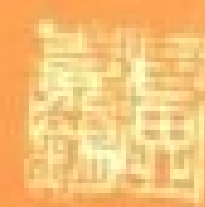


林煊编著

表面物理化学

盧嘉錫題



科学技术文献出版社

P.D.G

表面物理化学

程传煊 编著

科学技术文献出版社



(京)新登字130号

内 容 简 介

本书是作为胶体化学、高分子化工、高分子材料和复合材料专业及大学本科选修课教材或教学参考书而编著的。本书共11章，翔实地阐述了物质表面、固-液界面与湿润、固-固界面与粘附、固体表面吸附、固体表面催化、溶液吸附、膜和膜应用、表面改性 with 功能材料、表面活性剂、表面电化学、表面研究方法及应用。本书内容丰富，理论阐述清晰明了，实例论证准确，理论与实际应用并重，既反映了传统的内容，也反映了当代最新的研究成果和笔者的部分科研成果及体会。本书对从事涉及表面科学的物理、化学、化工、生物等有关的研究人员、工程技术人员、教师和学生是一本极有价值的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

表面物理化学 / 程传煊编著. - 北京: 科学技术文献出版社, 1995.9

ISBN 7-5023-2456-9

I. 表… II. 程… III. 表面化学-物理化学-表面分析-研究方法 IV. Q647

中国版本图书馆CIP数据核字 (94) 第16624号

科学技术文献出版社出版

(北京复兴路15号 邮政编码100038)

北京市燕山联营印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

1995年9月第1版 1995年9月第1次印刷

850×1168毫米 32开本 22.75印张 610千字

科技新书目: 355—095 印数: 1—2000册

定价: 23.70元

序

物质世界中，界面触目皆是，无处不有；发生于界面的种种过程，即所谓的界面现象，更是姚黄魏紫，五彩缤纷。事实证明，60年代作为一门新兴边缘学科迅速发展起来的表面科学，在科学研究、工程技术、乃至于工业生产中，日显重要，不可或缺。

1984年科学出版社出版了《表面的物理化学》(A.W. Adamson著，顾惕人译)上、下册。诚如译者在序中所指出的那样，对于我国广大读者来说，“它既是一本很好的入门书，也是一本有益的参考书”，其所起的作用，自是不言而喻。此后的近十年间，国内陆续又出版过一些关于这方面内容的教科书或参考书，虽各有千秋，但是，人们还是期待着有更系统、更充实的好书出版。

福建师范大学资深程传煊老师长期从事表面物理化学学科领域的教学和科研工作，造诣颇深。他所编写的《表面物理化学》讲义，已在该校使用多年，并经反复修订、补充，日就月将，渐益堆积。去年夏秋之交，我看到他编写本书的纲目，已是在讲义的基础上，又作一番反复推敲的成果。自此他夜以继日，伏案耕耘，历一年整，终于完成这部力作。

程老师将他的书稿分六次先后邮来给我，使我有机会超前拜读。我觉得本书的特点之一是内容丰富翔实，剪裁得当，融理论性与知识性于一体，并适当地反映表面化学前沿领域的最新进展。章节安排合宜，文句铺陈有序，朴实无华，清晰明了。

本书的另一个特点是紧紧抓住表面自由能的存在与变化是各种界面现象产生的根本原因这样一条主线，所以各章讨论的界面现象尽管不同，涉及的相关学科知识可能有异，但彼此关联，浑

然一体。在引导读者透过不同的界面现象，追本穷源，认识其本质所在这一方面，具有独到之处。

还要说的是，从这本书的编写和出版过程，我再一次地看到中国知识分子对祖国的赤诚、对事业的执着。程老师治学严谨、精益求精，此中艰辛，自不待说；他的夫人苏英草老师视力不济，但锲而不舍，借助高倍放大镜誊写全部书稿；为了筹集出版经费，程、苏二位老师还付出了另外一份辛劳。愿借此机会，向程、苏二位老师表示崇高敬意！

丁马太

1993年12月14日于厦门大学

自序

表面物理化学是随着现代科学技术发展,各学科之间相互交叉和渗透而形成的一门重要边缘学科。它是通向当前新技术革命中三大前沿科学领域(材料科学、信息科学、生命科学)的重要桥梁。因此,自1988年春季以来,我在福建师范大学化学系为本科高年级学生开了这门表面物理化学选修课,先后写过几次讲义。本书的出版,是整理、增订这些讲义和总结多年来从事有关基础理论研究的结果。

本书的出版,也是为了感谢生我、养育我成长的祖国和人民。我已度过了几十个春秋,现已迈入老年阶段,想利用有生之年编著此书奉献给祖国和人民,供世人作参考。

同时,又是为了纪念先父程慕颐教授诞辰一百周年,他是我国微生物学及免疫学的前驱,生物制品的创始人之一。

程慕颐教授1918年毕业于日本东京帝国大学医学系,同时修完该校传染病研究所的生物制品制造和鉴定专业课程;回国在北京任中央防疫处菌苗室主任;1925年到美国华盛顿中央卫生研究院等进修和工作,是一位爱国医学家;1928年在上海创建我国第一个卫生试验所,任上海市立卫生试验所所长期间,对预防鼠疫、霍乱、天花、白喉、脑膜炎、狂犬疫病、破伤风等进行研究,取得了国内首创的研究成果,并组织 and 指导了生产以供应市场需要,同时还携带自己研究而投入生产的药物参加医学专家队到某些鼠疫流行区进行防治工作;1929~1952年间先后兼任上海国立同济大学医科、上海同德医学院和东南医学院的微生物学教授,桃李芬芳;在此期间再次出国,在国际红十字会组织的医学考察团工作,先后奔赴波兰、丹麦、捷克、匈牙利、德国、法国和英国等国立血清研究所考察和研究生物制品的制造及鉴定,他怀着为祖国人民群众预防多种疾病研制更多更好的菌苗、抗菌血

清和抗毒素药物的宏图大志，毅然再次返回祖国从事教学和科研工作，编著出版了《细菌学总论》和《细菌学各论》；此外，还创办程慕颐医学化验所，在当时的上海颇有名望；并受聘于上海新亚血清厂兼任技术厂长；1951年中华人民共和国卫生部聘任其为药典编辑委员会委员；1952年受聘于中华人民共和国卫生部华东生物制品实验所（即生物制品研究所前身）总技师。

他虽身兼多职，忙于事业，但他的表率促使七个子女克勤克俭，锐意进取，在各个科研生产和教学领域上竞相成为栋梁之才，为祖国建设事业服务。尤其是他的一身经历和创导，为我国表面物理化学在生命领域中揭示了自然界极其丰富的活动机制并加以运用，提供了跟踪探索先父的宝贵知识渊源。先父一生为人正直，治学严谨，研究有方，几十年如一日为祖国的医学事业呕心沥血，作出了很大的贡献，永远值得我怀念。

本书共11章60多万字，文字简明易懂，内容丰富，编排力求理论联系实际。此书既可作为化学系等本科高年级学生选修课教材，也可以作为有关专业研究生及科技人员的参考书。

本书曾以讲义形式在福建师范大学化学系试用，部分毕业生来信告知，学了表面物理化学课程，使他们在科研和生产中发挥了较大的作用。但限于我的水平和经验，考虑不周之处在所难免，恳请同行专家和读者不吝指谬。

在本书的编写过程中，得到了中国科学院前任院长卢嘉锡教授、上海交通大学章燕豪教授、厦门大学丁马太教授、福建师范大学程贤甦（日本大阪大学理学部博士）副教授、福州第二化工厂戴涵谟厂长的热情关怀和帮助，卢嘉锡教授还为本书题名，章燕豪教授和丁马太教授对全书进行了审阅，丁马太教授又为本书写序，在此一并表示衷心的感谢。同时，我也十分感谢福建师范大学部分学生和有关同志，谢谢他们的关心、支持和辛勤的工作，使本书得以顺利地按期出版。

程传煊

1993年12月于福州

目 录

绪论	(1)
1 表面物理化学及与其它科学技术间的关系	(1)
2 表面物理化学的发展	(9)
第一章 物质表面	(12)
1.1 液体的表面张力和表面自由能	(12)
1.2 拉普拉斯(Laplace)方程	(17)
1.3 液体表面张力的测定	(21)
1.4 界面张力的理论估算	(50)
1.5 固体的表面状态	(56)
1.6 固体表面张力和表面自由能的测定	(61)
1.7 固体表面能和表面自由能的理论估算	(65)
1.8 Kelvin方程及其应用	(72)
1.9 聚合物表面	(83)
第二章 固-液界面与湿润	(110)
2.1 界面张力和粘附功	(110)
2.2 晶体-熔体界面及其自由能测定	(121)
2.3 接触角和湿润或浸润	(124)
2.4 固-液界面自由能的估算	(138)
2.5 铺展湿润与临界表面张力	(141)
2.6 湿润与粘附	(147)
2.7 湿润现象的应用	(154)
第三章 固-固界面与粘附	(169)
3.1 固-固界面能	(169)
3.2 固-固界面粘附的本质	(180)

3.3	范德华力粘附的界面作用力估算	(194)
3.4	粘附理论	(196)
3.5	粘附强度的影响因素	(208)
3.6	固体材料表面的处理	(211)
3.7	胶粘剂的选择	(215)
3.8	摩擦与粘附	(219)
第四章	固体表面吸附	(226)
4.1	吸附定义	(226)
4.2	物理吸附和化学吸附	(227)
4.3	吸附热与等量吸附方程	(235)
4.4	界面二维状态方程和吸附等温式	(239)
4.5	吸附等温式的动力学推导	(244)
4.6	BET 吸附等温式	(248)
4.7	吸附等温式和吸附熵的统计热力学处理	(254)
4.8	吸附动力学的过渡态理论	(261)
4.9	吸附的前身态理论	(267)
4.10	测定粘附系数及其曲线的方法	(277)
4.11	前身态对脱附的影响	(281)
第五章	固体表面催化	(292)
5.1	固相表面催化的基础	(292)
5.2	固体催化剂的表面结构及其参量	(301)
5.3	孔径分布的测定和计算	(309)
5.4	表面结构与形貌对催化活性的影响及多位 理论	(314)
5.5	固体表面组成原子的电子结构与性质及 能带理论	(323)
5.6	固体表面上的酸碱中心及其催化理论	(332)
5.7	多相界面的络合催化	(339)
5.8	多相催化表面区的物理化学过程	(354)

第六章	溶液吸附	(367)
6.1	溶液吸附的Gibbs公式.....	(367)
6.2	Gibbs公式的推广与表面分凝.....	(378)
6.3	固体自溶液中的吸附	(388)
6.4	影响固体在溶液中吸附的因素和规律.....	(396)
6.5	固体表面在溶液中吸附的应用	(402)
第七章	膜和膜应用	(419)
7.1	膜科学技术发展概况	(419)
7.2	液体基底表面的展开膜	(422)
7.3	单分子膜	(427)
7.4	单分子膜的各种状态	(433)
7.5	累积膜与混合膜	(440)
7.6	富有生理意义的表面膜	(445)
7.7	功能高分子膜	(449)
7.8	膜的反应	(457)
7.9	膜技术的应用	(464)
第八章	表面改性 with 功能材料	(479)
8.1	表面性质及其功能	(479)
8.2	表面层压改性	(482)
8.3	表面涂布有机涂料改性	(486)
8.4	表面非电解镀改性	(491)
8.5	表面化学药物处理改性	(500)
8.6	离子注入和等离子体改性	(506)
8.7	聚合物的共混改性	(510)
8.8	表面层积体系功能材料	(516)
8.9	光学功能材料	(521)
8.10	纸系感应性材料.....	(525)
8.11	其它表面功能材料.....	(529)
第九章	表面活性剂	(534)

9.1	表面活性剂的分类	(554)
9.2	高分子表面活性剂与特殊表面活性剂	(547)
9.3	表面活性剂在溶液中的状态及物性	(556)
9.4	胶束形成的热力学及其影响因素	(571)
9.5	表面活性剂的应用	(582)
第十章 表面电化学		(594)
10.1	双电层	(594)
10.2	双电层的Stern处理	(605)
10.3	决定电位层和Zeta电位	(608)
10.4	二个双电层间的排斥作用	(617)
10.5	电毛细现象	(621)
10.6	带电的固-液界面和电荷迁移	(624)
10.7	表面电化学的应用	(634)
第十一章 表面研究方法及应用		(655)
11.1	概述	(655)
11.2	表面结构分析	(658)
11.3	紫外光电子能谱(UPS)	(660)
11.4	X射线光电子能谱(XPS)	(667)
11.5	俄歇电子能谱(AES)	(683)
11.6	广域X射线吸收边微细结构(EXAFS)分析	(693)
11.7	多相催化过程的解析	(698)
11.8	Cu(II)-PVA膜催化剂的表面结构	(707)
参考文献		(711)

绪 论

1. 表面物理化学及与其它科学技术间的关系

表面物理化学是一门以多相物系为对象，从原子或分子尺度上探讨各种表面和两相之间界面的组成、结构、性质与吸附质的变化过程，研究界面性质随物质本性而变化之规律的学科。

表面物理化学（或表面化学）与表面化学物理（或表面物理）组成表面科学。前者偏重于研究多相物系界面上的性质和由此产生的作用及其应用；后者则着重于界面结构与界面键及其物理效应的研究。两者既有区别又有联系，是同一科学领域内不能截然分开的相邻学科。

不均匀体系空间至少存在两个性质不同的相，各相共存必然有界面。两相之间的界面不是一个几何平面而是物理界面，也就是说，它是一个准三维的区域，其广度是无限的，厚度约为数个分子线度。可以认为界面是由一个相到另一个相的过渡区域。实际上并不存在两个相的截然分界面，因此，常把界面区域作为另一个相来处理，称为界面相或界面区。与界面区相邻的两个均匀相称为本体相，其中任何一相的变化都会影响到界面的性质。由此得知，所谓表面，实际上就是两相之间的界面，除非物体处在真空之中。习惯上，常把气-固、气-液界面称为表面，而固-液、液-液、固-固之间的过渡区域则称为界面。

表面现象是人们随处可见的自然现象，它与生命攸关。所有生物都是由胶体组成的；大脑皮层进行的信息交换和传递，被认

为是当今自然界中最复杂的表面过程；植物通过叶表面肉中的叶绿素，把空气中游离的二氧化碳和水转化为淀粉和氧的光合作用，就是一个众所周知的表面反应。

此外，分析化学中的指示剂吸附、离子交换、浊度测定、沉淀过滤、色谱、极谱和脱色作用等；

物理化学中的晶核过程、过冷、过热和过饱和现象、多相催化过程和电极过程等；

生物化学及分子生物学中的核酸、蛋白质、血液学、生物工程、电泳、渗透、病毒和膜现象等；

高分子化学中的合成纤维、塑料、涂料、胶粘剂等；

材料科学中的腐蚀、断裂、润滑、粉末冶金、合金、陶瓷，水泥和高分子材料等；

化工生产中的萃取、电解、电镀、印染、墨水、纸浆、颜料、油墨、洗涤剂、催化剂和分散剂等；

环境保护中的净化、污水处理、除气溶胶、尘、雾、泡沫等；

石油化工、地质和土壤科学中的石油回收和处理、浮选富集矿石、土壤改良等。

上述这些均有各种层次不同的表面物理化学问题。

例如，在油墨生产中，通常是将在水中生成的颜料过滤、干燥、粉碎，然后调入油类而制成油墨。但是，Goom和Parfitt等提出了挤水法，即利用表面活性剂使颜料的界面自由能发生变化，从而推动颜料直接由水相转移到油相，因而省去了上述的干燥、粉碎等工序，降低了能耗和成本。这一改进工艺在国外已被广泛采用，且已总结而得出如下公式：

$$f = -dG/dh = 2\pi[(r-h)\gamma_{ow} + r(\gamma_{pw} - \gamma_{po})] \quad (0-1)$$

式中 f —— 颜料从水相转移到油相的推动力；

r —— 颜料颗粒半径；

h —— 半径为 r 的颜料颗粒露出水相而进入油相的团块部

分长度；

γ_{ow} ——水-油界面张力；

γ_{pw} ——颜料颗粒-水的界面张力(见图0.1)

γ_{po} ——颜料颗粒-油的界面张力。

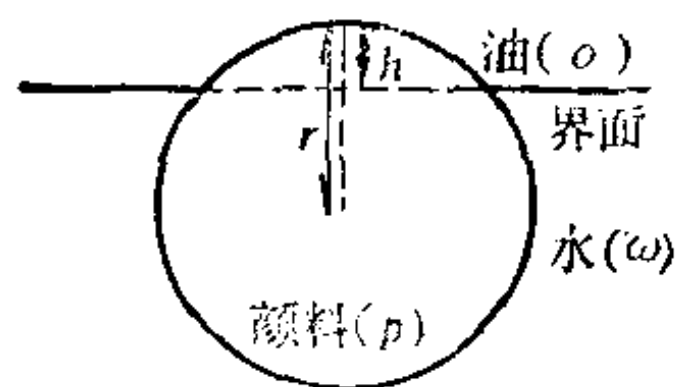


图 0.1 油-水界面处的颜料颗粒

当 h 增大时，其自由能变小，即 $f > 0$ 时，就可以产生挤水作用。这启发我们通过颜料的界面处理，可使 γ_{po} 降低和 γ_{pw} 增大，结果表明这是一种有效的方法。

必须指出，当 $r < h$ 时，则 γ_{ow} 也要小，但又不宜太小，否则将发生油水乳化现象。由此可见，表面物理化学在油墨生产工艺中起着重要的作用。

另外，人们在科研、生产与生活中所使用的材料，在大多数情况下均为复合体，即使是单质材料，也往往由于原生裂缝的存在而成为两相复合体。其中相与相之间是以界面过渡层分开，且通过界面而产生相互作用和协同作用。界面组成和结构的不同在各个方面和不同程度上影响着材料的宏观性质。总之，材料在形成、使用和破坏的整个过程中，始终伴随着界面的产生、转化和消失。现以材料的断裂过程为例，考察其与表面物理化学之间的关系。

Griffith根据裂缝假说，提出了理想脆性材料的断裂理论。他假定一板块材料发生了线性弹性断裂，其中有一厚度为 t ，长度为 $2l$ 的椭圆形裂缝，这扩展前的裂缝产生新表面所需的表面能为 $4ltG^{ss}$ ，此 G^{ss} 为材料的比表面自由能。当材料受拉而发生形变时，外力所作的功转化为材料的弹性应变能，即

$$\epsilon_s = \frac{\pi \sigma^2 l^2 t}{E} \quad (0-2)$$

式中 E ——弹性模量；

σ ——抗拉弹度。

所以，当此裂缝扩展时，其表面所具有的总能量为：

$$\varepsilon = 4ltG'' - \frac{\pi\sigma^2 l^2 t}{E} \quad (0-3)$$

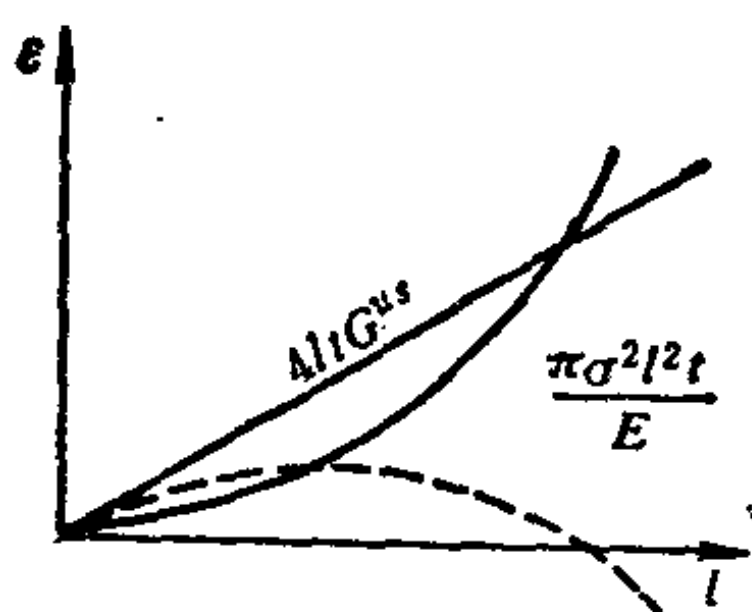


图 0.2 材料弹性能随表面裂缝 l 的变化示意

弹性能与表面能随裂缝尺寸 l 的变化示于图0.2，图中的虚线表示总能量与裂缝尺寸的关系。

由图0.2可知，当 $dE/dl \leq 0$ 时，裂缝扩展使总能量降低，因此，裂缝自发扩展，致使材料断裂。在此条件下求得材料的理论抗拉强度为：

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2EG''}{\pi l}} \quad (0-4)$$

当 l 与组成材料的分子半径相等时，就达到了理论上的最大抗拉强度，即

$$\sigma_f / \sigma_{\text{理论}} = k \sqrt{r_0 / l} \quad (0-5)$$

式中 r_0 ——分子半径。

(0-5) 式表示材料中裂缝的尺寸对抗拉强度的影响，即裂缝的尺寸越大，与理论最大强度的偏差也越大。显然，决定材料强度的不是总孔隙率，而是其孔的结构特性。

从Griffith理论得知，材料的强度还与材料的表面自由能有关。有人曾经测定了固体材料的强度随着水蒸气的相对压强而变化如图0.3所示。其中的图(a)表示：当水蒸气的相对压强增大，即环境相对湿度增加时，高岭土的强度有规律地降低，若水蒸气相对压强增大至该温度下的饱和蒸气压时，其强度下降到真空值的五分之一。这可以理解为固体表面吸附了水蒸气，致使表面自由能降低，因而强度也相应地下降。但是，图(b)所示的情况却与之不同，当湿度较大时，曲线呈现出一水平线段，强度不仅没

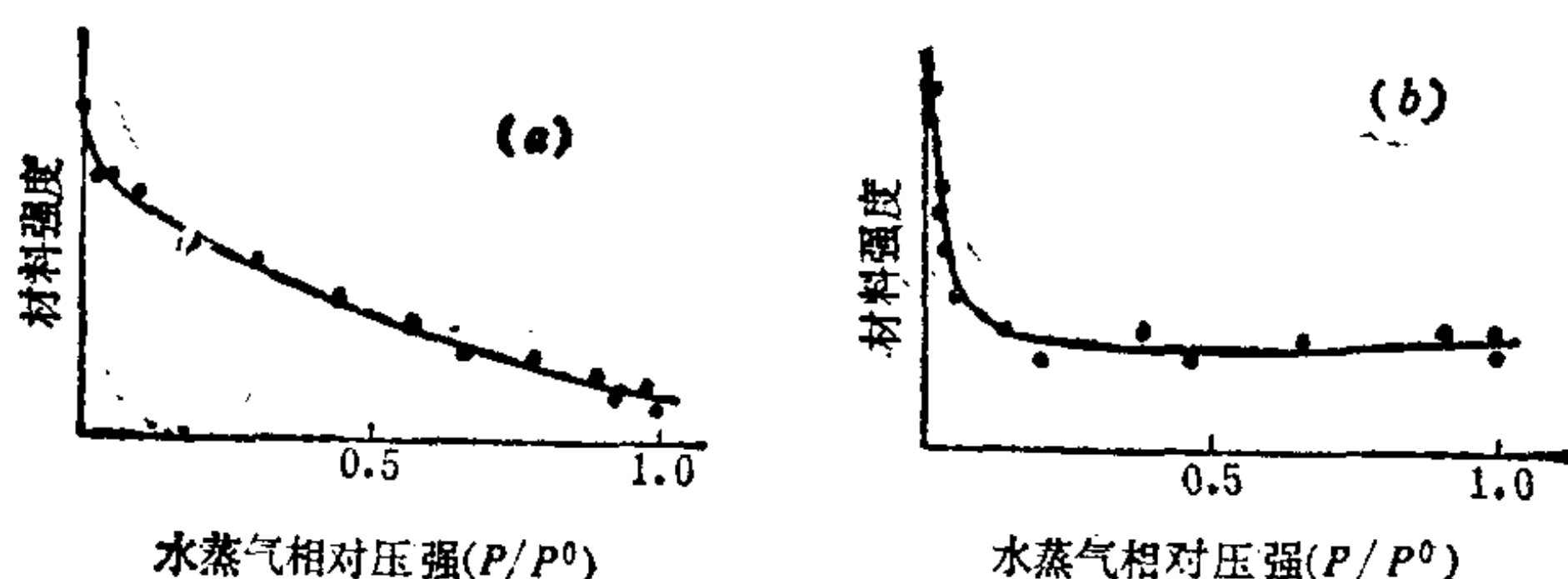


图 0.3 水蒸气对固体材料强度的影响
(a) 高岭土; (b) 碳酸钙

有降低, 反而稍有上升的趋势。这可以认为湿度较大时, 水蒸气在固体表面上可能凝结成液体, 使碳酸钙的缺陷缝隙处发生溶解→转移再结晶→晶体存放长大等过程, 这有利于材料中裂缝尖端钝化和裂缝正常晶体再长大而使裂缝弥合。

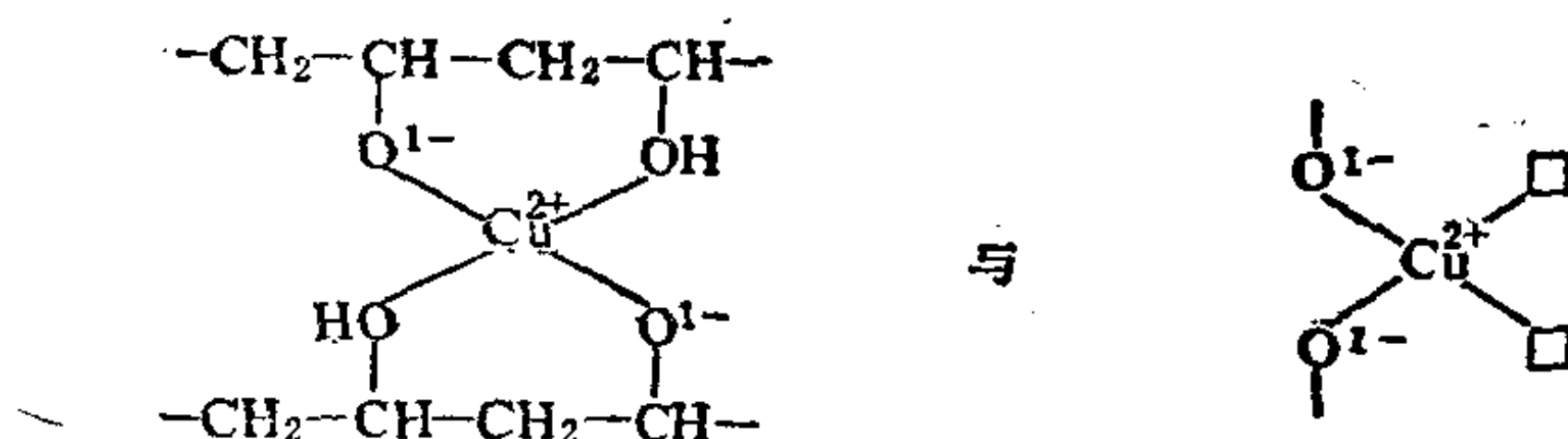
真实材料往往是不均质的复合体, 因此, 材料内部结构的改变, 或外部环境的影响, 常常通过界面发生作用。材料的强度是重要的宏观性质, 而对材料强度起主要作用的是界面性质及其变化。由于界面及孔隙结构属于亚微观性质, 所以, 必须研究材料的组分、结构与性能之间的关系。为此一定要根据表面物理化学和其它相邻基础学科的原则或原理, 重视材料结构和特性的研究, 才能达到按指定性能设计材料和制造材料的最终目的。由此可见, 近代材料科学离不开表面物理化学。

高分子催化剂是功能高分子的一个重要分支, 随着化学工业、有机工业的发展和酶触反应的工业化, 其重要性与日俱增。高分子催化剂的类型很多, 有不含金属的高分子催化剂, 例如, 强酸性阳离子交换树脂; 络合有金属的高分子催化剂; 相转移催化剂, 三相转移催化剂; 光学活性的高分子催化剂等。笔者发现, 通过铜氨水溶液浸渍过的聚乙烯醇(PVA)固体膜, 具有使甲基丙烯酸甲酯(MMA)在室温 $\text{pH} = 7$ Na_2SO_3 水溶液聚合的催化特性。其聚合体得率 $\geq 50\%$, $\overline{M}_w = 35.33 \times 10^4$, $\overline{M}_n = 8.5 \times 10^4$,

分布宽度为4.16。

因此，采用电子自旋共振谱的测试、水溶性实验、差热和热重分析、X射线光电子能谱和红外光谱检测、电泳-氦氛激光实验、扫描电子显微镜拍摄等，综合地研究PVA固体膜在铜氨碱性水溶液浸渍过程中所发生的作用。

结果表明，铜氨溶液中的 Cu^{2+} 离子以 $ds p^2$ 杂化轨道接受固体膜表面PVA4个羟基氧的部分孤对电子，从而引起PVA分子间的交联反应，形成 $\text{Cu}(\text{II})$ -PVA配合物。由于高分子聚合物的卷曲和缠绕，因此也存在不饱和的配位结构物，即



由于固体膜表面的部分不饱和配位结构物中的 Cu^{2+} 具有空位中心，故MMA分子羰基氧及 HSO_3^- 带负电荷氧的部分孤对电子能与其空位中心配位而催化，致使 HSO_3^- 产生初级自由基氢进行MMA链引发而增长，如此继续进行，逐渐形成大分子PMMA。但 $\text{Cu}(\text{II})$ -PVA配合物与 Na_2SO_3 不能引发VAc聚合。

笔者还发现，聚丙烯酰胺(PAAm)固体膜在 $\text{pH}=3$ 的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液浸渍后，与 Na_2SO_3 组成的体系，具有催化引发MMA或VAc在室温水相聚合的性能。在此条件下，PMMA得率 $\leq 70\%$ ；PVAc的得率约为50%。根据ESR、IR、XPS、电导率等测试结果，推定上述的浸渍过程中， $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中的 Cu^{2+} 离子以 sp^3 杂化轨道与PAAm分子4个C—N上氮的部分孤对电子形成配位键，因此在固体膜表面上也生成如下的饱和与不饱和的配位结构物：



因此，对MMA或VAc能产生催化作用，且其催化选择性和活性与Cu(II)—PVA配合物有显著的差异。显然，这正如表面物理化学所指出的，即表面组成和结构的不同在不同程度上影响着材料的宏观性质。由此不难看出表面物理化学在催化方面的作用。

在近代开展非银盐体系照像材料的研究中，笔者也发现12-钼磷酸-聚乙烯醇固容体膜是一种光致变色材料，即在透过膜表面图案版的紫外光作用下可以成像。通过X射线光电子能谱、电子自旋共振谱、红外光谱、紫外及可见光谱等手段分析，证明此固容体膜表面的12-钼磷酸与PVA发生了光电子转移反应，12-钼磷酸既是氧化剂也是光敏剂。12-钼磷酸分子中的氧有 O_p 、 O_b 和 O_i 三种情况。其中 O_i 可成为光化学的活性位置，它和PVA羟基上的氧均较易被紫外光激活。激活的 O_i 边使周围的一个电荷向金属原子(Mo^{VI})转移，边与PVA羟基上被激活的氧作用，电子就由此羟基上的氧向 O_i 转移，致使体系中部分12-钼磷酸与PVA发生二电子或四电子氧化还原反应，形成 $Mo(VI、V)$ 配合物而变色，同时，PVA分子的部分羟基及该羟基位的碳上脱氢形成羰基而具有酮结构。

