

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190216001

不同润湿性液体在粗糙表面的润湿滞后现象

肖易航¹, 郑军¹, 何勇明¹, 刘鸿博², 龚丁¹

(1. 成都理工大学 能源学院, 成都 610059; 2. 四川水利职业技术学院, 成都 611830)

摘要: 润湿滞后是表征液体脱离固体表面难易程度的核心参数。为了研究不同润湿性状态下的润湿滞后现象, 在定量描述固体表面粗糙度的基础上, 首次在3种不同粗糙度固体表面上对强亲水到疏水范围内的液体进行系统的Wenzel接触角及润湿滞后实验, 在通过Wenzel理论及静摩擦力理论验证座滴法与体积法实验结果准确性的前提下, 进一步研究不同润湿性状态下杨氏接触角、粗糙度与润湿滞后之间的定性关系。结果表明: 固体样品1(固体表面粗糙度, $r=1.15$)的润湿滞后效应在不同润湿状态下保持一常数, 而固体样品2($r=1.64$)及固体样品3($r=2.29$)的润湿滞后效应在 $\theta_e=90^\circ$ 附近达到最大, 随着亲水和疏水程度的增加, 润湿滞后效应均不断减小; 粗糙度与润湿滞后的关系也并不单调, 在亲水状态下, 润湿滞后效应随着粗糙度的增加而减小, 而在中性润湿状态下未发现明显规律。

关键词: 润湿性; 润湿滞后; 座滴法; 体积法; 固体表面粗糙度

中图分类号: O647.5

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)06-0150-07

Contact Angle Hysteresis with Different Wetting-liquids on Rough Surfaces

XIAO Yihang¹, ZHENG Jun¹, HE Yongming¹, LIU Hongbo², GONG Ding¹

(1. College of Energy, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Sichuan Water Conservancy Vocational College, Chengdu 611830, China)

Abstract: Contact angle hysteresis is a key parameter to determine the ease with which liquid breaks away from the solid surface. To study the contact angle hysteresis of different wettabilities, systematical experiments of Wenzel contact angle and contact angle hysteresis were conducted to characterize the wettabilities of strongly hydrophilic to hydrophobic liquids on three solid surfaces with quantitative surface roughness for the first time. Results obtained from the sessile drop and volume method tests were verified by the theories of Wenzel and static friction force, and used to reveal the relationship among Young contact angle, surface roughness and contact angle hysteresis. Results show that the contact angle hysteresis keeps constant in case of varied wettabilities of liquids on the surface of sample 1 (solid surface roughness, $r=1.15$). However, the contact angle hysteresis is maximum at $\theta_e=90^\circ$ on the surface of sample 2 ($r=1.64$) and sample 3 ($r=2.29$), and decreases with increasing hydrophilicity and hydrophobicity of liquids. Besides, the effect of solid surface roughness on contact angle hysteresis depends on the wettability. The contact angle hysteresis decreases with increasing solid surface roughness when the wettability is hydrophilicity, while it presents no-obvious regularity in case of medium wettability.

Keywords: wettability; contact angle hysteresis; sessile drop; volume method; solid surface roughness

收稿日期: 2019-02-16; 修回日期: 2019-10-16

通信作者: 郑军(1980—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 多相渗流机理; E-mail: 61433095@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金(5177403)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (5177403)

引用格式: 肖易航, 郑军, 何勇明, 等. 不同润湿性液体在粗糙表面的润湿滞后现象[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 150-156.

XIAO Y H, ZHENG J, HE Y M, et al. Contact angle hysteresis with different wetting-liquids on rough surface[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 150-156.

0 引言

润湿滞后是自然界中的常见现象, 其研究是认识固体表面性质及液体在固体表面铺展和运动规律的基础, 并对表面改进及超疏水材料的制备具有重大意义。接触角是描述固体表面润湿性的重要参数之一, 对接触角的研究分为杨氏接触角(本征接触角)^[1]、表观接触角(Wenzel 理论^[2]、Cassie 理论^[3])以及润湿滞后这3类。杨氏接触角与表观接触角的研究对象为静止的三相体系, 认为液滴在固体表面形成的接触角是唯一的, 即静态润湿, 固体表面粗糙度是影响表观接触角的主要因素^[4-8]。随着研究的深入, 人们发现当液滴在固体表面移动时, 因受固体表面粗糙度和非均质性等因素的影响, 液滴在固体表面形成的接触角不再唯一, 而是在两个极值范围内波动, 最大值为前进角, 最小值为后退角^[9], 此现象称为润湿滞后现象(动态润湿)^[10], 前进角反映三相接触线对固体表面未润湿区域的润湿过程, 而后退角反映的是三相接触线对固体表面已润湿区域的去湿过程。

