第 59 卷 第 11 期 2010 年 11 月
1000-3290/2010/59(11)/8010-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 59, No. 11, November, 2010

固液黏着功的 Berthelot 平均规则的推广及应用*

王小松 朱如曾†

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室，北京 100190)

(2009 年 9 月 15 日收到;2010 年 3 月 2 日收到修改稿)

以固液黏着功的 Berthelot 几何平均规则及其推广为基础的 Zisman 方程、Fowkes 方程和 Owens-Wendt 方程是固体表面张力测定的基础. 对 Berthelot 几何平均规则进行了进一步的推广，并以此为基础，对 Zisman 方程中的参数给出了推广的表示式，并对 Fowkes 方程和 Owens-Wendt 方程进行了进一步的推广.

关键词： 接触角，Berthelot 规则，Fowkes 方程，Owens-Wendt 方程

PACC： 6810C，6810，8265D

1. 引 言

固液接触角现象在自然界和工业应用的固液汽界面体系中是常见的，例如黏着现象、润滑、多孔介质毛细现象、电湿润现象、纳米温度计、超精细微液体薄膜电子器件生产、碳纤维湿润现象和碳纳米管湿润现象等，因此固液接触角现象研究具有重要的理论意义和应用价值[1—12].

对于光滑而均质的固体表面，从理论上确定固液接触角 θ 的公式是 Young 方程[9]

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}, \tag{1}$$

然而在 Young 方程(1)右边，只有液汽界面张力 σ_{lv} 是可以直接测量的，固液界面张力 σ_{sl} 和固汽界面张力 σ_{sv} 则不能直接测定. 假如三个变量 σ_{lv}，σ_{sl} 和 σ_{sv} 之间存在另一个独立的关系式，即所谓的“态方程”[1,12]

$$f(\sigma_{lv}, \sigma_{sv}, \sigma_{sl}) = 0, \tag{2}$$

如果除液汽界面张力 σ_{lv} 之外，能够再预先知道 σ_{sv}，就能够用方程(1)和(2)来确定接触角 θ.

为了寻求关系式(2)和预先确定 σ_{sv}，人们做了大量研究. 1898 年 Berthelot 提出的“几何平均组合规则”[10]，后来人们不断改进，已经提出来三种方法可以得到关系式(2)和预先确定 σ_{sv}[1,10—12]：

1)态方程法

1898 年，Berthelot 基于色散力的 London 理论的推广，假设固液之间的黏着功 W_{sl} 是液体的内聚功 W_{ll} 和固体的内聚功 W_{ss} 的几何平均[10—12]

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ss}W_{ll}}. \tag{3}$$

此式称为“Berthelot(几何平均)组合规则”. (3)式结合以下能量关系[2,10—12]：

$$W_{ss} = 2\sigma_{sv}, W_{ll} = 2\sigma_{lv}, \tag{4}$$

和

$$W_{sl} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - \sigma_{sl}, \tag{5}$$

便得到 Berthelot 方程[10—12]

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - 2\sqrt{\sigma_{sv}\sigma_{lv}}, \tag{6}$$

此式给出了(2)式的具体形式. 将(6)式代入(1)式得[11]

$$\cos\theta = 2\sqrt{\frac{\sigma_{sv}}{\sigma_{lv}}} - 1. \tag{7}$$

称(7)式为 Young-Berthelot 方程. 借助(7)式可以从一种液体的测量值 σ_{lv} 和 $\cos\theta$ 计算出 σ_{sv}. 有了 σ_{sv}，对于其他液体，利用其 σ_{lv} 的测量值，就可以通过(7)式计算出对应的 $\cos\theta$ 值. 但是实际上没有如此理想，所以后来还提出过一些其他形式的方程来改进(7)式[2,11—13].

