



中华人民共和国国家标准

GB/T 36086—2018

纳米技术 纳米粉体接触角测量 Washburn 动态压力法

Nanotechnology—Determination of contact angles of nanopowders—
Washburn dynamic pressure method

2018-03-15 发布

2018-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布



目 次

前言 III

引言 IV

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义、符号 1

4 原理 2

5 仪器和材料 5

6 试验方法 5

7 测量不确定度的主要来源 6

8 测试报告 7

附录 A（资料性附录） Washburn 动态压力法测量粉体接触角示例 8

附录 B（资料性附录） 粉体接触角测试报告 11

参考文献 13

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国科学院提出。

本标准由全国纳米技术标准化技术委员会(SAC/TC 279)归口。

本标准起草单位:华东师范大学、国家纳米科学中心。

本标准主要起草人:马士禹、陈邦林、刘忍肖、葛广路、韩庆平、徐建。

引 言

粉体材料在工业、农业、环境保护、医药等领域都有着广泛的应用。在粉体材料的制备和应用过程中,往往需要了解液体对粉体的润湿程度。衡量液体对平板固体润湿程度的接触角法已经比较完善,将该方法直接用于表征液体对粉体的润湿程度存在一定的困难。通过 Washburn 动态压力法测量粉体接触角,可较为准确地反映液体对粉体的润湿程度,对推动粉体材料的发展有着十分重要的意义。



纳米技术 纳米粉体接触角测量

Washburn 动态压力法

1 范围

本标准规定了 Washburn 动态压力法测量纳米粉体接触角的方法。

本标准适用于液体与纳米粉体接触不发生化学反应、溶解或溶胀,仅发生润湿作用时接触角的测量。其他粉体材料的接触角测量可参照本标准。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 24368—2009 玻璃表面疏水污染物检测 接触角测量法

GB/T 30693—2014 塑料薄膜与水接触角的测量

3 术语和定义、符号

3.1 术语和定义

GB/T 24368—2009 和 GB/T 30693—2014 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1.1

润湿 wetting

固体表面上一种液体取代另一种液体或气体的过程。

3.1.2

接触角 contact angle

液滴在固体表面达到平衡后,从固/液/气三相交界点处作气/液界面的切线,此切线穿过液体与固/液交界线之间的夹角。

3.1.3

前进角 advancing angle

液滴尺寸增大时可观测到的最大角度。

3.1.4

后退角 receding angle

液滴尺寸缩小时可观测到的最小角度。

3.1.5

粉体接触角 contact angle of powder

液体在粉体颗粒上的接触角,通常指前进角。

3.1.6

Washburn 动态压力法 Washburn dynamic pressure method

通过测量液体渗入时样品管内封闭气体的压力变化来计算液体在粉体颗粒上的接触角的方法。

3.1.7

紧实度 **degree of compactness**

粉体被压紧的程度。

3.1.8

堆积密度 **packing density**

粉体在堆积状态下单位体积的质量。

3.1.9

纳米粉体 **nanopowders**

以纳米物体为主要颗粒的粉体。

3.2 符号

本标准使用符号见表 1。

表 1 符号表

符号	说明	单位
K	$\Delta p-t$ 关系图中经线性拟合得出的直线斜率	Pa
Δp	液体上升时样品管内封闭气体的压力变化	Pa/s
θ	接触角	(°)
θ_a	前进角	(°)
θ_r	后退角	(°)
l	液体上升的高度	cm
t	液体上升的时间	s
γ_{lg}	液体表面张力	N/m
γ_{sl}	固/液界面张力	N/m
γ_{sg}	固体表面张力	N/m
r	毛细管半径	nm
η	液体的黏度	Pa · s
C	粉体柱中毛细管无规取向的校正因子	—
$\bar{r}$	粉体柱中毛细管平均半径	nm
β	与样品管封闭气体压力变化相对应粉体柱参数	Pa ³ · m/N

