材料表面润湿性的影响因素及预测模型

蒋华义[1]，张亦翔[1,2]，梁爱国[3]，齐红媛[4]
（1.西安石油大学，西安 710065；2.中国石油大学（华东），青岛 266580；
3.新疆油田采油一厂，克拉玛依 834000；4.西南石油大学，成都 610500）

摘 要：目的 预测不同材料表面和液体之间的润湿性能。**方法** 选取 9 种不同板材以及 14 种实验液体，采用 60—1200 目砂纸打磨所有平板，得到具有不同粗糙度和表面能的实验材料。利用控制变量法，分别研究了液体表面张力、固体粗糙度和固体表面能对接触角的影响。然后进行了三因素十水平的均匀设计实验，并应用 SPSS 软件对实验结果进行了线性分析。**结果** 在不同液体的作用下，随着表面张力的增加，接触角不断增大，其中蒸馏水的表面张力最大，为 70.13 mN/m，其在三种材料中的接触角也最大。在具有相同粗糙度的材料表面，随着表面能的增加，接触角减小，固体表面能最大（67.72 mJ/m^2）时，接触角达到最小值，为 25.1°。在具有相同表面能的材料表面，随着粗糙度的增加，接触角呈现两种相反的趋势：当 $\theta>90°$ 时，随着粗糙度的增加，接触角不断增大；$\theta<90°$时，随着粗糙度的增加，接触角不断减小。通过均匀设计得到了接触角的预测模型，发现液体表面张力对接触角影响的权重最大，固体表面能次之，粗糙度最小。**结论** 通过 SPSS 软件拟合得到了真实材料表面接触角与其影响因素的定量关系式，针对现场管材和液体的选型进行了理论指导，从而有效降低了输送过程中的阻力损失。

关键词：润湿性；均匀设计；SPSS 软件；接触角；预测模型
中图分类号：O647 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)01-0060-06
DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.010

Influencing Factors and Prediction Model of Material Surface Wettability

JIANG Hua-yi[1], *ZHANG Yi-xiang*[1,2], *LIANG Ai-guo*[3], *QI Hong-yuan*[4]
(1.Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2.China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;
3.1st Oil Extraction Plant, Xinjiang Oil Field, Kelamayi 834000, China; 4.Xinan Shiyou University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: The work aims to predict wettability of surfaces between different liquids and materials. Nine different panels and fourteen kinds of experimental liquids were selected, experimental materials of different roughness and surface energy were obtained by sanding all panels with 60—1200 pieces of sandpaper. Effects of liquid surface tension, solid roughness and solid surface energy were studied in control variable method, based on which uniform design experiment involving three factors at ten levels was carried out, and the experimental results were linearly analyzed with SPSS software. Under the effect of different kinds of liquids, contact angle increased along with the increase of liquid tension in the same liquid, and the surface tension of distilled water was the maximum (70.13 mN/m), its contact angle in the three materials was the maximum as well. When roughness of the material surfaces was the same, the contact angle decreased as surface energy increased, and the solid surface energy reached peak value (67.72 mJ/m^2) when the contact angle was the minimum (25.1°). Obviously, the roughness played a contrary role on contact angle as the roughness increased on the material surface of the same surface energy, that is, the contact

收稿日期：2017-07-22；修订日期：2017-10-29
Received：2017-07-22；**Revised**：2017-10-29
作者简介：蒋华义（1973—），男，博士，教授，主要研究方向为油气高效处理与输送技术。
Biography：JIANG Hua-yi(1973—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high efficiency of oil and gas processing and transportation.

angle increased continuously with the increase of roughness when θ>90° and decreased with the increase of roughness when θ<90°. The predication model of contact angle was obtained based upon uniform design. The theoretical model showed that the liquid surface tension was the most important factor, followed by solid surface, and roughness the last. Quantitative relation between contact angle and its influencing factors is obtained by fitting with SPSS software, which can provide theoretical guidance on model selection of tubing and liquid on site, and further reduce resistance loss during delivery process effectively.

