

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201607004

影响毛细管上升法测矿粉接触角的外因及解决方法

孔令云¹, 曹慧平², 张玉贞³

(1.交通土建工程材料国家地方联合实验室(重庆交通大学), 重庆 400074; 2. 重庆交通大学 土木工程学院, 重庆 400074;
3.中国石油大学(华东) 化学工程学院, 山东 青岛 266555;)

摘 要: 针对矿粉接触角测定试验中条件非标准化导致的试验结果重复性差、复现性差,及部分矿粉接触角无法测得的问题,根据试验原理并结合试验现象,对粉体柱密实度、滤纸层数及其包裹高度、浸渍液体选择等外因对矿粉接触角试验的影响进行了试验研究. 研究表明:粉体柱的密实程度对矿粉接触角的离散性影响显著,密实度越稳定接触角离散性越小;玻璃管底部滤纸包裹层数及包裹高度、以及浸渍液体的选择等外因,对能否测得矿粉接触角有直接影响,并且对粒径较大的矿粉影响尤为显著;矿粉粒径越大,玻璃管底部需要包裹滤纸层数越多;玻璃管底部包裹滤纸的顶面需高出液面,选择表面能参数分量中色散分量非零的极性液体,以确保顺利测出粉体的接触角.

关键词: 道路工程;接触角;毛细管上升法;矿粉;外因分析

中图分类号: U416.217 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2017)09-0085-05

External factors for contact angle of mineral filler with capillary rise method and solutions

KONG Lingyun¹, CAO Huiping², ZHANG Yuzhen³

(1. National and Local Joint Engineering Laboratory of Traffic Civil Engineering Materials (Chongqing Jiaotong University), Chongqing 400074, China; 2. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 3. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, Shandong, China)

Abstract: Since non-standardized conditions resulted in poor repeatability and reproducibility of test results as well as failure to measure some of the powder contact angle during the powder contact angle measurement test, this paper studied the impact of such external factors on the powder contact angle test as compactness of the powder column, number of layers and height of the wrapped filter paper and the selection of dipping liquid. Following results were obtained: the compactness of the powder column remarkably influenced the discreteness of the powder contact angle, where the more stable the compactness was, the smaller discreteness we got; such external factors as number of layers and height of the filter paper wrapped at bottom of the glass tube and the selection of dipping liquid imposed direct impact on whether we could get results of the powder contact angle, especially to powders with greater grain size; powders with bigger grain size needed more layers of filter papers wrapped at the bottom; in order to get results of the contact angle of the powders smoothly, we needed to make the top surface of the wrapped filter paper at bottom of the glass tube above the liquid level and to select the polar liquid with non-zero dispersion component of surface energy parameter components.

Keywords: road engineering; contact angle; capillary rise method; mineral filler; external factors analysis

在现代道路工程中,沥青与集料之间的粘聚力不足或沥青自身的内聚力不足可能造成路面较早的出现损坏,这种损坏往往导致沥青混合料的水损坏,沥青浸润集料时单位面积所释放的能量,即表面能^[1]. 表面自由能理论认为液体与固体之间的粘附性是由于能量作用原理,即液体浸润固体表面而形成的,其浸润过程也是固、液体体系的表面能减小的过

程^[2]. 当沥青在集料表面扩散并润湿时,集料会吸附沥青分子并降低整个系统的表面能维持稳定,这个过程又产生了粘附作用. 表面能理论是评价沥青和集料界面粘附性的一种有效方法,可以定量的分析沥青和集料界面的粘附能力的大小,即释放的能量越小,粘聚力的自愈性或抗开裂性能越好. 对沥青与集料而言,对于同种沥青,不同类型的集料,主要取决于集料的表面自由能^[3].

表面能理论已越来越广泛的应用于现代道路材料工程之中. 因此,选择一种合适的方法来表征十分必要. 集料表面自由能的测定方法主要分为直接法和间接法,目前主要采用的方式是间接法. 间接

收稿日期: 2016-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(51508062)

作者简介: 孔令云(1976—),女,教授,博士;

张玉贞(1959—),女,教授,博士生导师

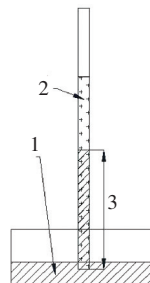
通信作者: 孔令云, 43112443@qq.com

法是通过测定接触角后再计算得出表面能结果,而毛细管上升法^[4]适用于确定粉末状集料(矿粉)与液体的接触角,同时该方法测定集料接触角的设备简单,操作方便且容易掌握,目前已被广泛应用.在采用毛细管上升法测定矿粉接触角的过程中,因试验方法非标准化,诸多外因对试验结果精度造成影响,导致该试验结果的重复性、复现性均相对较差.本文对影响该试验精度的外因进行了试验研究,这些外因包括:制样、粉体柱底部滤纸包裹方法、表面能已知的液体的选择等.通过该研究得到了能够提高试验精度、准确测出矿粉接触角的试验方法.