2)临界表面张力法

* 国家自然科学基金(批准号:10772189)，中国科学院知识创新工程领域前沿项目资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail:zhurz@lnm.imech.ac.cn

1952 年，Fox 和 Zisman [14,15] 引入了临界表面张力的概念作为实验研究湿润性的研究方法. 他们发现，对于同系列的不同液体在同一种低表面能固体表面(表面能低于 100 mN/m 的固体)上的接触角随液体表面张力降低而变小，并且总结出润湿区适合如下经验公式(Zisman 方程)：

$$\cos\theta = 1 + b(\sigma_c - \sigma_{lv}), \qquad (8)$$

此处，b 和 σ_c 是依赖于固体和液体系列的参数.

(8)式表明，当系列中液体的表面张力 σ_{lv} 等于 σ_c 时，接触角 θ 为零；$\sigma_{lv} = \sigma_c + \frac{1}{b}$ 时，$\theta = \frac{\pi}{2}$；当 $\sigma_c < \sigma_{lv} < \sigma_c + \frac{1}{b}$ 时，液体润湿固体. 系列中只有表面张力小于 σ_c 的液体才能在此固体上自行铺展，因此将 σ_c 称为该固体的铺展临界表面张力，简称临界表面张力. 系列中表面张力大于 $\sigma_c + \frac{1}{b}$ 的液体都不能润湿此固体，因此称 $\sigma_{max} = \sigma_c + \frac{1}{b}$ 为润湿临界表面张力. Dujardin 等人 [16—19] 把这种方法应用到单壁碳纳米管中. 他们得到单壁碳纳米管的 $\sigma_c = 40$—80 mJ/m^2，$\sigma_{max} = 130$—170 mJ/m^2，这和他们的实验结果一致. 以上事实表明，经验公式(8)已经被广泛有效地应用.

最近，崔树稳等人 [20] 对 Zisman 的经验方程(8)提供了理论解释. 他们将 Young-Berthelot 方程(7)进行如下的线性化处理，得到 Zisman 方程(8)，在平面(σ_{lv}, $\cos\theta$)上，方程(7)通过点(σ_{sv}, 1)和点($4\sigma_{sv}$, 0)，他们用过这两点的直线

$$\cos\theta = 1 + \frac{1}{3\sigma_{sv}}(\sigma_{sv} - \sigma_{sl})$$

作为对“Young-Berthelot 方程”(7)在($\sigma_{sv} < \sigma_{lv} < 4\sigma_{sv}$)中的近似，这样就导出了 Zisman 方程(8). 其中的临界表面张力 σ_c 为

$$\sigma_c = \sigma_{sv}, \qquad (9)$$

斜率 $-b$ 为

$$-b = -\frac{1}{3\sigma_{sv}}. \qquad (10)$$

根据(9)，(10)式和实验结果 σ_c 或 b 便可以得到 σ_{sv}. 但是，Sharma [12] 指出，仅当固体和液体都是非极性时，Zisman 方法才能得到正确的 σ_{sv}；对于极性固体，但液体非极性，则 Zisman 方法只能得到固体表面张力的色散部分 σ_{sv}^{d}. 对于固体与液体之间的分子力以及液体与液体之间的分子力都是纯色散力的情况，方程(7)中的 σ_{sv} 应该换成 σ_c [2]. 对此情况，我们已经证明经验公式 Zisman 方程(8)中的参数为 [13]

$$b = \frac{2}{3k\alpha_s^2} \quad \text{和} \quad \sigma_c = \frac{k}{2}\alpha_s^2. \qquad (11)$$

3)表面能分量加和法

Fowkes [12,21,22] 认为表面张力由表面层与内部之间的各种吸引力所决定，各种吸引力对自由能的贡献是可加的，因此液体金属、极性液体、碳氢化合物、低能固体和其他固体的表面张力可表示为加和形式

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^{d} + \sigma_{xy}^{h} + \sigma_{xy}^{m} + \cdots$$

(其中，xy 可以为 sv，lv 和 sl)， (12)

此处 σ_{xy}^{d}、σ_{xy}^{h} 和 σ_{xy}^{m} 分别表示 London 色散作用、偶极和氢键作用以及金属键作用的贡献.