4 原理

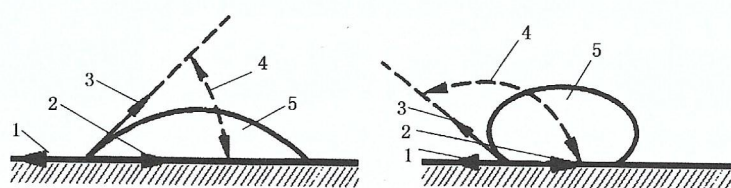
4.1 接触角

液滴在固体平面上达到平衡时,在三相交点处,固体表面张力、固/液界面张力和液体表面张力在水平方向上的合力为零,此时液滴保持一定的形状,界面张力之间满足润湿方程[Young 方程,见式(1)]:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

$\theta = 0^\circ$ 时,表示液体对固体完全润湿, $\theta = 180^\circ$ 时,表示液体对固体完全不润湿。

接触角小于或大于 90° 时的情况见图 1。

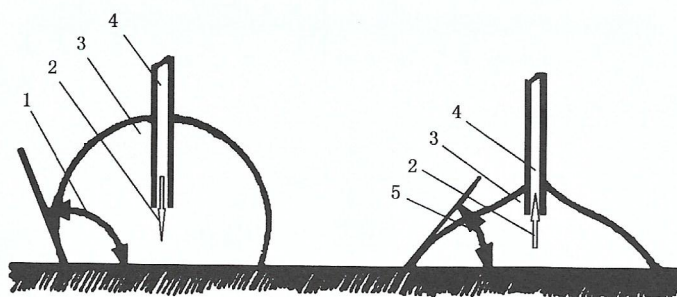


说明:

- 1—— γ_{sg} 固体表面张力;
- 2—— γ_{sl} 固/液界面张力;
- 3—— γ_{lg} 液体表面张力;
- 4—— θ 接触角;
- 5——液滴。

图 1 接触角示意图

前进角和后退角见图 2。



说明:

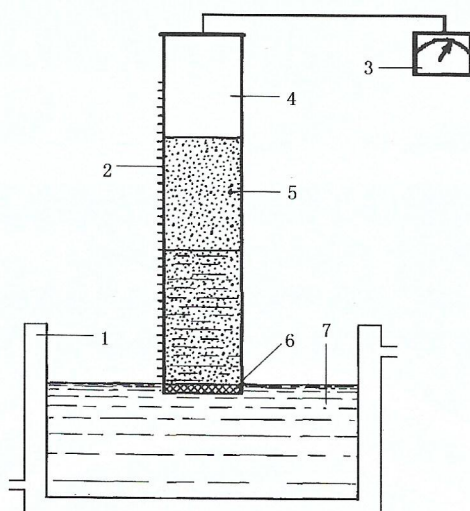
- 1—— θ_a 前进角;
- 2——液体流动方向;
- 3——液滴;
- 4——针头;
- 5—— θ_r 后退角。

图 2 前进角(θ_a)和后退角(θ_r)示意图

4.2 Washburn 动态压力法

4.2.1 试验装置

Washburn 动态压力法试验装置图见图 3。



说明:

- 1——石英夹套玻璃烧杯;
- 2——刻度尺;
- 3——压力计;
- 4——样品管;
- 5——粉体柱;
- 6——封口材料;
- 7——液体。

图3 Washburn 动态压力法试验装置示意图

4.2.2 Washburn 动态压力法原理

根据 Washburn 公式,液体渗入半径为 r 的毛细管, t 时间内上升高度 l ,可用式(2)表示:

$$l^2 = \frac{r \cos \theta \gamma_{lg}}{2\eta} t \quad \dots\dots\dots (2)$$

将粉体均匀地装入样品管并压紧,得到一个可以看作由一束平行毛细管组成的粉体柱。液体渗入粉体柱时, t 时间内上升高度 l ,可用式(3)表示:

$$l^2 = \frac{C r \cos \theta \gamma_{lg}}{2\eta} t \quad \dots\dots\dots (3)$$

粉体柱各处堆积密度不尽相同。为了克服由于液体润湿前沿不齐而给读数带来的困难,常由测量的样品管内封闭气体的压力变化(Δp)转化为液体上升高度(l)。液体渗入时,样品管内封闭气体的压力变化 Δp 与时间 t 的关系,可用式(4)表示:

$$\Delta p^2 = \frac{\beta \cos \theta \gamma_{lg}}{2\eta} t \quad \dots\dots\dots (4)$$