若将PVA换为聚乙烯，则无上述光致变色特性，说明表面上的光化学反应与其组成有关。由于上述的光电子转移反应要求在含有微量水分与pH值低的酸性条件下进行，所以，固容体膜支持体（如纸片）的表面现象，例如一些碱土金属氧化物或有害物质通过界面区向此膜扩散等，则会直接影响上述的光化学过程及其成像的光敏性。因此，务必对其界面进行处理以提高光敏性和粘附强度，显然也要借用表面物理化学知识来解决。

以上所涉及的表面物理化学，除了一部分是应用技术的研究课题外，可以归结为当今研究的前沿课题之三个方面，即：

表面组成的研究

习惯上将吸附体系中起吸附作用的物质称为吸附剂，被吸附的物质称为吸附质。从表面组成的研究中得知，吸附质即可来自

与界面接触的邻相，如固相吸附剂（前述的高岭土或碳酸钙等）能吸附与界面接触的气相或液相中的分子，又由于界面的表面自由能有趋于最小的特性和吸附质的作用，使物质有可能从本体相迁移到表面层，导致表面层中某物质富集而分凝。由此可知，了解表面层的组成及其变化是探讨许多奇特表面现象的基础。

研究表面组成的最基本和有效的手段之一是 Auger 电子能谱 (AES)，它可以对表面组成进行定性和定量分析；X 射线光电子能谱 (XPS)、二次离子质谱 (SIMS)、场离子显微镜 (FIM) 等技术也已被采用。由此测定物质的表面组成，可以探讨界面性质随物质组成而变化的规律。

表面结构的研究

吸附质在吸附剂表面上的分子结构信息及吸附过程中吸附剂原子的重排，这是表面物理化学研究的内容之一。通过此研究，发现吸附质在吸附剂表面上可以形成有序或无序的表面结构。

关于表面有序结构的研究，可以采用低能电子衍射 (LEED) 技术，这是较成熟而有效的方法之一。根据物质在 X 射线吸收边附近的共振吸收信号，即表面广延的 X 射线吸收精细结构 (SEXAFS)，可以获得无序表面的组成和结构之信息，从而探讨界面性质随物质结构变化的规律。同时，研究表面组成、结构对界面性质的影响，这可为发现和制备新型、高效催化剂或其它表面功能材料提供理论依据。

表面化学反应的研究

这主要是研究表面物种动力学、表面反应机理及它们与表面物种组成、结构之间的关系。表面化学反应可分为两类：一类是表面物质参与的化学反应，即化学反应前后表面的组成与结构均发生了相应的变化；另一类是仅借助于表面，而化学反应发生前后吸附剂表面的组成、结构均未改变（不排除反应过程中的结构重排，包括沿表面方向的“再构”和沿垂直于表面方向之驰豫）的化学反应。前者常见于电化学、化学腐蚀机理和材料科学等的研

究中；后者则存在于多相催化反应之中，这是表面物理化学最为活跃的研究领域。

综上所述，表面物理化学是随着现代科学技术发展，各学科之间相互交叉和渗透而形成的一门重要的边缘学科。它是通向当前新技术革命中三大前沿科学领域（材料科学、信息科学、生命科学）的重要桥梁。它与无机化学、分析化学、有机化学、高分子化学、物理化学、化学热力学、化学动力学和结构化学等关系十分密切。由此可见，表面物理化学涉及了整个化学学科的各个分支领域。所以，学习这门学科，必须在这些化学分支学科，尤其是在物理化学学习的基础上进行。作为一个现在和未来的化学、化工科技人员，很好地掌握表面物理化学的基础理论知识和实验技术，是非常重要的。当我们面对复杂的科学技术研究课题时，它将帮助我们认识哪些是表面物理化学问题，从而解决之。

2. 表面物理化学的发展

人类对表面的认识经历了漫长时期，直到18世纪，科学家才开始注意到界面区是具有本体相所没有的许多独特性质的部位，不均匀体系的许多行为均取决于界面性质的变化。

上述这些发现引起了许多科学家的重视和致力于界面现象的研究，例如，测定了液体的表面张力和气体在固体表面上的吸附量，并应用于表面现象的研究中。

1875~1878年，著名科学家吉布斯（Gibbs）总结和发展了前人的研究工作，他采用数学推理的方法，指出界面区的物质浓度一般不同于各本体相中的浓度，从而奠定了表面物理化学的理论基础。

许多科学家对粘附、磨擦、润滑、吸附等表面现象作了大量的研究工作。特别是美国科学家朗格缪（Langmuir），他于1913~1943年间，在表面物理化学领域中有着重要的发现与杰出的发

明。尤其是他对蒸发、凝聚、吸附、单分子膜等表面现象的研究。因此，他曾于1932年荣获诺贝尔奖，且被誉为表面物理化学的先驱者，新领域的开拓者。

在本世纪初40年内，表面物理化学得到了迅速发展，大量的研究成果被广泛地应用于各生产部门，例如食品、造纸、涂料、橡胶、建材、冶金、能源工业和土壤化学、材料化学、多相催化化学等。著名的物理学家和化学家如Polany、Langmuir、Rideal、Taylor和Eminett等，他们对表面吸附及表面基元反应机理作了许多开创性的研究，且创建了一些表面分析技术。格列菲斯(Griffith)于1921年根据裂缝假说，提出了关于理想脆性材料断裂的Griffith方程，将材料的强度与表面能、裂缝尺寸联系起来。虽然如此，但就学科领域而言，当时尚未独立成为表面物理化学，只是作为物理化学领域中胶体化学分支的组成部分。

60年代初，由于电子工业与航天技术的发展，打破了表面科学在50年代进展缓慢的局面。电子工业和航天技术的发展要求所有部件的尺寸尽量地缩小，以便增大表面积与体积之比，而且材料的表面特性在一定程度上支配着半导体技术和航空工业的发展。因此，迫切需要微观测试手段来对表面现象进行研究，促使超高真空设备不断完善，其真空度高达 10^{-6} 帕。另外，电子计算机和新的表面测试技术的不断引进，于是出现了低能电子衍射仪、俄歇电子能谱仪、X射线光电子能谱仪等，它们只要在面积很小的表面(一般为 1cm^2)上即可进行测试，并能获得可鉴别的信号。因此，促进了表面物理化学研究新局面的形成。

到了70年代，科学家以新发展起来的高分辨率电子能量损失谱(HREELS)来研究表面吸附物种和表面反应机理。Yates、Somorjai、Ertl等科学家将分子束技术推广到表面的研究中，从而将理论与应用的研究结合起来，致使表面吸附和表面反应动力学的研究向前迈进了一大步。从60年代末至70年代初，已经进入从微观水平上研究表面现象的阶段，表面科学得到了飞速发展，

表面科学终于作为一门独立的学科而被公认了。

目前，科学家已能在低于微米级的表面上，获得小于1%原子单层 (10^3 原子/cm²) 的原子信息，于是可在优于 10^{-7} 帕的超高真空下，从分子水平上研究表面现象。不少科学家正致力于催化剂和多相催化过程、有关表面的组成、结构和吸附态对表面反应的影响及表面机理的研究，从而寻找有实用价值的高效催化剂。

例如，在研究铁催化剂表面上氮和氢合成氨的过程中，发现铁 (γ) 单晶(111)面比铁的其它晶面上的反应速率快430倍。这是由于氮分子断裂成为氮原子过程是整个反应的控制步骤，这种氮键断裂需要七个铁原子组成的活性位，而铁 (γ) 单晶中只有(111)面正好具有如此七原子的活性位。这一成果是从模型催化剂出发，通过实验结果对实用催化剂进行模拟的方法取得的。发现多相催化反应的结构灵敏性是这类研究的重要成果，它对人工固氮研究具有重要的参考意义。多相催化表面的研究也有从实用催化剂出发，对实用催化剂表面特征和催化性质进行原位测定，为进一步改进和制造新催化剂提供直接的依据。在合成氨所用的四氧化三铁中，加入可增加其表面积的氧化铝和氮解离吸附的粘附系数的氧化钾等助催化机理的研究，是这一方法的收获。

因此，表面物理化学作为一门独立学科及其在科学研究中的重要性，已经越来越被人们所认识，且在国民经济中起着重要的作用。

第一章 物质表面

1.1 液体的表面张力和表面自由能

这本书的内容是讨论有关物质表面的物理化学。在此所指的表面实际上是二相之间的界面，而二相中的任何一相变化都会影响到界面的性质。

日常见到的表面现象，一般是气-液、气-固、液-液、液-固和固-固之间界面上发生的物理过程。其中以液体所呈现的表面现象尤为明显。因此，理解表面张力通常均由此入手。

表观静止的界面，如从微观角度来考察，它却是另一种情景。若以298K水及其饱和蒸气的平衡状态为例，并以气体分子运动论来估算，可以得知每秒每平方厘米的液面上，分别约有 1.14×10^{22} 个分子进出。结果表明，液体表面在宏观上似乎很平静，但在分子水平上，它完全处于剧烈的动乱状态。由此设想，表面层是一个边界模糊的区域，分子在此区域内的平均密度是以一定方式连续地下降。

由于二相中液体及其饱和蒸气分子的密度差异，使液体表面层与本体相内的分子受力情况也不相同。本体相内的一个分子与周围分子的相互作用力是平衡的（虽体系内涨落现象会引起分子微观不均匀分配，但平衡的最可几分配足以代表其分子分布），即其分子都处于均衡力场中；而表面层的分子与周围分子的作用力场却不平衡，它受到了一个指向本体相的压力。由此可知，要将本体相的一个分子移位至表面上，必须反抗其内压而作功。

众所周知，液体在空气中通常呈滴状。由此想象液体表面有

一种力，它使液体保持在一定范围内。生活中见到毛细管插入水里，水就会沿着毛细管内壁往上升，这

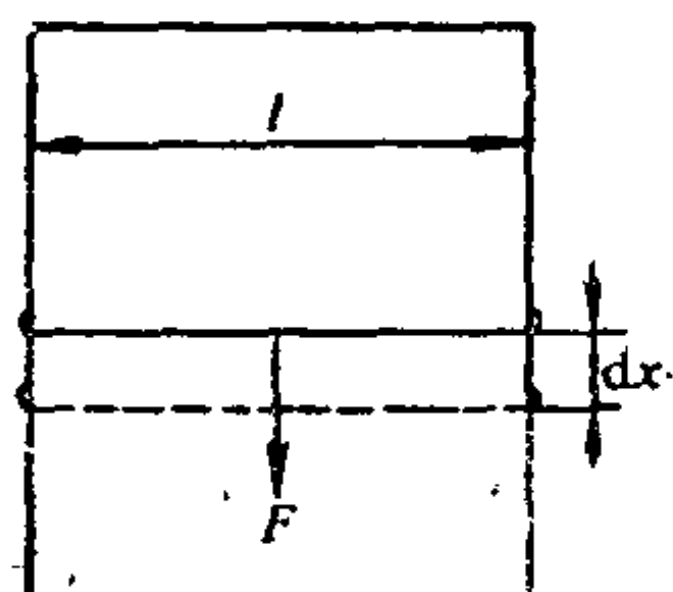


图 1.1 表面张力

同样可设想为表面上的力在起作用。因此，采用一个金属框，它带有可自由滑动而无摩擦力的直金属丝套环，液体在金属框中形成薄膜，详见图1.1。如果金属丝套环在 F 力作用下达到了平衡状态，则

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (1.1-1)$$

式中 F ——外界对金属丝套环的拉力；

l ——直金属丝套环的长度；

γ ——表面张力。

由此可见，表面张力犹如作用在表面（切在表面，垂直界面）单位长度上的力。只有在这种情况下才直感到它的存在。

若在图1.1增加一个无限小的 F 力，使金属环移动 dx 距离，显然液体膜的表面积扩大了 dA ($dA = 2l dx$)，而液体产生新表面多储存的能量就等于上述的表面扩大功 $F dx$ 。

以上的情况在日常生活中有不少例子，将一块固体粉碎成小颗粒状，必须对它作机械功，结果使其表面积增大。显然，固体粉碎得越细，表面积增加越大，则所需机械功就越高。

在热力学可逆过程中，扩大表面积所作的功将转变为能量而储存于物质扩大的表面积之中。由于上述 $\gamma = F dx / dA$ ，故表面张力和单位面积表面能量在量纲上的联系是达因/厘米 = $\frac{\text{达因} \times \text{厘米}}{\text{厘米}^2} = \frac{\text{尔格}}{\text{厘米}^2}$ 或牛顿/米 = 牛顿 \times 米/米² = 焦耳/米² (1焦耳/米² = 10³尔格/厘米²)。

由上可知，当扩大物质的表面即 dA 为正时，外界要对体系作功，它等于本体相内的成分被拉到表面层，从而扩大其表面所

需增加的能量。也就是说，表面能量超量为：

$$F dx = \gamma 2l dx = \gamma dA$$

根据能量最小原理，物体必有自发缩小的趋势，而此表面积缩小即 dA 为负时，体系就要对外作功而将同样大小的能量释放出来，于是又使表面能降低。有关热力学自由能的基本公式为：

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

由于 $dE = TdS - PdV - \delta W_R$

式中 W_R ——非膨胀功。

因此 $dG = VdP - SdT - \delta W_R$

所以，在恒温、恒压下， dG 就等于作最大的非膨胀功，即

$$(dG)_{T,P} = -\delta W_R$$

因为表面的最大非膨胀功是 γdA ，按热力学规定的正负符号，则

$$dG = (\gamma dA)_{T,P,n_i}$$

于是

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} \quad (1.1-2)$$

由此可知，表面张力是等温、等压、等组成下体系增加单位面积表面所需Gibbs自由能的增量。若用单位面积上的Gibbs自由能超量 G'' （常称比表面自由能）表示，则

$$G'' = \gamma = H'' - TS'' \quad (1.1-3)$$

式中 H'' 、 S'' ——分别表示单位面积上焓、熵的超量或比表面焓、比表面熵；

上标英文字母

S ——指表面的；

上标英文字母

us ——指单位表面积。

如果是在等压和表面积不变的情况下观察不同温度对 G'' 的影响，可将(1.1-3)式对 T 微分，即

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P = -S^s \quad (1.1-4)$$

将 (1.1-4) 和 (1.1-3) 二式合并可得:

$$\gamma = H^{us} + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P \quad (1.1-5)$$

在凝聚相中 $(PV)^{us}$ 很小, 使 H^{us} 与比表面内能 E^{us} 非常近似地相等, 于是 (1.1-5) 式可以写为:

$$E^{us} \doteq H^{us} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_P \quad (1.1-6)$$

(1.1-6) 式表示比表面能与比表面自由能的区别和联系。通常, 液体的表面张力随温度升高而下降, 所以比表面能 E^{us} 一般大于比表面自由能 G^{us} 。

对于色料、水泥和聚合物胶粉等固态物质, 一般均采用粉碎、研磨等操作进行分散, 此工艺虽然没有改变体系的总体积, 但是其总面积却显著地增加, 这是在恒容下增加体系自由能的过程。根据热力学 Helmholtz 自由能 (F) 基本公式, 即

$$F = E - TS$$

可得

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA$$

若是在等温、等容下, 则可以写为:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T, V, n_i} \quad (1.1-7)$$

由此式可知, 表面张力也是在等温、等容、等组成下将本体相的微粒移位至表面 (非膨胀功), 使体系增加单位面积表面所产生的 Helmholtz 自由能 (或称功函) 增加 F^{us} 。它也有如下关系式:

$$\left(\frac{\partial F^{us}}{\partial T}\right)_V = -S^{us} \text{ 和 } \gamma = E^{us} + T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_V$$

由于 $F^{us} = G^{us} = \gamma$, 故 F^{us} 也称比表面 (Helmholtz) 自由能。在通常的大气压下, 某一凝聚体系经非膨胀而增加表面积的过程, 一般可视为恒容过程。于是在不少场合下也使用 F^{us} (或 E^{us}) 来讨论

问题，提供了以表面内能来计算表面张力的途径。

以上说明了对于平衡表面既可用表面张力也能用比表面自由能来进行数学处理，即它们在数学上是相等的。但它们是不同的物理概念，后者表示产生单位面积新表面使体系自由能的增加，或者表示物质在主体相内的微粒移位至表面层（并非膨胀）而形成单位面积新表面所需消耗的可逆功，而前者却是物质表面层微粒间存在的一种平行于表平面的力。它导致液体表面的紧缩，从而维持了最小表面积的一定界面，即表面张力的大小反映表面自动收缩的趋势大小。有时为了更好地说明问题，往往将上述两个概念互换使用。

表面张力是多相系统的一个重要热力学性质，它在工程中有各种应用。例如，喷雾工艺，既可用于液体或溶液的分散和产品的蒸发以及干燥，也能用于调节空气的温度等。根据比表面自由能表达式，可以计算其中以分散为目的进行喷雾操作所需的最小功和热。

若已知293K水的密度和表面张力分别为： 998.2kg/m^3 和 $72.8 \times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ （72.8毫牛顿/米），而且 $\frac{d\gamma}{dT} = -0.152 \times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，现将1kg水缓慢地等温（293K）喷雾成平均半径为 10^{-6}m 的水滴，试求此雾化操作所需的最小功与热。

解：1kg水形成半径为 10^{-6}m 的液滴数为：

$$\frac{1\text{kg}}{(4/3)\pi(10^{-6}\text{m})^3 \times 998.2\text{kg/m}^3} = 2.392 \times 10^{14}$$

所有液滴的总表面积是：

$$A = 4\pi(10^{-6}\text{m})^2(2.392 \times 10^{14}) = 3.006 \times 10^3\text{m}^2$$

由 $\delta W_R = -\gamma dA$ 可得：

$$W_R = - \int_{A_0}^A \gamma dA = -\gamma(A - A_0)$$

此式的 A_0 是喷雾前1kg水的初始表面积。显然 $A \gg A_0$ ，则 A_0 可略，所以上述计算式可写为：

$$W_R = -\gamma A, \text{ 于是}$$

$$W_R = -(72.8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2) (3.006 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}) \\ = -218.8 \text{ J/kg}$$

$$H'' = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_P = 72.8 \times 10^{-3} - 293(-0.152 \times 10^{-3}) = 117.3 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

雾化后1kg水表面焓增加 $117.3 \times 10^{-3} \times 3.006 \times 10^3 = 352.6 \text{ J/kg}$

$$Q_R = T S'' A = 293[-(-0.152 \times 10^{-3})] (3.006 \times 10^3) \\ = 133.9 \text{ J/kg}$$

故此雾化操作至少需功218.8J/kg，吸热133.9J/kg。

由此可见，认识表面张力对指导生产是有益的。

表 1-1 某些液体在室温(293K)时的 γ 、 S'' 、 H'' 和密度

物 质	γ (10^{-3} 焦耳/米 ²)	$d\gamma/dT = -S''$ (10^{-3} 焦耳/米 ² ×度)	$H'' = \gamma - T(d\gamma/dT)$ (10^{-3} 焦耳/米 ²)	密 度 (千克/米 ³)
正己烷	18.4	-0.105	49.2	659.4
正辛烷	21.8	-0.096	49.9	703.6
乙醚	17.0	-0.116	51.0	713.5
苯	29.0	-0.099	58.0	879
甲苯	28.5	-0.081	52.2	867
间二甲苯	28.9	-0.077	51.4	864
CCl ₄	26.9	-0.092	53.9	1594.1
CHCl ₃	28.5	-0.135	68.5	1489
1, 2-二氯乙烷	32.2	-0.139	72.9	1257
CS ₂	32.3	-0.138	72.7	1263.2
H ₂ O	72.8	-0.152	117.3	998.2
Hg	484	-0.220	548	13546

1.2 拉普拉斯(Laplace)方程

众所周知，两个相通水池的水面均呈平面，而且处于同一高度。说明它们除了受大气压力外，没有任何附加压力施于其一的水表面。所以对平面液体而言，其附加压力为零。

将一毛细管插入液体内，有的液体（例如汞）则在毛细管中呈凸态的弯曲表面，并下降到低于管外平面汞的液面。可以设想为汞与管壁交界外的表面（或界面）张力产生一指向液体内部而参与体系力平衡的附加压力，即凸态液面受到了一个正的附加压力（凸态液面的曲率半径规定为正值），致使毛细管中的汞液面总是停留在低于汞液面之处。有的液体（例如水）却在毛细管中呈凹态的弯曲表面，并升高至高于平面水的表面。同样，可以想象为水的凹态弯曲表面也受到了一附加压力。由于凹态液面的曲率半径是负值，所以此附加压力为负值，即附加压力总是指向曲面的曲率中心一边。因此，毛细管中的水表面上升到力平衡处。上述现象说明附加压力、表面张力（或比表面自由能）和液面的曲率大小之间有着必然的密切联系。现在已从表面热力学导出了它们的关系式。

一般地说，描述一个曲面需要两个曲率半径，只有曲面为球面时，二个曲率半径才等同。图1.2表示一个任意曲面都可以用

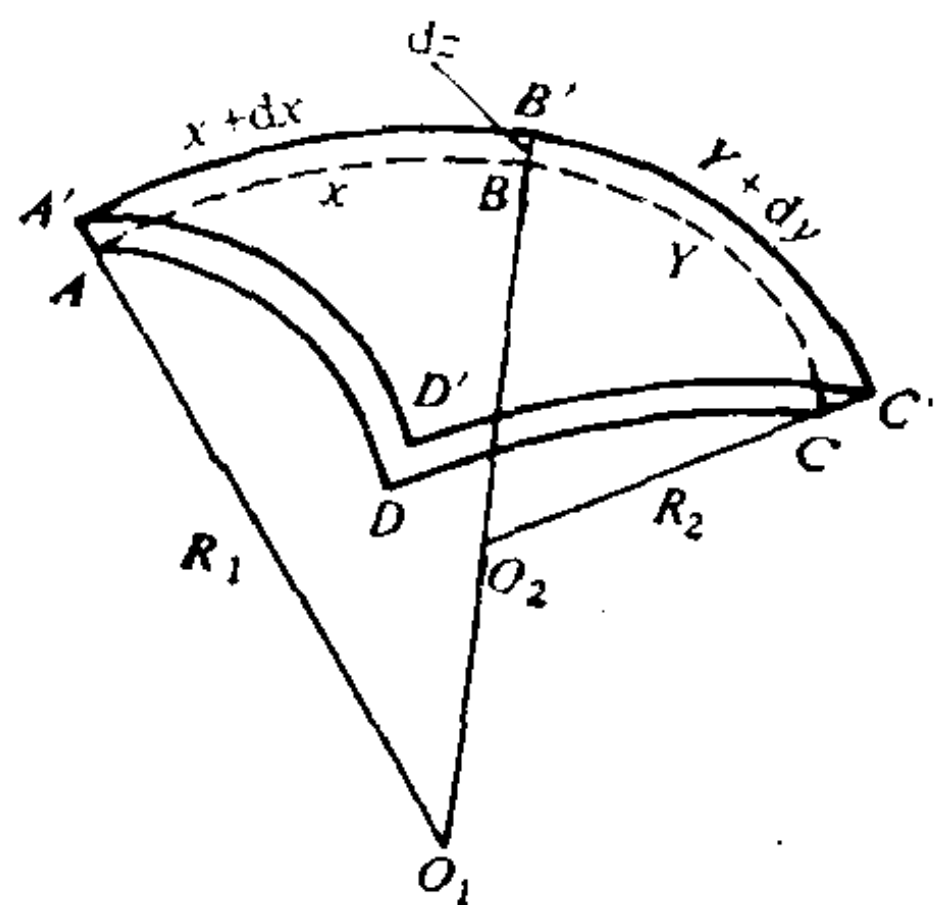


图 1.2 曲面 $ABCD$
扩大至 $A'B'C'D'$

两个互相垂直的平面截得的一小部分，并可由表面正交方向上所截弧长 x 和 y 的弧上，找到描述这一小部分曲面的两个曲率半径分别为 R_1 和 R_2 。假定曲面 $ABCD$ 向外移动了 dz 距离，此表面就扩大而成为 $A'B'C'D'$ ，相应的弧长分别增加至 $x + dx$ 和 $y + dy$ ，则

曲面面积的变化为：

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx + dxdy \approx xdy + ydx$$

从1.1可知，形成新表面的表面自由能增量为 γdA ，则

$$dG = \gamma(xdy + ydx) \quad (1.2-1)$$

如此地扩张表面时，一般需要膨胀功，它等于使曲面外移 dz 距离所施加于曲面两边的压力差 ΔP （即跨过界面存在着的压力差）乘

以它作用下的体积增量，即其增量为：

$$\frac{(y + dy) + y}{2} \cdot dz \frac{(x + dx) + x}{2} \approx xy dz$$

也就是说 ΔP 对曲面扩大作了表面功。当表面达到力学平衡时，体系所作的膨胀功等于此表面功。所以

$$\begin{aligned} \gamma(x dy + y dx) &= \Delta P(xy dz) \\ \Delta P &= \gamma(x dy + y dx)/(xy dz) \end{aligned} \quad (1.2-2)$$

根据相似三角形几何定理

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1}, \quad \frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2}$$

即 $dx = x \frac{dz}{R_1}, \quad dy = y \frac{dz}{R_2}$

将此式代入(1.2-2)式可得：

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.2-3)$$

这就是拉普拉斯方程。

现讨论此方程的几个特殊情况：

①球面

因 $R_1 = R_2 = R$ ，则

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.2-4)$$

若是液滴球面， $R = +$ ，对于液中气泡， $R = -$ 。

②液膜气泡

由于液膜与内外气相有两个界面，而这两个曲面的曲率半径近似地相等，都使 ΔP 指向泡中心，可以认为其表面积为一般液中气泡的2倍。则

$$\Delta P = 2 \cdot \frac{2\gamma}{R} = 4 \frac{\gamma}{R} \quad (1.2-5)$$

③圆柱形面

$$\text{设 } R_1 = \infty, \text{ 则 } \Delta P = \frac{\gamma}{R_2} \quad (1.2-6)$$

④平面

$R_1 = R_2 = \infty$, 则 $\Delta P = 0$, 即在平面上跨过界面的内外压差为零。

⑤两个曲率半径在表面相反面上形成马鞍形表面

在马鞍点上, 当 $\frac{1}{R_1} = -\frac{1}{R_2}$ 时, 该点的 $\Delta P = 0$ 。

以上讨论的是曲率半径不变而仅改变小面积元条件下的处理结果。基本上指出了附加压力、表面张力和曲面曲率半径间的定量关系。论证了毛细管中凹态曲面的液体上升和凸态曲面的液体下降等毛细现象, 还有气泡、液滴方面的一些表面现象。因此, 拉普拉斯方程不仅是测定表面张力的理论基础, 研究毛细现象和表面现象的基本公式, 而且具有实用价值。

必须指出, 在许多情况下, 当表面从一个位置移动至另一位置时, 其曲率半径也随之改变了, 即 ΔP 将随着表面位置的变化而改变。因此, 在定量计算中常出现误差。

例如: 空气通过硫酸干燥, 制取夹带某液体饱和蒸气的氮气或洗涤气体等, 常采用在相应溶液中鼓泡操作, 它所需要的附加压力可由拉普拉斯方程估算。设298K时氮气通过长10厘米直径为0.2厘米插入95.05%硫酸中的玻璃管, 在深度6厘米处鼓泡去除水蒸气, 鼓泡端是直径为 2×10^{-4} 厘米细孔, 查有关手册所得的数据是: 95.05% H_2SO_4 溶液的表面张力 $\gamma = 57.65 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 比重为1.8287, 换算得知它的5.67米液柱相当于一大气压。估算鼓泡所需施加的压力至少应等于鼓出气泡所产生的附加压力, 即

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2 \times 57.65 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-6} \times (101325)} = 1.138 \text{ 大气压}$$

利用毛细管中上升液柱与液面所受附加压力的力平衡公式, 即

$$\frac{2\gamma}{R} = \Delta P = \Delta \rho g h$$

求出上升液柱高度为:

$$h = \frac{2\gamma}{Rg\Delta\rho} = \frac{2 \times 57.65 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 1.8287 \times 10^3} = 6.4 \times 10^{-3} \text{米。}$$

上述液柱高度加上毛细管插入深度的液柱0.06米, 就是鼓泡前预先需逐出的液柱, 这也需要消耗部分压力, 它约等于

$$\frac{6.4 \times 10^{-3} + 0.06}{5.67} = 0.012 \text{大气压。}$$
所以应用拉普拉斯方程估

算以上鼓泡所需的压力为1.15大气压。

此外, 还应考虑加上对抗鼓泡装置后系统压力的压力(如鼓泡后放空于一大气压下, 就只需再加一大气压), 但这已不是表面物理化学的问题。由于鼓泡自小而大, 气泡的曲率半径可能不断发生变化, 上述估算就必然会发生误差。

1.3 液体表面张力的测定

测定液体表面张力的方法很多, 现择其常用的分别简介如下:

1.3.1 毛细上升原理及其方法

一般公认, 表面张力的测定以毛细上升法最为准确。这是由于它不仅具有比较完整的理论, 而且实验条件可以严密地控制。

首先介绍毛细上升的理论及其近似处理: 当液体完全湿润管壁时, 液-气界面与固体表面的夹角(接触角)为零, 则接界处的液体表面与管壁平行而且相切, 整个液面呈凹态形状。如果毛细管的横截面为圆形, 则半径越小, 弯月面越近似于半球形, 如图1.3所示。从1.2①的解析可知, 在 $R_1 = R_2 = r$ (毛细管半径)的条件下, (1.2-4)式可用