相应地有 [12]

$$W_{xy} = W_{xy}^{d} + W_{xy}^{h} + W_{xy}^{m}$$

(其中，xy 可以为 ss，ll 和 sl)， (13)

$$2\sigma_{sv}^{d} = W_{ss}^{d}, 2\sigma_{lv}^{d} = W_{ll}^{d},$$

$$W_{sl}^{d} = \sigma_{sv}^{d} + \sigma_{lv}^{d} - \sigma_{sl}^{d}, \qquad (14)$$

将 Berthelot(几何平均)组合规则推广应用于可加的各项得

$$W_{sl}^{d} = \sqrt{W_{ss}^{d} W_{ll}^{d}},$$

$$W_{sl}^{h} = \sqrt{W_{ss}^{h} W_{ll}^{h}}, \qquad (15)$$

$$W_{sl}^{m} = \sqrt{W_{ss}^{m} W_{ll}^{m}}.$$

假设固液界面之间只有 London 色散力，并利用(14)，(15)式给出

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ss}^{d} W_{ll}^{d}} = 2\sqrt{\sigma_{sv}^{d}\sigma_{lv}^{d}}. \qquad (16)$$

由(16)，(5)和(1)式得到以下关系：

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - 2\sqrt{\sigma_{sv}^{d}\sigma_{lv}^{d}}, \qquad (17)$$

$$\cos\theta = 2\frac{\sqrt{\sigma_{sv}^{d}\sigma_{lv}^{d}}}{\sigma_{lv}} - 1. \qquad (18)$$

此式就是 Fowkes 方程 [21].

对于两种液体交界情况，方程(17)成为

$$\sigma_{l_1l_2} = \sigma_{l_1v} + \sigma_{l_2v} - 2\sqrt{\sigma_{l_1v}^{d}\sigma_{l_2v}^{d}}. \qquad (19)$$

选择三种互不溶解的液体，测量出 σ_{l_1v}，σ_{l_2v} 和 σ_{l_3v}，并两两组合，测量出 $\sigma_{l_1l_2}$，$\sigma_{l_1l_3}$ 和 $\sigma_{l_2l_3}$，利用(19)式，便可以求出 $\sigma_{l_1v}^{d}$，$\sigma_{l_2v}^{d}$ 和 $\sigma_{l_3v}^{d}$. 对于特殊情况，如某种液体只有色散力，则可以只选择两种液体就可以了 [21].

利用(18)式，可以根据测得的 $\cos\theta$，σ_{lv} 和 σ_{lv}^{d}，

求出 σ_{sv}^{d}.

1969 年,Owens 和 Wendt[12,23] 推广了 Fowkes 方程. Owens 和 Wendt 假设固液界面张力除了 London 色散力的贡献之外,还有偶极-偶极相互作用力及氢键的贡献;于是固液黏着功 W_{sl} 表示为

$$W_{sl} = \sqrt{W_{ss}^{d} W_{ll}^{d}} + \sqrt{+ W_{ss}^{h} W_{ll}^{h}}$$
$$= 2\sqrt{\sigma_{sv}^{d}\sigma_{lv}^{d}} + 2\sqrt{\sigma_{sv}^{h}\sigma_{lv}^{h}}, \qquad (20)$$

式中,上标 h 表示偶极-偶极相互作用力及氢键的贡献. 由(20),(1)和(5)式得到以下关系[12]:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - 2\sqrt{\sigma_{sv}^{d}\sigma_{lv}^{d}} - 2\sqrt{\sigma_{sv}^{h}\sigma_{lv}^{h}}, \qquad (21)$$

和

$$\cos\theta = 2\frac{\sqrt{\sigma_{sv}^{d}\sigma_{lv}^{d}}}{\sigma_{lv}} + 2\frac{\sqrt{\sigma_{sv}^{h}\sigma_{lv}^{h}}}{\sigma_{lv}} - 1. \qquad (22)$$

(22)式就是 Owens-Wendt 方程[12,23].