1 接触角测定原理及试验装置设计

毛细管上升法测定接触角的基本原理为:固态粉体柱间的粉体空隙间内会形成微小的毛细管通道,通过毛细管的毛细作用,液体能自发地渗透进入到玻璃管内的粉体柱中.毛细作用的强弱取决于液体的表面张力和固体的接触角,通过测定已知表面张力的液体在粉末柱中的上升情况,记录液体上升到一定高度 h (cm) 时所用的时间 t (s),即可获得该液体对粉末

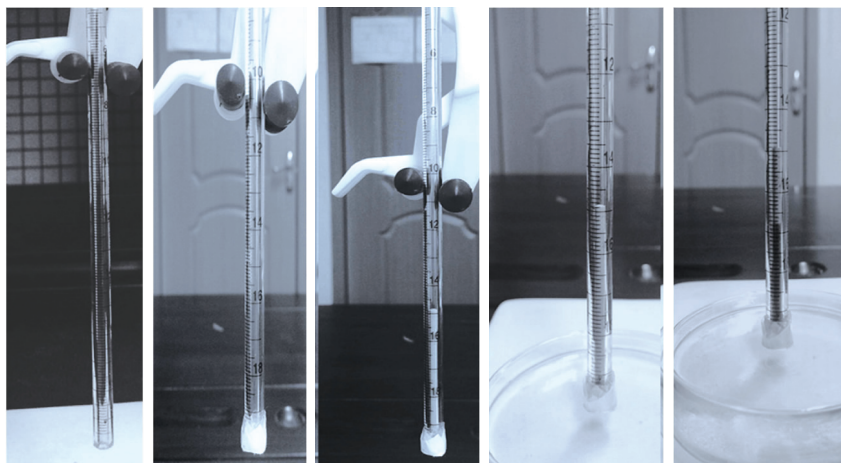
的接触角信息.试验原理如图 1 所示,试验温度为 25 ℃,具体步骤:1) 试验材料准备(内径 1.8 mm 的玻璃管、矿粉、滤纸、浸渍溶液等),见图 2(a);2) 将滤纸紧紧包裹住玻璃管底部防止矿粉在试验过程中下漏,见图 2(b);3) 往玻璃管内缓缓加入定量的矿粉,并将管内矿粉震荡至一定密实状态,见图 2(c);4) 将底部包裹滤纸的玻璃管底端小心放入浸渍液体中使溶液逐步上升,包裹滤纸的上边缘应高出液面,见图 2(d);5) 观测溶液在玻璃管内上升状况并按照管外壁刻度记录时间数据,见图 2(e).



1—溶液槽内溶液;2—玻璃管内粉体柱;3—溶液浸渍高度

图 1 毛细管上升法原理图

Fig.1 Schematic diagram of capillary rise method



(a) 试验用玻璃管 (b) 底部包裹滤纸 (c) 加入矿粉并密实 (d) 底部浸入液体 (e) 液体在粉体柱中上升

图 2 试验装置操作步骤图

Fig.2 Operation steps of test device

按照上述的试验操作步骤进行前期准备工作,即可对矿粉的表面能参数进行测定.首先需选用一种表面能较低的液体获得毛细管有效半径 R_{eff} ^[5-6],这是因为表面能较低的液体与矿粉接触并浸润时,可以近似看作液体基本完全浸润矿粉,即接触角为 0.然后通过试验得出时间与浸润高度的比例关系,采用 Washburn 浸渍方程^[7-9] 计算得到有效半径 R_{eff} . (常见的表面能较低的溶液有己烷、戊烷,本文中采用戊烷溶液) 不同种类的矿粉在不同测试液体下的接触角也是依据 Washburn 浸渍方程计算,即

$$h^2/t = (\gamma_l R_{\text{eff}} \cos \theta) / 2\eta.$$

式中: h 为液体上升高度, cm; t 为浸渍时间, s; γ_l 为

液体的表面自由能, $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$; R_{eff} 为毛细管的有效半径, μm ; θ 为液体和固体之间的接触角, ($^\circ$); η 为液体的粘度, $\text{mN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

试验中除标定液体之外,还需另选 3 种溶液测定接触角,并根据杨氏方程^[10] 计算液体在固体界面上的接触角与界面自由能. 本文最初选定的 3 种液体是蒸馏水、甲苯、甲酰胺.