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.3-1)$$

代替。

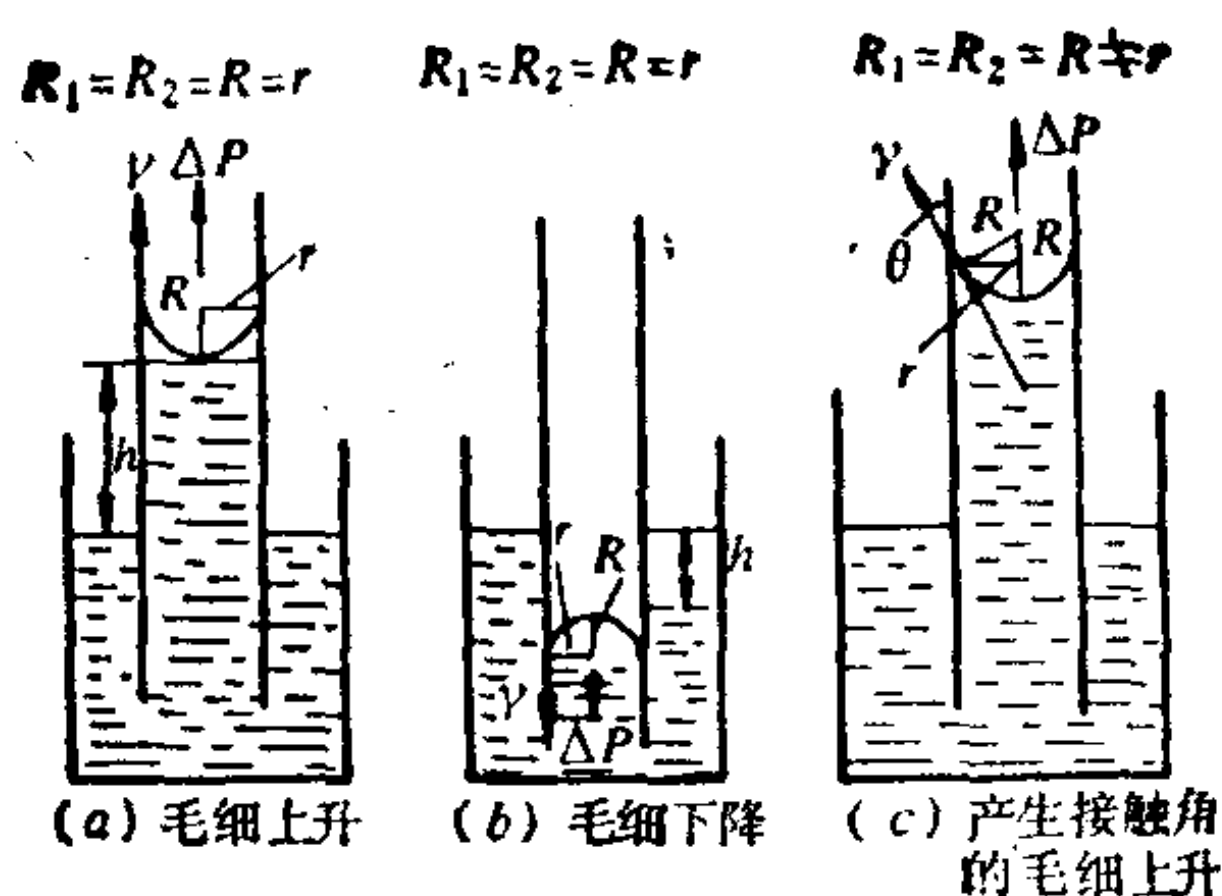


图 1.3 毛细现象

如果 h 为凹面底部至平液面的高度，当力平衡时， ΔP 就等于毛细管内液柱的静压强 $\Delta \rho g h$ ，即

$$\Delta P = \Delta \rho g h = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.3-2)$$

或令 $a^2 = r h = \frac{2\gamma}{\Delta \rho g} \quad (1.3-3)$

式中 ΔP —— 液、气二相密度差；

g —— 重力加速度；

a —— 毛细常数。

若液体完全不湿润毛细管，公式(1.3-1)仍然可用。但此时的液体呈凸液面而发生毛细下降，则 h 代表毛细下降深度，见图 1.3(b)。

通常的情况是液体与圆柱形毛细管间的接触角 θ 介于 $0 \sim 180^\circ$ ，即液体对毛细管的湿润程度处于完全湿润与完全不湿润之间的情况，见图 1.3(c)。

设弯液面仍为球形， $R_1 = R_2$ 而不等于毛细管半径 r 。从图 1.3(c) 中 R_1 与 r 的图解关系可得：

$$R_1 = \frac{r}{\cos \theta}$$

于是

$$\frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma}{r/\cos\theta}$$

因此, (1.3-2)式可以写为:

$$\Delta\rho gh = \frac{2\gamma}{r} \cos\theta \quad (1.3-4)$$

这是毛细公式。由此可知, 只要测得液柱上升(或下降)高度和接触角 θ 即可确定液体的表面张力。

必须指出, 尽管(1.3-4)式中考虑到接触角的修正, 但是仍以Laplace公式对毛细上升或下降现象作了近似处理。实际上弯月面并非球面, 而且凹月面上各点的曲率半径也不均等, 仅有凹月面上最低点的毛细上升高度才等于 h 。因此, 要精确地测定表面张力, 有待于对毛细公式作进一步校正。

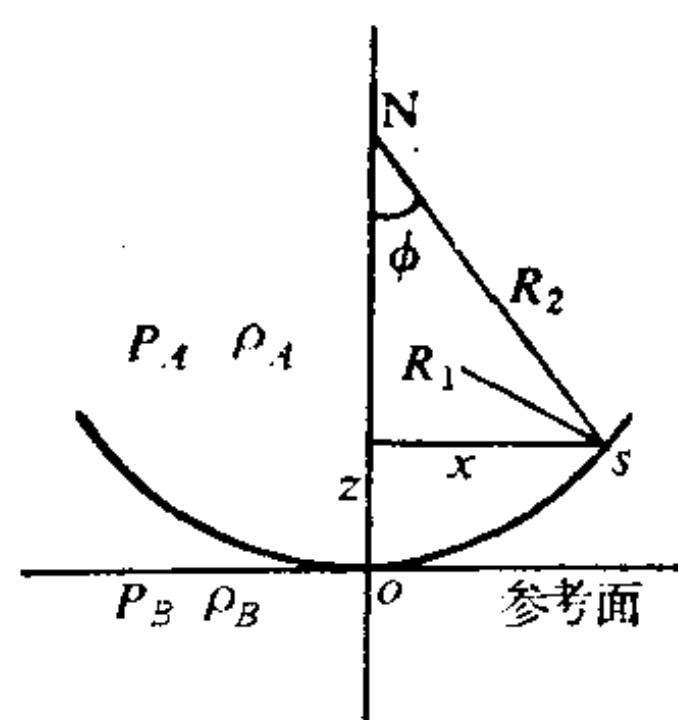


图 1.4 具有表面对称轴(ON)
弯月剖面
(真正表面是弯月曲线绕ON一周所成的面)

毛细管中液体的弯月面虽然不是球面, 但如果毛细管是圆柱形, 它的横截面就是圆周形, 而弯月面必是一个旋成曲面。所谓旋成曲面, 即由空间一曲线绕某轴旋转 360° 所形成的曲面, 如图1.4所示。设 ΔP 为某参考面上、下一高度坐标点的函数, 则 Laplace 方程可以改写为:

$$\Delta P(z) = \gamma [R_1^{-1}(x, y, z) + R_2^{-1}(x, y, z)] \quad (1.3-5)$$

式中 ΔP 、 R_1^{-1} 、 R_2^{-1} ——空间任意表面位置的函数。从解析几何得知, 具有表面对称轴的 R_1^{-1} 、 R_2^{-1} 函数分别为:

$$R_1^{-1} = \frac{d^2 z / dx^2}{[1 + (dz/dx)^2]^{3/2}} \quad (1.3-6)$$

$$R_2^{-1} = \frac{dz/dx}{x[1 + (dz/dx)^2]^{1/2}} \quad (1.3-7)$$

若将(1.3-6)和(1.3-7)式代入Laplace方程,即可通过解复杂的微分方程,求得具有对称轴界面上的 γ 值,这是毛细上升问题的精确解。无论是毛细管中的弯月面,还是在平面上所形成的液滴,它们均有对称轴,都可以用此方程处理。

为了使(1.3-5)式便于利用, Laplace公式有必要引入一定的坐标系统和参考面来描述旋成面的对称性。图1.4中 S 点是曲面上的任意点,它与参考面的距离为 z ,与 z 轴的距离为 x (x 也是 S 点绕 z 轴旋转而形成的圆周曲率半径); O 为曲面的最低点,也是坐标原点; R_1 是图1.4剖面的弯月曲线 S 点上的曲率半径; R_2 是曲面上 S 处垂直跨越纸面(即剖面)弯月曲线 S 点的曲率半径,它与对称轴(z 轴)上的 N 处以角 ϕ 成轴对称。 R_2 与 x 的关系为:

$$x = R_2 \sin \phi \text{ 或 } R_2^{-1} = \frac{\sin \phi}{x} \quad (1.3-8)$$

由于表面是对称的,所以液滴最低点(或顶点)或旋成面最低点(或顶点)的两个 R (即 R_1 和 R_2)值都相等。若以 b 代替此位置上的曲率半径,在液滴最低点(或顶点)跨过界面的压力差 ΔP (附加压力)为:

$$(\Delta P)_0 = \frac{2\gamma}{b} \quad (1.3-9)$$

式中注脚0——代表旋成曲面最低点。

显然(1.3-9)式与上述的(1.2-4)式相似。但是旋成曲面上其它点(如 S 处)的相界面内外侧压力差(即 S 点上附加压力)是以 (ΔP) 表示,现解析如下:

① A相

在A相中由于其相界面的 S 点高度 $h = z$,故在 S 点处所受的压力为:

$$P_A = (P_A)_0 + \rho_A g z$$

② B相

$$P_B = (P_B)_0 + \rho_B g z$$

于是在 S 处的 ΔP 为:

$$\begin{aligned}(\Delta P)_S &= P_A - P_B \\&= (P_A)_0 - (P_B)_0 + (\rho_A - \rho_B)gz \\&= (\Delta P)_0 + \Delta\rho gz\end{aligned}\quad (1.3-10)$$

以 $(\Delta P)_S - \Delta\rho gz$ 代替(1.3-9)式中的 $(\Delta P)_0$, 则

$$(\Delta P)_S - \Delta\rho gz = \frac{2\gamma}{b} \quad (1.3-11)$$

移项后得:

$$(\Delta P)_S = \frac{2\gamma}{b} + \Delta\rho gz \quad (1.3-12)$$

由于 Laplace 公式中 $R_2^{-1} = \frac{\sin\phi}{x}$, 则

$$\begin{aligned}\Delta P(z) &= \gamma \left(\frac{\sin\phi}{x} + \frac{1}{R_1} \right) = (\Delta P)_S = \frac{2\gamma}{b} + \Delta\rho gz \\ \frac{\sin\phi}{x} + \frac{1}{R_1} &= \frac{2}{b} + \frac{\Delta\rho gz}{\gamma} \\ \frac{\sin\phi}{x/b} + \frac{1}{(R_1/b)} &= 2 + \frac{\Delta\rho gb^2}{\gamma} \frac{z}{b} = 2 + \beta \frac{z}{b}\end{aligned}\quad (1.3-13)$$

式中 β ——代表 $\Delta\rho gb^2/\gamma = \frac{2b^2}{a^2}$ 。

不同的 β 值表示液体呈现不同形状的表面, 当 $\beta = 0$ 即 $\Delta\rho = 0$ 时, 液滴在重力场下必成球状。

若图1.4描绘的是液滴, 当 $\rho_A > \rho_B$ 时, β 则为正值(因 g 始终是正值, 它沿 z 的反方向作用于物体), 于是液滴呈扁圆球状, 它的重量力图将流体平摊在参考面上似铁饼形; 当 $\rho_A < \rho_B$ 时, β 为负值, 液滴呈长椭圆状, 有较大的上涨力, 使液滴在互不相溶的较高密度流体介质(如己烷滴在水中)内受垂直方向力的拉长而似蛋形。 β 为正值的多数情况是液滴在气体环境中; β 为负值的大多数情况是气泡出现在液体中, 这也可以从(1.3-12)式直接得出。由此推定, 对于躺滴, 平板下气泡或毛细管中弯月面的 β

参数为正；对伸长的形状，如悬滴或悬泡的 β 值为负。

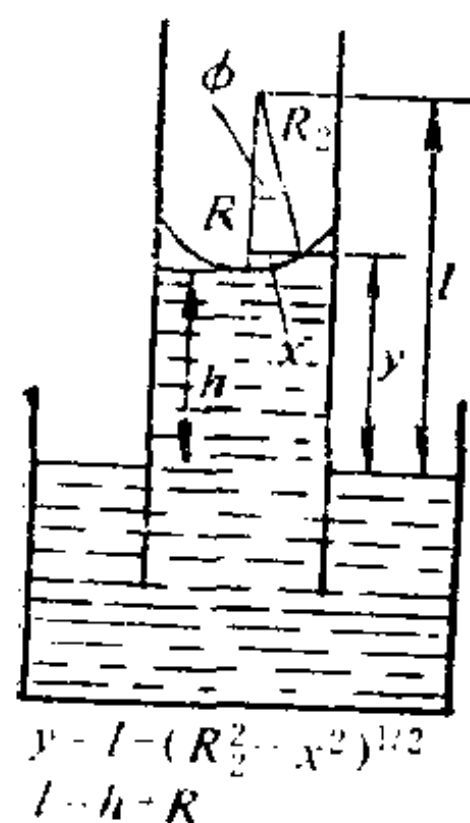


图 1.5 毛细管内的旋成面

根据上述原理，毛细管中液体上升，其液面上所受的附加压力与液面的形状有关。同理，与 ΔP 相互平衡的液柱重量也势必受液面形状的影响。然而近似处理采用了液柱高 h ，忽略了理应考虑计算其内的弯月部分的液体重量。假设

设毛细管内液柱的重量等于液柱总体积乘以比重（参见图1.5），即

$$W = \int_0^r 2\pi x y \cdot dx \cdot \Delta \rho g$$

当毛细管半径 $r \ll h$ 时，平衡的附加压力 ΔP 可用液柱重量除以受压面积来表示：

$$\frac{2\gamma}{R} = \Delta P = \frac{\int_0^r 2\pi x y dx \Delta \rho g}{\pi r^2}$$

$$\text{或 } \alpha^2 = \frac{2\gamma}{\Delta \rho g} = \frac{2R}{r^2} \int_0^r x y dx \quad (1.3-14)$$

对此求解简介几种情况如下：

瑞利(Raylesigh)假定 $\theta = 0$ 作为最有价值的特殊情况来求解。当 $R_1 = R_2 = r$ (半球面形弯月面)时， $\theta = 0$ ，则

$$\alpha^2 = r \left(h + \frac{1}{3} r \right) \quad (1.3-15)$$

式中 $\frac{r}{3}$ ——对弯月部分的液体重量修正；

$\left(h + \frac{1}{3} r \right)$ ——相当于与实际具有凹液面水柱同体积的一个平面水柱高度。

当 $R_1 = R_2 \approx r$ (非半球面的球面形, $R = \frac{r}{\cos \theta}$) 和 $\theta \approx 0$ 时, 将 $y = l - (R^2 - x^2)^{1/2}$ 和 $l = R + h$ 代入 (1.3-14) 式积分得:

$$a^2 = \frac{2R}{r^2} \left[\frac{r^2(R+h)}{2} + \frac{(R^2 - r^2)^{3/2}}{3} - \frac{R^3}{3} \right]$$

由于接触角 θ 不易测准, 所以选择半径相当小使 θ 趋于零的毛细管是非常必要的。

当 r 较大时, 因 $R_1 \approx R_2 \approx r$, 即弯月面成了旋成面, 则必须使用 (1.3-12) 式。在最低点 $Z = 0$ 时, $\Delta P = \frac{2\gamma}{b}$, 而旋成面上的其它点, ΔP 的数值可以自 $\Delta \rho g Z$ 与最低点的曲率半径 b 的大小得到。对于求解 a^2 , 只能采用一系列近似地处理而得函数的展开式:

$$a^2 = r \left(h + \frac{r^2}{3} - 0.1228 \frac{r^2}{h} + 0.1312 \frac{r^3}{h} \dots \right)$$

式中第二项后的各项是旋成面对球面偏差的修正。

勃西福斯(Bashforth)和阿当斯(Adams)利用 (1.3-13) 式计算了数值解, 即将不同 β 和 ϕ 值对 z/b 和 x/b 的关系编制了表格(参见表1-2)。苏登(Sugden)又进一步编了在 $\theta = 0$ 情况下的 r/b 对 r/a 关系表(参见表1-3), 以供后人计算表面张力时使用。

例如: 293K 时用毛细管上升法测定苯的表面张力, 所测得的某些数据如下: 毛细管半径 $r = 5.5 \times 10^{-4} \text{m}$, 苯上升高度

表 1-2 $\beta = 80$ 时, (1.3-13) 公式的数值解

ϕ , 度	x/b	z/b	ϕ , 度	x/b	z/b	ϕ , 度	x/b	z/b	ϕ , 度	x/b	z/b
5	0.08159	0.00345	60	0.32584	0.11076	100	0.33889	0.17458	150	0.30868	0.21995
10	0.14253	0.01133	70	0.33422	0.12863	110	0.33559	0.18696	160	0.30000	0.22396
20	0.21826	0.03097	80	0.33872	0.14531	120	0.33058	0.19773	170	0.29130	0.22632
30	0.26318	0.05162	90	0.34099	0.16067	130	0.32421	0.20684			
40	0.29260	0.07204				140	0.31632	0.21428			
50	0.31251	0.09183									

表 1-3 r/a 从 0.00 至 6.9 时的 r/b 值 (接触角为零)

r/a	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.00	1.0000	0.9999	0.9998	0.9997	0.9995	0.9992	0.9988	0.9983	0.9979	0.9974
0.10	0.9968	0.9960	0.9952	0.9944	0.9935	0.9925	0.9915	0.9904	0.9893	0.9881
0.20	0.9869	0.9856	0.9842	0.9827	0.9812	0.9796	0.9780	0.9763	0.9746	0.9728
0.30	0.9710	0.9691	0.9672	0.9652	0.9631	0.9610	0.9589	0.9567	0.9545	0.9522
0.40	0.9493	0.9474	0.9449	0.9424	0.9398	0.9372	0.9346	0.9320	0.9293	0.9265
0.50	0.9236	0.9208	0.9179	0.9150	0.9120	0.9090	0.9060	0.9030	0.8999	0.8968
0.60	0.8936	0.8905	0.8873	0.8840	0.8807	0.8774	0.8741	0.8708	0.8674	0.8640
0.70	0.8606	0.8571	0.8536	0.8501	0.8466	0.8430	0.8394	0.8358	0.8322	0.8286
0.80	0.8249	0.8212	0.8175	0.8138	0.8101	0.8064	0.8026	0.7988	0.7950	0.7913
0.90	0.7875	0.7837	0.7798	0.7759	0.7721	0.7683	0.7644	0.7606	0.7568	0.7529
1.00	0.7490	0.7451	0.7412	0.7373	0.7334	0.7295	0.7255	0.7216	0.7177	0.7137
1.10	0.7098	0.7059	0.7020	0.6980	0.6941	0.6901	0.6862	0.6823	0.6783	0.6744
1.20	0.6704	0.6665	0.6625	0.6586	0.6547	0.6508	0.6469	0.6431	0.6393	0.6354
1.30	0.6315	0.6276	0.6237	0.6198	0.6160	0.6122	0.6083	0.6045	0.6006	0.5968

续表 1-3

r/a	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
1.40	0.5929	0.5890	0.5851	0.5812	0.5774	0.5736	0.5697	0.5659	0.5621	0.5583
1.50	0.5545	0.5508	0.5471	0.5435	0.5398	0.5362	0.5326	0.5289	0.5252	0.5216
1.60	0.5179	0.5142	0.5106	0.5070	0.5034	0.4998	0.4963	0.4927	0.4892	0.4857
1.70	0.4822	0.4787	0.4753	0.4719	0.4686	0.4652	0.4618	0.4584	0.4549	0.4514
1.80	0.4480	0.4446	0.4413	0.4380	0.4347	0.4315	0.4283	0.4250	0.4217	0.4184
1.90	0.4152	0.4120	0.4089	0.4058	0.4027	0.3996	0.3965	0.3934	0.3903	0.3873
2.00	0.3843	0.3813	0.3783	0.3753	0.3723	0.3683	0.3663	0.3633	0.3603	0.3574
2.10	0.3546	0.3517	0.3490	0.3461	0.3432	0.3403	0.3375	0.3348	0.3321	0.3294
2.20	0.3267	0.3240	0.3213	0.3186	0.3160	0.3134	0.3108	0.3082	0.3056	0.3030
r/a	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2.0	0.384	0.355	0.327	0.301	0.276	0.252	0.229	0.206	0.185	0.166
3.0	0.149	0.133	0.119	0.107	0.097	0.088	0.081	0.074	0.067	0.061
4.0	0.056	0.051	0.047	0.043	0.039	0.035	0.031	0.028	0.025	0.022
5.0	0.020	0.018	0.017	0.015	0.014	0.012	0.010	0.009	0.008	0.007
6.0	0.006	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002

$h = 1.201 \times 10^{-2} \text{m}$ 。查得 $\rho_{\text{苯}} = 878.5 \text{kg/m}^3$, $\rho_{\text{空气}} = 1.4 \text{kg/m}^3$ 。对于未知的毛细常数可采用逼近法求 a , 即由 $a^2 = rh$ 计算毛细常数的一级近似值, $a_1^2 = 1.201 \times 0.0550 = 0.06606$, $a_1 = 0.2570$,

继而计算 $r/a_1 = \frac{0.0550}{0.2570} = 0.2140$, 自表1-3查得 $r/b = 0.9850$ 。

由此计算弯月面最低点曲率半径 b 的一级近似值, $b_1 = 0.0550/0.9850 = 0.05584$ 。又将 b_1 值代入 $a^2 = bh$, 就可求出 a 的二级近似

值, $a_2 = \sqrt{b_1 h} = \sqrt{0.05584 \times 1.201} = 0.2590$, $\frac{r}{a_2} = \frac{0.0550}{0.2590} = 0.2124$, 再从表 1-3 查得 $\frac{r}{b_2} = 0.9853$ 。由此算得二级近似值

$b_2 = 0.05582$ 。继续按同样操作可得 a 的三级近似值 $a_3 = 0.2589$ 。 a_3 与 a_2 相比, 其差值已在误差范围内, 表明上述的逼近法操作已完成, 可将此恒定的 a 值代入下式, 即

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{2} \Delta \rho g a^2 = \frac{1}{2} (878.5 - 1.4) \times 9.8 \times (0.2589)^2 / 100^2 \\ &= 28.81 \times 10^{-3} \text{N/m}。 \end{aligned}$$

此外, 也可采用 $a^2 = r \left(h + \frac{r}{3} \right)$ 式进行计算而得 $a^2 = 0.6706$,

由此计算表面张力 $\gamma = 28.82 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 。显然, 这二种方法的计算结果相差无几, 是属于计算误差范围内, 说明二种方法似乎具有同等价值。根据上述的 γ 值计算弯月面最低点所承受的附加压力为:

$$(\Delta P)_0 = \frac{2 \times 28.81 \times 10^{-3}}{5.582 \times 10^{-4}} = 103.22 \text{N/m}^2$$

103.22帕斯卡相当于 $\frac{103.22}{101325} = 1.02 \times 10^{-3}$ 大气压。

由上可知, 毛细管法的理论研究比较深入, 实验条件比较简单, 实验数据较易测准。

必须注意, 选择较细且内腔为圆柱面的毛细管, 它最好能被待测液体完全湿润, 使接触角趋近于零, 毛细管必须极为洁净,

表 1-4 最大气泡压力法的校正因子(r/a 从0至1.50时 x/r 的最小值)

r/a	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	1.0000	0.9999	0.9997	0.9994	0.9990	0.9984	0.9977	0.9968	0.9958	0.9946
0.1	0.9934	0.9920	0.9905	0.9888	0.9870	0.9851	0.9831	0.9809	0.9786	0.9762
0.2	0.9734	0.9710	0.9682	0.9653	0.9623	0.9592	0.9560	0.9527	0.9492	0.9456
0.3	0.9419	0.9382	0.9344	0.9305	0.9265	0.9224	0.9182	0.9138	0.9093	0.9047
0.4	0.9000	0.8952	0.8903	0.8853	0.8802	0.8750	0.8698	0.8645	0.8592	0.8538
0.5	0.8481	0.8429	0.8374	0.8319	0.8263	0.8207	0.8151	0.8094	0.8037	0.7979
0.6	0.7920	0.7860	0.7800	0.7739	0.7678	0.7616	0.7554	0.7493	0.7432	0.7372
0.7	0.7312	0.7252	0.7192	0.7132	0.7072	0.7012	0.6953	0.6894	0.6835	0.6776
0.8	0.6718	0.6660	0.6603	0.6547	0.6492	0.6438	0.6385	0.6333	0.6281	0.6230
0.9	0.6179	0.6129	0.6079	0.6030	0.5981	0.5933	0.5885	0.5838	0.5792	0.5747
1.0	0.5703	0.5659	0.5616	0.5573	0.5531	0.5489	0.5448	0.5408	0.5368	0.5329
1.1	0.5290	0.5251	0.5213	0.5176	0.5139	0.5103	0.5067	0.5032	0.4997	0.4962
1.2	0.4923	0.4895	0.4862	0.4829	0.4797	0.4765	0.4733	0.4702	0.4671	0.4641
1.3	0.4611	0.4582	0.4553	0.4524	0.4496	0.4468	0.4440	0.4413	0.4386	0.4359
1.4	0.4333	0.4307	0.4281	0.4256	0.4231	0.4206	0.4181	0.4157	0.4133	0.4109
1.5	0.4085									

实验时毛细管要与液面保持垂直。因此，常使用透明的玻璃毛细管，它不仅被大多数液体湿润，而且是透明的，使用时较为方便。

必须指出，毛细管法与接触角关系较大，接触角又不易被测定；待测液体的用量较大，则要求有较多的试样；不能测定液-液界面张力。

上述对毛细管内腔形状的要求很严，但亚当 (Adam) 认为，倘若毛细管内腔有6%的椭圆率，其测定所带来的误差仍小于1%。

1.3.2 最大泡压法

这也是测定液体表面张力的一种常用方法。将一根毛细管插入待测液体中，从管中缓慢地通入惰性气体对其内的液体施以压力，使它能在管端形成气泡逸出，如图1.6(a)所示。

当上述的管径较小时，可以假定所产生的气泡都是球面的一部分，但是气泡在生成及发展过程中，气泡的曲率半径将随惰性气体的压力变化而改变，见图1.6(b)。当气泡的形状恰为半球形时，气泡的曲率半径为最小，

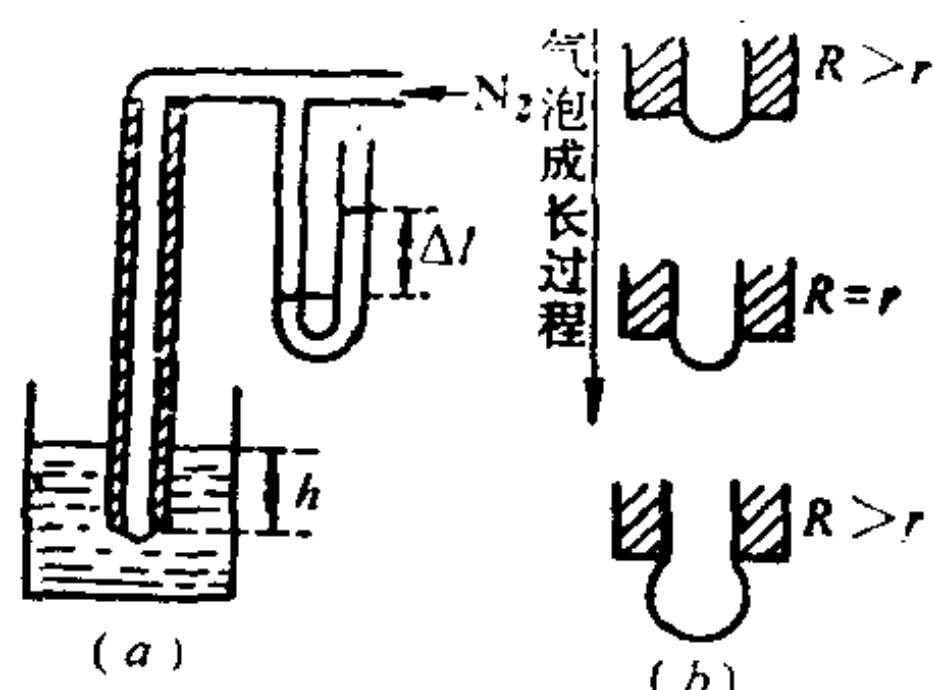


图 1.6 最大泡压法

时，气泡的曲率半径为最小，它正好等于毛细管半径。如果气泡的半径达到了最小， ΔP 就成为最大，此时继续通入惰性气体，气泡便会猛然胀大，并且迅速地脱离管端逸出或突然破裂。

若在毛细管上连一个U型压力计(其中液体的密度为 ρ ，两液柱的高度差为 Δl)， ΔP_{max} 就能自实验测得，由于

$$\Delta P_{max} = \Delta \rho g \Delta l$$

$$\Delta \rho = \rho_{液} - \rho_{气}$$

$$\Delta P_{max} = \frac{2\gamma}{R}$$

假如待测液体能湿润毛细管，则气泡是在毛细管的内腔形成，此时的 R 即为毛细管内腔半径 r 。从图1.6(a)可见，毛细管底端插

入了液面之下，其深度为 h ，则 ΔP_{max} 应是：

$$\frac{2\gamma}{r} = \Delta P_{max} = \Delta \rho g \Delta l - P_{液} \quad (1.3-16)$$

式中 $P_{液}$ ——相当于液体深度为 h 静液压力即 $\Delta \rho' gh$ 。

$$\Delta \rho' = \rho' - \rho_{气}$$

ρ' ——待测液体的密度。

当毛细管端切液面时， $h = 0$ ，则 $P_{液}$ 可略去。

由上可知，最大泡压法的基本原理简单，但其处理仅限于毛细管很细的情况，否则就不符合上式。假如所用的毛细管较粗，管端逸出的气泡与球状有显著的差异，大量的实验结果表明，若 r/a 比值达到0.05，此时仍按照(1.3-16)式计算液体表面张力，则其误差较大，必须对此进行修正。因此，苏登提出了对其修正的办法，并制成了 $r/a-x/r$ 关系表。 x 的定义为 $x = \frac{a^2}{h}$ 。由于 a 值是未知数，势必要以上述的逼近法进行计算，然后查表1-3，从而求出其值，即可先利用(1.3-3)式 $a^2 = rh$ 算得 a_1 值，由此得知 r/a_1 比值，再查表1-4而得 x/r 比值。然后从 $a^2 = xh$ 求得毛细常数的二级近似值，即 $a_2 = \sqrt{xh}$ 。如此反复进行至 a 值恒定为止。

必须指出：若使用的毛细管很细，采用最大泡压法测定的精确度可达百分之零点几，而且与接触角无关，测定的速度也很快；毛细管端的气泡一般控制在每秒逸出一个气泡为宜；此法尚

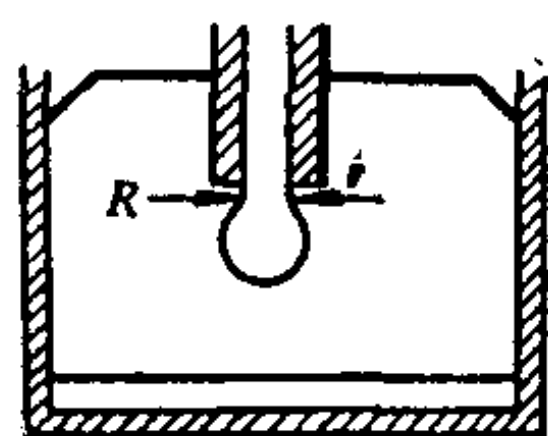


图 1.7 滴重法示意图

可用于测量不易接近或远距离操作的液体表面张力（例如熔融金属、窑炉中的液料等）；此测定方法还能用来研究溶液表面张力的时间效应。这是由于最大泡压法迅速形成新鲜气泡——溶液界面上的溶质吸附与时间有关，导致溶液的表面张力随时间变化。