KEY WORDS: wettability; uniform design; SPSS software; contact angle; prediction model

润湿是不同流体之间存在的普遍现象。随着对自然界中液体与固体之间的浸润现象进行深入研究，人们在农业生产、水下器械、清洁材料、石油化工等[1-2]领域进行了大量探索。尤其是对于管道输送应用的研究，通过改变管材表面的物理化学性质，提高接触角，增加材料表面的疏液性，可以有效地降低管内的摩阻损失[3-5]。目前现有的理论模型主要集中在理想光滑表面以及规则粗糙表面的浸润行为[6-8]，对于实际材料表面润湿行为的认识比较缺乏，也难以定量分析真实材料表面的润湿情况。此外，不同性质的液体与不同材料之间形成的接触角差异较大，直接影响到材料表面的润湿性能，致使输送阻力存在一定的差异，因而在现场实际管输时，缺乏基于润湿性的管输摩阻分析。

鉴于此，本文选取大量实验液体与固体平板，通过单因素实验研究液体表面张力、固体表面能及粗糙度对接触角的影响规律。在此基础上，应用 SPSS 软件对均匀实验结果进行线性回归，得到适用于不同固液界面的接触角预测模型，以期为液体与固体表面之间的配伍性应用及管输摩阻分析提供一定的理论支持。

1　实验

1.1　材料及仪器

实验固体平板（9 种）：聚四氟平板（PTFE）、聚氯乙烯平板（PVC）、聚丙烯平板（PP）、聚乙烯平板（PE）、有机玻璃平板（PMMA）、玻璃平板、塑料合金平板（PACP）、柔性复合平板（PTR）、玻璃钢平板（FRP）。

实验液体（15 种）：二碘甲烷溶液、二甲基硅油、0#柴油、26#白油、环己醇、5%环己醇、乙二醇、33%乙二醇、25%丙三醇、甲酰胺、甘油、50%甲酰胺、50%甘油、蒸馏水、无水乙醇。

实验仪器：JC2000D 接触角测量仪（上海中晨数字技术设备有限公司），JK99C 全自动张力仪（上海中晨技术设备有限公司），TR-200 表面粗糙度测量仪（北京时代之峰科技有限公司），60—1200 目砂纸（德国勇士），浮子密度计，超声波清洗器。

1.2　方法

将实验所需的 9 种平板分别加工成 10 mm×10 mm 大小的试件，先后置于丙酮、无水乙醇、蒸馏水的超声波清洗器中各清洗 10 min，然后在室温下置于滤纸上晾干，并与滤纸一起放入干燥皿内干燥 24 h。

1.2.1　单因素实验

配制为 33%的乙二醇水溶液和 50%的甲酰胺水溶液，选取二甲基硅油、26#白油、环己醇、乙二醇、丙三醇、蒸馏水和聚四氟、PE、玻璃三种固体平板。用全自动表面张力仪，采用吊环法测量各液体的表面张力。采用接触角测定仪，选用座滴法测量接触角[9]。选取 10 次接触角的平均值作为该液体在固体表面的接触角。

选用 60—1200 目砂纸，保持均匀力度沿横向、纵向分别打磨所有被测固体表面，依次用丙酮和无水乙醇清洗干净，放入干燥皿中烘干。采用粗糙度测量仪，选取 6 处不同位置测量每个材料表面的轮廓算术平均偏差 R_a，计算 6 次测量的算术平均偏差为该试件的粗糙度值。实验液体选蒸馏水，分别测量不同粗糙材料表面的接触角，方法同上。

选用极性液体蒸馏水和非极性液体二碘甲烷，测量所有材料表面的接触角，方法同上。根据两液法求出固-气界面的色散力和极性力，最后计算固体的表面能。

1.2.2　均匀实验

基于单因素实验结果，在室温下以液体表面张力、固体粗糙度及表面能为自变量，以接触角为因变量，设计三因素十水平的均匀实验。实验方法与单因素实验相同。

2　结果与讨论

2.1　单因素实验

2.1.1　液体表面张力对接触角的影响

实验测量了 8 种液体的表面张力，结果见表 1。可知从左至右，8 种液体的表面张力依次增大。这种

表 1　不同液体表面张力
Tab.1 Surface tension of different liquid

液体	二甲基硅油	26#白油	环己醇	乙二醇	33%乙二醇	50%甲酰胺	甘油	蒸馏水
表面张力/(mN·m^{-1})	19.99	29.45	31.13	42.56	46.96	53.77	62.70	70.13