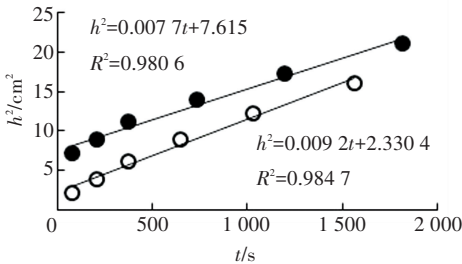
2 影响试验结果的外因分析

影响矿粉接触角的因素主要可分为内因、外因两个部分,其中内因主要包括:粉体粒径大小、化学组分等;外因主要体现在试验方法上,本文主要讨论

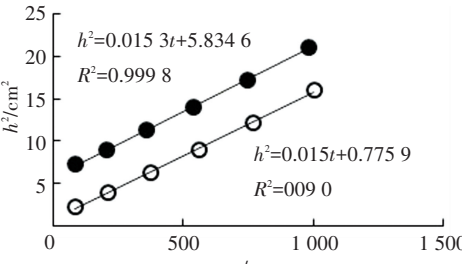
外因的影响. 根据第 1 节中的试验原理以及具体试验操作, 本文主要讨论制样过程 (矿粉柱密实程度)、滤纸层数、滤纸高度、以及浸渍溶液对矿粉接触角试验结果的影响. 文章随机选择了 4 种不同的矿粉, 选择经过筛孔为 0.15 mm 筛余矿粉, 再经孔径为 200 目 (0.074 mm)、300 目 (0.05 mm)、400 目 (0.038 5 mm)、500 目 (0.030 8 mm) 筛网筛分, 取筛上剩余作为试样, 分别记为 200、300、400、500 目样品.

2.1 粉体柱密实程度的影响

毛细管上升法主要是依据毛细现象, 即浸润液体通过玻璃管内矿粉粉体形成的毛细管道并逐步上升的过程. 因此, 在试验过程中可以明显发现, 玻璃管内的矿粉需要缓慢均匀压至密实状态, 如果压实的不够均匀或者还未达到密实状态, Washburn 浸渍方程中的 h^2/t 不能呈现良好的线性, 同时试验的重复性也很差, 不能达到理想的效果. 图 3 为 400 目粒径的矿粉浸渍于甲酰胺液体中的试验结果. 图 3(a) 中, 每一根玻璃管的震荡压实矿粉时间为 5 min, 试验结果中线性相关系数 R^2 以及两条线型的重复性较差. 图 3(b) 为确保将震荡矿粉到均匀密实状态方法后的 Washburn 浸渍方程中的 h^2/t 的线性关系, 可以看出, 不管是线性相关系数 R^2 还是两条线性的重复性都达到了较为理想的效果. 由此可见, 玻璃管中矿粉粉体柱密实度稳定程度对试验结果的离散性有显著影响, 应在制样过程中通过合理的措施确保制样密实度稳定性.



(a)改进前



(b)改进后

图 3 矿粉密实度改进方法前后的液体上升速度线性关系
Fig.3 Mineral density method before and after the rising speed of the linear relationship between the liquid sample

本文采用的粉体柱密实步骤: 捏住玻璃管使其保持竖直状态, 使玻璃管底端距离桌面 5 cm 左右, 松手让玻璃管自由下落, 重复这一步骤, 待玻璃管内

粉体柱不再明显下降时, 再次重复此步骤约 5 min, 确保粉体柱震荡均匀密实, 能够得到良好的试验数据结果. 此外, 震荡密实工作的桌面最好采用软质的橡胶桌面, 能够多次地轻微均匀震荡粉体柱, 最终得到的密实效果更好.

2.2 滤纸层数和滤纸高度的影响

为避免玻璃管底部粉体掉落, 以及部分液体在粉体柱中上升速度过快而导致的无法记录数, 将玻璃管底部裹上滤纸后再将其放置在溶液中, 见图 2.