1.3.3 滴重法

这是一种具有统计平均性质又较精确而方便的方法。它既可测定液体在气体环境中的界面张力，也能测定液-液界面张力。

如图1.7(见33页)所示，使待测液体在恒温条件下通过管尖，缓慢地形成液滴落入容器内，待收集至足够数量的液体时称量。根据总滴数算出每滴液滴的平均重量(mg)，就可按泰特(Tate)定律：

$$mg = 2\pi R\gamma \quad (1.3-17)$$

计算表面张力，也就是表面张力所能拉住液体的最大重量等于管尖周长和液体表面张力的乘积。式中 R ——液滴顶部半径。

如果待测的液体不能湿润管尖材料， R 取内径 r ，反之取外径。

必须指出：液滴落下前所形成的细长液柱在力学上是不稳定的，即液滴上半部分半径缩小，下半部分半径扩大，最后形成液滴落下时，只有下半部分的液体真正落入容器内，而上半部分的液滴仍与管尖相连，并成为下一个液滴的一部分。这是由于表面张力作用下的近管口液体受到其液滴重力作用，过早地拉伸而断裂所致。因此，所得液滴的实际重量(mg)要比计算值(mg)小得多。

哈金斯(Harkins)和布朗(Brown)对上述偏差作了以下修正。他们认为，如果 r/a 比值给定，即液滴的形状确定，便可在(1.3-17)式中引入修正系数 f ，则

$$mg = 2\pi R\gamma f \quad (1.3-18)$$

并且得出 f 是 $\left(\frac{r}{a}\right)$ 的函数，另外还与液体的本性有关。他们采用不同半径的毛细管作实验，发现

$$f = \phi\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$$

关系，从而列出了表格和画出曲线备查。函数式中 V 是液滴的体积。

威尔金森(wilkenson)等人用实验数据拟合了如下方程,即

$$f = 0.9045 - 0.7249 \left(\frac{r}{V^{1/3}} \right) + 0.4293 \left(\frac{r}{V^{1/3}} \right)^2 \quad (1.3-19)$$

此式的适用范围是 $0.3 < \frac{r}{V^{1/3}} < 1.2$ 。

对于密度已知的液体或溶液,可以采用液滴体积法测定其表面张力较为方便。设液滴的体积为 V ,密度为 ρ ,代入(1.3-18)式可得:

$$\rho V g = 2\pi r \gamma \text{ 或 } \gamma = \rho V g / 2\pi r f \quad (1.3-20)$$

应用此方法实验时,管尖要磨平,不能有缺口。先用显微镜装置测其直径($2r$),然后进行恒温实验,测出液体的每滴质量 m 或 V ,从而求出 $\frac{r}{V^{1/3}}$,再由表1-5和(1.3-20)式求得表面张力。毛细管半径 r 与液滴体积 V 最好要选配得当,使 $\left(\frac{r}{V^{1/3}} \right)$ 取值在0.6~1.2的最佳范围内,因为此时 f 的变化最缓慢,能使测定结果准确至0.1%。对于挥发性液体,必须将实验系统密封好,以防止蒸发

表 1-5 滴重法的修正系数

$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	f
0.00	(1.0000)	0.75	0.6032	1.225	0.656
0.30	0.7256	0.80	0.6000	1.25	0.652
0.35	0.7011	0.85	0.5992	1.30	0.640
0.40	0.6828	0.90	0.5998	1.35	0.623
0.45	0.6669	0.95	0.6034	1.40	0.603
0.50	0.6515	1.00	0.6098	1.45	0.583
0.55	0.6362	1.05	0.6179	1.50	0.567
0.60	0.6250	1.10	0.6280	1.55	0.551
0.65	0.6171	1.15	0.6407	1.60	0.535
0.70	0.6093	1.20	0.6535		

而引起损失，同时应当使液滴缓慢地脱落。

此方法也可用于液-液界面张力的测定，即使一种液体在另一种液体中形成液滴，并按下式计算界面张力 γ_{12} ：

$$\gamma_{12} = (\rho_1 - \rho_2) V g / 2\pi r f \quad (1.3-21)$$

式中 ρ_1, ρ_2 ——分别为1, 2种液体的密度。

测定液-液界面张力对于研究液-液萃取与乳化作用等方面很有价值。

原则上，滴重法属于动态法，对于建立平衡态表面张力缓慢的溶液体系并不适用。但可以利用其动态特点测定动态表面张力，即在建立平衡态前，随着液滴脱落时间变化的表面张力，大约能测至0.1秒滴。

1.3.4 DuNouy 吊环法

这种方法的应用很广泛。从表面张力的基本概念得知，欲使

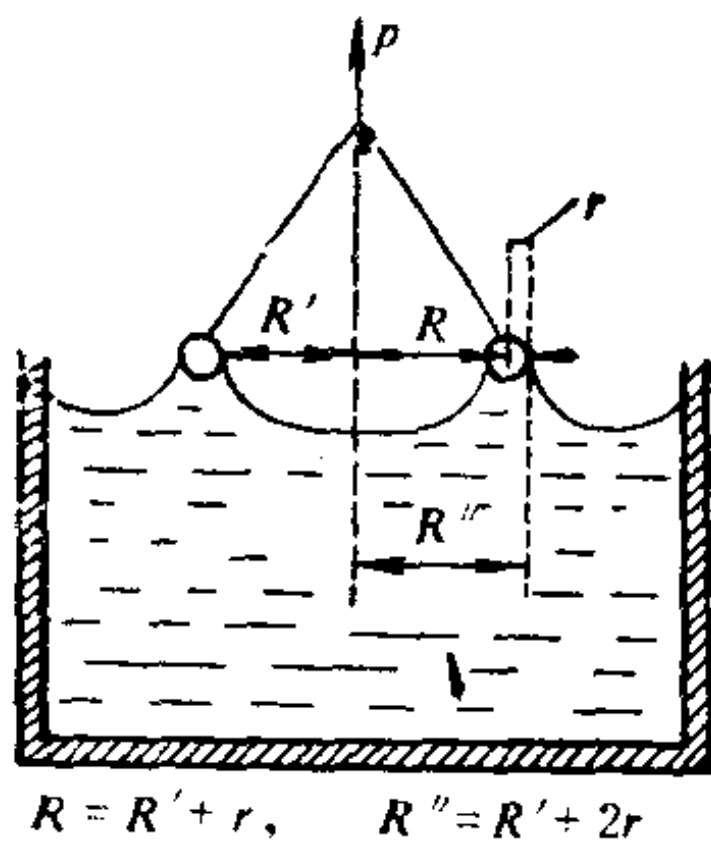


图 1.8 吊环法示意

浸在液面上的金属环（铂丝制成）脱离液面，其所需的最大拉力，等于吊环自身重量加上表面张力与被脱离液面周长的乘积。如图1.8所示，将吊环水平地置于液面或界面上，用天平把环正好拉离液面的力为 P ，设该环被拉时，它尚未脱

离而带着圆筒形液体，则

$$\begin{aligned} P &= W_{\text{吊环}} + 2\pi R' \gamma + 2\pi (R' + 2r) \gamma \\ &= W_{\text{吊环}} + 4\pi R \gamma \end{aligned} \quad (1.3-22)$$

式中 $W_{\text{吊环}}$ ——吊环自身重量；

后二项——分别为内外二液面对环所施加的表面作用力；

R' ——环的内半径；

$(R' + 2r)$ ——环的外半径；

R ——吊环的平均半径。

令此表面作用力 $F = P - W_{\text{吊环}}$ ，而 $F = mg$ 即吊环所提起的液体重量，则

$$F = P - W_{\text{吊环}} = 4\pi R\gamma \quad (1.3-23)$$

Harkins和Jordan发现上式与实际数据有很大的差异，其误差最高可达25%，这是由于被拉起的液体并非标准的圆筒形所致。于是他们模拟了滴重法中所采用的办法，即引进了校正因子 f ，通过对大量实验数据的分析和总结，发现 f 与二个无因次量 (R^3/V 和 R/r) 有关，所以

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R} f \quad (1.3-24)$$

$$\text{而 } f = f(R^3/V, R/r) \quad (1.3-25)$$

式中 V ——吊环所提起的弯筒状液体的实际体积。它可由下式求得：

$$F = V\rho g = mg$$

其中 ρ ——液体密度。

图1.9是在一定的 R/r 比值下，以 f 对 R^3/V 所作的一系列曲线，反映了他们所得数据表的概貌。更正确的校正数据可查专著。

吊环法也可用于液-液界面张力的测定。对于溶液，测定时必须注意其表面张力有时间效应。此外，将吊环拉离液面时要特别小心，以免液面发生扰动。

1.3.5 吊板法

Wilhelmy采用竖平板插入液体而使其底边与液面接触的方法测定了表面张力。他根据杠杆原理，在天平的一端挂上显微镜的盖玻片、云母片或铂箔，另一端加上砝码，使天平达到了平衡，见图1.10所示。由此可知：

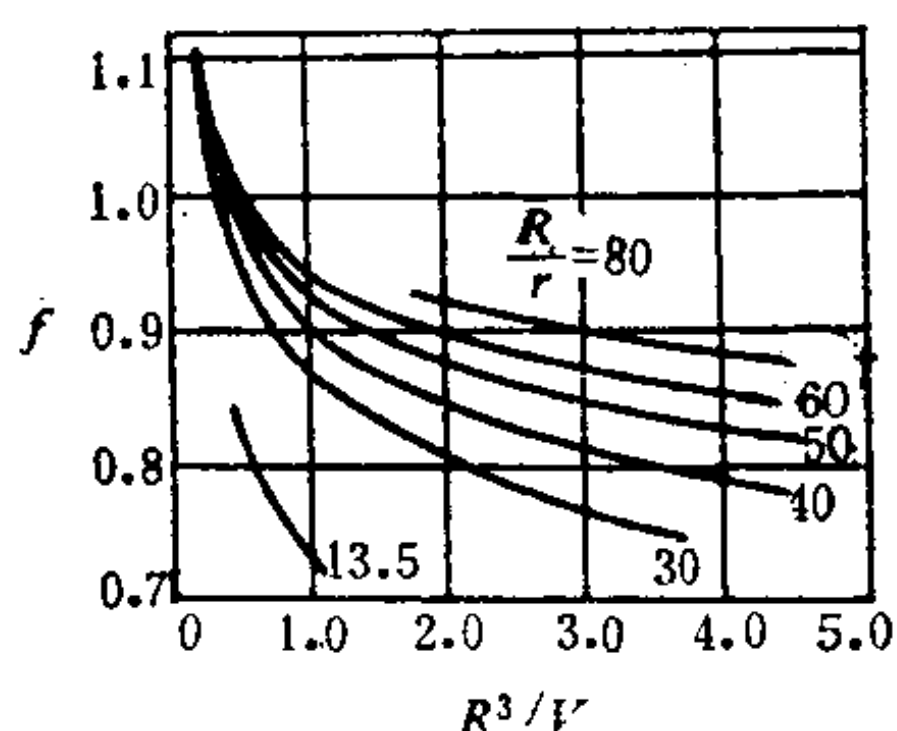
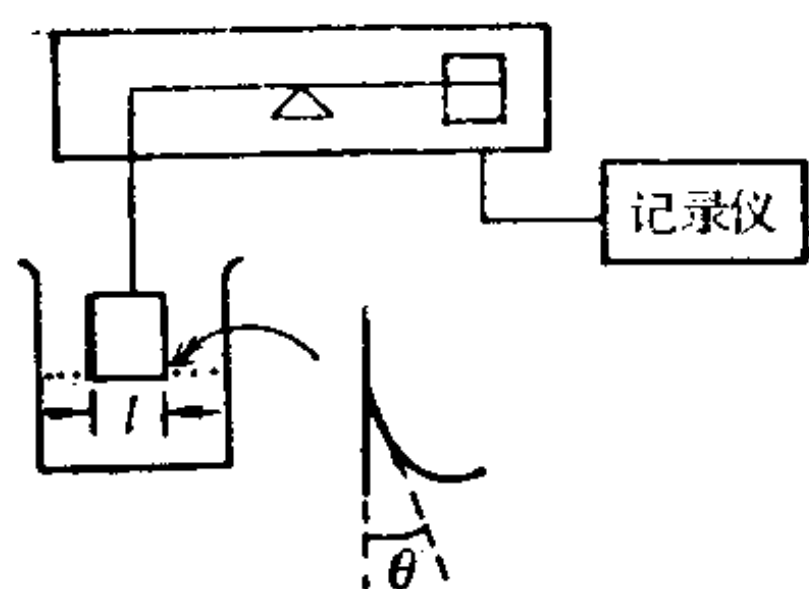


图 1.9 吊环法的校正因子



$$W_{\text{砝码}} = W_{\text{板}} + 2(l + t)\gamma \cos\theta \quad (1.3-26)$$

式中 l ——长方形竖平板与液体表面接触的底边长度；
 t ——平板厚度。

图 1.10 Wilhelmy吊板法 若取 $t \rightarrow 0$ ，由于接触角 θ 难于测准，故不能以 (1.3-26) 式测求 γ 值。一般是使 $\theta \rightarrow 0$ ，而 $\cos\theta \rightarrow 1$ ，则上式变为：

$$W_{\text{砝码}} = W_{\text{板}} + 2l\gamma, \quad \Delta W = W_{\text{砝码}} - W_{\text{板}} = 2l\gamma \quad (1.3-27)$$

由此式算得的表面张力 γ 值可准确至 0.1%。

关于吊板恰好与液面接触，既可采用脱离法，测定吊板脱离此液所需与表面张力相抗衡的最大拉力，也可将液面缓慢地上升至刚好与天平悬挂已知重量的吊板接触，然后测定其增量 (ΔW)，再由 (1.3-27) 式求得表面张力 γ 值。目前这种方法的应用较广泛，所用的天平上一般都带有自动记录装置。

由上可知，吊板法的基本特点是直观可靠，而且不需要校正因子，这与其它脱离法有所不同。但为了使吊板法全被待测液体湿润，则需预先将吊板加工成粗糙表面，并处理得非常洁净。

1.3.6 静态法

所谓静态法是指根据液滴或气泡在静止时的形态来测定表面张力的方法。液滴或气泡有成球状的倾向，而流体静压力（承受的重力产生的）有使其变形的趋势。因为表面能与面积有关，面积依线性大小的平方变化；但重力作用所产生的畸变作用却与体积有关，而体积则依线性大小的三次方变化。所以，小液滴（或小气泡）易成球形，大液滴（或大气泡）易于变形。同理，若二种液体密度相同，则一种液体在另一种液体中将呈球状。当重力和表面张力作用达到平衡时，原则上能从液滴或气泡的形状来确定表面张力。图1-11是应用 $\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta\rho g z + \frac{2\gamma}{b}$ 式的

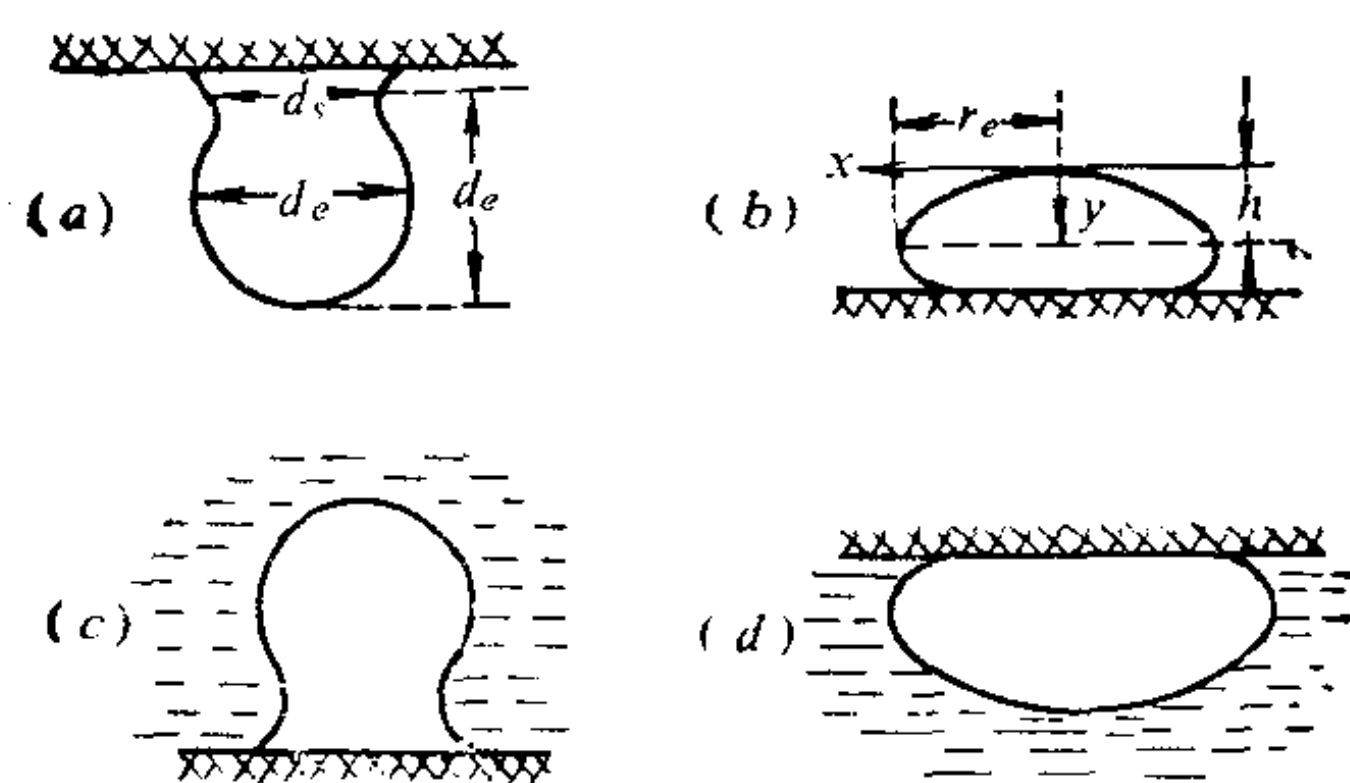


图 1.11 悬或躺(贴)的液滴(气泡)的各种形状
(a) 悬滴; (b) 躺滴; (c) 悬泡; (d) 贴泡。

各种情形。当采用 (1.3-13) 式时, 从 1.3.1 可知, 图 1-11 中 (a) 悬滴或 (c) 悬泡由于流体静压力而使其 (悬滴或悬泡) 伸长, 无因次参数 β 为负数。

这种方法的测定是在没有扰动的条件下使液体形成液滴或气泡, 然后设法测定其大小, 例如通过所拍摄的照片。此方法也适用于观察表面张力长期随时间变化的规律。

(1) 悬滴法

管端悬滴 (或悬泡) 在长大过程中, 流体静压力 ΔP_w 的变化最终能达到与顶点曲率所引起的附加压力 (ΔP)。平衡的程度, 因此悬滴会伸长。处理此类问题时使用 (1.3-13) 式比 (1.3-5) 式更方便。

Andreas 等人指出, 形状因子 S 是决定形状之量中最容易测定的数据。它定义为

$$S = d_s / d_e$$

式中 d_e ——赤道半径;

d_s ——离液滴底端向上距离 d_e 处的直径。

d_e 、 d_s 可见图 1.11 所示, 其数据均可用照相和比长仪等确定。在 (1.3-13) 式中, 难于被测定的液滴大小之参数 b 和决定形状的无因次参数 β , 可以通过定义定形量 $H = -\beta \left(\frac{d_e}{b} \right)^2$ 而取得相

表 1-6 悬滴法计算界面张力的 $\frac{1}{H} \sim S$ 函数关系数值(可使用直线内插法)

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.30	7.09837	7.03966	6.98161	6.92421	6.86746	6.81135	6.75586	6.70099	6.64672	6.59306
0.31	6.53998	6.48748	6.43556	6.38421	6.33341	6.28317	6.23347	6.18431	6.13567	6.08756
0.32	6.03997	5.99288	5.94629	5.90019	5.85459	5.80946	5.76481	5.72063	5.67690	5.63364
0.33	5.59082	5.54845	5.50651	5.46501	5.42393	5.38327	5.34303	5.30320	5.26377	5.22474
0.34	5.18611	5.14786	5.11000	5.07252	5.03542	4.99868	4.96231	4.92629	4.89061	4.85527
0.35	4.82029	4.78564	4.75134	4.71737	4.68374	4.65043	4.61745	4.58479	4.55245	4.52042
0.36	4.48870	4.45729	4.42617	4.39536	4.36484	4.33461	4.30467	4.27501	4.24564	4.21654
0.37	4.18771	4.15916	4.13087	4.10285	4.07509	4.04759	4.02034	3.99334	3.96660	3.94010
0.38	3.91384	3.88786	3.86212	3.83661	3.81133	3.78627	3.76143	3.73682	3.71242	3.68824
0.39	3.66427	3.64051	3.61696	3.59362	3.57047	3.54752	3.52478	3.50223	3.47987	3.45770
0.40	3.43572	3.41393	3.39232	3.37089	3.34965	3.32858	3.30769	3.28698	3.26643	3.24606
0.41	3.22582	3.20570	3.18587	3.16614	3.14657	3.12717	3.10794	3.08886	3.06994	3.05118
0.42	3.03258	3.01413	2.99583	2.97769	2.95969	2.94184	2.92415	2.90659	2.88918	2.87192
0.43	2.85479	2.83781	2.82097	2.80426	2.78769	2.77125	2.75496	2.73880	2.72277	2.70687

续表 1-6

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.44	2.69110	2.67545	2.65992	2.64452	2.62924	2.61408	2.59904	2.58412	2.56932	2.55463
0.45	2.54005	2.52559	2.51124	2.49700	2.48287	2.46885	2.45494	2.44114	2.42743	2.41384
0.46	2.40034	2.38695	2.37366	2.36047	2.34738	2.33439	2.32150	2.30870	2.29600	2.28339
0.47	2.27088	2.25846	2.24613	2.23390	2.22176	2.20970	2.19773	2.18586	2.17407	2.16236
0.48	2.15074	2.13921	2.12776	2.11640	2.10511	2.09391	2.08279	2.07175	2.06079	2.04991
0.49	2.03910	2.02838	2.01773	2.00715	1.99666	1.98623	1.97588	1.96561	1.95540	1.94527
0.50	1.93521	1.92522	1.91530	1.90545	1.89567	1.88596	1.87632	1.86674	1.85723	1.84778
0.51	1.83840	1.82909	1.81984	1.81065	1.80153	1.79247	1.78347	1.77453	1.76565	1.75683
0.52	1.74808	1.73938	1.73074	1.72216	1.71364	1.70517	1.69676	1.68841	1.68012	1.67188
0.53	1.66369	1.65556	1.64748	1.63946	1.63149	1.62357	1.61571	1.60790	1.60014	1.59242
0.54	1.58477	1.57716	1.56960	1.56209	1.55462	1.54721	1.53985	1.53253	1.52526	1.51804
0.55	1.51086	1.50373	1.49665	1.48961	1.48262	1.47567	1.46876	1.46190	1.45509	1.44831
0.56	1.44158	1.43489	1.42825	1.42164	1.41508	1.40856	1.40208	1.39564	1.38924	1.38288
0.57	1.37656	1.37028	1.36404	1.35784	1.35168	1.34555	1.33946	1.33341	1.32740	1.32142

续表 1-6

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.58	1.31549	1.30958	1.30372	1.29788	1.29209	1.28633	1.28060	1.27491	1.26926	1.26364
0.59	1.25805	1.25250	1.24698	1.24149	1.23603	1.23061	1.22522	1.21987	1.21454	1.20925
0.60	1.20399	1.19873	1.19356	1.18839	1.18325	1.17814	1.17306	1.16801	1.16300	1.15801
0.61	1.15305	1.14812	1.14322	1.13834	1.13350	1.12868	1.23389	1.11913	1.11440	1.10969
0.62	1.10501	1.10036	1.09574	1.09114	1.08656	1.08202	1.07750	1.07300	1.06853	1.06409
0.63	1.05967	1.05528	1.05091	1.04657	1.04225	1.03796	1.03368	1.02944	1.02522	1.02102
0.64	1.01684	1.01269	1.00856	1.00446	1.00037	0.99631	0.99227	0.98826	0.98427	0.98029
0.65	0.97635	0.97242	0.96851	0.96463	0.96077	0.95692	0.95310	0.94930	0.94552	0.94176
0.66	0.93803	0.93431	0.93061	0.92693	0.92327	0.91964	0.91602	0.91242	0.90884	0.90528
0.67	0.90174	0.89832	0.89471	0.89122	0.88775	0.88430	0.88087	0.87746	0.87407	0.87069
0.68	0.86733	0.86399	0.86067	0.85736	0.85407	0.85080	0.84755	0.84431	0.84110	0.83790
0.69	0.83471	0.83154	0.82839	0.82525	0.82213	0.81903	0.81594	0.81287	0.80981	0.80677
0.70	0.80375	0.80074	0.79774	0.79477	0.79180	0.78886	0.78593	0.78301	0.78011	0.77722
0.71	0.77434	0.77148	0.76864	0.76581	0.76299	0.76019	0.75740	0.75463	0.75187	0.74912

续表 1-6

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0.72	0.74639	0.74367	0.74097	0.73828	0.73560	0.73293	0.73028	0.72764	0.72502
0.73	0.71981	0.71722	0.71465	0.71208	0.70954	0.70700	0.70448	0.70196	0.69943
0.74	0.69450	0.69204	0.68959	0.68715	0.68472	0.68230	0.67990	0.67751	0.67513
0.75	0.67040	0.66805	0.66571	0.66338	0.66107	0.65876	0.65647	0.65419	0.65192
0.76	0.64741	0.64518	0.64295	0.64073	0.63852	0.63632	0.63414	0.63196	0.62980
0.77	0.62550	0.62336	0.62123	0.61912	0.61701	0.61491	0.61282	0.61075	0.60868
0.78	0.60458	0.60254	0.60051	0.59849	0.59648	0.59447	0.59248	0.59050	0.58852
0.79	0.58460	0.58265	0.58071	0.57878	0.57686	0.57494	0.57304	0.57114	0.56926
0.80	0.56551	0.56364	0.56179	0.55994	0.55811	0.55628	0.55446	0.55264	0.55084
0.81	0.54725	0.54547	0.54370	0.54193	0.54017	0.53842	0.53668	0.53494	0.53322
0.82	0.52978	0.52808	0.52638	0.52469	0.52300	0.52133	0.51966	0.51800	0.51634
0.83	0.51306	0.51142	0.50980	0.50818	0.50656	0.50496	0.50339	0.50176	0.50018
0.84	0.49702	0.49546	0.49390	0.49234	0.49080	0.48926	0.48772	0.48620	0.48468
0.85	0.48165	0.48015	0.47865	0.47716	0.47568	0.47420	0.47272	0.47126	0.46980

续表 1-6

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.86	0.46690	0.46545	0.46401	0.46258	0.46116	0.45974	0.45832	0.45691	0.45551	0.45411
0.87	0.45272	0.45134	0.44996	0.44858	0.44721	0.44585	0.44449	0.44313	0.44178	0.44044
0.88	0.43910	0.43777	0.43644	0.43512	0.43380	0.43249	0.43118	0.42988	0.42858	0.42729
0.89	0.42600	0.42472	0.42344	0.42216	0.42089	0.41963	0.41837	0.41711	0.41586	0.41462
0.90	0.41338	0.41214	0.41091	0.40968	0.40846	0.40724	0.40602	0.40481	0.40361	0.40241
0.91	0.40121	0.40001	0.39882	0.39764	0.39646	0.39528	0.39411	0.39294	0.39178	0.39062
0.92	0.38946	0.38831	0.38716	0.38602	0.38488	0.38374	0.38260	0.38147	0.38035	0.37922
0.93	0.37810	0.37699	0.37588	0.37477	0.37367	0.37256	0.37147	0.37037	0.36928	0.36819
0.94	0.36711	0.36603	0.36495	0.36387	0.36280	0.36173	0.36067	0.35960	0.35854	0.35749
0.95	0.35643	0.35538	0.35433	0.35328	0.35224	0.35120	0.35016	0.34913	0.34809	0.34706
0.96	0.34604	0.34501	0.34398	0.34296	0.34195	0.34093	0.33991	0.33890	0.33789	0.33688
0.97	0.33587	0.33487	0.33386	0.33286	0.33186	0.33086	0.32986	0.32887	0.32787	0.32688
0.98	0.32588	0.32489	0.32390	0.32290	0.32191	0.32092	0.31992	0.31893	0.31793	0.31694
0.99	0.31594	0.31494	0.31394	0.31294	0.31194	0.31093	0.30992	0.30891	0.30790	0.30688
1.00	0.30586	0.30483	0.30379							

互间的联系。于是

$$\gamma = -\Delta\rho g b^2 / \beta = -\Delta\rho g d_e^2 / \beta \left(\frac{d_e}{b} \right)^2 = \Delta\rho g d_e^2 / H \quad (1.3-28)$$

Niederhauser和Bartell曾利用水的悬滴，根据

$$[1/(R_1/b)] + \frac{\sin\phi}{(x/b)} = \beta \left(\frac{z}{b} \right) + 2$$

基本公式，并取Bashforth和Adams的表上数据，得出很准确的 $\frac{1}{H} \sim S$ 函数关系，参见表1-6。他们还通过计算，补充了一些 Bashforth和Adams表中不足的数据，表1-7就是对 $\beta = -0.45$ 的计算结果。此外，他们认为实用中应取 r/a 约为0.5或更小些的管端。

表1-6中S值在0.3-0.67范围内的结果是Stauffer等人所发表的。

悬滴法是一种所需液体极少而应用广泛的方法，它也可用于高温液体或有反应活性液滴的测定。若采用好的照相机等光学设备，其测定精确度可达百分之一以下。但Stauffer指出，如果用S值小的液滴，其测定误差会扩大。

(2) 躺滴法

一个躺在平板上的液滴，如果没有非规整性湿润而引起的外形不规整，则如图1-11所示的液滴是对称的。Porter认为，当液滴相当大且 R_1 与 R_2 比较也相当大时， $h^2/2r_e^2$ 与 $a^2/2r_e^2$ 之间的差值 Δ 与 h/r_e 的关系，可以精确地按下述经验公式表示。

$$\Delta = h^2/2r_e^2 - \frac{a^2}{2r_e^2} = 0.3047 \left(\frac{h^3}{r_e^3} \right) \left(1 - \frac{4h^2}{r_e^2} \right) \quad (1.3-29)$$