目前普遍认为固体表面粗糙度是润湿滞后的主要影响因素^[11-14]。国内外诸多学者利用同一液体在不同粗糙度固体表面进行润湿滞后实验, 发现固体表面粗糙度越大, 固体表面能量位垒效应就越强, 导致润湿滞后现象越严重^[15-18]。但这些研究均未改变液体润湿性, 使得表观接触角变化范围有限, 因此不能够清晰的认识其他润湿性液体在该固体表面的润湿滞后现象, 也无法表征其他润湿状态下粗糙度与润湿滞后之间的关系, 使得对润湿滞后现象的认识不够全面。在润湿滞后实验方法方面, 斜板法、吊片法、体积法被认为是最主要的润湿滞后测试方法, 但是国内外有学者认为快速简单的座滴法和体积法由于主观性较强、三相接触线移动速率难控制等缺陷, 不适合润湿滞后的测定^[19-21]。

文中在定量描述固体表面粗糙度的基础上, 首次对强亲水到疏水范围内的液体进行系统的Wenzel 接触角及润湿滞后实验研究。在利用Wenzel 理论及静摩擦力理论验证座滴法和体积法实验结果准确性的前提下, 进一步对不同润湿性状态下杨氏接触角、粗糙度与润湿滞后之间的关系进行定性描述。

1 润湿滞后基本理论

1.1 杨氏方程与 Wenzel 理论

1.1.1 杨氏方程

静止液滴在理想固体表面(表面光滑、化学均质、刚性、各向同性、液体与固体表面不产生化学反应)上所受的作用力关系可以用著名的杨氏方程描述^[1]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_e \quad (1)$$

其中, γ_{SV} 、 γ_{SL} 、 γ_{LV} 分别表示固-气、固-液、气-液界面的界面张力; θ_e 表示杨氏接触角, 即液滴在理想固体表面达到热力学平衡的接触角。式(1)描述的是不同界面张力在三相接触线上达到力学平衡, 使得体系能量趋于最小, 接触角从而达到稳定状态, 此时接触角为单一值。

1.1.2 Wenzel 理论

实际固体表面均具有一定粗糙度, 粗糙表面的实际表面积 S_A 远远大于其几何表面积 S_G (图1), Wenzel 将固体表面粗糙度 r 定义为^[2]:

$$r = S_A / S_G \quad (2)$$

且粗糙度 $r \geq 1$, 当 $r = 1$ 时, 固体表面为理想表面, r 值越大, 固体表面越粗糙。

Wenzel 认为液滴可以进入粗糙表面的凹结构中。他将杨氏方程进行改进, 得到液滴在实际粗糙表面上 Wenzel 接触角 θ_w 与在理想固体表面上杨氏接触角 θ_e 的关系式(即 Wenzel 方程)^[2]:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_e \quad (3)$$

从 Wenzel 方程中可以看出, 增加固体表面粗糙度, 可使亲水(或疏水)表面的亲水(或疏水)性增强。



图1 实际表面与几何表面示意图

Fig.1 Sketches of actual surface and geometric surface

1.2 静摩擦力理论及润湿阻力系数

Adam 首次提出静摩擦力理论, 认为液滴对固体表面的润湿(前进角 θ_a)及去湿(后退角 θ_r)过程存在静摩擦力 F 且相等^[22], 即:

$$r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos \theta_a + F \tag{4}$$

$$r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos \theta_r - F \tag{5}$$

将式 (4)、(5) 相加, 并带入式 (1)、(3) 整理可得 Wenzel 接触角、前进角、后退角关系式:

$$\cos \theta_w = 0.5(\cos \theta_a + \cos \theta_r) \tag{6}$$

将式 (4)、(5) 相减可得润湿阻力系数 $\Delta \cos \theta$ 的表达式^[23]:

$$\Delta \cos \theta = 2F / \gamma_{LV} = \cos \theta_r - \cos \theta_a \tag{7}$$