作 Δp^2-t 关系图,线性拟合求出直线斜率 K 。将斜率 K 、液体的 η 和 γ_{lg} 代入式 $K = \frac{\beta \cos \theta \gamma_{lg}}{2\eta}$ 中,可计算出各种液体的 $\beta \cos \theta$ 值。选择 $\beta \cos \theta$ 值最大的液体作为粉体的完全润湿液体,即 $\theta = 0^\circ$,计算出粉体柱参数 β 值,进一步计算出其他液体相应的 $\cos \theta$ 值及各自在粉体颗粒上的接触角 θ 。

5 仪器和材料

5.1 仪器

所需主要仪器如下:

- a) 烘箱:能维持温度为 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- b) 表面张力仪,精度 $0.1\times 10^{-3}\text{ N/m}$;
- c) 分析天平,感量为 1 mg ;
- d) 恒温水浴槽,控温精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- e) 粉体接触角测量仪,精度为 16 Pa ;
- f) 乌氏黏度计。

5.2 材料

所需主要材料如下:

- a) 样品管:带有刻度的石英玻璃管,推荐外径 10 mm 、内径 8 mm 、长度 $8\text{ cm}\sim 12\text{ cm}$;
- b) 样品管封口材料:滤纸、多孔陶瓷等;
- c) 样品管管套:聚四氟乙烯材质;
- d) 石英玻璃夹套烧杯;
- e) 干燥器。

6 试验方法

6.1 环境条件

试验台应水平无震动,仪器环境温度处于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.2 液体的物理化学参数

液体的物理化学参数可查阅文献或用表面张力仪测量得到。

6.3 粉体柱的制备

6.3.1 粉体柱填充

粉体柱填充步骤如下:

- a) 将粉体样品、样品管及加工好的封口材料置于烘箱中,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h 后置于干燥器中冷却保存。
- b) 样品管封口材料平放于管套底部,将干燥的样品管插入管套并固定,装入粉体样品。在一定填实(压实、振实、敲实等)方式下压紧,直至样品管中粉体高度不再变化为止。粉体柱高度约为样品管长度的 $2/3$,记录高度位置,称重,计算堆积密度。

用相同质量的粉体样品,填充一组(数量比液体多一个)高度及堆积密度相同的粉体柱,竖直放入干燥器中,用于完全润湿液体筛选。

- c) 将粉体柱底部分别与不同液体靠近,保持封口材料与液体接触,把渗入速度最快的液体作为初步筛选出的完全润湿液体。
- d) 使粉体柱底部与筛选出的完全润湿液体靠近,保持封口材料与液体接触,观察液体上升至粉体柱 $1/3$ 高度过程中,样品管内封闭气体的压力变化曲线是否有突跃。若曲线不连续,则需要

改变填实方式,提高紧实度,增大粉体柱的堆积密度。重复上述步骤,直至压力变化曲线连续上升为止。

注:粉体柱堆积密度的确定原则:粉体柱液体上升至粉体柱 1/3 高度,样品管内封闭气体的压力变化曲线连续上升。在此前提下,宜尽量选择紧实度较低的填实方式,即得到堆积密度相对小的粉体柱。

e) 按照所确认的粉体柱填充方式,填充用于测量的粉体柱。

6.3.2 粉体柱填充要求

同一粉体试验体系,应保证粉体用量、粉体柱填实方式、粉体柱高度及其堆积密度相同。粉体柱堆积密度偏差应小于 1%。

6.4 测试步骤

测试步骤如下:

- 将粉体柱装入粉体接触角测量仪中,保持样品管密封。
- 将一定体积的液体注入夹套烧杯中,在设定温度下,将液体恒温;将仪器环境温度恒温。
- 使粉体柱底部与液体靠近,保持封口材料与液体接触,记录液体渗入时样品管内封闭气体的压力变化 Δp ,做 $\Delta p-t$ 关系图。
- 对同批次样品,进行不少于三次的平行样重复测量。平行样的 K 值误差应小于 $\pm 10\%$ 。