这是他利用Bashforth和Adams表计算 Δ 值得出的结论。

式中 r_e ——赤道半径；

h ——顶点到赤道平面的距离〔参见图1.11(b)〕。

表 1-7 $\beta = -0.45$ 时式 (1.3-13) 的解

ϕ	x/b	z/b
0.099944	0.099834	0.004994
0.199551	0.198673	0.019911
0.298488	0.295547	0.044553
0.396430	0.389530	0.078600
0.493058	0.479762	0.121617
0.588070	0.565464	0.173072
0.681175	0.645954	0.232352
0.772100	0.720657	0.298779
0.860590	0.789108	0.371635
0.946403	0.850958	0.450175
1.029319	0.905969	0.533649
1.109130	0.954013	0.621322
1.185644	0.995064	0.712480
1.258681	1.029190	0.806454
1.328069	1.056542	0.902619
1.393643	1.077347	1.000413
1.455242	1.091895	1.099333
1.512702	1.100530	1.198946
1.565856	1.103644	1.298886
1.614526	1.101667	1.398856
1.658523	1.095060	1.498630
1.697641	1.084311	1.598044
1.731653	1.069933	1.697000
1.760310	1.052460	1.795458
1.783338	1.032445	1.893432
1.800443	1.010466	1.990986
1.811310	0.987123	2.088223
1.815618	0.963039	2.185279
1.813050	0.938868	2.282314
1.803321	0.915293	2.379495
1.786207	0.893023	2.476982
1.761593	0.872791	2.574912
1.729517	0.855344	2.673373
1.690226	0.841424	2.772393

r_e 、 h 均可在实验中直接测定，然后按 (1.3-29) 式算出毛细常数 a^2 ，继而由 (1.3-3) 式算得表面张力。Wheeler 等人曾认真地做了实验和详细的讨论，其结果可准确至 0.2%。

Smold 和 Duyvis 针对上述的液滴，提出了另一种求算方法。他们从 β 的定义，即

$$\beta = \frac{\Delta \rho g b^2}{\gamma} = \frac{2b^2}{a^2}$$

得出：

$$\gamma = \Delta \rho g b^2 / \beta \quad (1.3-30)$$

Bashforth 和 Adams 的表也给出了 $(x_e/b) = f(\beta)$ 的函数关系。

式中 x_e ——液滴中 x 为赤道半径 r_e 的值 (参见图 1.11)。

x_e 值可由实验精确地测定，故式 (1.3-30) 可以改写为：

$$\gamma = \Delta \rho g x_e^2 / [f(\beta)]^2 \quad (1.3-31)$$

其关键是 β 值的确定。他们通过液滴的侧视图与由表中各种 β 值所得出相应的一组侧视图比较而求出 β 值，同时也确定了 $\frac{x_e}{b}$ 值，

则 γ 即可从 (1.3-30) 式算出，精确度可达 0.1%。

在液滴 (或气泡) 很大而 $R_2 \gg R_1$ 的情况下，此时只需考虑一个在绘图平面上的曲率半径 R_1 ，因此上述的 (1.3-5) 式可以改写为：

$$\Delta \rho g y = \gamma [y'' / (1 + y'^2)^{3/2} + y' / x (1 + y'^2)^{1/2}]$$

即可变为：

$$\Delta \rho g y = \gamma \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}$$

$$\text{式中 } y' = \frac{dy}{dx}, \quad y'' = \frac{d^2y}{dx^2}$$

令 $p = y'$ ，则

$$\frac{2y}{a^2} = \frac{p \frac{dp}{dy}}{(1 + p^2)^{1/2}}$$

不定积分后得：

$$y^2/a^2 = -\frac{1}{(1+p)^{1/2}} + c \quad (1.3-32)$$

由于 h 是赤道到平面的距离，由此得知 $y=h$ 时， $p=\infty$ ，于是(1.3-32)式的常数项 $c = \frac{h^2}{a^2}$ ，则

$$y^2/a^2 - h^2/a^2 = -\frac{1}{(1+p^2)^{1/2}}$$

又可得知 $y=0$ 时， $p=0$ ，因而

$$\frac{h^2}{a^2} = 1 \text{ 或 } h = a$$

于是可得：

$$\gamma = \Delta \rho g h^2 / 2 \quad (1.3-33)$$

简化的结果与接触角无关，只需测出液滴的赤道平面与顶点之间的距离 h ，即可求算表面张力。

1.3.7 动态法

液体表面张力的测定，以上介绍的毛细上升，悬滴等基本上是静止表面的平衡方法，即其测定值是平衡时的表面张力。这种通常用来表征表面性质的数据，又常称为静态表面张力。

由于各种带有原表面剥离的操作是动态的，所以这类方法中有的也能用来测量溶液表面张力缓慢变化的时间效应。例如：以吊板法实验时，先将表面刮离一层后，立即使吊板与液面接触，并开始自动记录表面张力与时间的关系。这种在表面积不变的情况下，对于表面张力随时间变化的非平衡态，通过记录而算得的所有值都称为动（态）表面张力。不过，对于时间极短的溶液表面张力变化，则需以动态法测量。

除了表面存在定向结构外，通常分子结构较对称的纯液体不存在时间效应。当溶液迅速产生新表面时，如滴重法中溶液通过毛细管流至管端形成的液滴在长大之际，与管壁界面最近的流速为零，而本体相溶液却不断进入长大的新表面，因此表面与本体

相的浓度基本无差异。这种瞬时产生的非平衡态新表面，可以认为它是处于未老化状态。随着老化时间的推移，表面组分逐渐趋向平衡，表面也伴着逐渐老化。当表面张力因体系平衡而达到平衡值时，表面也就完全老化了。若以瞬时刚产生新表面的时间为零 ($t = 0$)；而表面张力最终达到平衡值的时间为 τ (即 $t = \tau$) 常称表面寿命。对于迅速老化的时间和动 (态) 表面张力，采用一般的方法难于正确地决定，但以下介绍的流动法有可能解决这类问题。

液流从椭圆管口喷出，会引起此射流周期性地振动。Bohr对此作过较严格的处理而得：

$$\gamma_{\text{表观}} = \frac{4\rho v^2(1 + 37b^2/24r^2)}{br\lambda^2(1 + 5\pi^2r^2/3\lambda^2)} \quad (1.3-34)$$

式中 λ ——表示射流周期性地振动其一个周期的长度，可称作波长，见图1.12；

r ——其最大半径和最小半径之和；

b ——最大半径与最小半径之差；

ρ ——液体密度；

v ——表示射流的体积速度。

λ 、 r 、 b 均可用光学方法 (如照相) 测定而算出其数据。在指定结节上的表面老化时间，可以近似地看作从管口到此结节的距离

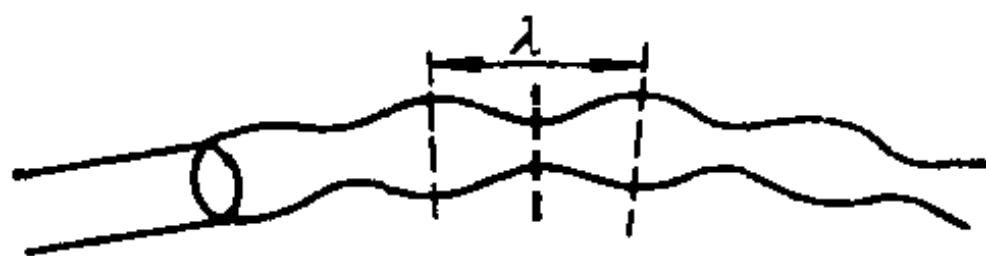


图 1.12 椭圆管口射流法

除以射流的线速度。

必须指出，此方法在老化时间小于5毫秒左右时需加校正，而空气-液体界面的老化时间在十分之几秒的范围内就不适用了，还需另找其它的方法。

借助闪光测速与高速摄影技术或频率响应微压传感器，经微

机自动记录而对气泡逸出频率进行测定时，最大气泡法能测至每秒数10到100个的出泡速度。此测定表面张力的方法也可用来研究溶液表面张力与时间的关系，监测溶液中刚形成新鲜气泡表面到老化状态（少于秒级甚至10毫秒时间内）而表面不变情况下，表面张力随时间变化的值（即动表面张力）。

从测速仪测得每次出泡的间隔时间和气泡界面内外压力差随时间的周期变化情况可知，气泡在由无至半泡过程中，随着气液界面面积的增大进行界面吸附而达到最大界面压力差 ΔP_{max} 所需的时间（称有效时间），等于每次出泡的间隔时间减去形成半泡后气泡迅速扩大并逸离毛细管的时间（称死时间，deadtime）。

Austin提出计算死时间的公式为

$$t_d(N_b) = 31.9 - 0.0042 \times N_b \quad (1.3-35)$$

式中 t_d ——死时间，单位为毫秒；

N_b ——每分钟泡数。

以上简介表面张力测定的几种方法，说明表面张力的性质可以通过许多方式自然地表现出来，当然也就会有许多方法可以估算表面张力的大小，在此无法都说及。但许多的测定方法中，由于实验操作、公式的数学处理和条件等的复杂性，致使各种方法所测得的表面张力存在一些偏差，因此文献上的数据也不尽相同。

1.4 界面张力的理论估算

1.4.1 统计方法

表面张力和表面内能超量与液体中对偶二分子作用势能函数间的关系，由Kirkwood和Boff引入径向分布函数直接表达。他们假设与无限稀（真空）气相接触的液体是单一均质的，而距离指定为 r 处的分子出现几率以径向分布函数 $g(r)$ 表示，它可由X光衍射实验数据得到。若分子是半径为 a 的硬球模型，则 $r < a$ 时，

$g(r) = 0$, 即 a 是 $g(r)$ 数值为零的最大半径。由此得到简单的公式为:

$$\gamma = \left(\frac{1}{8} \pi \right) \rho^2 \int_0^\infty g(r) \varepsilon'(r) r^4 \times dr \quad (1.4-1)$$

$$E^{us} = \left(- \frac{1}{2} \pi \right) \rho^2 \int_0^\infty g(r) \varepsilon(r) r^3 \times dr \quad (1.4-2)$$

式中 ρ ——表示液体中单位体积的平均分子数, 即平均数密度;

$\varepsilon(r)$ ——对偶二分子的势能函数。

如果采用Lennard-Jones提出的具体形式, 则

$$\varepsilon(r) = -4\varepsilon^* \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (1.4-3)$$

式中 ε^* ——表示分子间处于平衡位置的最低势能;

σ ——表示分子间处于 $\varepsilon(r) = 0$ 时的有效碰撞直径。

上述的 $\varepsilon'(r) = \frac{d\varepsilon(r)}{dr}$ 。根据液体的统计力学和动力学理论, 液

体压力 p 和构型内能 E 与 $g(r)$ 及 $\varepsilon(r)$ 有如下的函数关系:

$$p = \rho kT - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \int_0^\infty g(r) \varepsilon'(r) r^3 dr \quad (1.4-4)$$

$$\tilde{E}_{\text{构}} = -2\pi \rho \tilde{N} \int_0^\infty g(r) \varepsilon(r) \cdot r^2 dr \quad (1.4-5)$$

式中 $\tilde{E}_{\text{构}}$ ——表示每摩尔构型内能;

\tilde{N} ——表示Avogadro's数;

k ——Boltzmann常数, 它等于 $\frac{R}{\tilde{N}}$ 。

将(1.4-3)式代入此二式, 在 $g(r)$ 数据能适用的条件下, 借助 p 和 $\tilde{E}_{\text{构}}$ 的实验值, 求公式(1.4-4)和(1.4-5)的联立解, 即可确定 ε^* 和 σ 值, 于是利用Eisenstein和Gingrich等的 $g(r)$ 数据, 就可由(1.4-1)和(1.4-2)式计算而求得 γ 和 E^{us} 值。

根据Shoemaker等人的计算, Ar在84.3K的表面张力 $\gamma = 15.06 \times 10^{-3} \text{N/m}$, 这与实验值 $13.2 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 符合得较好; 对

于64K的 N_2 ，其表面张力的计算值与实验值分别为 $12.73 \times 10^{-3} N/m$ 和 $12.0 \times 10^{-3} N/m$ ；而 O_2 在77K时的表面张力计算值与实验值依次为 $17.62 \times 10^{-3} N/m$ 、 $16.5 \times 10^{-3} N/m$ ；但它们的 E'' 计算值与实验值都有一些差异。这说明 $g(r)$ 和 $e(r)$ 二函数对单原子分子或简单的对称分子较合适，但藉以计算 E'' 的模型还假设得不够适当。到目前为止，这种理论计算方法尚未得到推广。由于不对称分子在界面上可能是高度定向的，所以要将 $g(r)$ 和 $e(r)$ 推论到分子间作用的角度关系非常困难，而且这些分子在表面区和本体内部的 $g(r, \theta)$ 可以很不一样，因此要想得到理论计算的更好结果尚待于改进。

六十年来，研究工作者曾希望完全应用统计热力学的方法来计算表面能和表面张力等，这是由于计算热力学性质方面有了高度发展的统计热力学。例如：对于体系的平均能量和摩尔内能可以分别表达为：

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_i N_i \epsilon_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i g_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

和 $\bar{E} = RT^2 \partial \ln Q / \partial T$

式中 Q ——配分函数，它等于 $\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$ ；

ϵ_i ——表示体系中存在的各种可能能态的能量；

g_i ——表示各种可能能态中的统计权重。

由此可以得到Helmholtz自由能为：

$$F = -RT \ln Q$$

于是也就可以求算 G 和 γ 。但是要从波动力学得到统计力学所需要的各能态 ϵ_i 的详细指定值是极其困难的。因此，为了避免确定真实液体配分函数的困难，科学家提出了各种模型，并取得了某些成功，上述的方法就是其中之一。

1.4.2 自分子间作用能与表面张力关系得出界面张力公式

对于互不相溶的二种液体 A 和 B 间的界面张力，可以利用其

扩大界面时 A 和 B 分子从各自本体内部进入界面所需要的功，等于 A 和 B 分子分别进入各自的单位液-气界面所需功之和($\gamma_A + \gamma_B$)，减去进入单位界面上 A 和 B 分子各自受到彼相分子的相互作用所引起的自由能变化 ΔF_{AB}^{us} 。根据各相的分析， A 分子进入液-液界面要比进入气-液界面多受到 B 相的作用力，从而部分抵消了来自本体 A 分子的引力，致使 A 分子进入界面所需扩大单位面积的功为：

$$W_A = \gamma_A - \Delta F_{AB}^{us} \quad (1.4-6)$$

同理，对于 B 分子进入界面所需扩大单位面积的功为：

$$W_B = \gamma_B - \Delta F_{AB}^{us} \quad (1.4-7)$$

实际上，扩大单位面积 $A-B$ 界面的总功($W_A + W_B$)即界面张力 γ_{AB} ，而界面上 $A-B$ 相互作用自由能变化在总和中多算了一次，所以

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \Delta F_{AB}^{us} \quad (1.4-8)$$

式中 γ_A 、 γ_B ——分别表示 A 和 B 液体的表面张力。

$A-B$ 分子间在界面上的作用能 E_{AB}^s 可由 $A-B$ 相互作用势能函数来确定。Girifalco和Good假设 $A-B$ 势能函数可用 $A-A$ 和 $B-B$ 势能函数的几何平均求得，即

$$\varepsilon_{AB}(r) = \Phi_{AB}[\varepsilon_A(r)\varepsilon_B(r)]^{1/2}$$

同时也可以认为

$$\Delta F_{AB}^{us} = \Phi_{AB}[\Delta F_A^{us}\Delta F_B^{us}]^{1/2}$$

由于剖开单位截面积会产生二个新的单位面积，因此，所作的功 $\Delta F_A^{us} = 2\gamma_A$ ， $\Delta F_B^{us} = 2\gamma_B$ 。于是

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi_{AB}(\gamma_A\gamma_B)^{1/2} \quad (1.4-9)$$

式中 Φ_{AB} ——表示 A 、 B 液体摩尔体积的函数。

$$\Phi_{AB} \approx 4(\tilde{V}_A\tilde{V}_B)^{1/3}/(\tilde{V}_A^{1/3} + \tilde{V}_B^{1/3})$$

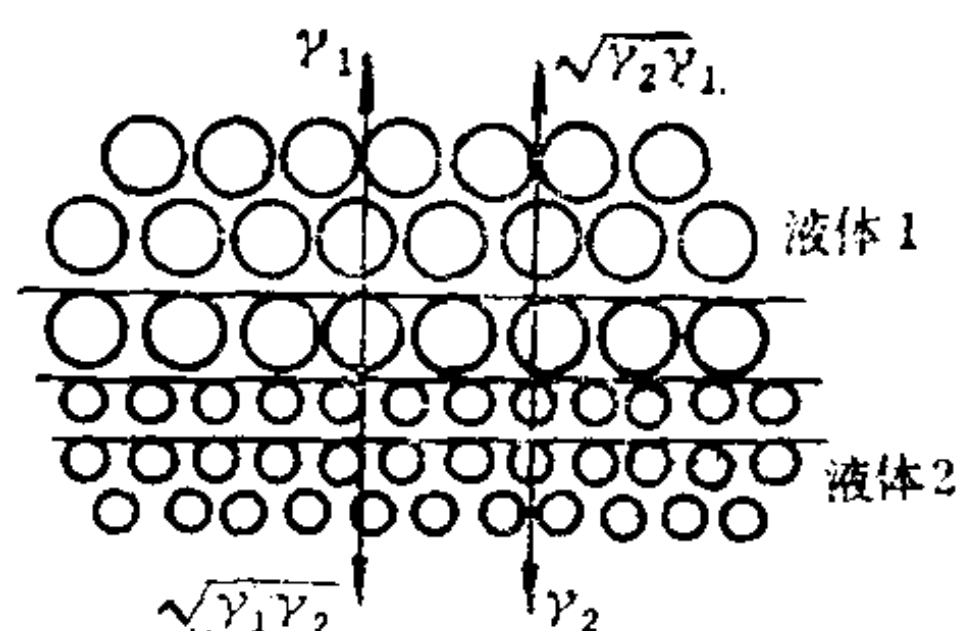


图 1.13 Good-Fowkes液-液界面单分子层模型

将20℃所测定的水、有机化合物之表面张力及二者间的界面张力值代入(1.4-9)方程计算,从而得到了部分与水不相溶的一些有机化合物——水界面的 Φ 值,见表1-8。表上的数据表明,在醇、酸、醛、酮、酯、腈等有机化合物与水的体系中,其 Φ 值接近于1,而脂肪族烷烃—水体系的 Φ 值约在0.55左右。利用这些近似的 Φ 值,即可分别计算各类体系的界面张力。

表 1-8 在20℃时水—有机液体界面的 Φ 值
(水的 $\gamma_s = 72.75$ 毫牛顿/米)

有机化合物 b	γ_b (10^{-3} N/m)	γ_{ab} (10^{-3} N/m)	Φ	有机化合物 b	γ_b (10^{-3} N/m)	γ_{ab} (10^{-3} N/m)	Φ
正丁醇	24.6	1.8	1.13	二正丙胺	25.5	1.7	1.17
正戊醇	25.7	4.4	1.09	苯胺	42.9	5.8	0.98
正己醇	25.8	6.8	1.06	丁腈	28.1	10.4	1.00
正庚醇	24.5	7.7	1.06	硝基苯	43.9	25.7	0.805
正辛醇	27.5	8.5	1.03	邻硝基甲基	41.5	27.2	0.79
环己醇	32.7	3.9	1.04	间硝基甲基	41.4	27.7	0.79
异戊酸	25.5	2.7	1.11	正戊烷	15.8	49.0	0.58
庚 酸	28.3	7.0	1.04	正己烷	18.4	51.1	0.55
辛 酸	27.5	8.5	1.03	正庚烷	20.4	50.2	0.55
油 酸	32.6	15.7	0.92	正辛烷	21.8	50.8	0.55
正庚醛	26.9	13.7	0.97	癸烷	23.9	51.2	0.545
苯甲醛	40.04	15.5	0.90	环己烷	25.5	50.2	0.55
乙基正丙基甲酮	25.5	13.6	0.98	苯	28.85	35.0	0.72
甲基正丁基甲酮	25.0	9.6	1.03	甲苯	28.5	36.1	0.71
一氯丙酮	35.3	7.1	1.00	邻二甲苯	30.1	36.1	0.71
乙酸乙酯	23.9	6.8	1.08	间二甲苯	28.9	37.9	0.69
乙酸丁酯	25.2	14.5	0.97	对二甲苯	28.4	37.8	0.69
正丁酸乙酯	24.0	15.7	0.965	三氯甲烷	27.15	31.6	0.76
碳酸乙酯	26.3	12.9	0.985	四氯甲烷	26.95	45.0	0.61
乙醚	17.0	10.7	1.12	氯苯	33.6	37.4	0.70
异丙醚	17.3	17.9	1.01	溴苯	36.5	38.1	0.69
				二硫化碳	32.3	48.4	0.58

现列举两例说明上述 Φ 值的计算: 当20℃实验测得的水、正己烷的表面张力及水—正己烷界面张力分别为72.75、18.4和51.1

(毫牛顿/米)时, 则

$$\Phi = \frac{\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}}{2(\gamma_A - \gamma_B)^{1/2}} = \frac{72.75 \times 10^{-3} + 18.4 \times 10^{-3} - 51.1 \times 10^{-3}}{2(72.75 \times 10^{-3} \times 18.4 \times 10^{-3})^{1/2}} = 0.547$$

这与表1-8近似地取为0.55基本一致。

另外, 环己烷表面张力。水—环己烷界面张力分别为25.5和50.2毫牛顿/米, 则

$$\Phi = \frac{72.75 \times 10^{-3} + 25.5 \times 10^{-3} - 50.2 \times 10^{-3}}{2(72.75 \times 10^{-3} \times 25.5 \times 10^{-3})^{1/2}} = 0.558$$

由此可见, 表1-8近似地写为0.55稍有偏差。

以上的讨论都涉及了分子间相互作用力, 但作用力有各种类型。例如: 色散力(d)、偶极—偶极相互作用(P)。偶极—诱导偶极相互作用(i)、氢键(h)、 π 键(π)、施主—受主键(da)、静电作用(e)和金属键(m), 它们均可能在 A - B 相互作用中作出各自的重要贡献, 因此

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^i + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{da} + \gamma^e + \dots$$

实际上, 它们不可能都存在, 即使在 A - A 或 B - B 相互作用中有重要贡献的某种类型分子间作用力, 也不一定在 A - B 间起着值得考虑的作用, 于是认为(1.4-9)式的普遍式可写为:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi(\gamma'_A \gamma'_B)^{1/2} \quad (1.4-10)$$

式中 γ'_A 、 γ'_B ——分别表示液体 A 和 B 仅含与 A - B 间同种类型作用力的表面张力

例如对于水(W), 氢键对其势能函数 $\varepsilon_w(r)$ 有重要贡献, 而烷烃(H)可以认为其 $\varepsilon_H(r)$ 完全是色散相互作用的贡献。因此, 在水—烷烃(H)体系中的 $\varepsilon_{WH}(r)$ 不存在氢键, 只需考虑色散类型的表面张力。于是(1.4-10)式可以具体地化为:

$$\gamma_{WH} = \gamma_W + \gamma_H - 2\Phi(\gamma^d_W \gamma^d_H)^{1/2} \quad (1.4-11)$$

对于汞与碳氢化合物界面上的相互作用, 不可能存在汞相内原有的金属键, 所以也可以得到与(1.4-11)式相似的公式。由于

$\gamma_H^d = \gamma_H$ ，即此式又提供了一个计算色散效应对某些液体表面张力的贡献。从经验得知，当两个不相似分子以色散力为分子间的吸引力时，可以按分子间距离相等的正则溶液规律来处理，因此常将 Φ 近似地取1而不会引起很大的偏差。

例如在20℃时测得水、正己烷、水—正己烷体系的表面（界面）张力分别为72.75、18.4和51.1（毫牛顿/米）。若取 Φ 为1，那么根据(1.4-11)式计算可得：

$$\gamma_W^d = \left(\frac{\gamma_W + \gamma_H - \gamma_{WH}}{2} \right)^2 / \gamma_H = 21.79 \times 10^{-3} \text{ 牛 顿/米}$$

这是水分子色散力对表面张力贡献的部分。利用此值和所测得的Hg表面张力（486.5毫牛顿/米）及Hg—正己烷界面张力（378毫牛顿/米），可以算出。

$$\gamma_{Hg}^d = \left(\frac{\gamma_{Hg} + \gamma_H + \gamma_{HgH}}{2} \right) / \gamma_H = 218.8 \text{ 毫 牛 顿/米}$$

（见表1-9）

继而计算水—Hg体系的界面张力为：

$$\begin{aligned} \gamma_{WHg} &= [72.75 + 486.5 - 2\sqrt{(21.79)(218.8)}] \times 10^{-3} \\ &= 421.2 \times 10^{-3} \text{ 牛 顿/米} \end{aligned}$$

造成此结果误差的原因，一方面由于上述采用的公式是一种近似方法，另一方面所应用的表面张力和界面张力等数据因人和测定方法的不同而有差异，还有一些其它的重要因素，例如A与B二种液体接触后彼此间有微量扩散，从而使A变成了A中含有B的A(B)液体，同样B也变成了B(A)，因此表面张力 γ_A 和 γ_B 分别变成了 $\gamma_{A(B)}$ 与 $\gamma_{B(A)}$ ，诸如此类均给计算带来了误差。

1.5 固体的表面状态

固体是一种能保持一定宏观外形和耐应力的刚性物质。由于处在其表面上的原子或分子受力不平衡，它的表面现象通常也很

表 1-9 $\gamma_{H_g}^d$ 与 $\gamma_{H_2O}^d$ 在20℃时的计算值

碳 氢化合物(H)	γ_H (毫牛顿/米)	汞 $\gamma_{Hg}=486.5$ (毫牛顿/米)		水 $\gamma_w=72.75$ (毫牛顿/米)	
		γ_{Hg-H}	γ_{Hg}^d	γ_{w-H}	γ_w^d
正己烷	18.4	378	218.8	51.1	21.8
正庚烷	20.4	/	/	50.2	22.6
正辛烷	21.8	375	203.8	50.8	22.0
正壬烷	22.8	372	206.7	/	/
正癸烷	23.9	/	/	51.2	21.6
正十四烷	25.6	/	/	52.2	20.8
环己烷	25.5	/	/	50.2	22.3
萘烷	29.9	/	/	51.4	22.0
苯	28.9	363	200.9	/	/
甲苯	28.5	361	208.0	/	/
邻二甲苯	30.1	359	206.3	/	/
间二甲苯	28.9	357	217.0	/	/
对二甲苯	28.4	361	208.5	/	/
正丙基苯	29.0	363	200.5	/	/
正丁基苯	29.2	363	199.6	/	/
平均			207.0		21.9

显著。例如：许多小冰块在0℃以下的相互接触中，有些接触部位发生了相互连接；当金属粉末在某一压力下加热至低于熔点某一温度时，有些颗粒表面即开始熔化，分析化学中使用的玻璃砂蕊滤板和钨丝加工，就是根据这一表面现象所制造的。

原则上，表面自由能和表面能是固体表面的特征和表面现象的主要推动力，但实际的问题相当复杂，前面介绍的毛细上升等

通常测定液体表面张力的方法，在此显然不太适用。这是由于固体表面的“分子”流动性很差，例如铜与锡块要接触很长时间后才显示其相互扩散，温度接近熔点时，金属表面上的棱角才会变钝，它不像液体那样在通常情况下便能自发形成球形液滴。尽管如此，还是可以根据气体分子运动论来估算固体表面分子的运动情况。

若每秒撞击或离开1米²表面的“分子”数以

$$Z = p\tilde{N}/(2\pi MRT)^{1/2}$$

表示，而且估计在998K下与铜表面平衡的蒸气压数量级约为 1.33×10^{-6} 帕斯卡(10^{-8} 毫米汞柱)，则每秒撞击或离开1米²铜表面的原子数约为 10^{16} (每平方米铜表面约有 10^{19} 个原子)，由此估计铜原子在表面上的平均寿命小于1小时。从表面层分子向固体内的扩散来看，铜在998K的本体相扩散系数约为 10^{-15} 米²·秒⁻¹，按Einstein公式 $D = x^2/2t$ 估计铜原子每秒因布朗运动的平均位移 x 约大于 3×10^{-8} 米(即300埃)。而钨表面原子在室温时的平均寿命约达 10^{32} 秒，说明固体表面原子的运动非常缓慢。

显然，固体的表面状态主要不取决于它的表面张力，它是由加工过程所决定的。该加工过程反而常影响固体的表面张力和表面现象。此外，加工过程还会使表面原子的性质不一样，例如处在粗糙表面凸出区域的原子，它的能量比正常排布的原子高，即具有比平均值较高的表面能，而其表面扩散活化能较低，因此它的移动性较正常排布的高。要精确地测量固体表面张力是极其困难的，往往会遇到以不同方法制备的同一物质所测的表面张力却有不同值，或者由同一方法制备的物质而以不同方法测定表面张力时，其所得结果也不一样。总之，固体的表面能和表面的其它物理化学性质在很大程度上取决于近期历史，即是否磨光或腐蚀等。

结晶固体的表面性质有别于无定形体，它的分子排列是有序的，使其晶面各向异性，各向晶面的表面自由能大小也不相同，

通常较紧密堆积的晶面其表面自由能较低。根据平衡条件下的能量最低原理，晶体必需构成总表面自由能最低的形状。倘若将小块晶体处理成圆球形，并置于高温下加热或在其过饱和溶液中，发现此晶体会缓慢地变成具有一定形状的多面体，它是由若干种晶面组成的。其中表面自由能较低的晶面会尽可能地多一些，而表面自由能较高的晶面则尽可能地少。可是，一般固体常处于非平衡态的情况下，实际晶体的表面状态更受其形成工艺近期历史和环境的影响（例如：氯化钠在尿素溶液中结晶变成八面体），过度生长、位错、缺陷和受到应力等均会改变固体的表面自由能值及其它物理化学性质，并常呈现固体独有的表面特性。

另外，固体的表面张力不一定与其表面应力相等，这也是它与液体的情况不同。固体的表面张力可以理解为产生单位面积表面所需消耗的可逆功（即比表面自由能）。所谓表面应力则是实际裂开（常伴有拉伸）而露出新表面需要的功。可以想象其裂开过程有以下二个变化：

（1）裂开而露出新表面上的原子或分子仍处于与原在本体相中同等距离的位置上，或者有所拉伸（或压缩）等只改变表面层的原子间距离而不影响原子数的变形情况；

（2）表面层的原子或分子要重新迁移到新“平衡”态的表面位置上。

由于固体表面原子或分子的流动性很差，因此迁移速度缓慢，则不能像液体那样同时完成上述的二个变化过程而使表面应力等于表面张力。尤其是各向异性的固体表面上原子或分子未能排列于应占有的“平衡”态位置上，于是固体表面剩余了一部分欲将原子或分子推向“平衡”态位置的应力，只有当表面上的原子或分子迁移到新“平衡”位置时，才能形成表面张力等于表面应力的局面。因此需要一个具有力学意义的物理量来描述应力，以便区别于表面张力。