润湿阻力系数可描述润湿滞后程度, 且 $\Delta \cos \theta \geq 0$, 当 $\Delta \cos \theta = 0$ 时, 不存在润湿滞后现象, 即固体表面为理想表面, 其值越大, 说明液滴在固体表面脱离越困难。

2 试验方法

2.1 固体样品

试验所用固体样品为 3 块 1.5 cm×1.5 cm×0.3 cm 的聚四氟乙烯板, 表面较光滑, 无明显粗

糙痕迹。利用德国 DREMEL 电磨机将其中的两块样品采用 70 μm(180 目) 及 40 μm(320 目) 的砂纸(德国 DREMEL)进行均匀打磨, 打磨时长 3 min, 将样品清洗后利用基恩士 3D 轮廓测量仪 VR-5000(高度测量及平面测量精度均为±5 μm) 对固体表面中心区域 (0.5 cm×0.5 cm) 进行扫描, 得出扫描区域每一位置的 xyz 值后, 通过 Matlab R 2016a 软件模拟出数字化的样品被测表面形貌图(图 2), 并计算出扫描区域的实际表面积与几何表面积, 由公式 (2) 计算出每一块聚四氟乙烯样品被测表面的粗糙度, 计算结果见表 1。

固体样品清洗步骤: 将固体样品放置于 50 °C 的铬酸(成都荻钇化玻有限公司提供) 中浸泡 30 min, 用蒸馏水(优普超纯水制造系统制备) 冲洗后, 浸泡在蒸馏水中 30 min, 最后放置于温度为 80 °C 的电热鼓风干燥箱 TST101A-3B(成都特思特仪器有限公司) 中烘干, 确保固体样品被测表面清洁无污染后进行试验。为了保证试验的准确性, 每次接触角实验后均重复以上固体样品清洗步骤。

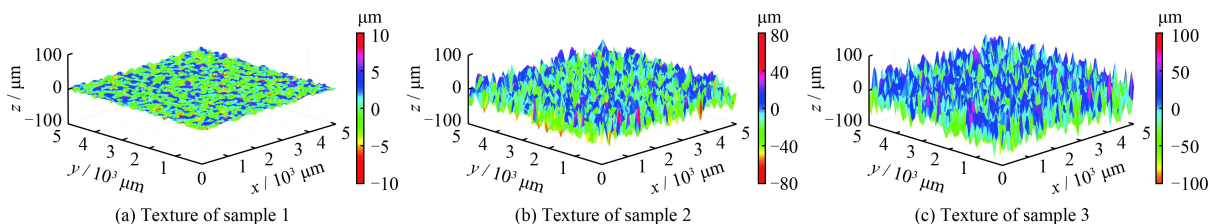


图2 聚四氟乙烯样品表面形貌

Fig.2 Surface texture of PTFE samples

表 1 不同聚四氟乙烯样品实际表面积、几何表面积及表面粗糙度

Table 1 Surface roughness, actual surface area and geometric surface area of different PTFE surfaces

Sample	S1	S2	S3
Actual surface area, S_A/mm^2	258.75	369.00	515.25
Geometric surface area, S_G/mm^2	225.00	225.00	225.00
Roughness	1.15	1.64	2.29

2.2 液体

接触角试验所用液体为 15 种不同浓度的硅烷偶联剂 KH-550 溶液(山东优索化工科技有限公司提供), 不同质量分数溶液表面张力如图 3 所示, 溶液浓度为 13.04% 时达到临界胶束浓度 (CMC),

则大于此浓度的溶液表面张力不再发生明显变化。

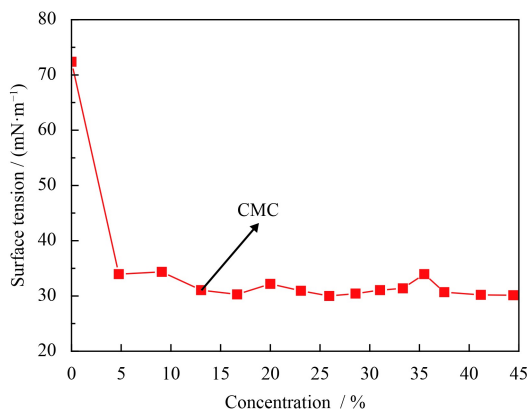


图3 不同 KH-550 浓度溶液表面张力

Fig.3 Surface tension of solutions with different concentrations of KH-550

2.3 接触角试验

接触角试验所用仪器为德国 KRUSS 公司生产的液滴形状分析仪 DSA100HP(测量精度为 0.3°)、10 mL 针管以及内径为 0.15 mm 的点胶针头。