类似于由(18)式决定 σ_{sv}^{d} 那样的思路,利用方程(22)可以确定 σ_{sv}^{d} 和 σ_{sv}^{h}.

以上三种方法,属于半经验方法,在一定范围内取得实验支持. 例如,2004 年,Barber 等人[5] 利用 Owens-Wendt 方程(22)拟合得到的固液接触角实验数据以及他人测量的液体表面张力数据,估算出了碳纳米管的色散界面张力为 $\sigma_{sv}^{d} = 17.6\ \mathrm{mJ\cdot m^{-2}}$,碳纳米管的极性界面张力为 $\sigma_{sv}^{h} = 10.2\ \mathrm{mJ\cdot m^{-2}}$. 他们得出结论,Owens-Wendt 方程(22)正确地解释了这些实验数据. 但是,由于他们的实验数据只涉及四种液体,不能保证(22)式同样适用于其他种类的液体. 因此,进一步推广 Owens-Wendt 方程,Fowkes 方程和 Zisman 方程,使之具有更大的适应性,对于固体表面张力的确定会有一定价值.

本文将推广 Berthelot 平均规则,得到广义 Berthelot 方程. 并基于广义 Berthelot 方程,推导出 Zisman 方程中参数的推广表示式、还推导出广义 Fowkes 方程和广义 Owens-Wendt 方程.

2. 固液黏着功的 Berthelot 几何平均规则的一种推广

关于固液黏着功的 Berthelot 几何平均规则从严格意义上说只是一个假设. 因此历史上,出现过不少对 Berthelot 几何平均规则进行修改或推广的报道. Lavelle 曾经采用固体的内聚功 W_{ss} 和液体的内聚功 W_{ll} 的算术平均规则来得到固液黏着功 W_{sl}[12,19]. 根据 Berthelot 几何平均规则和 Berthelot 方程,Zhu 等从理论上推导出经验公式 Zisman 方程[13,20]. 基于 Berthelot 几何平均规则进行加和型推广的 Fowkes 方程和 Owens-Wendt 方程已经被用于固液接触角现象的理论和实验研究[5,12,18,19]. 因此,尝试对 Berthelot 几何平均规则进行另一种乘子型推广,也许是有意义的:

$$W_{sl} = \lambda W_{ss}^{q} W_{ll}^{1-q}, \qquad (23)$$

这可以称为广义 Berthelot 几何平均规则. 其中,λ 和 q 是经验参数,当选择 $\lambda = 1$ 和 $q = 1/2$ 时,从(23)式就得到 Berthelot 几何平均规则(3)式. 引入如下参数:

$$q = \frac{1}{2} + \varepsilon, \left(-\frac{1}{2} < \varepsilon < \frac{1}{2}\right), \qquad (24)$$

(23)式可化为

$$W_{sl} = \lambda W_{ss}^{\frac{1}{2}+\varepsilon} W_{ll}^{\frac{1}{2}-\varepsilon}, \qquad (25)$$

由(4),(5)和(23)式得到广义 Berthelot 方程

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - 2\lambda\sigma_{sv}^{q}\sigma_{lv}^{1-q}, \qquad (26)$$

将(26)式代入(1)式,得到广义 Young-Berthelot 方程

$$\cos\theta = 2\lambda\left(\frac{\sigma_{sv}}{\sigma_{lv}}\right)^{q} - 1. \qquad (27)$$

当选择 $\lambda = 1$,且 $q = \frac{1}{2}$ 时,(27)式就成为 Young-Berthelot 方程(7). (27)可以通过测定 $\cos\theta$ 和 σ_{lv} 来确定 σ_{sv}.

3. Zisman 方程中参数的更广泛表示式

对广义 Young-Berthelot 方程(27)进行线性化处理,即可得到参数表示式与原先不同的新的 Zisman 方程.