表面应力的力学定义：当表面被沿垂直于它的平面切割时，

为了维持此切割表面二边的原子或分子处于表面“平衡”态位置上，必须对它们施以一定的外力，这种力在单位长度上的总和即为表面应力。对于固体特别是晶体，两个表面上的应力不一定相等，因此分别以 τ_1 和 τ_2 表示。Shuttleworth提出表面自由能与表面应力的关系为：对于各向异性的固体，如果假设在两个方向上的面积增量分别是 dA_1 和 dA_2 ，则各自的总表面自由能增量是对抗其表面应力的可逆功，即

$$d(A_1 G^{ss}) = \tau_1 dA_1 \text{ 和 } d(A_2 G^{ss}) = \tau_2 dA_2$$

因此
$$\tau_1 = G^{ss} + A_1 \left(\frac{\partial G^{ss}}{\partial A_1} \right) \text{ 和 } \tau_2 = G^{ss} + A_2 \left(\frac{\partial G^{ss}}{\partial A_2} \right)$$

式中右边第一项——表示单位面积表面自由能；

第二项——表示当面积改变时表面层原子离开“平衡”态位置所引起的 G^{ss} 变化。

由此可知，施于各自方向上的应力等于上述等号右边二项表面自由能总和。对于各向同性的固体，则 $\tau_1 = \tau_2$ ，故以其中之一式即可代表，所以

$$\tau = \frac{d(A G^{ss})}{dA} = G^{ss} + A \left(\frac{\partial G^{ss}}{\partial A} \right) \quad (1.5-1)$$

由于液体 $\left(\frac{\partial G^{ss}}{\partial A} \right) = 0$ ，则 $\tau = G^{ss} = \gamma$ 。对于切割的表面达到应有表面“平衡”态构型的固体（如退火后的固体）来说， τ 也就等于 γ ，此时的 $\gamma = \frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$ 或者因各向同性而使 $\gamma = \tau_1 = \tau_2$ 。若拉伸的某一固体不能保持表面的“平衡”态构型，则其表面应力值就不等于 G^{ss} ，这二者的差值与时间有关，并取决于可能随时间变化的 $A \left(\frac{\partial G^{ss}}{\partial A} \right)$ 项。

1.6 固体表面张力和表面自由能的测定

上述表面张力的作用能使液体形成均匀而光滑的表面，可是对固体却不然。由于固体表面上原子或分子的流动性很差，则其粗糙表面上的凹凸不平、孔隙四伏等几何不均匀性在一般情况下很难改变。因此，不同晶面(包括晶面)具有不同的性质。根据各晶面内接圆曲率半径 r 的不同，应有不同的表面张力和表面自由能，这就造成测定和估算固体表面张力的麻烦和困难。所以测定固体表面张力的方法不多，而且其中有些方法只对特定固体在特定的条件下才能使用。现在分别简介以下几种表面能和表面自由能的测定方法：

1.6.1 温度外推法

测定不同温度下固体熔体的表面张力，然后将温度外推至室温。此时的表面张力即为该固体的表面张力。这是一种经验的通用方法，其实验精度较差。

另外，也可应用表面张力随温度变化的关系式，例如 Etöväös 提出的

$$\gamma \tilde{V}^{2/3} = k(T_c - T)$$

此式又由 Ramsay 和 Skields 修正为：

$$\gamma \tilde{V}^{2/3} = k(T_c - T - d) \quad (1.6-1)$$

式中 \tilde{V} ——表示摩尔体积；

T_c ——表示临界温度；

k ——常数项；

d ——表示常数项。

对大多数液体的 $d = 6.0$ 时， $k = 2.1 \times 10^{-7}$ 焦耳/度。根据此式，通过计算也能估算室温时固体的表面张力。

1.6.2 受拉法

当固体的温度接近熔点时，即发生一定程度的原子或分子流

动，它犹如粘性液体在应力下的行为，其应变速度（单位时间的伸长分数 $\frac{\Delta l}{l}$ ）与所施加的应力（单位面积上的负载）成正比。若给一根温度为1273K的细金丝加上负载，并计算此单位面积上的负载，即可得知细金丝所受的应力，同时观察在此应力作用下细金丝单位时间内的延伸长度，便可求得延伸率，然后作应力与应变速率（单位时间内的延伸率）的关系图1.14。由此可见，在负载

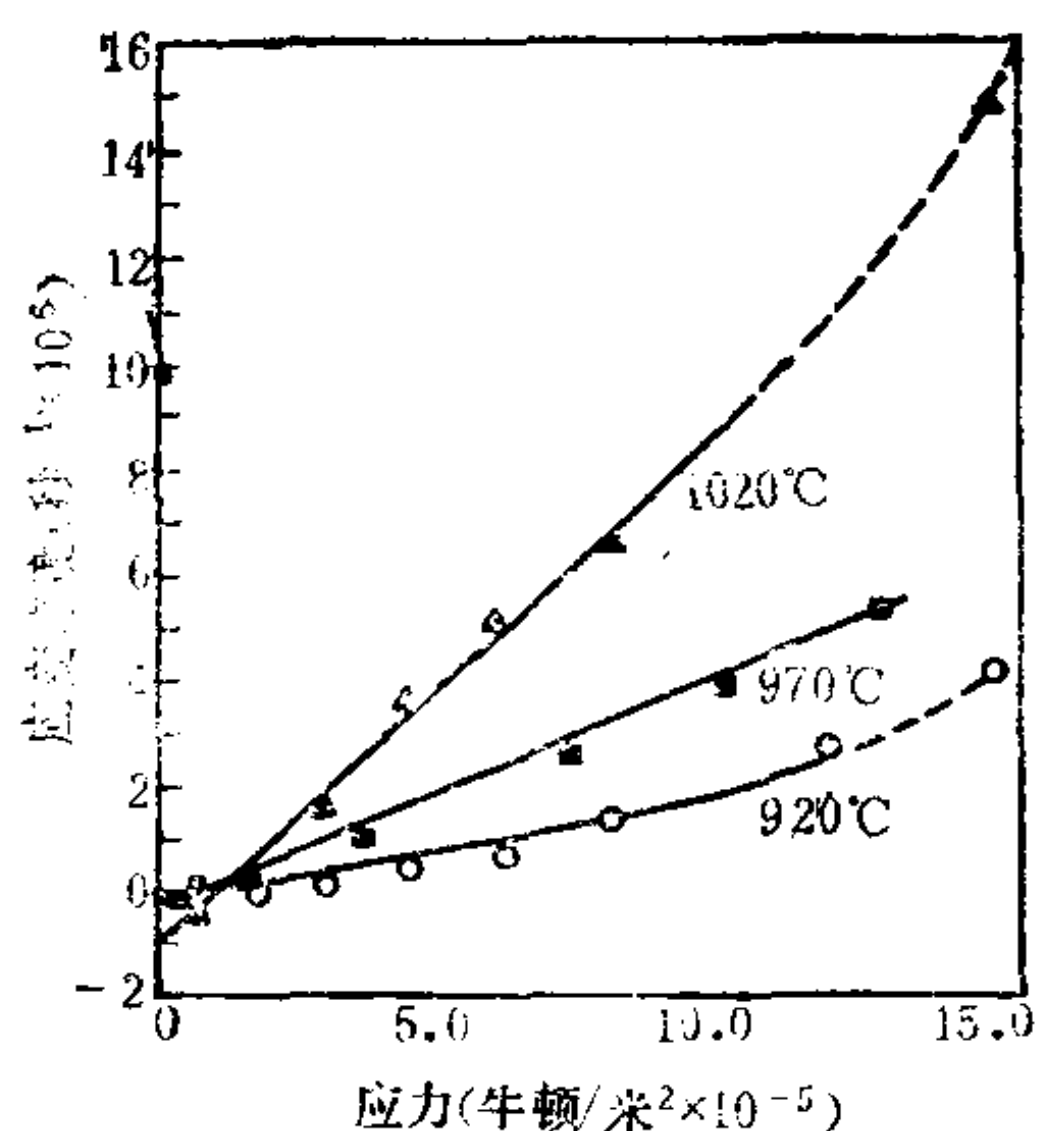


图 1.14 各种温度下的应力和应变速率关系

小的情况下，应变速率与应力几乎呈直线关系。将直线外延而交于应变速率为零所对应的应力值，即等于1273K下沿金丝周界的表面张力。Alexander等人测得金在1273K的表面张力为1.30—1.70牛顿/米。尤丁(Udin)等研究者以此方法得到铜在接近熔点时的表面张力约为1.37牛顿/米。

另一种直接测定拉力的方法，即为测定解理晶面所需的功。奥罗旺(Orowan)通过云母所作的实验，提出了如下计算表面张力的公式：

$$2\gamma = \frac{T^2 x}{2E} \quad (1.6-2)$$

式中 T ——代表撕下厚度为 x 的单位面积云母薄片所需的拉力；
 E ——代表杨氏弹性模量。

杨氏弹性模量为单位长度的延长量所需单位截面积上的力，即 $\frac{f/A}{\Delta l/l}$ 。(1.6-2)式反映了产生两表面的表面张力（以能量来表达）恰好与每平方厘米的弹性能平衡。但在实际测定过程中并非完全可逆，于是所得实验数据仅为近似结果。

根据此方法的基本原理，拉谢列夫(Lazarew)等人采用摆及其它的施力方法，将云母晶体上的云母片撕下，并使摆的能量损失等于新生表面的表面自由能，由此测得各种情况的云母表面自由能实验数据如下：干云母之值是 2.400 焦/米^2 ，湿云母之值为 1.170 焦/米^2 ，在空气中的只有 0.375 焦/米^2 ，在真空中的却有 4.500 焦/米^2 。这些数据说明解理技术和环境（如表面吸附）都对固体表面能的测定有很大影响。

继而，格列曼(Gilman)、威斯沃特(Westwood)和希契(Hitch)等人也利用了解理技术，较成功地测定了某些晶体的表面张力，其中有(括号内前一数据代表晶面，后一数据为该晶面的表面张力)： $\text{CaCO}_3(001, 230)$ ； $\text{NaCl}(100, 110)$ ； $\text{Si}(111, 1240)$ ； $\text{LiF}(100, 340)$ ； $\text{CaF}_2(111, 450)$ ； $\text{BaF}_2(111, 280)$ ； $\text{MgO}(100, 1200)$ ；在这些数据中， $\text{NaCl}(100)$ 的表面张力测定值如此低，表明格列曼等人的研究，尚待进一步探讨。

1.6.3 溶解热法

当固体溶解时，其界面就自然地破坏。由此可以设想，此时的表面能一定转化为额外的溶解热。因此，即可利用成熟的量热技术和精密量热计来测量不同粒径固态物质的溶解热，从而计算它们之间的差值便可求得总表面能。如果测得了它们的比表面积，又能得到单位面积固体的表面能。由此可知，测定表面能比表面自由能方便得多。

现有1克氯化钠立方体，它的密度和表面能分别为 $2.2 \times 10^3 \text{ 千克/米}^3$ 和 0.15 焦/米^2 。倘若将此立方体不断地分为较小的立方体，估算其表面能随粒径大小而变化的情况列于表1-10。利普赛特(Lipsett)等人精心地研究了氯化钠的溶解热，他们采用升华法制取氯化钠晶体，其颗粒大小约为 1μ 边长，所得的实验结果为：粗颗粒氯化钠的溶解热为 3882.75 焦/摩尔 ，但微粒氯化钠的溶解热比粗颗粒的大 66.94 焦/摩尔 。因此氯化钠的比表面能为：

表 1-10 氯化钠表面能随粒径变化

边长 (m)	立方体 数目	总面积 (m ²)	表面能 (焦耳/千克)
7.7×10^{-3}	1	3.56×10^{-4}	0.0534
1×10^{-3}	460	2.76×10^{-3}	0.414
1×10^{-4}	4.6×10^5	2.76×10^{-2}	4.14
1×10^{-5}	4.6×10^8	0.276	41.4
$10^{-6}(1\mu)$	4.6×10^{11}	2.76	414
$10^{-8}(100\text{\AA})$	4.6×10^{17}	276	4.14×10^4

$$E^{us} = \frac{66.94 \text{ 焦/摩尔}}{5.85 \times 10^{-2} \text{ 千克/摩尔} \times 2.8 \times 10^3 \text{ 米}^2/\text{千克}} \\ = 4 \times 10^{-1} \text{ 焦/米}^2$$

本森(Benson)等研究者重复了上述的实验,并以BET气体吸附法测定了氯化钠粉末的比表面积,由此推算的 E^{us} 等于 $2.76 \times 10^{-1} \text{ 焦/米}^2$ 。

必须指出,当进行这类实验时,务必考虑搅拌时由于摩擦而产生的热量及对其它热量损失的修正。

布鲁诺尔(Brunauer)等人以溶解热法得到了CaO和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在296K时的比表面能依次为 $1310 \times 10^{-3} \text{ 焦/米}^2$ 和 $1180 \times 10^{-3} \text{ 焦/米}^2$ 。由计算所得的这些数据都是平均值 \bar{E}^{us} 。

若要估算比表面自由能 \bar{G}^{us} ,尚须测定晶体在不同温度下的热容和热容差 ΔC_p ,然后,根据比表面能、比表面熵与温度的关系式:

$$H_T^{us} = H_{298K}^{us} + \frac{1}{A} \int_{298K}^T \Delta C_p dT$$

$$\bar{S}_T^{us} = \frac{1}{A} \int_0^T \Delta C_p d \ln T$$

$$\bar{G}^{us} = H^{us} - T \bar{S}^{us}$$

进行计算，才能获得其结果。

1.7 固体表面能和表面自由能的理论估算

对不同类型的固体，其表面能的理论估算方法也不同，现在分别作如下讨论。

1.7.1 共价键晶体

最简单的共价键晶体，其晶格结点上均由 σ 共价键连结的原子所占据。因此，只要考虑邻近原子对间的相互作用。Harkins认为，这些晶体在OK时的表面能是将连结1米²上原子的所有键打断所需能量之 $\frac{1}{2}$ ，即

$$E^{us} = \frac{1}{2} E_{\text{内聚}}$$

式中 $E_{\text{内聚}}$ ——表示1米²上原子与对应平行截面连结的所有键的键能之和。

一个典型的计算例子是金刚石的表面能。如果解理面是与(111)晶面平行，见图1.15，即可算得(111)面上每(厘米)²面积与对应平行截面所连结的键共有 1.82×10^{15} 根。设其键能为376.2千焦/

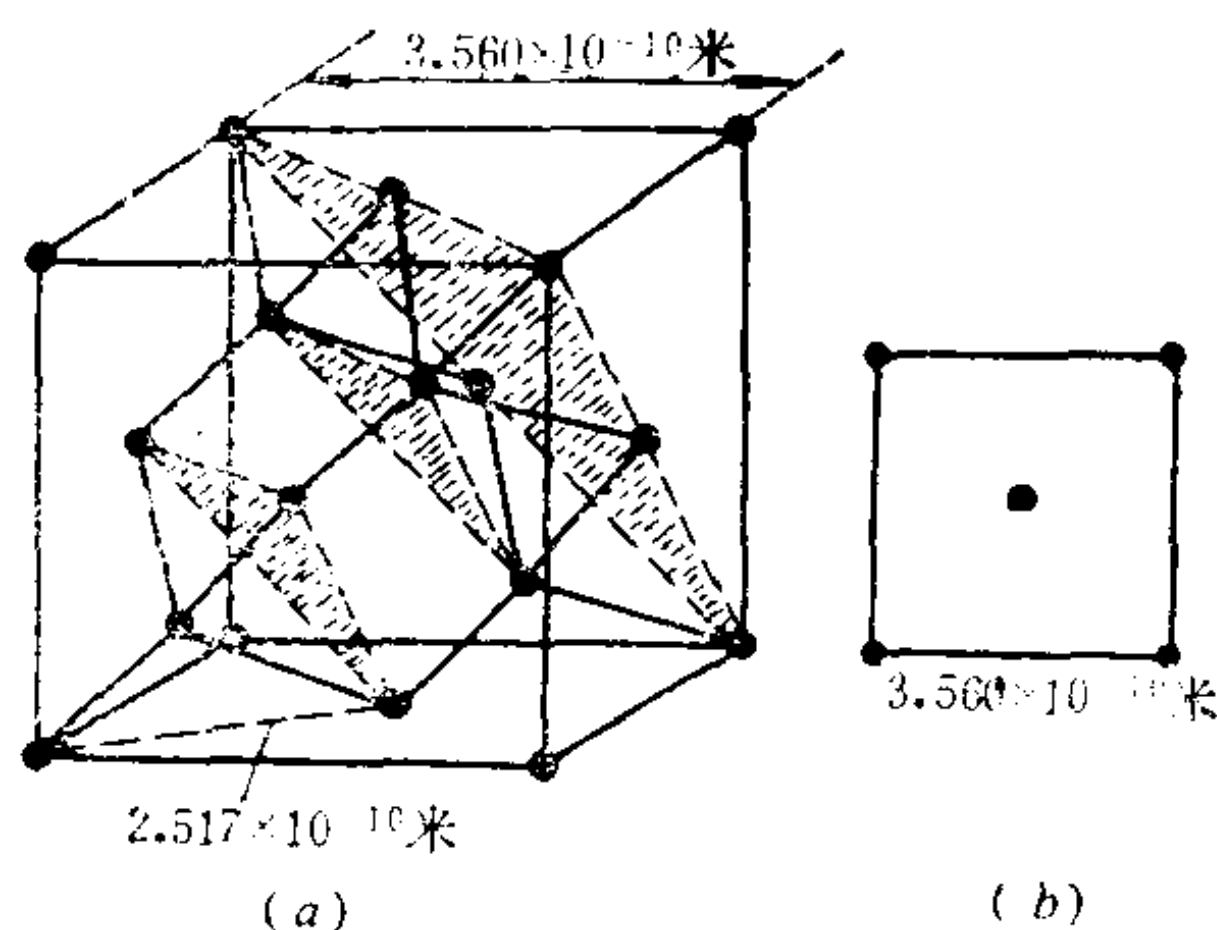


图 1.15

(a) 金刚石结构：阴影面是(111)晶面
(b) 金刚石(100)晶面

摩尔，则

$$E_{\text{内聚}} = \frac{376.2 \times 10^3 \times 1.82 \times 10^{15} \times 10^4}{6.023 \times 10^{23}} = 11.4 \text{ 焦/米}^2$$

$$E^{ss} (\text{每米}^2 \text{的表面能}) = \frac{1}{2} \times 11.4 = 5.7 \text{ 焦/米}^2$$

在OK时按(1.1-6)式可以略去熵的影响，则 $E^{ss} = \gamma^0$ 。假定表面张力随温度的变化为线性关系，即

$$\gamma = \gamma^0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (1.7-1)$$

对大多数有机液体，其 $n = \frac{11}{9}$ ，而金属其 n 接近于1，例如对金刚石，其 n 采用等于1的公式，也不会产生对金刚石的表面张力有明显的影晌。由于金刚石的临界温度高达6700K，所以OK时的比表面自由能可以近似地等于在室温下的比表面自由能。

对于金刚石(100)面的解理，如图1.15(b)所示，1米²内的原子数为 $(1 + 4 \times \frac{1}{4}) / (3.56 \times 10^{-10})^2 = 1.59 \times 10^{19}$ 原子/米²。因为平行于(100)面的解理，每个原子必须破坏二根键，则

$$E_{\text{内聚}} = \frac{376.2 \times 10^3 \times 1.59 \times 10^{19} \times 2}{6.023 \times 10^{23}} = 19.9 \text{ 焦/米}^2$$

$$\gamma^0 = E^{ss} = \frac{1}{2} E_{\text{内聚}} = 9.95 \text{ 焦/米}^2$$

由于在计算中忽略了表面扭变，导致这些近似的计算值往往不太符合实际的情况。

1.7.2 金属键晶体

对于具有金属键的材料，可以通过其升华能来计算表面能。以金属键结合的原子晶格，只需考虑与其相邻配位原子的键合。假如升华一个原子破坏了上述的键合，而破坏过程中所需的键能是以升华热表现出来。那么，形成单位面积新表面时，上层与下层的键合势必破坏。由此可知，表面张力 γ 与键能的关系十分密切，且与其升华热 $\Delta H_{\text{升}}$ 也有内在的联系。例如：一个完美纯金

属原子的面心立方晶格，其中的每一个本体相原子应具有12个最近邻之配位原子($Z = 12$)，而密度最高之晶面(111)表面的一个原子上层，它所空缺的原子有三个，一个原子从固体本体相向蒸气相转移所吸收的能量，即破坏12根键所需的键能；当形成(111)表面时，裸露第一个原子其表面要移去三个原子，即断裂了三根键，裸露该原子后，每再裸露一个原子仅移去其上二个原子。由此统计而估算摩尔表面自由能 γ_m (能量/摩尔) = $\frac{2}{12} \Delta \tilde{H}_{\text{升}} = 0.167 \Delta \tilde{H}_{\text{升}}$ ，而 $\gamma_m = \gamma \tilde{A}$ ，即摩尔表面自由能等于比表面自由能 (能量/米²) 乘以摩尔面积 \tilde{A} (米²/摩尔)。此公式与自金属实验数据得到的实验关系式 $\gamma_m \approx 0.16 \Delta \tilde{H}_{\text{升}}$ 比较，显然前者的系数稍大了一些，如果作进一步处理，可以得到与实验关系式相同的系数。

例如，铜的摩尔升华热 $\Delta \tilde{H}_{\text{升}} = 317262$ 焦/摩尔，由铜的单位面心晶格边长 3.6×10^{-10} 米 (3.6埃) 和 (111) 面计算每米² 裸露表面上的原子数为 1.78×10^{19} ，则

$$\gamma_m = 0.16 \times 317262 = 50761.9 \text{ 焦/摩尔}$$

$$\gamma = \frac{\gamma_m}{\tilde{A}} = 5.076 \times 10^4 \times \frac{1.78 \times 10^{19}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.5 \text{ 焦/米}^2$$

此外，还可以根据金属的内聚能理论来估算金属键的表面能。由于晶体(111)晶面上挥发一个原子要断裂9个键，则晶体表面原子的摩尔升华热对铜而言，乃一摩尔铜原子挥发所需克服内聚力的能量，也就是等于 $\tilde{E}_{\text{内聚}}$ 。于是本体相的一个原子成为表面原子时所需能量是两根键的内聚能 $E'_{\text{内聚}}$ ，而 $E'_{\text{内聚}} = \frac{3}{9} \tilde{E}_{\text{内聚}} / \tilde{N}$ ，则

$$E'_{\text{内聚}} = \frac{3}{9} \times 317262 / 6.023 \times 10^{23} = 1.76 \times 10^{-19} \text{ 焦/原子}$$

因为

$$E_{us} = \frac{1}{2} E'_{\text{内聚}}$$

故一个原子的表面能为 $\frac{1}{2} \times 1.76 \times 10^{-19} = 8.78 \times 10^{-20}$ 焦/原子。

根据铜的单位面心晶格边长 3.6×10^{-10} 米 (3.6埃) 计算 (111) 面每米² 表面积上的铜原子数为 1.78×10^{19} , 由于铜等固体的临界温度很高, 若假定熵的影响可以忽略, 则

$$\gamma = E'' = 8.78 \times 10^{-20} \times 1.78 \times 10^{19} = 1.56 \text{ 焦/米}^2$$

1.7.3 离子晶体

离子晶格是离子间主要以库仑力相互作用而键合起来的, 不能只考虑一对正负离子间的关系。晶格不太复杂时, 可将离子间的相互作用加和。以 NaCl 晶体为例, 指定一钠离子所受的力应是最靠近的一个氯离子对它的静电吸引力, 再加相隔此氯离子的另一钠离子对它的静电斥力, 又加上该钠离子旁边的第二个氯离子对它的吸引力, 如此地逐个计算至超过库仑力的作用范围为止。这种计算表面能的方法, 如果还考虑偶极相互作用力, 显然更为复杂了。因此, 设想将此库仑引力等视为离子键晶体表面的应力。若将此晶体拉开则产生了二个单位面积新表面, 那么, 这一拉力所作的功正好等于新生表面的比表面自由能, 它相当于 2γ , 即

$$2\gamma = \int f dr \quad (1.7-2)$$

按照图 1.16(b) 所示的作用力随距离变化曲线那样, 假定应力 f 随两单位面积新表面相隔的距离变化可以采用正弦曲线来处理, 则

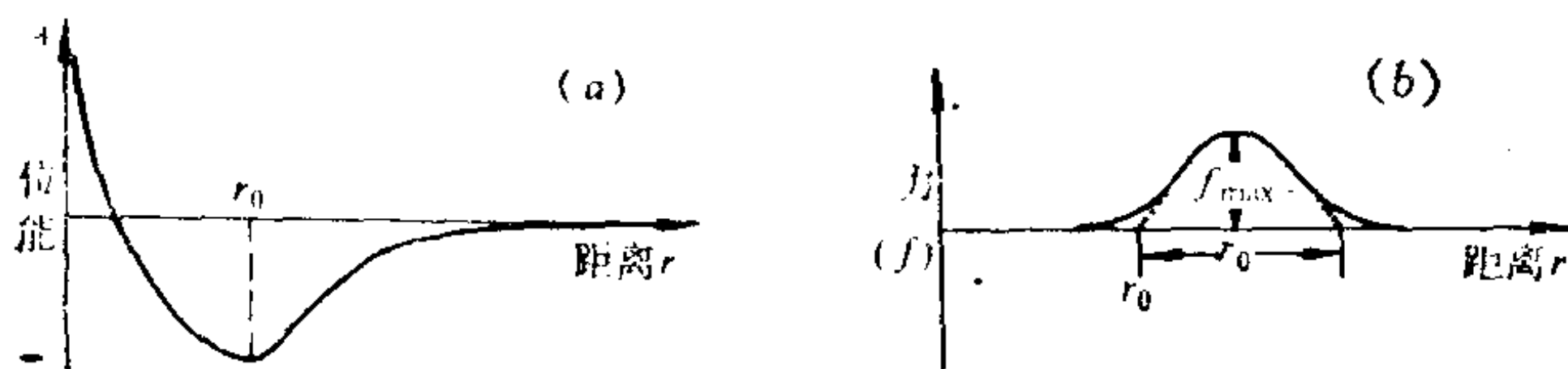


图 1.16

(a) 离子晶体两新表面间的位能曲线

(b) 离子晶体两新表面间作用力随距离变化曲线

$$f = f_{max} \sin \frac{2\pi(r - r_0)}{2r_0} \quad 0 \leq r - r_0 \leq r_0 \quad (1.7-3)$$

当两个新表面相隔为平衡距离 r_0 时，其应力为零； $r > r_0$ 时，应力逐渐增加，达到最大值后又逐渐降低；若 $r = 2r_0$ 时， f 再次为零。而 $r > 2r_0$ 时的 f 仍趋于零，表明正弦曲线公式不适用。在平衡距离 r_0 处，正弦曲线的曲率应等于零，表现出其线弹性，于是可以

应用杨氏弹性模量 $E = \left[\frac{df}{d(r/r_0)} \right]_{r=r_0}$ ，则

$$E = \left[\pi f_{max} \cos \frac{2\pi(r - r_0)}{r_0} \right]_{r=r_0} = \pi f_{max}$$

所以

$$f_{max} = \frac{E}{\pi}, \quad f = \frac{E}{\pi} \sin \frac{\pi(r - r_0)}{r_0}$$

而
$$2\gamma = \int_{r_0}^{2r_0} \frac{E}{\pi} \sin \frac{\pi(r - r_0)}{r_0} dr$$

由此积分得

$$\gamma = \frac{E r_0}{\pi^2} \quad (1.7-4)$$

E 可从力学所测定的数据中得到， r_0 是通过X射线测试数据求得。现将某些离子晶体的比表面自由能理论计算值与实验值分别列于表1-11，以便于进行比较。

表 1-11 几种离子晶体理论计算和实测的比表面自由能值

晶 体	$\gamma_{\text{理论}}$ 焦耳/米 ²	$\gamma_{\text{实验}}$ 焦耳/米 ²
NaCl	0.30	0.31
MgO	1.20	1.30
LiF	0.34	0.37
CuF ₂	0.45	0.54
BaF ₂	0.28	0.35
CaCO ₃	0.23	0.38

1.7.4 分子晶体

对于以较长程的 vander Waals 力内聚的分子晶体，其理论处理是困难的。必须考虑表面扭变而分子重新定向问题。其一最简单的特例是稀有气体的单原子分子晶体，它不存在分子取向问题，因此其表面能的计算困难较小。倘若将它们的面心立方晶格视为每隔一个晶格空了一个位置的简单立方晶格，在 OK 时其表面能主要是近表面的分子过剩势能，因此需计算跨越横截平面的净相互作用能。

$$E'' = E^{us'} - E^{us''}$$

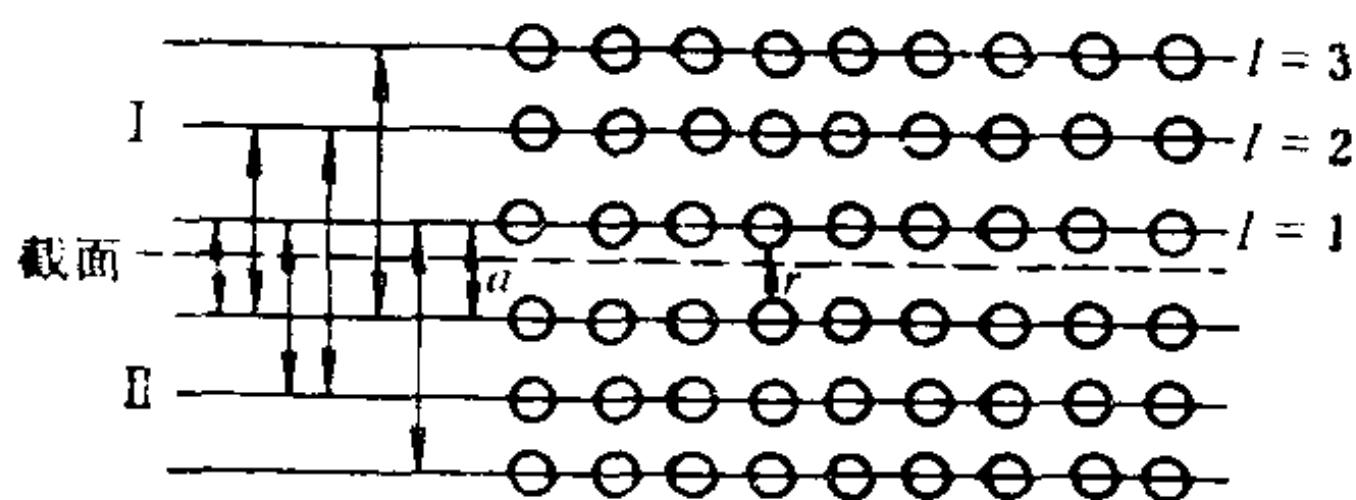


图 1.17 分子晶体跨越截面的相互作用

将晶体截为二部分时，其分子仍处于它们的原位上，对表面能的主要贡献为 $E^{us'}$ ，由此减去表面层分子重排至表面平衡态时所影响的贡献 $E^{us''}$ ，即为跨越截面的净相互作用能。