Wenzel 接触角试验方法采用座滴法, 即通过点胶针头将一 $5\text{ }\mu\text{L}$ 液体滴在固体表面中心区域, 待液滴稳定后通过水平照相得到液滴形状, 并利用椭圆函数拟合液滴形状后得到 Wenzel 接触角。

前进角 (或后退角) 试验方法为体积法, 即将针头置于液滴内部中心, 多次向液滴内部缓慢等量 ($0.1\text{ }\mu\text{L}$) 注入 (或吸出) 液体, 液滴会逐渐扩大 (或缩小), 通过水平摄像装置记录整个液滴形状的变化过程, 当液滴扩大 (或缩小) 到一临界值时, 体系原有的三相接触线开始向外扩展 (或向内收缩), 测量在此之前的接触角即为前进角 (或后退角)(图 4)。

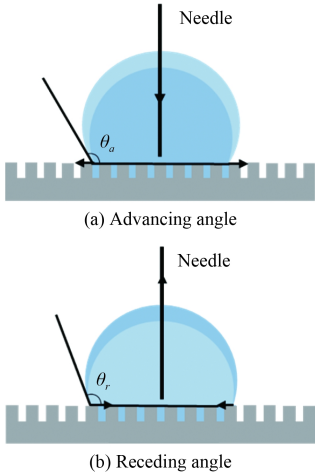


图 4 前进角与后退角测试示意图
Fig.4 Testing sketches of advancing and receding angles

每一浓度溶液的 Wenzel 接触角、前进角及后退角试验次数均为 5 次, 且在温度为 25°C 、湿度为 70% 的条件下进行。

3 结果及分析

3.1 Wenzel 接触角试验

3.1.1 Wenzel 接触角试验

图 5 为不同 KH-550 含量水溶液分别在不同粗糙度固体样品表面上的 Wenzel 接触角试验结果。从图中可以看出, 试验得出的 Wenzel 接触角范围在 $0^{\circ}\sim 140^{\circ}$ 之间, 随着溶液浓度的增加, 同一固体样品的 Wenzel 接触角呈下降趋势; 不同粗糙

度固体样品的 Wenzel 接触角直线相交于 $\theta_w = 90^{\circ}$ (即溶液浓度为 16.67%), 且在亲水体系 (溶液浓度大于 16.67%) 中, 同一浓度溶液产生的 Wenzel 接触角随着固体表面粗糙度的增加而减小, 而在疏水体系 (溶液浓度小于 16.67%) 中呈现出相反的规律, 这一试验现象符合 Wenzel 理论。

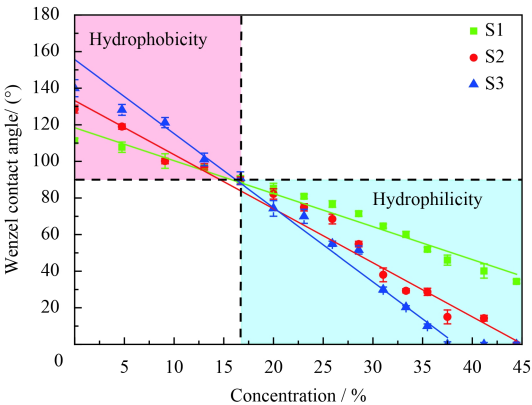


图 5 不同 KH-550 含量水溶液在样品 1, 2, 3 中的 Wenzel 接触角果
Fig.5 Wenzel contact angles on samples 1, 2 and 3 with water solutions of different KH-550 concentrations

3.1.2 杨氏接触角计算

Wenzel 方程 (公式 (3)) 描述了同一液体在实际粗糙固体表面上 Wenzel 接触角与在理想固体表面上杨氏接触角之间的关系, 因此可通过 Wenzel 方程计算出特定体系下的杨氏接触角。图 6 为同一浓度溶液在不同粗糙度固体样品表面产生的 Wenzel 接触角关系直线, 直线与 $r = 1$ (y 轴) 的交点对应的角度即为该浓度溶液的杨氏接触角。文中用该方法对 15 种不同浓度溶液的杨氏接触角进行了计算, 结果见图 7。

