# 接触角测量仪之悬滴法测量动态表面张力的实例数据

LAUDA Scientific 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，而且可以通过上面提到的“surface life/age scanning”测量模式完整地测绘出所考察体系的“表面张力 γ - 表面活性剂浓度 c - 界面时间/寿命 t”三维拓扑关系图，γ(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)。

在下面的测量中我们采用了 SurfaceMeter 的动态速度录像模式，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，测量了某一表面活性剂水溶液的动态表面张力-时间曲线（测量在室温下进行）。

- 动态速度录像模式容许在一个录像过程中不断地改变录像的速度，这尤其适合动态表面张力的测量，因为起始时（表面刚形成时）表面张力随时间的变化速度很快，这时就要求以最高的速度进行记录；随着时间的推迟，变化速度迅速下降，录像的速度也可以相应地不断减小，直至到达希望考察的最终测量时间点。
- 采用的自动注射泵具有相当宽的加液速度范围，不但容许非常缓慢的加液速度（如 1µl/min），而且也具备非常高的加液速度（20.000µl/min），后者使得液滴或气泡可以在极短的时间内形成。
- 高速相机（这里采用的 USB3 相机的最高速度为 230fps@1280x1024）使得测量的最短时间间隔大大减小，即使对变化非常迅速的过程也能够提供相当可观的时间分辨率和细节。

SurfaceMeter 软件所采用的全轮廓悬滴分析计算法，使得软件可以从悬滴开始形成的最早时刻起，就能通过对其图像的分析计算获得准确可靠的表面张力值。

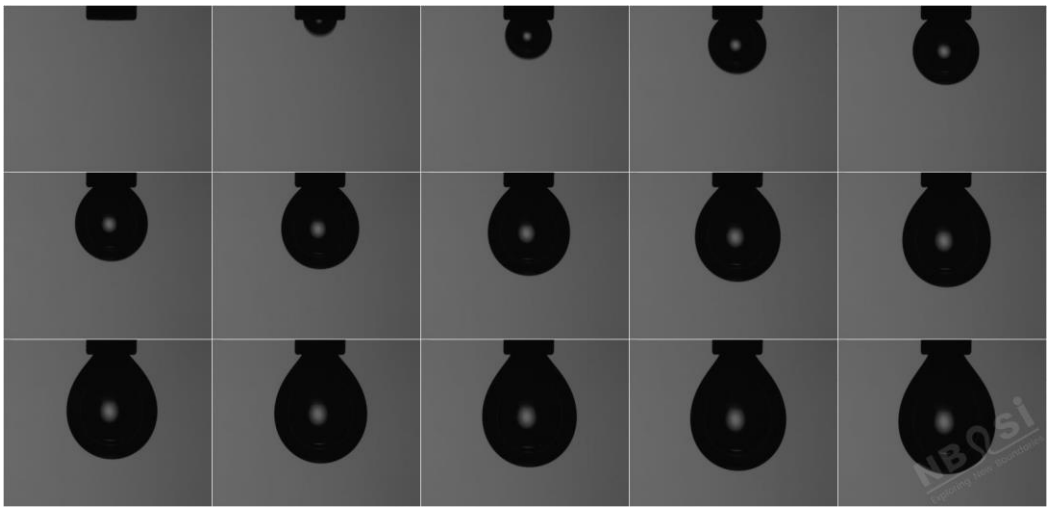

图-1：液滴形成时的最初图像：从左到右/从上到下，二副图像之间的时间间隔为 6ms

图-1 给出了悬滴开始形成的首 15 幅图像。从这些图像可以非常准确地确定悬滴开始形成的时间点 - 0 时间点（不确定性小于二副图像间的时间间隔）。软件可以从第 3/4 幅图像开始分析计算对应时间点的表面张力值以及其他相关参数（如液滴体积/表面积等）。图-2 显示了对整个录像的进行分析计算后得到的结果，同时给出了悬滴的表面积随时间的变化。

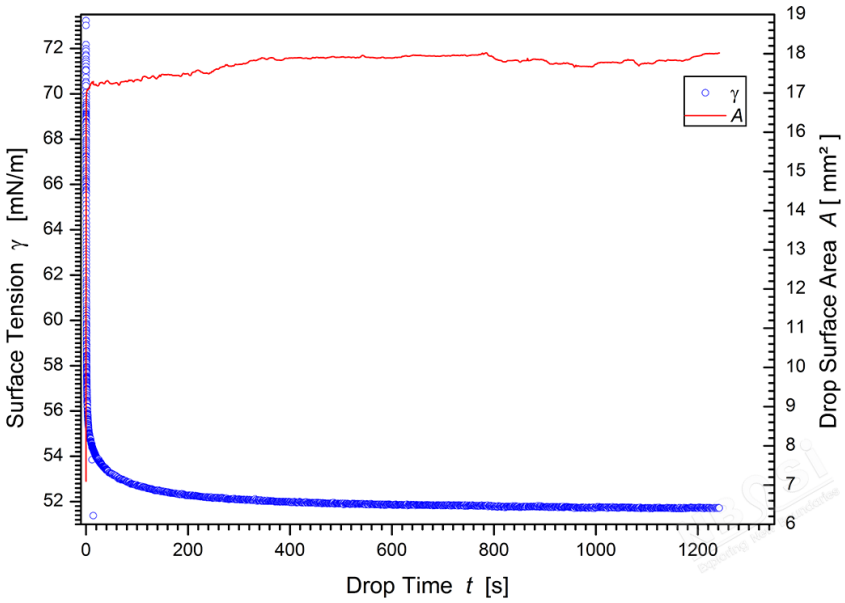


图-2：表面张力-时间变化曲线

从图中可以看出，体系的表面张力在表面刚刚形成时呈现出相当显著的时间依赖性，从几乎纯水的表面张力值迅速地下降，到约 400s 后，开始进入缓慢下降阶段，慢慢趋向平衡值。