6.5 数据处理

在 $\Delta p-t$ 关系图上,压力变化初始阶段,是液体渗入封口材料时产生的压力变化,数据处理时应予以扣除。以曲线上同一个时间点作为起点,选取 6 个以上时间段,分别计算出各时间段样品管内封闭气体的压力差 Δp ,作 Δp^2-t 近似直线的关系图,经线性拟合得斜率 K 。

将斜率 K 、液体的 η 及 γ_{lg} ,分别代入式 $K = \frac{\beta \cos \theta \gamma_{lg}}{2\eta}$ 中,计算各种液体的 $\beta \cos \theta$ 值。选择 $\beta \cos \theta$ 值最大的液体作为粉体的完全润湿液体,计算粉体柱参数 β 值,并进一步计算其他液体的 $\cos \theta$ 值及各自在粉体颗粒上的接触角 θ 。

Washburn 动态压力法测量粉体接触角示例参见附录 A。

6.6 校验

为确保操作过程无误和设备运行正常,应定期进行验证试验并记录。

7 测量不确定度的主要来源

7.1 粉体柱填充

同一粉体试验体系,难以保证粉体柱高度及其堆积密度完全相同;液体渗入粉体柱时排出的气体体积与粉体柱上部预留空间体积比例不合适。

7.2 粉体柱堆积密度

粉体柱的堆积密度太大,粉体孔隙度很小,液体在粉体柱的流动偏离层流方式远,导致液体爬升行为偏离 Washburn 公式,测试误差偏大。

7.3 封口材料性能

封口材料对各种液体的透过性能存在差异。

7.4 气泡

没有及时去除粉体柱底部封口材料与液体接触时产生的气泡。

7.5 液体的挥发性

挥发性液体对样品管内封闭气体的压力变化的贡献。

7.6 粉体样品的均匀性

粉体样品的均匀性会影响粉体柱堆积密度的均匀性。

8 测试报告

测试报告应包含如下信息：

- a) 样品信息。
 - b) 仪器型号。
 - c) 试验条件：
 - 1) 装样方式；
 - 2) 粉体柱的堆积密度；
 - 3) 液体的表面张力和黏度；
 - 4) 试验温度。
 - d) 测试结果。
 - e) 环境信息（如温度、湿度）。
 - f) 测试人员身份标识：
 - 1) 测试实验室名称与地点；
 - 2) 操作者；
 - 3) 测试日期。
 - g) 所有未在本标准中说明的操作细节，或对结果可能有影响的其他操作细节。
- 测试报告模板参见附录 B。

附录 A
(资料性附录)

Washburn 动态压力法测量粉体接触角示例

A.1 仪器和材料

A.1.1 主要仪器

JK99B 型全自动张力仪；
JF99A 型粉体接触角测量仪；
2007JF142 型粉体接触角装样器。

A.1.2 主要材料

样品管：长度 10 cm、外径 10 mm、内径 8 mm 的石英玻璃管；
样品管管套：聚四氟乙烯材质；
样品管封口材料：定性滤纸；
石英玻璃夹套烧杯；
粉体样品：P25；
液体：二次蒸馏水、乙醇(AR)以及乙醇溶液(20%、40%、60%、80%，质量分数)。