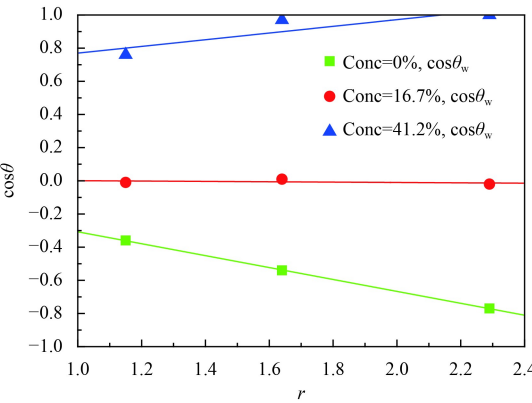


图 6 粗糙度与同一浓度溶液 Wenzel 接触角关系
Fig.6 Relationship between roughness and Wenzel contact angle with the same solution

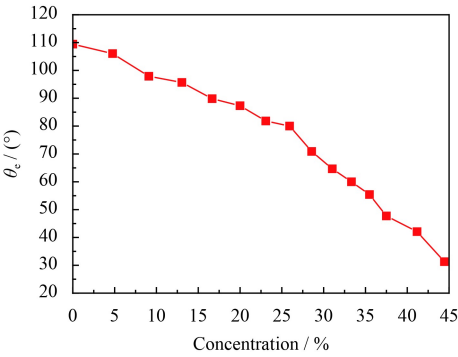


图 7 不同浓度溶液所对应的杨氏接触角

Fig.7 Young's contact angles of solutions with different concentrations

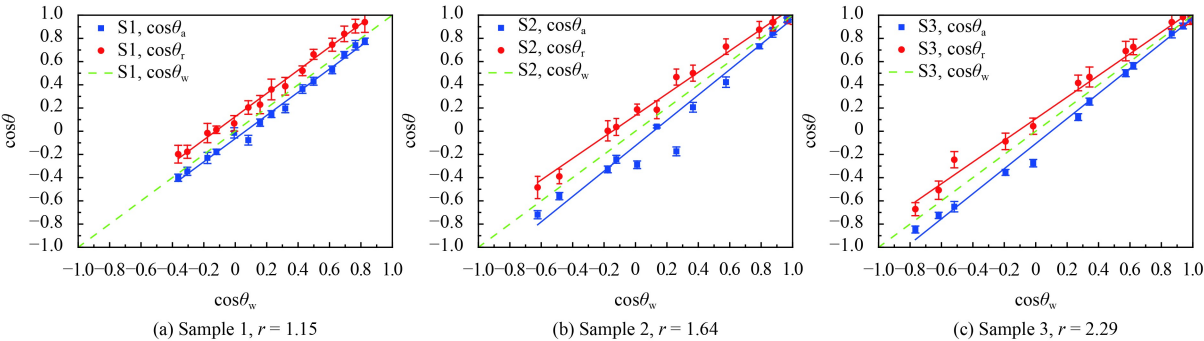


图 8 不同固体样品 Wenzel 接触角、前进角和后退角的关系

Fig.8 Relationships among Wenzel contact angle, advancing angle and receding angle for different solid sauples

表 2 体积法试验数据拟合结果及 Wenzel 接触角理论关系式

Table 2 Fitting results of experimental datas by volume method and theoretical relationships of Wenzel contact angle

Sample	Advancing angle			Receding angle			Theoretical relationship of Wenzel contact angle
	Slope	Intercept	Goodness of fit / %	Slope	Intercept	Goodness of fit / %	
S1	0.99	-0.07	99.00	0.99	0.12	99.30	$\cos \theta = \cos \theta_w + 0.03$
S2	1.19	-0.15	96.81	0.93	0.13	99.08	$\cos \theta = \cos \theta_w - 0.01$
S3	1.08	-0.11	99.38	0.93	0.11	99.20	$\cos \theta = \cos \theta_w$

式基本为45°线 ($\cos \theta = \cos \theta_w$)，即 Wenzel 接触角为前进角与后退角之和的一半，证明了体积法试验结果的准确性。