现象可以解释为：表面张力的大小取决于分子间的引力与分子结构，由于水是极性分子，分子间有很强的吸引力，所以形成的表面张力最大，而有机溶液与油的表面张力相对较小。

采用 8 种液体分别在聚四氟、PE、玻璃平板上测量接触角的大小，结果见图 1。从图 1 可以看出，在相同材料表面上，随着液体表面张力的增加，接触角不断增加。根据杨氏方程[10]可知，液体表面张力与接触角余弦值成反比，所以随着液体表面张力的增加，余弦值减小，接触角增大。三种材料表面的接触角，聚四氟最大，PE 次之，玻璃最小，而表面能正好相反，为聚四氟平板（17.45 mJ/m^2）＜PE 平板（32.22 mJ/m^2）＜玻璃片（42.31 mJ/m^2），即聚四氟表面能与液体表面张力的差值最大，固体表面与液体之间的相对吸引力减小，形成的接触角相对其他两种材料较大。

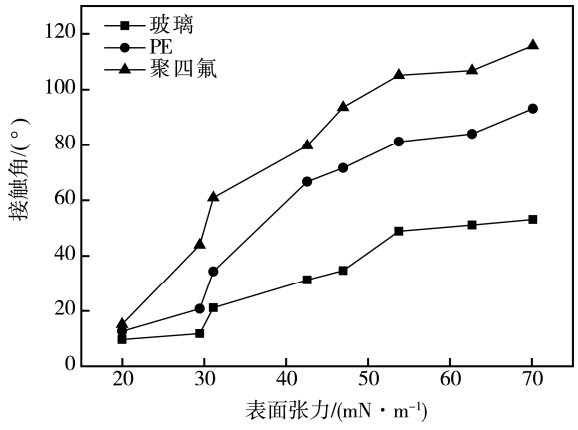


图 1　不同表面张力对接触角的影响
Fig.1 Influences of different surface tension on contact angle

2.1.2　粗糙度对接触角的影响

选取相同表面能、不同粗糙度的材料，以蒸馏水为实验介质测量接触角，实验结果见图 2。从图 2 可见，在相同表面能、不同粗糙度的材料表面，当 θ^*＞90°时，随着粗糙度的增加，接触角不断增大，达到最大值后趋于稳定；当 θ^*＜90°时，随着粗糙度的增加，接触角不断减小。这两种情况符合 Wenzel 模型[11]的理论，即粗糙度会增加材料表面的亲/疏水性[12-13]。而实验采用轮廓算术平均偏差来表示粗糙度，粗糙度的值越大，说明材料表面波峰到波谷的距离越大，即表面粗糙程度高。对于疏水表面，较大的粗糙度有助于截留更多的空气，增大接触角。相对于亲水表面，增大粗糙度，液体更容易进入固体表面的凹槽，使接触角减小，表现出更强的亲水性。由此可知，理论模型与实验数据的结果具有一致性，说明采用轮廓算术平均偏差来表示真实材料表面的粗糙度具有一定的有效性。