A.2 粉体柱制备

A.2.1 滤纸

用 10 mm 冲头冲出直径 10 mm 滤纸片。

A.2.2 材料及样品干燥

将 P25 样品、样品管及 10 mm 滤纸置于烘箱中，在 105℃～110℃干燥 2 h，放入干燥器中冷却保存。

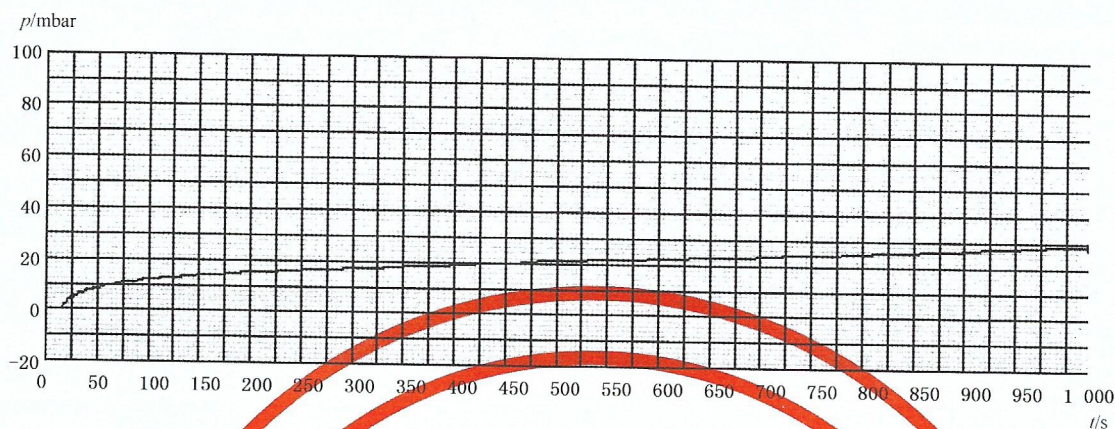
A.2.3 粉体柱填充

10 mm 滤纸片平放于管套底部，将干燥的样品管插入管套并固定。少量粉体样品装入样品管，敲击 5 次，重复装样-敲击操作，直至粉体填充至样品管长度的 2/3，记录高度位置，称量粉体重 0.300 g，粉体柱堆积密度 $1.72 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。向 7 只样品管(6 种液体)中分别装入 0.300 g 粉体样品，用 2007JF142 型粉体接触角装样器连续敲击 100 次，填充 7 个(S1～S7)高度及堆积密度相同的粉体柱，竖直放入干燥器中，以用于筛选完全润湿液体。

使粉体柱 S1～S6 底部分别与乙醇、水以及乙醇溶液(20%、40%、60%、80%)靠近，保持滤纸片与液体接触，观察 10 min 时间内液体在粉体柱中上升高度，选择上升速度最快的 80%乙醇溶液为完全润湿液体。

将粉体柱 S7 装入 JF99A 型粉体接触角测量仪，保持样品管密封。在夹套石英玻璃烧杯中加入适量 80%乙醇溶液。升高玻璃烧杯，使粉体柱底部与乙醇溶液靠近，保持滤纸片与乙醇溶液接触。乙醇溶液上升至粉体柱 1/3 高度，结果如图 A.1 所示，说明粉体柱填充满足测试要求。

按照上述步骤填充用于测量的粉体柱,共填充 24 个(C1~C24)高度相同粉体柱,竖直放入干燥器中待用。



注: 1 bar = 10^5 Pa。

图 A.1 样品管内封闭气体的压力变化 Δp 与时间 t 关系图(80% 乙醇溶液)

A.3 测试步骤

具体测试步骤如下:

- 1) 将粉体柱 C1 装入 JF99A 型粉体接触角测量仪中,保持样品管密封。
- 2) 将一定体积的水注入夹套烧杯中,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,恒温 10 min;将仪器环境温度恒定在 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 3) 升高玻璃烧杯,使粉体柱 C1 底部与水靠近,保持滤纸片与水接触,记录水渗入时,样品管内封闭气体的压力变化 Δp ,得到一个 $\Delta p-t$ 关系图。

分别将粉体柱 C2、C3 装入 JF99A 型粉体接触角测量仪中,重复上述测量步骤。参考 A.4 计算出 C1~C3 样品的 K 值,误差应低于 $\pm 10\%$,若超过 $\pm 10\%$ 需要补做。

A.4 数据处理

在 $\Delta p-t$ 关系图上,时间 t 取 25 s~100 s、25 s~200 s、25 s~300 s、25 s~400 s、25 s~500 s、25 s~600 s 等 6 个时间段,分别计算出各时间段样品管内封闭气体的压力差 Δp ,作出 Δp^2-t 关系图,将得到一条近似的直线,经线性拟合可求得直线斜率 K 。

将斜率 K 、液体的 η 及 γ_{lg} 代入式 $K = \frac{\beta \cos \theta \gamma_{lg}}{2\eta}$ 中,可计算出各种液体相应的 $\beta \cos \theta$ 值。选择 $\beta \cos \theta$ 值最大的液体作为粉体的完全润湿液体,即 $\theta = 0^{\circ}$,计算出粉体柱参数 β 值,进一步计算出其他液体相应的 $\cos \theta$ 值及各自在 P25 纳米颗粒上的接触角 θ 。