在平面(σ_{lv},$\cos\theta$)上,方程(27)过点($\lambda^{\frac{1}{q}}\sigma_{sv}$,1)和点($(2\lambda)^{\frac{1}{q}}\sigma_{sv}$,0),用过这两点的直线

$$\cos\theta = \frac{1}{(1-2^{\frac{1}{q}})\lambda^{\frac{1}{q}}}\left(\frac{\sigma_{lv}}{\sigma_{sv}} - (2\lambda)^{\frac{1}{q}}\right), \qquad (28)$$

作为对广义 Young-Berthelot 方程(27)在($\lambda^{\frac{1}{q}}\sigma_{sv} < \sigma_{lv} < (2\lambda)^{\frac{1}{q}}\sigma_{sv}$)中的近似,就导出了 Zisman 方程(8),其中的临界表面张力 σ_c 为

$$\sigma_c = \lambda^{\frac{1}{q}}\sigma_{sv}, \qquad (29)$$

斜率 $-b$ 为

$$-b = \frac{1}{(1-2^{\frac{1}{q}})\lambda^{\frac{1}{q}}\sigma_{sv}}. \qquad (30)$$

从实验得到了临界张力 σ_c 后，便可以用(29)式确定 σ_{sv}. 当 $\lambda=1$，$q=1/2$ 时，(29)和(30)式便化为(9)和(10)式.

4. Fowkes 方程的一种推广

根据 Fowkes 方程(18)的假设，固液界面之间只有 London 色散力，应用广义 Berthelot 几何平均规则，方程(15)应该改为

$$W_{sl}=W_{sl}^d=\lambda(W_{ss}^d)^q(W_{ll}^d)^{1-q}, \tag{31}$$

其中，λ 和 q 是经验参数.

利用(14)和(31)式得

$$W_{sl}=W_{sl}^d=2\lambda(\sigma_{sv}^d)^q(\sigma_{lv}^d)^{1-q}. \tag{32}$$

由(32)和(5)式得到

$$\sigma_{sl}=\sigma_{sv}+\sigma_{lv}-2\lambda(\sigma_{sv}^d)^q(\sigma_{lv}^d)^{1-q}. \tag{33}$$

将(33)式代入(1)式得

$$\cos\theta=\frac{2\lambda(\sigma_{sv}^d)^q(\sigma_{lv}^d)^{1-q}}{\sigma_{lv}}-1. \tag{34}$$

此式可称为广义 Fowkes 方程. 与 Fowkes 方程一样，广义 Fowkes 方程(34)的作用也是决定 σ_{sv}^d，其方法与 Fowkes 方程类似.

5. Owens-Wendt 方程的一种推广

根据 Owens-Wendt 假设[12,23]，固液界面张力除了 London 色散力的贡献之外，还有偶极-偶极相互作用力及氢键的贡献，应用广义 Berthelot 几何平均规则，方程(20)应该改为

$$\begin{aligned}W_{sl}&=\lambda_d(W_{ss}^d)^q(W_{ll}^d)^{1-q}+\lambda_h(W_{ss}^h)^q(W_{ll}^h)^{1-q}\\&=2\lambda_d(\sigma_{sv}^d)^q(\sigma_{lv}^d)^{1-q}\\&\quad+2\lambda_h(\sigma_{sv}^h)^q(\sigma_{lv}^h)^{1-q},\end{aligned} \tag{35}$$

其中，λ_d，λ_h 和 q 是经验参数，由(35)和(5)式得到以下关系：

$$\begin{aligned}\sigma_{sl}=\sigma_{sv}+\sigma_{lv}&-2\lambda_d(\sigma_{sv}^d)^q(\sigma_{lv}^d)^{1-q}\\&-2\lambda_h(\sigma_{sv}^h)^q(\sigma_{lv}^h)^{1-q}.\end{aligned} \tag{36}$$

将(36)式代入(1)式得

$$\cos\theta=\frac{2\lambda_d(\sigma_{sv}^d)^q(\sigma_{lv}^d)^{1-q}+2\lambda_h(\sigma_{sv}^h)^q(\sigma_{lv}^h)^{1-q}}{\sigma_{lv}}-1. \tag{37}$$

此式可称为广义 Owens-Wendt 方程. 与 Owens-Wendt 方程一样，广义 Owens-Wendt 方程(37)的作用也是决定 σ_{sv}^d 和 σ_{sv}^h，其方法与 Owens-Wendt 方程类似.