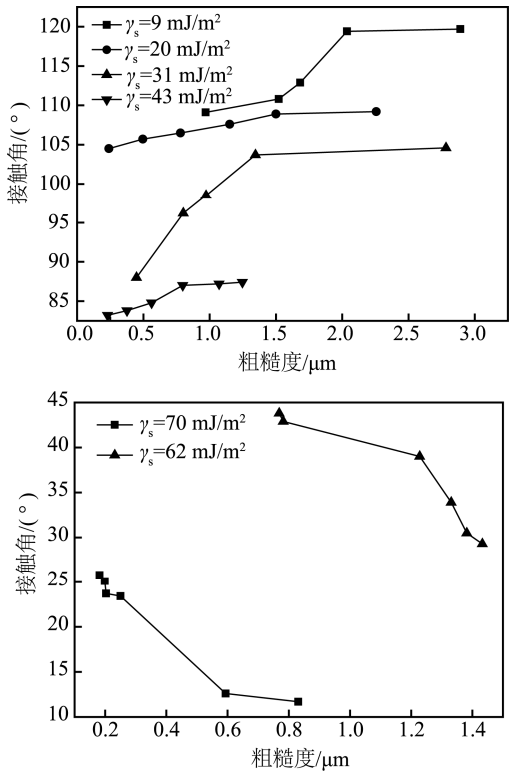


图 2　相同表面能下粗糙度对接触角的影响
Fig.2 Influences of surface roughness on contact angle provided with the same surface energy

2.1.3　表面能对接触角的影响

选取相同粗糙度、不同表面能的材料，以蒸馏水为实验介质测量接触角，实验结果见图 3。图 3 显示，在相同粗糙度的表面，随着固体表面能的增加，接触角不断减小。当表面能为 67.72 mJ/m^2 时，固体表面能与液体表面张力之间的差值最小，相对吸引力大，液体越容易铺展在固体表面，形成的接触角最小。随着固体表面能的增加，相对吸引力减小，接触角不断增大。将实验数据与 Y-G-G 方程相结合，其中 Young-Gibbs 函数[14]导出的基础公式如下：

$$1+\cos\theta = 2\Phi\sqrt{\frac{\gamma_{sg}}{\gamma_{lg}}} \tag{1}$$

式中：θ 为材料表面的表观接触角（°）；γ_{sg} 为固-

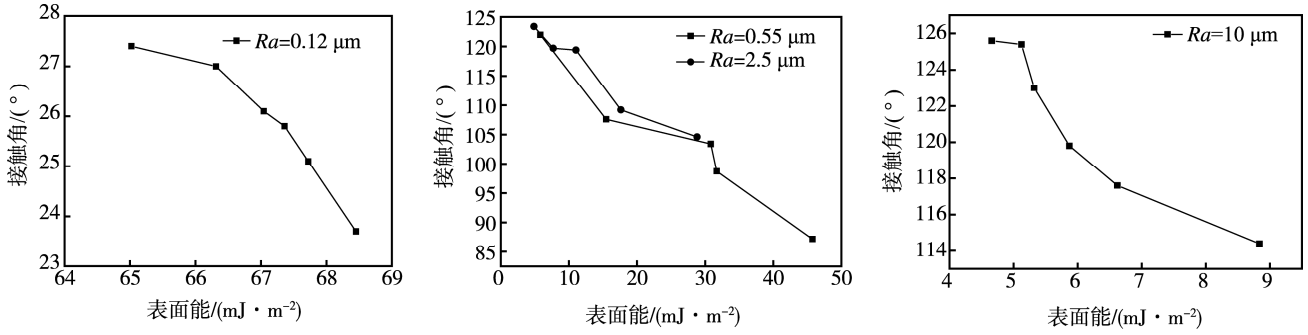


图 3　相同粗糙度下表面能对接触角的影响

Fig.3 Influences of surface energy on contact angle provided with the same surface roughness

液表面张力（mN/m）；γ_{lg} 为液-气表面张力（mN/m）；Φ 为相互作用因子（文献[15]表明 $\Phi\approx1$），是与液相、固相表面性质有关的参数。将 γ_{sg}/γ_{lg} 的比值与理论接触角和实验接触角之间的关系作曲线，如图 4 所示。

结合图 4 可以看出，当固体表面能为 67.72 mJ/m^2 时，γ_{sg}/γ_{lg} 的比值为 0.96，接触角为 25.1°，实测接触角与理论值较接近。当固体表面能下降到 44.95 mJ/m^2 时，γ_{sg}/γ_{lg} 的比值为 0.64，接触角增加到 85.6°，增加幅度较大。图 4 显示，γ_{sg}/γ_{lg} 的比值在 0.15~0.6 范围内，曲线斜率最大，接触角增加明显，可见在 40°~120° 之间是固体表面能对接触角影响的敏感区域[16]。随接触角的减小，敏感性不断减弱，表明在接触角小于 40°时，固体表面能的影响变弱，且实测接触角大于理论值，说明不同粗糙度与几何形貌对接触角有一定影响。