3.2.2 杨氏接触角、粗糙度与润湿阻力系数

图 9 为不同粗糙度固体样品的杨氏接触角与润湿阻力系数关系图。从图中可以看出，对于固体样品 1 而言，不同润湿状态下产生的润湿阻力系数均保持一常数，而对于固体样品 2、3 而言，润湿阻力系数在 $\theta_c = 90^\circ$ 附近达到最大值，随着亲水和疏水程度的增加，润湿阻力系数不断减小；将同一液体在不同粗糙度固体表面上产生的润湿阻力系数进行比较发现，在亲水状态下，润湿阻力系数随着粗糙度的增加而减小，而在中性润湿

3.2 润湿滞后试验

3.2.1 前进角与后退角试验

在进行不同浓度溶液 Wenzel 接触角试验的同时，利用体积法测定了该浓度溶液的前进角与后退角，并分别得到 3 块固体样品的不同浓度溶液 Wenzel 接触角与前进角、后退角之间的关系图 (图 8)。表 2 展现了体积法试验数据线性拟合结果及 Wenzel 接触角理论关系式 (将前进角、后退角拟合方程带入公式 (6) 即可得到)。从表 2 中可以看出，体积法试验数据拟合优度平均为 98.80%，且不同粗糙度固体样品的 Wenzel 接触角理论关系

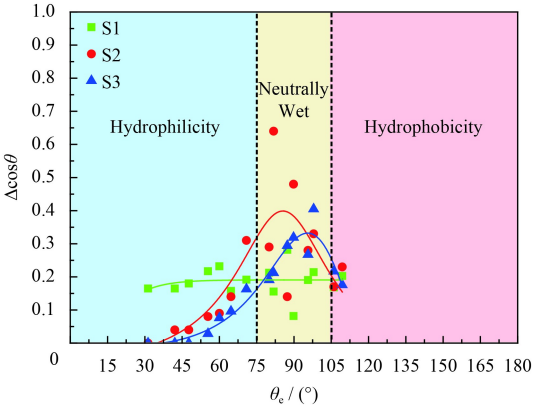


图 9 不同固体样品杨氏接触角与润湿阻力系数关系

Fig.9 Relationship between of Young's contact angles and wettability resistance factor for different solid samples

状态下未发现明显规律。由于文中未配置出杨氏模型的疏水体系, 因此疏水状态下的润湿滞后现象暂不讨论。

4 结 论

(1) 采用座滴法及体积法首次对强亲水到疏水范围内的液体进行了系统的 Wenzel 接触角和润湿滞后实验。在研究角度范围内, 结果完全符合现有的润湿滞后理论, 证明更为简单便捷的座滴法与体积法可以对润湿性进行准确表征。

(2) 固体样品 1($r = 1.15$) 的润湿阻力系数在不同润湿状态下保持一常数, 而固体样品 2($r = 1.64$) 及固体样品 3($r = 2.29$) 的润湿阻力系数在 $\theta_e = 90^\circ$ 附近达到最大值, 随着亲水和疏水程度的增加, 润湿阻力系数不断减小。

(3) 粗糙度与润湿滞后的关系并不单调。在亲水状态下, 润湿阻力系数随着固体表面粗糙度的增加而减小, 而在中性润湿状态下未发现明显规律。由于未配置出杨氏模型的疏水体系, 疏水状态下的润湿滞后现象未讨论。润湿性为多重因素共同支配的表界面现象, 因此杨氏接触角、粗糙度与润湿滞后的关系目前只是定性认识, 其定量关系还需要进一步深入研究。