为了更好地分析表面刚刚形成时刻段的变化细节，图-3 给出了起始 1 秒内的变化曲线。首先从图中可以清洗地看出，液滴的表面积约在 0.5s 后接近最终值，也即液滴形成过程在此时刻已经基本完成。其次，得到的表面张力值在 0.02-0.03s 之前波动较大，因为此时所对应的悬滴尺寸还相当微小（远远偏离其可以达到的最大许可值），所以这些数据的准确性是比较差的。但尽管如此，数据仍然处于相当合理的区域。从约 0.03s 起，曲线所呈现的整个走向就相当连续，而且数据的波动相当平稳，充分表明了获得的数据可靠性。在这段时间内，表面张力虽然随着时间不断地下降，但呈现出代表不同速率的“阶段 (stages)”。

图-4 把图-2 的结果分成二个阶段，以不同的时间尺度表达出来，这样不但可以看清楚起始阶段的迅速变化，也可以同时看到变化过程的整体。在起始的 4 秒内体系的表面张力值从约 72mN/m 迅速下降到约 55mN/m，下降幅度约 17mN/m；而在接下来的约 400 秒，表面张力值总共只下降了约 3mN/m，到约 52mN/m。其最后的平衡值为约 51.6mN/m。

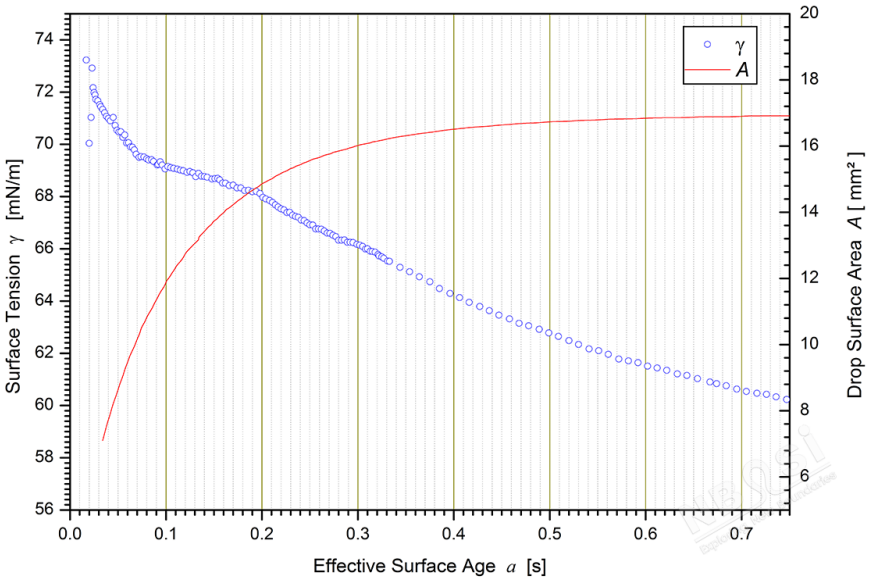


图-3：表面张力-时间变化曲线：起始 1 秒内

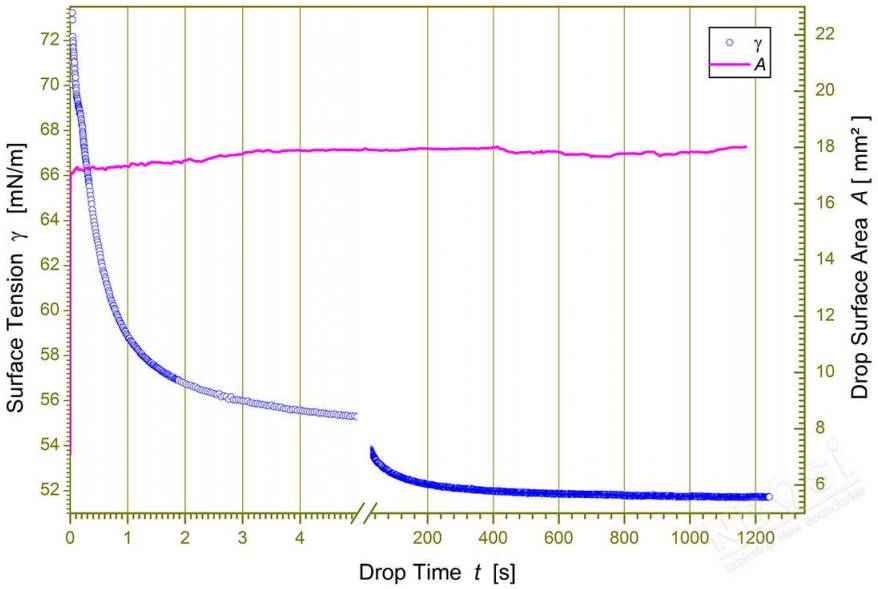


图-4：表面张力-时间变化曲线：分阶段表达

从上面的测量可以看出，悬滴法非常适合动态表面张力的测量，其最短的可测量时间点约在 30-50ms 左右，最长时间端则无限制。如果把悬滴的形成时间转换成有效界面寿命（effective surface age），并按照 1/2-1/3 经验规则，那么对应的最短可测量有效界面寿命约为 20ms，这已经非常接近传统的最大气泡压力法。采用悬滴法进行动态表面张力测量的优点还在于：可以准确地同时测定表面积随时间的变化（见上面的图），从这一变化曲线，可以准确地计算出对应的有效界面寿命，而这是传统的最大气泡压力法无法实现的。