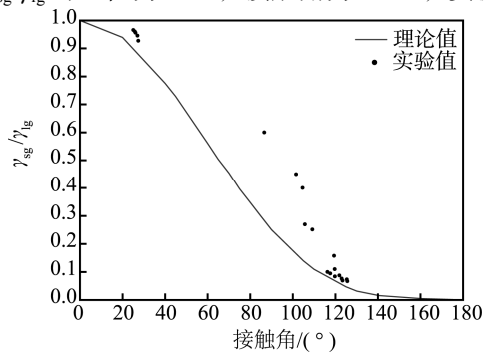


图 4　γ_{sg}/γ_{lg} 比值与理论接触角和实验值之间的关系

Fig.4 Relationship between γ_{sg}/γ_{lg} and theoretical contact angle, experimental value

2.2　均匀设计实验

通过单因素实验可知，液体表面张力、固体表面能及粗糙度对接触角均有影响。为了分析各因素对接触角影响的显著程度，本研究在室温条件下设计了三因素十水平的均匀实验。采用 SPSS 软件对实验结果进行了回归分析，得到接触角余弦值与各因素的定量关系式，进一步从理论上分析各因素对材料表面润湿性的影响规律。实验结果如表 2 所示。

表 2　润湿性影响因素均匀设计实验方案及结果

Tab.2 Influencing factors of wettability in uniform design experiment schemes and results

列号	表面粗糙度 Ra/μm	液体表面张力 γ_l/(mN·m^{-1})	固体表面能 γ_s/(mJ·m^{-2})	接触角 θ^*/(°)
1	0.231	42.56	42.07	52.4
2	0.444	70.13	20.18	105.7
3	0.594	36.68	72.95	11.4
4	0.797	62.70	50.38	88.3
5	0.970	31.13	13.51	55.8
6	1.228	58.29	64.11	64.2
7	1.446	26.03	35.11	14.9
8	1.684	53.77	5.30	104.5
9	1.750	19.99	59.40	18.9
10	2.183	46.96	28.81	108.6

使用 SPSS 软件对表 2 中接触角的余弦值和各因素进行回归，得到定量关系式如下：

$$\cos\theta = -1.133\times\ln\gamma_l + 0.543\times\gamma_s - 0.467\times Ra^2 \quad (2)$$

式中：θ 为材料表面的表观接触角（°）；γ_l 为液体表面张力（mN/m）；γ_s 为固体表面能（mJ/m^2）；Ra 为固体表面粗糙度（μm）。从式（2）可以看出，液体表面张力的权重系数为 1.133，固体表面能的权重系数为 0.543，固体粗糙度的权重系数为 0.467，

所以液体表面张力对接触角的影响程度最大，固体表面能次之，粗糙度最小。进一步使用 SPSS 软件对上述模型及相关系数进行检验，结果如表 3—4 所示。

由表 3 可知，润湿性影响因素模型的调整精度 R^2 为 0.978，且模型通过 F 检验的显著性更改为 0.000，都远远小于 0.01，在显著性水平 α=0.01 时，三种因素对接触角影响显著。由表 4 可知，模型经过 t 检验的显著性均小于 0.05，可知各系数都不为 0，通过共线性诊断容许度均大于 0.1，VIF 均小于 10，可知各变量之间不存在共线性问题。综上可知，回归模型较合理。

将单因素实验中液体表面张力的值代入到式（2）中，计算模型的理论接触角，并与实测接触角进行对比，计算相对误差，结果如表 5 所示（Ra=0.298 μm，γ_s=32.22 mJ/m^2）。

表 3 回归模型

Tab.3 Regression model

模型	R	R^2	调整后的R^2	标准估算的错误	更改统计量		
					R^2变化	F更改	显著性F更改
1	0.993	0.985	0.978	0.089 875 09	0.985	132.650	0.000

表 4 模型系数

Tab.4 Coefficient of the model

模型	非标准化系数		t	显著性	共线性统计	
	B	标准错误			容许	VIF
$\ln \gamma_l$	−1.133	0.109	−10.368	0.000	0.529	1.189
γ_s	0.543	0.074	7.301	0.000	0.579	1.727
Ra^2	−0.467	0.092	−5.055	0.002	0.806	1.240