如图1.17左边所示，若二平面相距为 a ，则平面对间的相互作用只存在一种；如果相距为 $2a$ ，其相互作用有二种，依次类推。因此，其相互作用势能为：

$$-2\varepsilon' = \sum_{l \geq 1} l \epsilon(r) \quad (1.7-5)$$

式中 ε' ——表示表面每个原子的表面能；

l ——是平面的指数标记；

$\epsilon(r)$ ——是二个原子间距离为 r 的势能函数。Shuttleworth 采用的经典形式是：

$$\epsilon(r) = \lambda r^{-S} - \mu r^{-1}$$

此式右边第一项为原子间的排斥作用， S 约为12，说明它只能在

近距离起作用；右边第二项相当于 vander Waals 吸引力， t 约为 6。(1.7-5) 式的加和涉及了所有的原子距离。从选定原点至晶格中某一点的距离 (r 用 d 来表示) 为：

$$d = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

x 、 y 、 z 必为简单立方晶胞边长 a 的整数 m 倍，它们分别为 $m_1 a$ 、 $m_2 a$ 、 $m_3 a$ 。所以

$$d = a(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{1/2}$$

于是 (1.7-5) 式成为：

$$\begin{aligned} -2\varepsilon' = \lambda a^{-s} \sum_{(m_1+m_2+m_3) \text{ 偶数}, l \geq 1} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{s/2}} \\ - \mu a^{-t} \sum_{(m_1+m_2+m_3) \text{ 偶数}, l \geq 1} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{t/2}} \end{aligned} \quad (1.7-6)$$

仅用 $(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)$ 的偶数，这是基于上述简单立方晶格的考虑，而其它的位置都是空缺的。其加和项分别以 B_s 和 B_t 表示，则 (1.7-6) 式可以写为：

$$-2\varepsilon' = B_s \lambda a^{-s} - B_t \mu a^{-t} \quad (1.7-6a)$$

同理，每个原子的蒸发能 ϵ_0 为：

$$\begin{aligned} -2\epsilon_0 = \lambda a^{-s} \sum_{(m_1+m_2+m_3) \text{ 偶数}} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{s/2}} \\ - \mu a^{-t} \sum_{(m_1+m_2+m_3) \text{ 偶数}} \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^{t/2}} \end{aligned}$$

$$\text{或} \quad -2\epsilon_0 = A_s \lambda a^{-s} - A_t \mu a^{-t} \quad (1.7-7)$$

在上述公式中，每个原子的相互作用计算中均有重复而使加和结果大了一倍。原子处于平衡态的条件下，可由 (1.7-7) 式微分得：

$$s A_s \lambda a^{-s} = t A_t \mu a^{-t}$$

将此式代入 (1.7-6a) 和 (1.7-7) 两式，消去 λa^{-s} 和 μa^{-t} 而得：

$$\varepsilon' = \epsilon_0 \frac{[(s B_t / A_t) - (t B_s / A_s)]}{(s - t)} \quad (1.7-8)$$

于是 E^{us} 等于 ϵ' 乘以特定晶面单位面积的原子数。Benson等人计算稀有气体晶体的扭变改正值 E^{us} 近似于 $E^{us'}$ 的1%。其结果列于表1-12中。

表 1-12 稀有气体晶体在OK的表面能

稀有气体	$E_{蒸}$ (焦耳/原子)	$E^{us'}(10^{-3}\text{焦/米}^2)$			$E_{液}^{us}(10^{-3}\text{焦/米}^2)$
		(100)	(110)	(111)	
Ne	4.08×10^{-21}	21.3	20.3	19.7	15.1
Ar	13.89×10^{-21}	46.8	44.6	43.2	36.3
Kr	19.23×10^{-21}	57.2	54.5	52.8	/
Xe	26.87×10^{-21}	67.3	64.1	62.1	/

关于固体表面能和表面自由能的理论计算，由于某些理论处理十分困难或者计算非常繁琐，致使许多固体的表面能不可能直接计算。即使有的可以进行理论计算，所得的理论值并不一定理想，它们与实际值往往有很大的差异。甚至从实验测定中得到的数据，也由于固体的形成过程或晶面等不同，造成所得之值不尽相同。但是固体表面能的理论计算作为实验结果的参考值还是非常需要的。

1.8 Kelvin方程及其应用

从Laplace公式的讨论得知，跨越凝聚态界面二边的压力差 Δp 与界面的曲率有关。在平面液体上的 $\Delta p = 0$ ，而球面上气液平衡时的蒸气压力为 $p_0 + \Delta p$ 。于是可将液面从平面到球面的变化看作对液体自 $p_0 \rightarrow p_0 + \Delta p = p$ 的可逆加压过程。假定液体是非压缩性的，其蒸气是理想气体，则

$$\begin{aligned} \text{液体部分的 } \Delta G_l &= \int_{p_0}^{p_0 + \Delta p} \tilde{V}_l dp \\ &= \tilde{V}_l \Delta p = \frac{2\tilde{V}_l \gamma}{b} \end{aligned}$$

$$\text{或者} = \tilde{V}_l \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

式中 \tilde{V}_l ——表示液体的摩尔体积；

b ——表示当液体分散成为球形液滴时， b 即为其半径。

$$\text{蒸气部分的 } \Delta G_g = \int_{p_0}^{p_0 + \Delta P} \tilde{V}_g dp = RT \ln \frac{p}{p_0}$$

式中 $\tilde{V}_g = \frac{RT}{p}$ ——表示蒸气的摩尔体积。

由于气、液仍处于平衡态，所以 $\Delta G_l = \Delta G_g$ 或气、液的化学势相等，因此

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\tilde{V}_l \gamma}{b} = \frac{2M\gamma}{pb} \quad (1.8-1)$$

式中 p_0 ——是通常液体的平衡蒸气压；

p ——是观察到的弯曲表面上的平衡蒸气压。

\tilde{V}_l 可以用液体分子量 M 除以液体密度而代之。(1.8-1)式常称为Kelvin公式。它与Laplace公式是表面化学的二个基本关系式。

1.8.1 小液滴表面的蒸气压

对于液滴，由于其 ΔP 是正值，所以蒸气压会增加。

已知水在20℃时的表面张力为 72.8×10^{-3} 焦/米²，则

$$p/p_0 = \exp \frac{2 \times 18 \times 10^{-3} \times 72.8 \times 10^{-3}}{9.98 \times 10^2 \times 8.314 \times 293 \times b} = \exp \frac{1.078 \times 10^{-9}}{b}$$

当球滴半径分别为 $b = 10^{-6}$ 、 10^{-7} 、 10^{-8} 、 10^{-9} 米时，其 p/p_0 则依次为1.0011、1.011、1.114、2.939。测定小液滴半径低达0.1微米的各蒸气压，结果表明，水、汞、邻苯二甲酸二丁酯与其它液体小液滴的蒸气压都增加，证实小液滴表面上的蒸气压大于其平面上的。但是小液滴的这种特性只有当其半径达到了 10^{-6} 米以下才能显现出来。

1.8.2 液体中气泡内的蒸气压

当Kelvin方程用于计算液体中气泡内的蒸气压时，由于 b 为负值，则 Δp 也等于负值，即气泡内的液面弯曲会使其蒸气压反

而小于平面上的，这正好与上述 p/p_0 的计算结果相反，它们分别为 0.9989、0.9893、0.8979 和 0.3403。但有的报告提出，在几个微米半径的毛细管中，水和甲苯等有机液体，它们的蒸气压降低比从 Kelvin 公式计算的大 10.80 倍，由此认为 Kelvin 公式仍然缺乏实验证明。其实这是一种毛细管凝聚现象的反映，它并不影响 Kelvin 公式解释小液滴表面蒸气压较高而凹液面上蒸气压较低现象的正确性。

解释小液滴弯曲表面上蒸气压升高的 Kelvin 公式，也可用于小晶体。由于实际晶体的形状是多面体，其不同晶面则表现出不同的表面张力，所以 b 应是指定 i 晶面组的内接圆半径 r_i 。不过，Wulff 定理指出，一个平衡晶体所有晶面之 γ_i/r_i 是不变的。因此，对于相对对称晶体，应用 (1.8-1) 式时可以近似地取 r 和 γ 的平均值。

1.8.3 固体微粒在液体中的溶解度

Kelvin 公式也可用来讨论固体微粒在液体中的溶解度变化。由于气、液、固三者平衡时，任一物质在各相中的化学势相等，因此可按气体和凝聚态的化学势公式而得：

$$p = e^{[\mu^\ominus(T, p) - \mu^0(T)]/RT} \times a$$

式中 $\mu^\ominus(T, p)$ —— 表示温度为 T 时该物质在溶液中的标准态化学势；

$\mu^0(T)$ —— 表示温度为 T 时该物质在蒸气中的标准态化学势。

由上可知，(1.8-1) 式中的 p/p_0 可用 a/a_0 代入。

其中 a —— 表示某物质处于微小球粒溶解平衡时在溶液中的活度；

a_0 —— 表示平板形状或半径远大于 10^{-8} 米的该固体于溶解平衡时在溶液中的活度。

对于难溶性固体离子化合物 M_mX_n 的平衡溶度即稀溶液中的活度可以用摩尔溶解度 S 代替。于是

$$a = (mS)^m (nS)^n$$

$$\frac{2M\gamma}{\rho b} = RT \ln \frac{a}{a_0} = (m+n)RT \ln \frac{S}{S_0} \quad (1.8-2a)$$

如果是难溶性非离子化合物，则

$$\frac{2M\gamma}{\rho b} = RT \ln \frac{S}{S_0} \quad (1.8-2b)$$

式中 S_0 、 S ——分别表示某物质大块状和微小球体在某溶剂中的溶解度；

b ——微小固体内接圆半径；

M/ρ ——固体的摩尔体积。

原则上，(1.8-2) 式也提供了固-液界面 γ 的测定方法。由此测得 $\text{NaCl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 $\text{SrSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 的界面张力分别为 117×10^{-3} 焦/米² 和 85×10^{-3} 焦/米²。但是该方法存在许多困难：

(A) 大小粒子间的溶解度差异可达约10%，而且存放中粒子会长大，其溶解度会比起始时低。

(B) 大小粒子混杂，难于获得重现性好的溶解度数据。

(C) 粒子的不规则性使各部位的曲率半径不同，显然对溶解度的测定有很大影响。

由上可知，要准确地测定溶解度或活度并非一件容易之事。

1.8.4 过饱和与过热现象

根据液面的曲率半径会影响其蒸气压等规律，可以用来解释各类过饱和如结冰的过冷现象及加热时的过热现象。例如，过冷蒸气不凝聚，过饱和溶液不结晶，重量分析中的沉淀需存放待其长大，环境保护中用细硫磺粉消除散落汞滴的蒸气等，均涉及此类机理的作用。

在饱和蒸气中，新液相的形成是按几个阶段进行的，初始是生成一些分子团作为胚胎，然后，胚胎长大或聚集成液核，最后长大成为大液滴。倘若没有能使上述过程进行的外来表面存在，则形成新液相的先驱阶段需要表面自由能，此表面自由能相当于由表

面曲率所引起的自由能增加，即相当于(1.8-1)式 $\Delta G = 2\tilde{V}_l \gamma / b$ 。

由上可知，Kelvin公式能指导我们在上述不稳定的体系中采用相应措施，如加入新相，使过饱和现象尽快地消失。

从(1.8-1)式得知， b 小至零附近时， p/p_0 或 s/s_0 的增加甚快。当 $b=0$ 时，以纯数学处理，蒸气或溶液将成为“无穷大过饱和”的状态。因此，一个十分纯净的蒸气是难于自动地形成新相。一个体系要产生新相，必需克服较高的能障从而组成新相的胚胎态。这种胚胎态是该物质的多聚簇体，当它达到临界大小（即具有一临界半径 b_{nc} 值的核）时，就像化学反应的中间过渡态一样，有利于克服能障而呈现新相，也就是说，多聚簇体的长大速度必在临界半径 b_{nc} 值之际为最大，而且较少发生簇体的再裂。现将此过程概括描述如下：

蒸气分子 $A \rightleftharpoons A_n$ 多聚簇体（胚胎） \rightleftharpoons 临界半径的簇体（液核）
 \rightarrow 液滴

从以上的分析可知，新相形成的速率取决于临界半径簇体（即核）的形成速率。这首先就涉及 n 聚簇体的形成速度，它应含有频率因子和Boltzmann能量因子两大项。

Boltzmann能量因子中的能量项应是：

$$\Delta G = 2\tilde{V}_l \times \gamma / b$$

而频率因子包含蒸气分子碰撞 n 聚小簇体表面积 A 上的或然率，显然这与小簇体单位表面积上的分子碰撞次数 Z 有关。假定 n 聚小簇体是球体，其表面积 $A = 4\pi b_n^2$ 和摩尔簇体总体积为 $\tilde{V}_l = \frac{4\pi}{3} b_n^3 \tilde{N}$ ，则简单地处理为：

$$n\text{聚小簇体形成速度} = Z A \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

$$= \frac{p}{\sqrt{2\pi M R T}} (4\pi b_n^2) \exp\left(-\frac{2\gamma}{b_n} \frac{4\pi b_n^3}{3kT}\right)$$

$$= C_1 p b_n^2 \exp(-C_2 b_n^2) \quad (1.8-3)$$

式中 C_1 、 C_2 ——表示指定物质在恒温下的常数项；

$C_1 \rho b_n^2$ ——表示指前系数；

$e - C_2 b_n^2$ ——表示指数因子。

其中指前系数随 b_n 增加而增大，指数因子随 b_n 增加反而减少。因此，当 n 聚簇体一旦达到一临界半径 b_{nc} 值时，液核体系的自由能变化值也达到一最大值 ΔG_{max} ，即可越过形成液滴的能障，使液核长大成为液滴的速率为最大，这时虽然有起伏，但是仍然导致液滴无限地生长。

b_{nc} 和 ΔG_{max} 可以由蒸气凝成 n 聚簇体的自由能变化公式求得，此公式为：

$$\begin{aligned}\Delta G &= -nkT \ln \frac{p_g}{p_l} + 4\pi b_n^2 \gamma \\ &= -\frac{4}{3}\pi b_n^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{p_g}{p_l} + 4\pi b_n^2 \gamma\end{aligned}$$

式中 n ——等于 $\frac{4}{3}\pi b_n^3 \frac{\rho}{M/\tilde{N}}$ ；

ρ ——表示液体密度；

M ——表示液体分子量。

等号右边第一项表示压力为 p_g 的蒸气相中，将 n 个蒸气分子变成压力为 p_l 的 n 聚簇体液相时的自由能变化；第二项是形成半径为 b_n 的 n 聚簇体液相所增加的表面自由能。当体系中 $p_g < p_l$ 时，其 ΔG 为正值，且随簇体大小的增加而增大，以最小 b_n 为绝大多数的大小分子集团数不断产生无序起伏，致使该凝聚过程难于进行。当 $p_g/p_l > 1$ 时，右边的二项其符号相反，它们随着 b_n 增大而变化的程度也不同，故 ΔG 随 b_n 变化势必有一个最大值。当 ΔG 为最大值时， $b_n = b_{nc}$ ， $d(\Delta G)/dr = 0$ ，则自 (1.8-4) 式可得：

$$RT \ln p_g/p_l = 2\gamma M/b_{nc}\rho = 2\gamma \tilde{V}_l/b_{nc} \quad (1.8-5)$$

这表明有一临界半径 b_{nc} 能使 ΔG 达到极大值。当 273K 水蒸气在

$p_g/p_l = 4$ 时, b_{nc} 约为 8×10^{-10} 米, n 大约是 90 个水分子。而实验的最大过饱和蒸气压即为 b_{nc} 的液核克服能障产生小液滴雾时之压力。与 (1.8-4) 和 (1.8-5) 两式结合可知:

$$\Delta G_{max} = 4\pi b_{nc}^2 \gamma / 3 \quad (1.8-6a)$$

此值相当于液核表面自由能的三分之一。若将 (1.8-5) 式代入 (1.8-6a) 式, 消去 b_{nc} , 可得另一表达式, 即

$$\Delta G_{max} = 16\pi \gamma^3 M^2 / \left[3\rho^2 \left(RT \ln \frac{p_g}{p_l} \right)^2 \right] \quad (1.8-6b)$$

由此可以计算液滴形成时所需的最大自由能。从 (1.8-3) 式看出, 蒸气压 p 增加, 簇体的生长速度也增大, 一旦雾化发生后,

体系的压力将下降至能满足 $RT \ln p/p_0 = \frac{2M\gamma}{\rho b}$ 关系式。当温度

足够低时, 蒸气成核的相是晶体, 它与液滴成核过程的机理相似。在计算形成晶体所需的最大自由能时, 如果晶体形状是非球形的, 则应对 (1.8-6b) 式的系数有所修正。但是若考虑了晶核的长大速率因各向不同, 那么就更复杂了。此成核过程的理论也可用于对其它的过饱和体系作相似的处理。

对于凝聚相如熔体相中的成核过程, 在应用 (1.8-3) 式时, 主要应对其指前系数作必要的修正。这是由于此类分子较密集的液相中, 扩散过程代替了自由碰撞。因而分子簇体的生长速率与扩散过程有关。晶核往往要在过冷的熔体中形成, 一些分子结合到簇体 (或晶核) 上的速度, 可以认为它是其分子从液相某点位置通过扩散跃到簇体表面哪点上的频率所决定。因此, 以绝对速度理论来处理指前因子比采用碰撞理论 (或碰撞横截面方法) 更合适。所以, 指前因子应由频率因子 kT/h 和包含扩散活化自由能 (ΔG_D) 的指数因子 $\exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right)$ 的乘积来代替。即

$$\text{形成晶核速度} = n \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{max}}{kT}\right) \quad (1.8-7)$$

式中 n ——每立方米中液体的分子数。

ΔG_{max} 依然可用(1.8-6b)式代入,此时 p_g/p_l 应是实际的蒸气压 p 与晶核饱和蒸气压 p_s 之比(或相应的活度比)。对于过饱和溶液, p_g/p_l 直接用实际的溶质活度和饱和溶液的溶质活度比代替。

实际上,研究此类过饱和问题时,通常采用的是改变温度(如冷却熔体)的办法。从Kelvin公式得知,固体物质表面的曲率半径大小影响着其蒸气压。同样对固体物质的熔点也会有很大的影响。所以可以利用此关系导出便于讨论过冷现象的公式。通常固体与其熔体的相平衡即

$$\text{大块 } S_0(T_0, p) \rightleftharpoons l(T_0, p)$$

的条件是两者的化学势相等,即

$$\mu_{s_0}(T_0, p) = \mu_l(T_0, p)$$

当固体为半径 r 的小微粒时,虽然液相的压力不变,但是固相的压力却发生了变化,因而引起了两相平衡的温度也随之变化,在调整平衡温度的新条件下,从而建立两相的新平衡。因此

$$\mu_{s_r}(T_0 + dT, p + dp) = \mu_l(T + dT, p)$$

然而它所引起的两相化学势变化值必相等,即

$$d\mu_s = d\mu_l$$

也就是说

$$(\partial\mu_s/\partial T)_p dT + (\partial\mu_s/\partial p)_T dp = (\partial\mu_l/\partial T)_p dT$$

由于

$$(\partial\mu_s/\partial T)_p = -\tilde{S}_s$$

$$(\partial\mu_s/\partial p)_T = \tilde{V}_s$$

$$(\partial\mu_l/\partial T)_p = -\tilde{S}_l$$

于是可得

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{\tilde{V}_s}{\tilde{S}_l - \tilde{S}_s} = \frac{T\tilde{V}_s}{\Delta\tilde{H}_f} \quad (1.8-8)$$

式中 $\Delta\tilde{H}_f$ ——表示摩尔熔化热;

\tilde{V}_s ——表示固相摩尔体积,它等于 M/p ;

相平衡过程 $\tilde{S}_l - \tilde{S}_s = \Delta \tilde{H}_f / T$

假设 \tilde{V}_s 、 $\Delta \tilde{H}_f$ 与压力无关，可以由通常的熔点 $T_0 \rightarrow T$ 与 $p \rightarrow p + \frac{2\gamma}{r}$ 积分得：

$$\ln \frac{T}{T_0} = - \frac{\tilde{V}_s}{\Delta \tilde{H}_f} \times \frac{2\gamma}{r} \quad (1.8-9)$$

如果 $T_0 - T \ll T_0$ ，则 T 可以视为近似地等于 T_0 且作为常数 T_0 ，因此得简化的积分式为：

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = - \frac{\tilde{V}_s}{\Delta \tilde{H}_f} \times \frac{2\gamma}{r} \quad (1.8-10)$$

结果表明，半径越小的晶粒，它的熔点越低。所以，在通常过冷的温度下，如果没有外来表面的作用，纯净的熔体也很难生成胚胎态多聚簇体，更难于生长为晶核。因而要越过临界半径的晶核而长大成晶体，则需要自由能以克服能障，这也可以采用上述的机理作相似处理。不过，这只是从熔点之侧面代替蒸气压那个侧面来进行探讨而已。

同样，冷却蒸气时，液相多聚簇体的曲率半径影响其沸点的公式为：

$$T_0 - T = \frac{2\gamma M T_0}{r \Delta \tilde{H}_v \rho} \quad (1.8-11)$$

式中 $\Delta \tilde{H}_v$ —— 表示摩尔蒸发热。

上式说明液滴的半径越小，其沸点就越低，它便越容易化为蒸气；且表达了纯净过冷饱和蒸气不凝聚的原因；尚可解释加热沸腾的过热现象，即液体在加热过程中所产生气泡的曲率半径为负值，于是所产生的气泡半径越小，它所需的温度 T 就比正常沸点越高。只有液体分子持续获得其脱离曲率半径为 r 之表面所需的能量，使气泡长大至临界半径大小时，才能使液体平稳地沸腾，但常因蒸气分子能量过高而暴沸。

1.8.5 物质成核和晶体生长过程

通过外来添加颗粒半径大于临界半径的固体所引起的成核过程是众所周知的常识。例如：人工降雨就是以碘化银微晶破坏过饱和蒸气云层的。此外，刮擦玻璃器皿内壁也可以诱导过饱和溶液中的物质产生结晶。在制造玻璃过程中，使其在熔液态下急速地冷却，也就是在成核作用未大量发生前越过此温度范围，就可得到玻璃态。这说明采取上述的不同措施，实际上是调节成核和晶体生长两过程的速度，即可产生不同的效果。

另一例子是单分散硫溶胶的制取，即将硫酸加入硫代硫酸钠中，溶解的硫代硫酸根离子所含的硫受酸分解作用而析出，它经过短暂时间就达到临界半径多聚硫核，当硫浓度降低至临界过饱和浓度以下，此时硫代硫酸盐分解而产生的硫仅提供使硫核长大。这种一次产生晶核，再使晶核均匀地长大的方法是调节其成核过程，也就是控制晶核生长。物质在成核和晶体生长两过程之间存在着相互竞争。成核过程越快，导致过饱和溶液中所形成的晶核数越多，最终形成的晶体就越小。在剧烈搅拌下，将硫的乙醇溶液以一定速度滴入水中而制取的硫溶胶就是一例。

人工晶体的培养，也是控制其成核过程，即让溶剂以极缓慢的速度蒸发，且始终保持稍微大于临界饱和浓度，促使溶质仅在外添加大于临界半径的单晶晶种上，沿着各晶轴有规律性地长大，并令其一切技术条件都服从这一原理，才能制取使人满意的单晶。半导体硅和锗等单晶的制备也是应用此原理来控制熔体温度的。

在实际生产中，根据物质微粒的曲率半径对蒸气压和熔点的影响，采用粉末冶金法对高熔点（3683K）的钨进行了烧结拉丝。若已知钨（体心立方，原子量 = 183.92）在293K时的密度 ρ 约为 1.926×10^4 千克/米³，摩尔熔化热为35229焦耳，摩尔升华热是849352焦耳，（111）晶面的原子间距为 3.15×10^{-10} 米。由此可以估算将钨研磨成半径为 10^{-8} 米微粒的熔点。

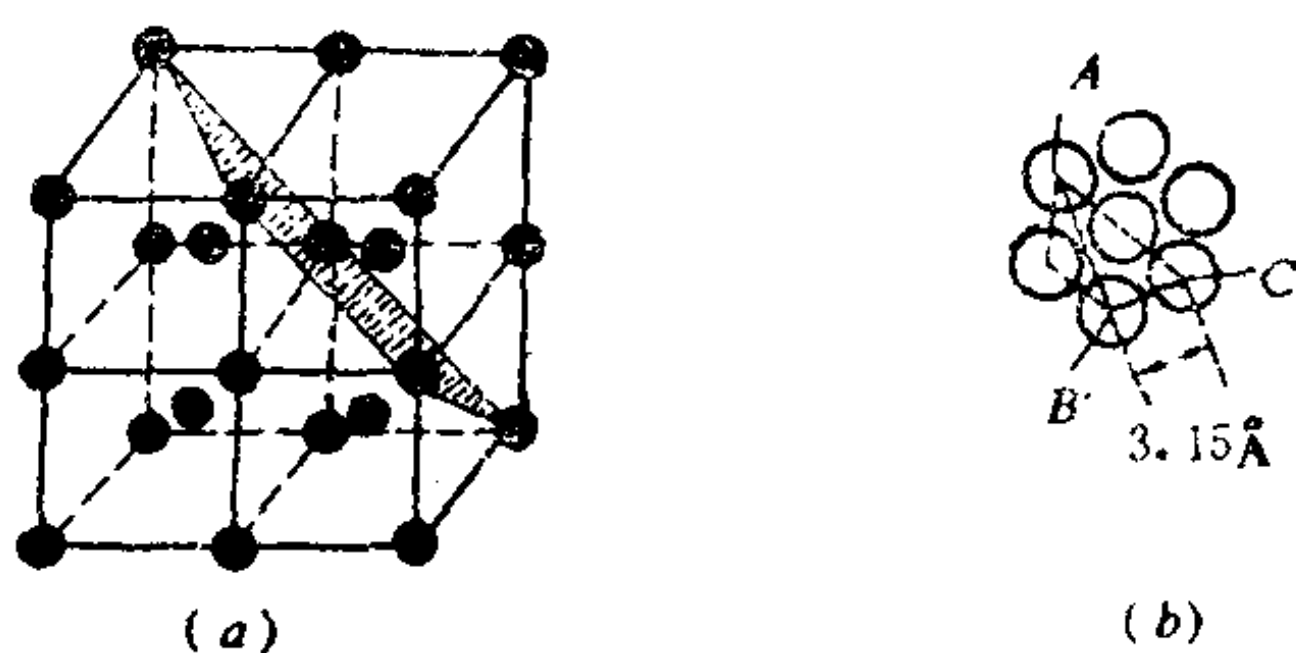


图 1.18

(a) 钨的体心立方晶格与(111)晶面

(b) 钨的(111)晶面六配位单元晶胞

根据钨的(111)晶面六配位单元晶胞中只占有一个原子的面积[参见图1.18 (b) $\triangle ABC$]为:

$$\frac{1}{2} \times 3.15 \times \sqrt{(3.15 \times 2)^2 - (3.15)^2} \times 10^{-20} = 8.593 \times 10^{-20} \text{米}^2,$$

则1平方米中的原子数为:

$$\frac{1}{8.593 \times 10^{-20}} = 1.164 \times 10^{19}$$

而且

$$\gamma = \frac{\gamma_m}{A} = \frac{0.16 \times 849352}{6.023 \times 10^{23} / 1.164 \times 10^{19}} = 2.63 \text{焦/米}^2$$

于是

$$\begin{aligned} \ln \frac{T}{T_0} &= - \frac{M}{\rho \Delta H_f} \times \frac{2\gamma}{r} \\ &= - (183.92 \times 10^{-3} / 1.926 \times 10^4 \times 35229) \times (2 \times 2.63 / 10^{-8}) = -0.143 \end{aligned}$$

即解得钨呈此半径微粒的熔点是:

$$T = 3193 \text{K (或} 2920^\circ\text{C)}$$

结果表明, 将钨研磨得越细, 更便于生产技术的实施, 但金属催化剂微粒需防止其易熔结。

综上所述, Kelvin公式及其扩展的研究成果, 不仅能解释某些表面现象和对相应物质表面或界面张力的测定提供了可行方

法，而且在指导和解决实际生产方面也起了很大的作用。

1.9 聚合物表面

塑料广泛地使用于印刷、复写、照相、印刷记录、传真接收等。这些塑料往往处于其它材料接触的状态。因此，它的表面或界面性质—湿润性、粘附性、膨润性、溶解性、分散性和带电性等都很重要的。

用于包装的低密度聚乙烯薄膜，其表面上难于上油漆，必须经过电晕放电处理，使表面的大分子发生降解。此降解产物在自身所带极性基团作用下，通过界面强烈地相互扩散，从而提高它对油漆的粘合度。美国海军的高速驱逐舰船底涂布聚四氟乙烯，由于其表面具有疏水性，这不仅可以防腐蚀，而且使牡蛎之类的贝壳在船底的附着很少，维持了此驱逐舰的高速行驶。我国为此目的正在积极研制有机锡聚合物涂料。这在国防上是极为重要的材料。

多年来，静电已成为纺织、造纸和粉末制造工业的一大问题。这可能是由于带电物质相互吸引或排斥而引起的机械性质问题。例如：纤维或纸张粘附在滚筒上或者纺纱中带电的纤维鼓出来缠结在机器的突出部件上；在涂布材料的生产中，若有易燃的溶剂蒸气存在时，高度带电物质所产生的火花放电常常引起火灾等等。

总而言之，作为聚合物三大材料的塑料、纤维和橡胶制品的性能与聚合物表面性质紧密相关，而聚合物又是多种多样的，因此，研究和了解聚合物表面的特性十分必要。

1.9.1 表面热力学变量

聚合物表面的特性与表面热力学变量有密切的联系。对表征聚合物表面性质的那些热力学变量中，最为有用的参数是Helmholtz自由能和熵。

聚合物表面的原子或分子与上述低分子化合物表面的一样，它所遭受到的分子间力与本体内分子间力不同。因此，体系总能量不同于无表面的体系所具有的值。然而，在聚合物长链中，其链段由于分子随机无序缠结，则不一定全暴露于表面，所以有关热力学变量在表面上的超量是一种宏观逻辑上的定义。于是

$$E_T^s = E_T - E_T'$$

即表面内能的总超量 E_T^s ，等于体系全部内能 E_T 减去假定体系所有分子于无扰动本体状态中具有的全部内能 E_T' 。比表面内能等于表面内能总超量除以表面积 A ，则

$$E'' = E_T^s / A$$

同样，

$$S_T^s = S_T - S_T', \quad S'' = S_T^s / A;$$

$$F_T^s = F_T - F_T', \quad F'' = F_T^s / A。$$

由于几何定义的表面虽有位置和面积，但没有体积，因此研究所有聚合物的表面几乎都在恒容时进行。由此可知，在一般聚合物表面的研究中，Helmholtz 自由能要比通常所用的吉布斯 (Gibbs) 自由能更为有用。于是采用