2.2.1 滤纸层数的影响

对于同一种矿粉, 随着粒径减小, 液体在粉体柱中上升的速度渐慢, 线性的斜率 $k = h^2/t$ 越小, 反之亦然, 如图 4 所示. 由于上述现象的存在, 对部分粒径稍大的粉体, 在某些液体中则会出现以下现象: 由于液体在粉体柱中上升速度过快, 导致计算接触角时, 出现 $\cos \theta = 2k\eta/(\gamma_1 R_{\text{eff}}) > 1$ 的情况, 导致接触角无法计算. 本文试验中该现象出现在 200 目矿粉的测试过程中, 具体见表 1.

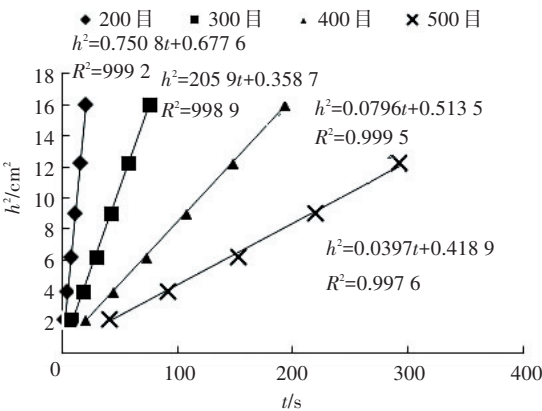


图 4 矿粉 3 在戊烷溶液中的上升速率

Fig.4 The rise rate of powder 3 in pentane solution

表 1 200 目矿粉、1 层滤纸条件下接触角余弦值计算值
Tab.1 The test value of cosine value to contact angle of the sample 200 mesh powder, a layer of filter conditions

矿粉	$2k\eta/(\gamma_1 R_{\text{eff}})$		
	蒸馏水	甲苯	甲酰胺
矿粉 1	1.23	1.28	1.36
	1.46	1.29	1.41
矿粉 2	1.24	1.38	1.67
	1.20	1.29	1.77
矿粉 3	1.08	1.38	1.64
	1.06	1.37	1.69
矿粉 4	1.35	1.40	1.62
	1.29	1.49	1.73

为解决上述现象, 考虑在玻璃管底部裹上滤纸, 尝试通过增加滤纸的层数来减缓液体在粉体柱中的上升速度. 试验中发现, 当滤纸增加到 3 层时, 液体在粉体柱中的上升速度显著下降, 如图 5 所示, 在该条件下的蒸馏水中已经能够顺利计算出矿粉的接触

角. 但甲苯、甲酰胺与 200 目矿粉的接触角仍无法测得,见表 2. 由此可见,当出现液体上升速度过快导致无法计算矿粉与液体接触角时,可通过增加玻璃管底部滤纸层数的方式解决.

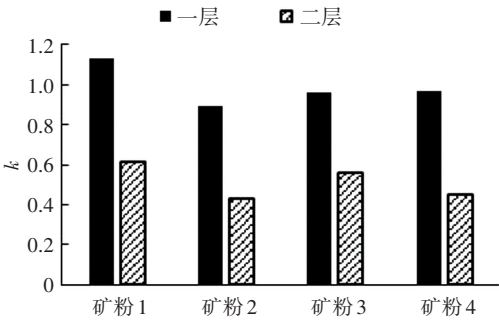


图 5 不同层数滤纸下 200 目矿粉在蒸馏水中 k 的变化
Fig.5 Changes of different layers of filter paper under the condition of 200 mesh powder in distilled water

表 2 200 目矿粉采用 3 层滤纸时接触角计算结果

Tab.2 200 mesh powder using three layers of filter paper contact angle test results

矿粉	$2k\eta/(\gamma_1 R_{\text{eff}})$		
	蒸馏水	甲苯	甲酰胺
矿粉 1	0.69	1.04	1.12
	0.84	1.04	1.12
矿粉 2	0.69	1.31	1.38
	0.69	1.33	1.36
矿粉 3	0.74	1.13	1.32
	0.75	1.13	1.32
矿粉 4	0.62	1.12	1.06
	0.62	1.14	1.06

2.2.2 滤纸包裹高度的影响

在该组试验中,尽管蒸馏水作为浸渍液体时可以测出粉体与液体的接触角,但是甲苯、甲酰胺作为浸渍液体时,液体与粉体的 $\cos \theta$ 仍然大于 1,无法计算其接触角. 观察试验现象发现:甲酰胺液体上升状态出现了先平缓后速度加快的不均匀现象,不符合正常规律. 观察发现其原因是滤纸包裹位置过低,甲酰胺液体在浸泡滤纸之后,从滤纸与玻璃管的缝隙渗透至管内. 基于该试验现象,对前述试验方法进行了二次改进:将滤纸裹的高度超过玻璃管放

置溶液中的液面,从而保证甲酰胺液体均是通过包裹的 3 层滤纸进入粉体柱,保证液体在粉体柱中均匀上升. 图 6 是改进滤纸方法前后的数据对比图,采用二次改进后的方法对粉体与甲酰胺液体进行接触角试验,该条件下 4 种矿粉与甲酰胺的接触角的余弦值均值分别为 0.92、0.98、0.98、0.97.