参考文献

- [1] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-87.
- [2] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [3] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40(1): 546-551.
- [4] BUSSCHER H, VANPELT A, DEBOER P, et al. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids[J]. *Colloids & Surfaces*, 1984, 9(4): 319-331.
- [5] 赵文杰, 曾志翔, 王立平, 等. 规则织构化硅片表面的制备及其润湿行为[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(3): 4-10.
ZHAO W J, ZENG Z X, WANG L P, et al. Fabrication and wetting behaviors of regular textured silicon surfaces[J]. *China Surface Engineering*, 2011, 24(3): 4-10 (in Chinese).
- [6] SLIWINSKA B M, STERCZYNSKA A, LONG Y, et al. Influence of microroughness on the wetting properties of nanoporous silica matrices[J]. *Molecular Physics*, 2014, 112(17): 2365-2371.
- [7] 王宝和, 张伟丽, 王甜, 等. 纳米水滴在纳米粗糙壁上润湿行为的分子动力学模拟[J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(5): 1169-1176.
WANG B H, QIANG W L, WANG T, et al. Molecular dynamics simulation on wetting behaviors of water nanodroplets on nanotextured rough surfaces[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2017, 31(5): 1169-1176 (in Chinese).
- [8] 李陵汉, 张东光, 吴亚丽, 等. 基于分形理论的疏水功能表面润湿性分析[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(2): 1-7.
LI L H, ZHANG D G, WU Y L, et al. Analysis on wettability of hydrophobic functional surface based on fractal theory[J]. *China Surface Engineering*, 2018, 31(2): 1-7 (in Chinese).
- [9] RAYLEIGH L. On the tension of water surfaces, clean and contaminated, investigated by the method of ripples[J]. *Philosophical Magazine*, 1890, 30: 386-400.
- [10] MORRA M, OCCHIELLO E, GARBASSI F. Knowledge about polymer surfaces from contact angle measurements[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 1990, 32(1): 79-116.
- [11] DAVID R, NEUMANN A W. Contact angle hysteresis on randomly rough surfaces: a computational study[J]. *Langmuir*, 2013, 29(14): 4551-4558.
- [12] PROMRAKSA A, CHUANG Y C, CHEN L J. Study on the wetting transition of a liquid droplet sitting on a square-array cosine wave-like patterned surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 418: 8-19.
- [13] HE B, LEE J, PATANKAR N A. Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces[J]. *Colloids & Surfaces A*, 2004, 248(1): 101-104.
- [14] ILIEV S, PESHEVA N, ILIEV P. Contact angle hysteresis on doubly periodic smooth rough surfaces in Wenzel's regime: the role of the contact line depinning mechanism[J]. *Physical Review E*, 2018, 97(4): 042801.
- [15] KAMUSEWITZ H, POSSART W. Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel's roughness factor and the thermodynamic contact angle[J]. *Applied Physics A*, 2003, 76(6): 899-902.
- [16] KOCH B M L, AMIRFAZLI A, ELLIOTT J A W. Modeling and measurement of contact angle hysteresis on textured high-contact-angle surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(32): 18554-18563.
- [17] KOCH B M L, AMIRFAZLI A, ELLIOTT J A W. Wetting of rough surfaces by a low surface tension liquid[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(41): 23777-23782.

- [18] 闵春华, 郭宇虹, 田丽亭, 等. 疏水表面上液滴滞后阻力的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2015, 36(1): 172-174.
- MIN C H, GUO Y H, TIAN L T, et al. Experimental study of droplet hysteresis resistance on the hydrophobic surface[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(1): 172-174 (in Chinese).
- [19] LANDER L M, SIEWIERSKI L M, BRITAIN W J, et al. A systematic comparison of contact angle methods[J]. *Langmuir*, 1993, 9(8): 2237-2239.
- [20] 王晓东, 彭晓峰, 陆建峰, 等. 接触角测试技术及粗糙表面上接触角的滞后性- I : 接触角测试技术[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2003, 11(2): 174-184.
- WANG X D, PENG X F, LU J F, et al. Measuring technique of contact angle and contact angle hysteresis rough solid surfaces- I : Measuring technique of contact angle[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2003, 11(2): 174-184 (in Chinese).
- [21] 徐志钮, 由强, 胡世勋, 等. 憎水性对量角法用于静态接触角计算时准确性的影响[J]. 高电压技术, 2013, 39(11): 2631-2641.
- XU Z N, YOU Q, HU S X, et al. Influence of hydrophobicity on accuracy of goniometry method used for static contact angle calculation[J]. High Voltage Engineering, 2013, 39(11): 2631-2641 (in Chinese).
- [22] ADAM N K, JESSOP G. CCL. Angles of contact and polarity of solid surfaces[J]. *Journal of the Chemical Society Transactions*, 1925, 127: 1863-1868.
- [23] YARNOLD G D. The motion of a mercury index in a capillary tube[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1938, 50(4): 540-552.