进行时间依赖性的动态测量，测量可持续至几分钟，几小时，几天，...。虽然在测量短界面寿命极限方面，最大气泡压力法可以测量到更短的界面寿命（约几毫秒）；但在长时间端，最大气泡压力法只能测量到约几十到 100 秒。其它的传统方法要么根本不适合于动态测量（如吊环法），要么能够测量的起始时间迟至几秒到十几秒左右（如液滴体积法，薄板法）。另外传统的吊环法和薄板法由于表面活性剂分子容易吸附在其探针表面从而改变其表面的润湿特性，可能对测量结果造成较大的干扰。

特点二 在于此方法可以通过对一个液滴从其“诞生”时刻起进行持续地测量，一直到预期的或希望的测量时间点为止（surface life/age scanning）。这不但保证了所有的测量数据来自于同一液滴界面，而且测量的时间间隔也可以几乎随意地短或长（最短时间间隔只受相机的速度决定，比如 1-10ms），大大地提高了获得的动态曲线  $\gamma(t)$  的连续性（时间分辨率）和可靠性，而且也使得测量所需时间大幅度地减小。比如测量一条从界面形成开始（0 时间），持续到 100s（界面寿命）的动态曲线，如果采用传统的滴体积法或最大气泡压力法，就需要预先选择/指定几个测量时间点（比如 20 个不同的时间点），然后对于每个时间点，通过调节相应的测量参数（如加液或气流量速率）逐点进行测量，直到所有的时间点测量完毕。这样的测量过程往往需要一个甚至几个小时，得到的曲线也只能从 20 个不同的时间点插值而成，而且不同点的表面张力值均来自不同的液滴或气泡界面（不但表面张力值

会发生漂移，而且时间计时上也会有偏差/bias)。同样的测量如果采用悬滴法来进行，整个测量过程只需要 100s，在这段时间内采集的对应于不同时间点的测量点数可以高达成千上万，而且所有的表面张力值均来自同一个液滴，完全避免了表面张力值和时间计时上的偏差/bias 问题。

动态速度录像模式，结合高精度自动注射泵，高速度相机，和全自动录像分析计算功能以及全轮廓悬滴分析法，以上这些条件是接触角测量仪悬滴法测量动表面张力必不可少的条件。