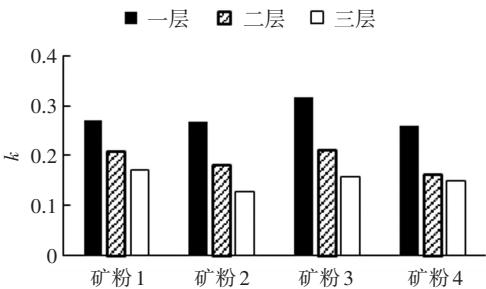


图 6 滤纸改进前后 200 目矿粉在甲酰胺中 k 的变化
Fig.6 Changes in filter paper 200 mesh powder in formamide method before and after

由图 6 及二次改进后方法测得的矿粉与甲酰胺接触角余弦值可以看出,第 2 次改进方法后,甲酰胺溶液在矿粉中的上升速率显著降低,其接触角的 $\cos \theta$ 值小于 1,可以根据公式计算得出接触角. 由此可见,玻璃管底部滤纸包裹高度是否高出液面对可否测得矿粉接触角有显著影响.

2.3 浸渍液体的选择

表 2 中,甲苯与 200 目矿粉的接触角,测量过程中未出现非正常现象,即其测量结果是可信的,但是,根据表 2 中甲苯与 200 目矿粉的接触角试验结果则无法计算两者的接触角,从而影响该矿粉的表面能参数的计算. 对比表 1~3 可以发现,200 目的矿粉与蒸馏水、甲酰胺在试验条件合适的条件下,均可测得两者之间的接触角,而甲苯液体,对于粒径较大的部分矿粉均无法测试两者之间的接触角.

为了测得粒径较大的矿粉接触角从而计算得出其表面能参数,本文对蒸馏水、甲苯、甲酰胺 3 种液体的表面能参数分量^[11](见表 3)、以及粉体粒径-粉体柱有效半径关系曲线(图 7)进行了对比分析.

表 3 蒸馏水、甲苯、甲酰胺表面能参数 (25 ℃)

Tab.3 Distilled water, toluene, formamide, surface energy parameter (25 ℃)

试剂	是否极性	表面自由能/($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	粘度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	$\gamma_1^{\text{d}}/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	$\gamma_1^{\text{p}}/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$
蒸馏水(无机)	极性	72.8	0.89	21.8	51
甲酰胺(有机)	弱极性	58.0	3.343	39	19
甲苯(有机)	非极性	27.7	0.56	27.7	0

由表 3、图 7 可以看出:1) 蒸馏水是强极性液体,甲酰胺为弱极性液体,甲苯为分子结构完全对称的非极性液体;液体的极性越强,表明其分子结构中

电子分布的不对称性越强;电子分布越不对称,其产生的作用力越大;由于分子中电子分布不对称而产生的力是范德华力的重要组成部分,由范德华力产

生的液体的表面能称为色散分量;表3中可以看出,蒸馏水表面能的色散分量最大,甲苯表面能色散分量为0,可见,与其液体的极性强弱是完全对应的。2)由图7可以看出,随着矿粉粒径的减小,粉体柱有效半径逐渐减小。在粉体粒径为200目时,粉体柱的有效半径显著大于其他粒径的。3)结合1)、2)的分析发现,当粒径较大(如200目)时,其粉体柱中毛细管较大的有效半径,加速了非极性液体在其中的上升速度,从而导致了无法测出合理的接触角。4)综上可知,对粒径较大、试验中粉体柱有效半径较大的矿粉,不宜采用非极性的液体进行接触角的测量,建议采用极性液体,即色散分量较大的液体。