表 5 不同液体表面张力下接触角实测值与理论值的比较

Tab.5 Comparison between measured value and theoretical value of contact angle provided with different liquid surface tension

γ_l/(mN·m^{-1})	33.13	45.56	49.86	60.7	62.96	70.13
实测接触角/(°)	34.4	66.7	71.7	81.2	84.0	93.2
拟合接触角/(°)	36.4	67.7	73.8	85.3	87.3	93.0
相对误差/%	5.91	1.55	2.88	5.07	3.93	0.26

由表 5 可知，理论接触角与实测接触角的最大相对误差为 5.91%，最小相对误差为 0.26%，平均相对误差为 3.27%，理论值与实际值比较符合。因此，式（2）适合预测各因素取值范围内的表面张力对应的接触角。

将单因素实验中固体表面能的值代入到式（2）中，计算模型的理论接触角，并与实测接触角进行对比，计算相对误差，结果如表 6 所示（Ra=0.55 μm，γ_l=70.13 mN/m）。

由表 6 可知，理论接触角与实测接触角的最大相对误差为 9.8%，最小相对误差为 1.12%，平均相对误差为 6.03%，理论值与实际值比较符合。因此，式（2）比较适合预测各因素取值范围内任意表面能下的接触角。

将单因素实验中表面粗糙度的值代入到式（2）中，计算模型的理论接触角，并与实测接触角进行对比，计算相对误差，结果如表 7 所示（γ_s=9 mJ/m^2，γ_l=70.13 mN/m）。

表 6 不同表面能下接触角实测值与理论值的比较

Tab.6 Comparison between measured value and theoretical value of contact angle provided with different surface energy

γ_s/(mJ·m^{-2})	44.95	35.03	18.60	7.03	6.11
实测接触角/(°)	86.6	101.6	105.7	116.3	121.9
拟合接触角/(°)	85.6	91.7	101.9	109.4	110.0
相对误差/%	1.12	9.70	3.55	5.97	9.80

由表 7 可知，理论接触角与实测接触角的最大相对误差为 6.51%，最小相对误差为 1.36%，平均相对误差为 4.93%，理论值与实际值非常接近。因此，式（2）比较适合预测各因素取值范围内任意表面粗糙度下的接触角。

由此可知，采用式（2）可以预测均匀实验范围内不同液体表面张力、固体表面能及粗糙度形成的接触角。该接触角预测模型有较好的适用性。

表 7　不同表面粗糙度下接触角实测值与拟合值的比较
Tab.7 Comparison between measured value and theoretical value of contact angle provided with different surface roughness

Ra/μm	0.97	1.522	1.684	2.036
实测接触角/(°)	109.1	110.8	112.9	119.4
拟合接触角/(°)	110.6	117.1	119.8	127.2
相对误差/%	1.36	5.71	6.14	6.51

3　结语

1）接触角与液体表面张力之间呈正相关性，与固体表面能之间呈负相关性，与表面粗糙度的平方呈正相关性，即：当 $\theta<90°$ 时，接触角随固体表面粗糙度的增大而减小；当 $\theta>90°$ 时，接触角随固体表面粗糙度的增大而增大。

2）采用 SPSS 软件分析得到了接触角余弦值与各因素的定量关系式 $\cos\theta=-1.133\times\ln\gamma_1+0.543\times\gamma_s-0.467\times Ra^2$，并进行了实验验证，结果表明该模型能较好地预测不同液体在固体表面形成的接触角大小，可为液体与固体表面之间的配伍性应用及管输摩阻分析提供一定的理论支持。

参考文献：

[1] 汪建伟, 石刚, 陈晓薇, 等. 超疏水材料在石油行业的应用前景[J]. 油气井测试, 2014(4): 71.
WANG Jian-wei, SHI Gang, CHEN Xiao-wei, et al. The Application Prospect of Super Hydrophobic Materials in the Oil Industry[J]. Oil and Gas Well Testing, 2014(4): 71.