6. 结　论

以固液黏着功的 Berthelot 几何平均规则及其推广为基础的 Zisman 方程、Fowkes 方程和 Owens-Wendt 方程是固体表面张力测定的基础. 本文对 Berthelot 几何平均规则进行了进一步的推广，得到广义 Berthelot 方程；并基于广义 Berthelot 方程，对 Zisman 方程中的参数给出了推广的表示式，对 Fowkes 方程和 Owens-Wendt 方程进行了进一步的推广，得到广义 Fowkes 方程和广义 Owens-Wendt 方程.

[1] Tavana, H, Neumann, A W 2007 *Adv. Colloid Interface Sci.* **132** 1

[2] de Gennes P G 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 827

[3] Adamson A W, *Physical Chemistry of Surfaces* (John Wiley and Sons, New York, 1990) 5th ed.

[4] de Gennes P G, Brochard W F, Quere D 2004 *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls waves* (New York: Springer-Verlag)

[5] Barber A H, Cohen S R, Wagner H D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186103

[6] Barber A H, Cohen S R, Wagner H D 2005 *Phys. Rev.* B **71** 115443

[7] Verdaguer A, Sacha G M, Bluhm H, Salmeron M 2006 *Chem. Rev.* **106** 1478

[8] Tay K A, Bresme F 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 14466

[9] Young T 1805 *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **95** 65

[10] Berthelot D 1898 *Compt. Rend.* **126** 1857

[11] Kwok D Y, Neumann A W 1998 *Progr. Colloid Polym. Sci.* **109** 170

[12] Sharma P K, Rao K H 2002 *Adv. Collid Interface Sci.* **98** 341

[13] Ruzeng Z, Shuwen C, Xiaosong W 2010 *Eur. J. of Phys.* **31** 251

[14] Fox H W, Zisman A W 1952 *J. Coll. Sci.* **7** 109

[15] Zisman A W 1963 *Adv. Chem. Ser.* **43** (ACS, Washington)

[16] Dujardin E 1994 *Science* **265** 1850

[17] Kwok D Y, Li D, Neumann A W 1994 *Colloid Surfaces* A **89** 181

[18] Kwok D Y, Neumann A W, 1999 *Adv. Collid Interface Sci.* **81** 167

[19] Fowkes F W 1969 *Hydrophobic Sueface* (New York: Academic Press)
[20] Cui S W 2008 *Ph. D. Thesis* (Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [崔树稳 2008 博士学位论文(北京:中国科学院力学研究所)]
[21] Fowkes F M 1962 *J. Phys. Chem.* **66** 382
[22] Fowkes F M 1964 *Ind. Eng. Chem.* **5** 40
[23] Owens D K, Wendt R C 1969 *J. Appl. Polym. Sci.* **13** 1741

Generalization of Berthelot geometric averaging rule for adhesion work of solid-liquid interface and its applications*

Wang Xiao-Song[1)] Zhu Ru-Zeng[1)†]
1) (*State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 15 September 2009; revised manuscript received 2 March 2010)

Abstract

The Zisman equation, the Fowkes equation and the Owens-Wendt equation, which are derived based on the Berthelot geometric averaging rule for the adhesion work of solid-liquid interface, are theoretical foundations of experimental measurements of surface tensions of solid-liquid interfaces. We generalize the Berthelot geometric averaging rule and obtain a generalized expression of the parameters in Zisman equation. We also obtain a generalized Fowkes equation and a generalized Owens-Wendt equation.

Keywords: contact angle, Berthelot rule, Fowkes equation, Owens-Wendt equation
PACC: 6810C, 6810, 8265D

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10772189), the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: zhurz@lnm.imech.ac.cn