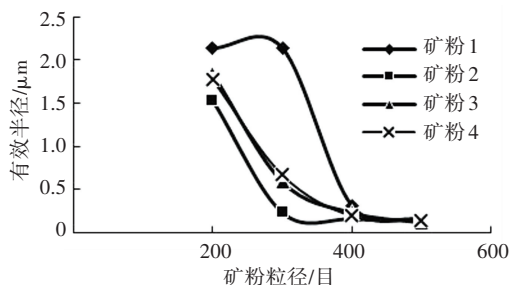


图7 矿粉粒径与粉体柱有效半径关系

Fig.7 Particle size and powder column effective radius diagram

因此,对本文涉及的200目矿粉的接触角的测量,选用极性液体乙二醇进行测试,4种矿粉与乙二醇的接触角的余弦值均值分别为0.92、0.89、0.95、0.97。可见,当矿粉粒径较大、粉体柱有效半径相对较大时,采用非极性液体无论其他条件如何改变,均较难测得其接触角;当采用多层滤纸、较高的滤纸包裹高度、极性液体等措施时,可顺利测得其接触角。

3 结论

1)在粉体柱制样过程中,玻璃管内的粉体柱密实程度对矿粉接触角的离散性影响显著,要按一致、合理的方法严格控制,确保矿粉震荡均匀密实至最佳状态,才能得到矿粉在液体中良好的上升高度与时间的线性关系及试验结果良好的平行性。同时,震荡玻璃管内矿粉的桌面选择软质橡胶界面为最佳。

2)矿粉与液体的接触角测定试验过程中,当出现液体上升速度较快导致无法计算接触角时,可采取增加玻璃管底部包裹滤纸层数及包裹高度等措施,来实现降低液体上升速度、改进试验精度,有效测得接触角的目的。

3)当矿粉粒径较大、粉体柱有效半径相对较大时,同时采用多层滤纸、较高的滤纸包裹高度、极性液体等措施时,可顺利测得其接触角。

参考文献

- [1] 韩森,刘亚敏,徐欧明,等.材料特性对沥青-集料界面粘附性的影响[J].长安大学学报(自然科学版),2010,30(3):6-10.
HAN Sen, LIU Yamin, XU Ouming, et al. Influence of material characteristics on adhesion at interface between asphalt and aggregate [J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2010, 30(3): 6-10.
- [2] 程传煊.表面物理化学[M].北京:科学技术文献出版社,1995.
CHENG Chuanxuan. Surface physical chemistry [M]. Beijing: Science and Technology Literature Publishing House, 1995.
- [3] 孔维川.集料特性对沥青-集料界面性能影响研究[D].西安:长安大学,2012.
KONG Weichuan. Impacts of aggregate characteristics on asphalt/aggregate interface properties [D]. Xi'an: Chang'an University, 2012.
- [4] 肖庆一,薛杭,徐金枝,等.基于表界面理论的沥青路面水损坏模型研究[J].武汉理工大学学报,2007,29(5):71-73.
XIAO Qingyi, XUE Hang, XU Jinzhi, et al. Moisture damage model of asphalt mixture based on surface and interface theory [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(5): 71-73.
- [5] 杜美娜,罗运军. RDX 表面能及其分量的测定[J].火炸药学报,2007,30(1):36-39.
DU Meina, LUO Yunjun. Determination of the surface free energy and its components of RDX [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2007, 30(1): 36-39.
- [6] 杜美娜,罗运军,李国平. Washburn 薄层毛细渗透法测定 ϵ -晶型 CL-20 的表面能及其分量[J].含能材料,2007,15(3):269-272.
DU Meina, LUO Yunjun, LI Guoping. Determination of surface free energy components of ϵ -CL-20 by thin-layer wicking technique [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(3): 269-272.
- [7] 杨继华,张树海.毛细渗透法测定固体表面能[J].工业安全与环保,2007,33(1):61-63.
YANG Jihua, ZHANG Shuhai. Measure the surface free energy by wicking permeation [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2007, 33(1): 61-63.
- [8] FRIES N, ODIC K, DREYER M. Wicking of perfectly wetting liquids into a metallic mesh [C]//Proceedings of the 2nd International Conference on Porous Media and its Applications in Science and Engineering ICPM2. Kauai; Begell House Publishing Inc, 2007.
- [9] WASHBURN E. The dynamics of capillary flow [J]. Physical Review Online Archive, 1921, 17(3): 273-283.
- [10] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.
- [11] LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics [S]. Florida: CRC Press, Inc, 2010.
- [12] 郭猛.沥青胶浆的界面行为与机理分析[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
GUO Meng. Interfacial behavior of asphalt mastics and its mechanism [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [13] 陈志国.火山灰沥青胶浆路用性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
CHEN Zhiguo. Research on performance of volcanic ash asphalt mastic [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.

(编辑 魏希柱)