A.5 测试结果

液体的物理化学参数见表 A.1。液体在 P25 纳米颗粒上的接触角见表 A.2。由测试结果可知,当 80% 乙醇溶液作润湿溶液时,粉体柱 $\beta \cos \theta$ 值最大 ($0.256 \times 10^4 \text{ Pa}^3 \cdot \text{m/N}$),假定该润湿溶液为完全润湿液体,即 $\theta = 0^{\circ}$,则 $\beta = 0.256 \times 10^4 \text{ Pa}^3 \cdot \text{m/N}$,再结合其他液体的 $\beta \cos \theta$,可计算出其他液体在 P25 纳米颗粒上的接触角。

表 A.1 液体的物理化学参数(25 ℃)

编号	液体 $m_{\text{乙醇}}/m_{\text{水}}$	表面张力 $\times 10^{-3} \text{ N/m}$	黏度 η $\times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
1	0	71.97	0.914
2	20	37.80	1.815
3	40	28.94	2.350
4	60	26.48	2.240
5	80	24.50	1.748
6	100	22.27	1.096

表 A.2 液体在 P25 纳米颗粒上的接触角

编号	斜率 K $\times 10^4 \text{ Pa}^2/\text{s}$	$\beta \cos \theta$ $\times 10^4 \text{ Pa}^3 \cdot \text{m/N}$	$\cos \theta$	接触角 θ (°)
1	0.061	0.002	0.006	89.6
2	0.061	0.006	0.023	88.7
3	0.968	0.157	0.613	52.2
4	0.975	0.165	0.644	49.9
5	1.796	0.256	1.000	0
6	2.310	0.227	0.887	27.5

附 录 B
(资料性附录)
粉体接触角测试报告

报告编号: _____

B.1 样品信息

样品名称: _____; 样品粒径及粒度分布: _____。

B.2 仪器信息

仪器名称: _____; 型号: _____; 生产商: _____。

B.3 测试条件

仪器环境温度: _____; 装样方式: _____; 粉体柱堆积密度: _____。

液体的物理化学参数, 见表 B.1。

表 B.1 液体的物理化学参数

编号	液体	表面张力 $\times 10^{-3} \text{ N/m}$	黏度 η $\times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
1			
2			
3			
...	...	...	...

B.4 测试结果

液体在粉体颗粒上的接触角, 见表 B.2。

表 B.2 液体在粉体颗粒上的接触角

编号	斜率 K	$\beta \cos \theta$	$\cos \theta$	接触角 θ (°)
1				
2				
3				
...	...	...	...	...

结论：_____。

B.5 身份标识

实验室名称：_____；

操作者：_____；

实验日期：_____。

参 考 文 献

- [1] J. Cazaux. Minimum detectable dimension, resolving power, and quantification of scanning Auger microscopy at high lateral resolution [J]. Surface and Interface Analysis, 1989, 14(6/7): 354-366.
- [2] H. G. Bruil, J. J. van Aartsen. The determination of contact angles of aqueous surfactant solutions on powders [J]. Colloid & Polymer Science, 1974, 252: 32-38.
- [3] 华东师范大学. 一种粉体润湿性能快速测定装置: 中国, 200420021282.5[P/OL]. 2005-03-23.
- [4] 陈国平, 陈邦林, 韩庆平. 渗透压力法测定粉体接触角[J]. 大学化学, 1992, 7(5): 38-41.
- [5] 陈邦林, 陈国平, 韩庆平. 用粉体接触角技术研究长江口表层底泥的润湿性[J]. 海洋科学, 1993(3): 26-30.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纳米技术 纳米粉体接触角测量
Washburn 动态压力法
GB/T 36086—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

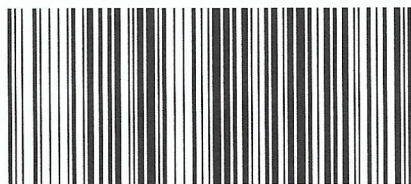
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 28 千字
2018年3月第一版 2018年3月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-59730 定价 21.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 36086-2018