[2] 李杰, 郭浩正, 石文天. 镁合金超疏水表面制备技术的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 15-22.
LI Jie, GUO Hao-zheng, SHI Wen-tian. Research Progress of Preparation Technology of Magnesium Alloy Super-hydrophobic Surface[J]. Surface Technology, 2016, 45(12): 15-22.

[3] RONALDO, SANTOS. 输送稠油和水的管道内表面接触角测量及润湿性[J]. 汪先珍, 译. 国外油气地质信息, 2007(1): 84-88.
RONALDO, SANTOS. The Pipe Inner Surface Wettability in Transportation of Heavy Oil and Water Contact Angle Measurement [J]. WANG Xian-zhen Translated. Foreign Oil and Gas Geological Information, 2007(1): 84-88.

[4] 余春浩, 宫敬, 郝鹏飞. 石油储运行业中超疏水相关技术的应用[J]. 油气田地面工程, 2014, 33(3): 1-3.
YU Chun-hao, GONG Jing, HAO Peng-fei. The Application of the Oil Storage and Transportation Industry Super Hydrophobic Related Technology[J]. Oil and Gas Field Surface Engineering, 2014, 33(3): 1-3.

[5] LI H, YU S, XIE W, et al. A Study about the Influence of Single-scale and Dual-scale Structures on Surface Wettability[J]. Applied Physics A, 2017, 123(5): 374.

[6] 李小兵. 微纳双重结构表面的接触角模型及其润湿性研究[J]. 润滑与密封, 2014, 39(1): 43-45.
LI Xiao-bing. Contact Angle Model and Wettability on the Surfaces with Micro Nano Binary Structures[J]. Lubrication Engineering, 2014, 39(1): 43-45.

[7] 冯晓娟, 石彦龙, 杨武. 材料表面的润湿性[J]. 化学通报, 2014, 77(5): 418-424.
FENG Xiao-juan, SHI Yan-long, YANG Wu. Wettability of Material Surface[J]. Chemistry Bulletin, 2014, 77(5): 418-424.

[8] LONARDI F. Experimental Investigation on the Influence of Material and Surface Structure on the Wettability of Tubes[J]. Applied Physics A, 2014, 568: 235-244.

[9] SANTOS R G, MOHAMED S M, BANNWART A C, et al. Contact Angle Measurements and Wetting Behavior of Inner Surfaces of Pipelines exposed to Heavy Crude Oil and Water[J]. Petrol Eng, 2006, 51(1/2): 9.

[10] YOUNG T. An Essay on the Cohesion of Fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95: 65-87.

[11] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28: 988-994.

[12] 吉肖, 贾志海, 蔡小舒. 规则微观结构粗糙表面浸润性研究[J]. 材料导报 B, 2013, 27(7):142-146.
JI Xiao, JIA Zhi-hai, CAI Xiao-shu. Study on the Wetting Behavior of Rough Surfaces with Regular Microstructures[J]. Material Review B, 2013, 27(7):142-146.

[13] 郭瑞生, 魏强兵, 吴杨, 等. 材料表面润湿性调控及减阻性能研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(1): 23-30.
GUO Rui-sheng, WEI Qiang-bing, WU Yang, et al. The Research of Material Surface Wettability Regulation and Drag Reduction Performance[J]. Journal of Tribology, 2015, 35(1): 23-30.

[14] GOOD R J. Surface Free Energy of Solids and Liquids Thermodynamics[J]. Molecular Force and Structure Journal of Colloid and Interface Science, 1977, 59(3): 398-417.

[15] NEUMANN A W. Wetting Soiling and Cleaning of Polymeric Surfaces[J]. Glaser Annalen, 1964, 88: 9-15.

[16] 罗晓斌, 朱定一, 石丽敏. 基于接触角法计算固体表面张力的研究进展[J]. 科学技术与工程, 2007, 19(7): 4997-5004.
LUO Xiao-bin, ZHU Ding-yi, SHI Li-min. Progress in the Calculation of Solid Surface Tension based on Contact Angle Method[J]. Science Technology and Engineering, 2007, 19(7): 4997-5004.