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V, T, n_i}$$

定义式，也就是说，表面张力等于封闭体系在恒温、恒容、恒组成下增加单位表面积所引起的总表面 Helmholtz 自由能变化。因此

$$\gamma dA = dF_T^s = d(F'' A)$$

$$\gamma = F'' + A(dF''/dA) \quad (1.9-1)$$

对于某一液体，任何扩张表面的后果，通常都引起较多的分子流到表面上。由于聚合物的组成和结构都没有变化，则

$$(dF''/dA) = 0$$

因此，聚合物的表面张力仍然等于比表面自由能。对于某一固体，其分子的表面密度一般均随固体表面拉伸而发生变化。此时

$$(dF''/dA) \neq 0$$

由上可知，表面张力将随单位面积上表面自由能超量的改变而变化。同时

$$\left[\frac{\partial F_r^s}{\partial T} \right]_v = \left[\frac{\partial \gamma A}{\partial T} \right]_v = -S_r^s$$

或者
$$A \left[\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right]_v + \gamma \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_v = -S_r^s \quad (1.9-2)$$

通常，表面热膨胀系数与自由能热系数对比是小的，所以(1.9-2)式等号左边的第二项可以略去。

1.9.2 聚合物表面张力的影响因素

表面张力是聚合物分子力作用的一种表征，它不仅与聚合物的分子结构关系密切，且受温度、分子量及其分布、高分子物态转变、共聚、共混和添加剂等因素的影响。

(1) 温度

在一般情况下，物质的表面张力随其温度升高而变小。这是由于物质受热膨胀而增大了其分子间距离，致使分子之间的相互作用削弱，而且温度升高也会使分子自身的运动能量增加，从而减小了物质的表面张力。

通常，低分子液体表面张力对于温度的依赖关系为线性。其 $-\frac{d\gamma}{dT}$ 值一般为 $1 \times 10^{-3} \text{N/m} \times \text{K}$ 。聚合物表面张力随温度的变化类似于低分子物质的，但 $-\frac{d\gamma}{dT}$ 值比低分子物质的小，大约为 $(0.05 \sim 0.08) \times 10^{-3} \text{N/m} \times \text{K}$ 。有些聚合物的表面张力几乎与温度无关。

热力学上定义 $-\frac{d\gamma}{dT}$ 为恒容下形成单位表面积所引起体系熵值的变化。由于聚合物分子链构象变化的限制，所以，熵值在此过程中的变化较小，因此，聚合物的 $-\frac{d\gamma}{dT}$ 值比低分子物质的还小。

通过某些溶体和液态聚合物（例如PDMS、PMMA、PVAc等）的表面张力对温度关系的实验，有些学者发现，不少聚合物的表

面张力与温度成线性关系，于是就对聚合物的表面张力与温度关系提出了各自的经验式。例如：

Guggenheim 自低分子出发，提出了可用于聚合物表面张力与温度关系的公式：

$$\gamma = \gamma_0(1 - T/T_c)^{11/9} \tag{1.9-3}$$

式中 γ_0 ——温度为0K时的表面张力；

T_c ——临界温度。

若将(1.9-3)式的表面张力 γ 对温度 T 进行微分，则可得：

$$-\frac{d\gamma}{dT} = \frac{11}{9} \frac{\gamma_0}{T_c} (1 - T/T_c)^{2/9} \tag{1.9-4}$$

由于聚合物的临界温度一般都很高（600~900℃），故在0~200℃的通常温度下，聚合物的 $-\frac{d\gamma}{dT}$ 值几乎是常数。由最小二乘方法求得一些聚合物如线型聚乙烯、聚丙烯等的表面张力 γ_0 与温度 T_c 值列于表1-13。

表 1-13 一些聚合物的表面张力值

聚 合 物	$\gamma_0 \times 10^3, \text{N/m}$	T_c, K
聚乙烯(线型)	53.71	1032(1028)*
聚乙烯(支化)	56.38	921
聚丙烯	47.16	914
聚异丁烯	53.74	918
聚苯乙烯	63.31	967
聚四氟乙烯	43.96	823(828)*
聚氯丁烯	70.95	892
聚醋酸乙烯	57.37	948
聚甲基丙烯酸甲酯	65.09	935
聚二甲基硅氧烷	35.31	776

* 括号内数值是由气体和液体同系物外推获得的

此外，还有如Macle od提出的 应用于聚合物表面张力与温度关系公式，这可见液态聚合物表面自由能的计算中所述。

(2) 化学结构

聚合物表面张力与其化学结构关系十分密切，这符合物质表面化学结构相似则其表面张力相近的原则。表面张力大小主要取决于聚合物分子中的链节单元结构。例如，若在聚合物的链节单元中引入氟原子，就使聚合物的表面张力明显地减小，这是由于氟—碳键的键能高所致；如果聚合物分子中的链节单元含氯原子，则使表面张力值增大，这是含氯聚合物的色散作用增强和偶极作用之故。通常，非极性聚合物较极性聚合物的表面张力值低。

Sugden 曾提出聚合物表面张力与其分子链化学组成的关系式，这将在下面的液态聚合物表面自由能的计算中阐述。

(3) 分子量及其分布

通常，聚合物表面张力随其分子量的增加而变大，但其熵值却同时趋于减小。当聚合物的分子量趋于无穷大时，分子量对表面张力的影响也就很小了。由此出发所提出分子量对聚合物表面张力影响的关系式，将在1.9.4中介绍。此关系式与聚氧乙烯乙二醇、聚氧乙烯二醋酸酯、聚氧乙烯二甲醚的表面张力、分子量关系的实验结果基本相符。因此，可以应用于聚合物表面张力的计算。

聚合物分子量分布对其表面张力也有一定的影响。聚合物中分子量小的部分会使其表面张力减小，尤其是它们有浓集于聚合物表面的趋势，从而引起表面张力 γ 值下降。

(4) 高分子物态转变的影响

当聚合物从玻璃态转变为橡胶态时，其表面张力出现转折的连续性变化，而结晶—熔融转变过程中的表面张力变化具有非连续性。由于聚合物在玻璃态和高弹态的分子处于不同的状态，因此，在两力学状态下的聚合物表面张力随温度变化之系数也有不同数值。二者的关系：

$$\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_g = \frac{\alpha_g}{\alpha_r} \left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_r \quad (1.9-5)$$

式中 $\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_g$ 、 $\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_r$ ——分别为玻璃态、橡胶态下的表面张力温度系数；
 α_g 、 α_r ——分别为玻璃态、橡胶态下的热膨胀系数。

因 $\alpha_g < \alpha_r$ ，所以 $-\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_g < -\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_r$ ，故聚合物在玻璃态时表面张力随温度的变化小，在橡胶态的变化大。

从热力学得知，其吉布斯自由能的变化：

$$\Delta G_{gr} = G_g - G_r$$

式中 G_g 、 G_r ——分别为玻璃态、橡胶态的总自由能。

在玻璃化转变的温度下，其 $\Delta G_{gr} = 0$ 。于是

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{gr}}{\partial A}\right)_{T,P} = \gamma_g - \gamma_r = 0 \quad (1.9-6)$$

因此出现连续的 $\gamma - T$ 关系。但是

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{gr}}{\partial A \partial T}\right) = \left(\frac{\partial \gamma_g}{\partial T}\right) - \left(\frac{\partial \gamma_r}{\partial T}\right) \neq 0 \quad (1.9-7)$$

式中 γ_g 、 γ_r ——分别为玻璃态、橡胶态的表面张力。

聚合物在结晶—熔化的转变过程中，由于结晶相与非晶相部分之间的密度差异，则引起表面张力的变化。根据 Macleod 提出的关系式可以得到：

$$\gamma_{cry} = \left(\frac{\rho_{cry}}{\rho_a}\right)^n \gamma_a \quad (1.9-8)$$

式中 γ_{cry} 、 γ_a ——分别为结晶相、非晶相的表面张力；

ρ_{cry} 、 ρ_a ——分别为结晶相、非晶相的密度。

由于聚合物在结晶—熔化转变过程中的密度变化是不连续的，从而导致该过程中的聚合物表面张力变化也是非连续性的。因为 $\rho_{cry} > \rho_a$ ，故 $\gamma_{cry} > \gamma_a$ 。

从热力学分析得知，结晶—熔化转变是一级转变。在等温等压下，聚合物体系的吉布斯自由能变化为：

$$\Delta G_{cm} = G_{cry} - G_m \quad (1.9-9)$$

式中 G_{cry} 、 G_m ——分别为结晶态、熔体态的总自由能。

到达熔点时， $\Delta G_{cm} = 0$ ，则

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{cm}}{\partial A} \right)_{T,P} \neq 0$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{cm}}{\partial A} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial G_{cry}}{\partial A} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial G_m}{\partial A} \right)_{T,P} = \gamma_{cry} - \gamma_a \neq 0 \quad (1.9-10)$$

由于 $\rho_{cry} > \rho_a$ ，则 $\gamma_{cry} > \gamma_a$ 。

必须指出，大多数晶态聚合物具有晶区和非晶区共存的相态结构。当晶态聚合物熔体冷却固化后，通常非晶态部分具有向聚合物表面迁移的趋势，致使聚合物表面层的表面张力低于均匀分布的。由此可知，晶态聚合物表面张力大小在很大程度上取决于表面层的结晶程度和形态结构。

(5) 共聚

在共聚物中，表面能低的共聚组分具有吸附于表面的倾向，其目的是使共聚体系的自由能降低。

Rastogi和St. Pierre比较了共聚物和均聚物的混合物行为，发现二元无规共聚物的表面张力有如下规律：

$$\gamma_{12} = x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2 \quad (1.9-11)$$

式中 γ_{12} ——共聚物的表面张力；

γ_1 ， γ_2 ——分别为组分1和2均聚物的表面张力；

x_1 ， x_2 ——分别为组分1和2均聚物的摩尔分数。

二元共聚物的表面张力一般介于其两共聚组分1和2的均聚物之间。环氧乙烷与环氧丙烷的无规共聚物表面张力和组成遵守线性关系。

表面能低的嵌段或接枝部分对嵌段或接枝共聚物表面张力的

影响较大，特别是它们达到足够的长度时，此影响更为明显。这是表面能低的嵌段或接枝部分会在共聚物表面浓集和取向所致。对于 ABA 嵌段共聚物， A 为表面能高的环氧乙烷链段， B 为表面能低的环氧丙烷链段。当 B 的聚合度大于56时，即使 B 链段的重量分数只占20%，然 ABA 嵌段共聚物的表面张力却与 B 均聚物的等值。

(6) 共混

共混物的表面张力大小往往受其体系的相容性影响。通常，共混物的表面张力随其相容性的减小而增加。对于不相容共混物，因其具有非均相结构而使共混物的表面性质更为复杂。

由Belton和evans方程得到了相容共混体系表面张力与其化学组成关系的颇好结果，即

$$\gamma = \gamma_1^0 + \frac{kT}{a} \ln \left[\frac{C}{1 + (C-1)x_1} \right] \quad (1.9-12)$$

$$\text{和 } c = \exp[a(\gamma_2^0 - \gamma_1^0)] \quad (1.9-13)$$

式中 γ_1^0 ， γ_2^0 ——分别为组分1和2的表面张力；

x_1 ——组分1的摩尔分数；

a ——分子表面积；

k ——波尔兹曼常数；

T ——温度。

参数 a 可采用 $x_1 = x_2 = 0.5$ 等的 γ 值来计算。

(7) 添加剂

低表面能添加剂具有降低聚合物表面张力的作用，例如聚乙烯添加脂肪族胺类化合物，聚氯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中加入氟碳化合物，均使聚合物表面张力下降；另外，聚苯乙烯添加重量为0.5%的苯乙烯和二甲基硅氧烷嵌段共聚物，可使聚苯乙烯熔体的表面张力降低47%左右。这是由于聚合物中的添加剂有迁移到聚合物表面区的倾向，其迁移速度主要受添加剂分子扩散过程控制，伴随扩散过程的进行。表面张力下降的趋势可以Gaines和

Bender关系式表示:

$$\gamma = \gamma_0 - 2RTC_0 \left(\frac{DT}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1.9-14)$$

式中 γ ——聚合物在 t 时有添加剂的表面张力;

γ_0 ——在时间 $t=0$, 清洁表面的聚合物表面张力;

C_0 ——添加剂的本体浓度;

D ——扩散系数;

R ——气体常数;

T ——温度。

1.9.3 聚合物液体和熔体表面自由能测定的实验方法

低分子液体表面张力的测定方法, 原则上也适用于聚合物液体和熔体表面自由能与表面张力测定。这是由于任一液体表面的形状都受 Laplace's 毛细现象方程所支配, 而这些测定方法均建立在此基础上。但是聚合物熔体的粘度高, 影响了测定中达到平衡的速度。虽然可以提高测定时的温度, 不过, 聚合物在高温下会发生降解。此外, 聚合物熔体具有非牛顿特性, 则实验速度的差异也会改变聚物流体的表观粘度, 从而影响了表面张力实验值的准确性。测定聚合物液体和熔体表面张力的方法主要有:

(1) 躺滴或贴泡法

躺滴或贴泡技术是由 Sakai 引用于聚乙烯熔体表面张力的测定, 如图1.19所示。假定熔体中某一气泡捕获于一水平面下, 当气泡足够大时, 则泡底面呈水平平面。将前述的(1.2-3)式应用于图1.19中截面内任一弯曲表面, 在垂直跨越纸面的曲面上, 其曲率半径 R_2 远比纸面上截面之曲面的曲率半径 R_1 大得多, 故 $\frac{1}{R_2}$

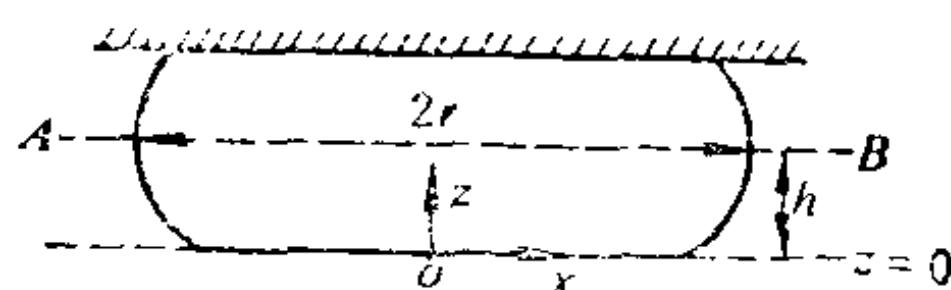


图1.19 贴泡截面

与 $\frac{1}{R_1}$ 比较可以略去。因此

$$\Delta P = (\rho_l - \rho_v)gz = \frac{\gamma}{R_1} \quad (1.9-15)$$

式中 ρ_l 、 ρ_v ——分别为液体和蒸气的密度；

$$R_1 = \frac{[1 + (dz/dx)^2]^{3/2}}{d^2z/dx^2};$$

z ——以贴泡底平面的聚合物表面中心为原点0的纵轴上某点距离。

以 q 替换 dz/dx 后，将它和 R_1 代入 (1.9-15) 式，则

$$\frac{\gamma q dq}{(1 + q^2)^{3/2}} = (\rho_l - \rho_v)gz dz$$

利用 $z = h$, $q = \infty$ 积分得：

$$\gamma/(1 + q^2)^{1/2} = \frac{(\rho_l - \rho_v)g(h^2 - z^2)}{2} \quad (1.9-16)$$

当泡底水平表面 $z = 0$ 时， $q = 0$ ，另外， ρ_v 与 ρ_l 比较通常可以略去，于是

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho_l g h^2 \quad (1.9-17)$$

因此，只要测得赤道平面 AB 以下贴泡的深度 h ，即可计算此聚合物液体的表面张力和表面自由能。

上述原理所得公式早已由 Porter 和 Staicopolus 等学者采用校正系数 B 和 G 给予改进，且制成了 B 、 G 与 r/h 的函数表，可参阅 *D. N. Staicopolus, J. Colloid Sci.*, 17, 439~447 (1962) 等文献。于是，可由 $\gamma = \rho_l g h^2 / BG^2$ 方程算出 γ 值。此方法与接触角无关，但需知 ρ_l 。另外，测量中 r 和 r/h 值是否恒定可作为鉴别平衡测定的准则。

同样，该原理也可应用于平坦板上熔融聚合物的液滴。

(2) 悬滴法

悬滴法是一种测定较低分子量聚合物液体和熔体表面张力（或界面张力）的简单、通用、可靠的方法，其原理已在 1.3.6 阐

明。*Wu*和*Roe*将它应用于测定许多聚合物表面或界面张力而获得了许多有用数据。

当聚合物处于流体态而达到流体静力学及界面平衡时,根据聚合物悬滴的形态与表面张力、重力的关系,显然,聚合物的表面张力也可以采用低分子量液体悬滴法的如下公式:

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g d_s^2}{H} \quad (1.3-28)$$

同理,只要通过形状因子 $S = d_s/d_e$ 与 $\frac{1}{H}$ 的函数关系,使用 d_s 和 d_e 的测定数据,就可求得聚合物表面(或界面)张力。

必须注意,应用悬滴法测定时,务必达到平衡状态。当 $\frac{1}{H}$ 或 d_e 值恒定在5%以内,就可认为平衡已近似地达到。对于粘度高的聚合物熔体,达到平衡的时间可能需等待几小时。此外,还必须控制好液滴的大小,若液滴太小,其形状无法计算;液滴太大,稳定性差。对于具有低值表面张力的聚合物,则测定不易准确。

(3) 毛细管上升法

应用此法也可以测定聚合物液体的表面张力。假定有关聚合物液体与毛细管表面的接触角为零,并略去对液面半球体的偏差,则(1.3-2)式可以写为:

$$\gamma = \frac{1}{2}(\rho_l - \rho_v) g r h \quad (1.9-18)$$

测定聚氯三氟乙烯液体的表面张力,可由带极细指示线的探针组成的测高仪提供液体在毛细管内高度 h 的准确值。

为了测定方便,Findly提出了差示毛细管上升法,其基本原理和技术简介如下:

用尽可能紧靠的二根各自内径分别为0.3~0.4毫米和1.5~2毫米的毛细管,可以调节上下升降,也能用测高仪同时观察毛细管升高值,读至0.001厘米。对于二根毛细管,按照毛细管上升公式,必有 $r_1 h_1 = r_2 h_2$ 关系。假定液体新月形表面与管壁的接触

角为零，那么这二根毛细管的液位差为：

$$\Delta h = h_1 - h_2 = 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) / \rho_l g \quad (1.9-19)$$

由(1.9-19)式可以算得 γ 值，其精确度约为1%。此法的缺点是：对较高粘度的聚合物液体在毛细管中上升达到平衡高度的时间长，可能引起高温下的聚合物熔体发生降解。因此，该方法的使用和精确度受到粘度的严格限制，且需知液体的密度和接触角应为零。它不能用于界面张力的测定。

(4) 最大泡压法(装置见图1.20)

Edwards曾采用此法测定聚异丁烯等聚合物液体的表面张力。由此方法的基本理论所导出的公式为：

$$\gamma = \Delta p r [1 - 2r(\rho_l - \rho_r)g/3\Delta p]/2 \quad (1.9-20)$$

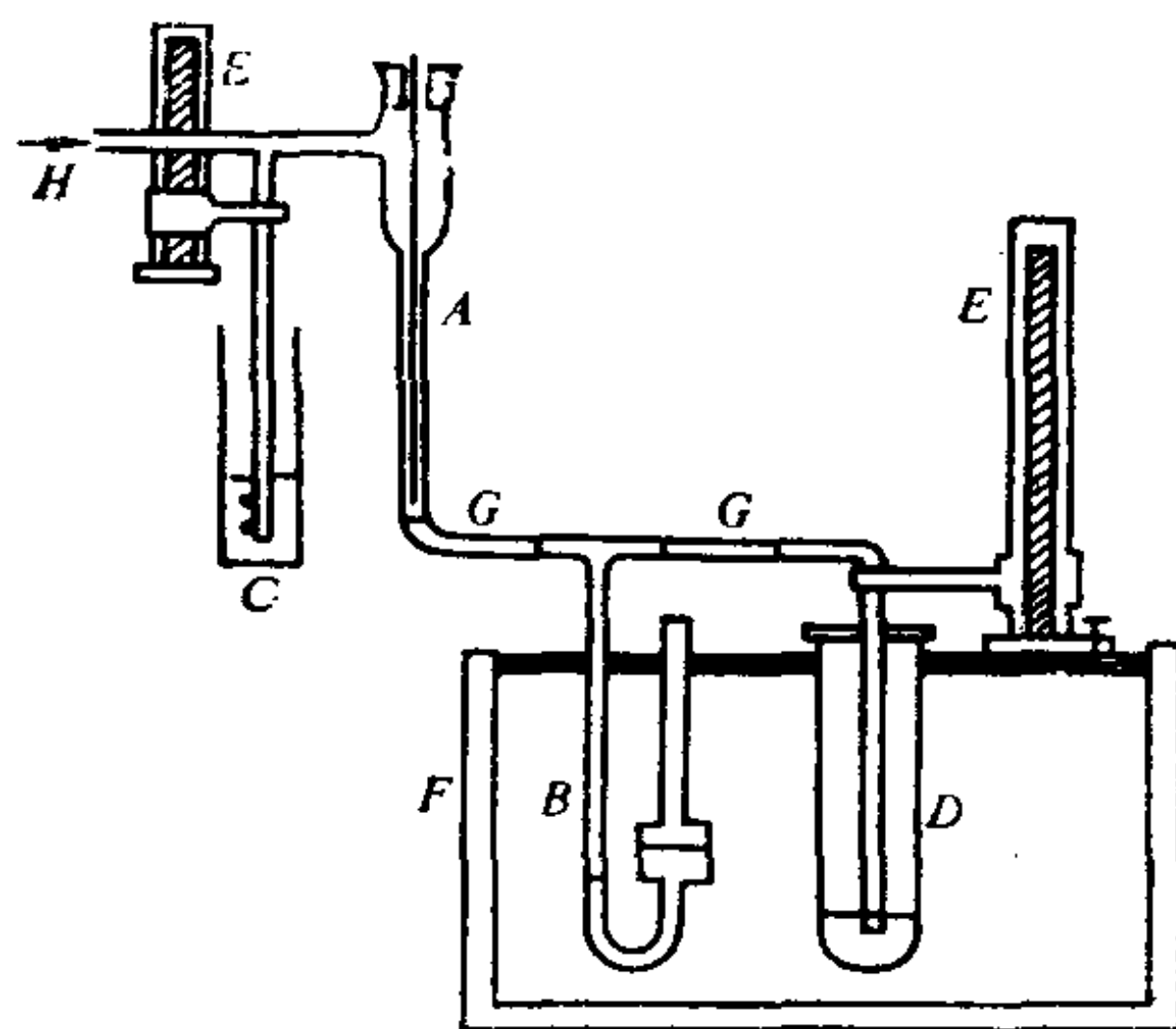


图 1.20 最大泡压法装置示意

- A. 气流调节器；B. 压力计(臂半径1:10)；C. 压力调节稳定器；
D. 毛细管吹泡器；E. 支持调节高低装置；F. 油浴；G. 软管；
H. 过滤后的干燥空气

为了克服聚合物液体粘度的影响，严格地控制经过滤和干燥的空气流速，逐渐降低它在聚合物液体中吹泡又裂开的压力，此过程陆续地重复进行至看到气泡正好没有离开口端的压力。

必须注意，实验所用毛细管端口的表面需要光滑平坦，内侧无渣屑和裂缝，仪器预先用干净空气冲洗，待测聚合物液体要预

热、离心除气泡。粘均分子量为2340的聚异丁烷和分别为140、790的聚异丁烯在不同温度下表面张力的测定值列于表1-14。

表 1-14 聚异丁烷和聚异丁烯的表面张力实验值(mN/m)

物 质	方 法	温 度 $^{\circ}C$					
		25	40	60	80	100	120
聚异丁烷	最大泡压法	29.8	28.9	27.3	25.8	24.5	23.5
聚异丁烯(140)	最大泡压法	26.3	25.0	23.1	21.7	20.5	19.0
聚异丁烯(790)	最大泡压法	29.2	28.0	26.9	25.0	23.1	22.2
聚异丁烷	毛细管上升法	30.8	30.3	28.8	27.8	26.5	25.4
聚异丁烯(140)	毛细管上升法	26.9	25.6	24.1	22.7	21.2	20.0
聚异丁烯(790)	毛细管上升法	30.1	29.1	27.8	26.4	25.2	24.1

由于聚合物液体粘度的影响，致使气泡的分离缓慢，因而该方法的使用范围受到限制。它不适用于界面张力的测定。例如：尼龙聚合物表面张力的测定未能得到可靠的数据。

(5) duNuouy吊环和Wilhelmy吊板法

当由此方法测定聚合物液体表面张力时，必须注意其粘度的影响。因此，Schonhorn和Sharpe以一系列标准速率拉动吊环，并用负载计测量环—液表面分离所需之力。然后以外推法求出拉动速率为零即液体粘滞力未起作用时的分离力，就可由(1.3-24)式计算待测聚合物液体的表面张力 γ 。但不适用于较高粘度聚合物液体表面张力的测定。

将吊板法技术加以改良的是Dettre和Johnson。他们应用于惰性气体保护的较高温聚合物熔体表面张力的测定。假定吊板在空气中和其正好接触聚合物熔体表面时的重量间差值为 Δw ，而且接触角 $\theta = 0$ ，则

$$\Delta w = 2(l + t)\gamma + w_l = p\gamma + w_l \quad (1.9-21)$$

式中 l ——吊板与聚合物熔体表面接触的底边长度；

p ——触及熔液表面的吊板底端周长；

t ——吊板的厚度；

w_1 ——由于聚合物熔体新月形面蠕升而附着的薄膜重量，它等于吊板未提起前浸入待测熔体的深度 x 和系数 A 的乘积；

A ——与聚合物熔体粘度、吊板未提起前浸在 x 处之时间有关的函数。

由上可得：

$$\Delta w/p = \gamma + \frac{A}{p}x \quad (1.9-22)$$

式中 A/p ——滞留系数。

以一定速度将插入待测熔体不同深度的吊板提至浸入深度为零处，从而分别测得各 Δw ，且以 $\Delta w/p$ 对 x 作图得一直线，其斜率为 A/p 。将直线外推至 $x=0$ ，即对残留液膜重量作了校正。由此就能得知聚合物熔体的表面张力 γ 值。

此法优点是不需要知道液体密度，但要求接触角为零。它不可能用于测定界面张力。

以上简介聚合物液体表面张力测定的几种方法，但是较高粘聚合物表面张力的测定技术直接影响其测定值的偏差程度。因此，聚合物液体或熔体表面张力的测定方法依然是当前研究的课题之一。

1.9.4 液态聚合物表面自由能的计算

液态聚合物表面张力具有使液体表面收缩至最小的能力，反映了它与液体的内聚能密度密切相关。液态聚合物内能 E 除了包含短程最邻近的相互作用成分 E_n 外，还要考虑聚合物分子链的缠结牵连、交联和长短极性作用等长短成分 E_d 。所以，摩尔内能 \tilde{E} 是短程分子间力和长短成分二者贡献的结果，即

$$\tilde{E} = \tilde{E}_n + \tilde{E}_d \quad (1.9-23)$$

$$\tilde{E}_n = \frac{1}{2} \tilde{N} z \epsilon$$

式中 ϵ ——二个分子间的吸引能；

z ——一个分子的最邻近“分子”平均数；

\tilde{N} —— *Avogadro* 数；

$\frac{1}{2}$ ——总计吸引能时，每个分子算了2次贡献，则因子为

$$\frac{1}{2}。$$

由于 \tilde{E}_n 与摩尔体积 \tilde{V} 有关，而 \tilde{E}_d 与摩尔体积 \tilde{V} 基本无关，于是(1.9-23)式可以写成

$$\tilde{E} = \frac{1}{2} \tilde{N} z \epsilon + \tilde{E}_d \quad (1.9-24)$$

基于总内能也是 z 和 V 二者的函数，则

$$d\tilde{E} = \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{V}} \right) z d\tilde{V} + \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial z} \right) \tilde{V} dz \quad (1.9-25)$$

如果引进一个物理参数 n ，即

$$n = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) / \left(\frac{E}{V} \right)$$

定义上式为内聚能变化率，因而

$$\left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{V}} \right) = -n \left(\frac{\tilde{E}}{\tilde{V}} \right) = \frac{-n(\tilde{E}_n + \tilde{E}_d)}{\tilde{V}}$$

式中 $\frac{\tilde{E}}{\tilde{V}}$ ——内聚能密度，它等于摩尔内能除以摩尔体积。

由式 $\tilde{E}_n = \frac{1}{2} \tilde{N} z \epsilon$ 对 z 微分可得：

$$\left(\frac{\partial \tilde{E}_n}{\partial z} \right)_{\tilde{V}} = \frac{\tilde{N} \epsilon}{2} = \frac{\tilde{E}_n}{z}$$

由上可知， \tilde{E}_d 也与 z 无关， $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial z} = \frac{\partial \tilde{E}_n}{\partial z}$ ，(1.9-25)

式可以写成

$$d\tilde{E} = \tilde{E}_n \left(\frac{dz}{z} \right) - n \left(\tilde{E}_n + \tilde{E}_d \right) \frac{d\tilde{V}}{\tilde{V}} \quad (1.9-26)$$

假定一摩尔物质从相的本体移到表面时, 体系的内能变化为:

$$d\tilde{E}^s = \tilde{E}_n \left(\frac{z^s - z}{z} \right) - n \left(\tilde{E}_n + \tilde{E}_d \right) \left(\frac{\tilde{V}^s - \tilde{V}}{\tilde{V}} \right)$$

设表面物种一摩尔所占据的表面积为 \tilde{A} , 而一分子所占的面积为

$(\tilde{V} / \tilde{N})^{2/3}$, 则

$$\tilde{A} = \tilde{N} \left(\tilde{V} / \tilde{N} \right)^{2/3} = \tilde{N}^{1/3} \tilde{V}^{2/3}$$

由于 $E^{us} = d\tilde{E}^s / \tilde{A}$, 于是

$$E^{us} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{N}^{1/3}} \left\{ \frac{\tilde{E}_n}{\tilde{V}} \left(\frac{z^s - z}{z} \right) - n \frac{\tilde{E}}{\tilde{V}} \left(\frac{\tilde{V}^s - \tilde{V}}{\tilde{V}} \right) \right\} \quad (1.9-27)$$

对于任一体系, 体系所产生的表观压力 p 为:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

热力学的内压为:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = p_i$$

从 *Maxwell* 关系式得知:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

由此可见, 压力是分子间引力所产生的内压力 p_i 和分子运动而引起的逸散性压力 p_k 间的差值。在常态情况下, p 与 p_i 、 p_k 二者对比是可略的, 故

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \approx T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

利用 *Maxwell* 关系式导出的循环关系, 即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

已知热膨胀系数 α 和压缩系数 β 分别为:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta = - \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

因此可以得

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \frac{\alpha}{\beta} = -n \left(\frac{E}{V}\right)$$

将上式代入(1.9-27)式, 则

$$E^{us} = \left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{N}}\right)^{1/3} \left[\frac{\tilde{E}_n}{\tilde{V}} \frac{(z^s - z)}{z} + T \frac{\alpha}{\beta} \frac{(\tilde{V}^s - \tilde{V})}{\tilde{V}} \right] \quad (1.9-28)$$

对于液体, 由于

$$F^{us} = \gamma, \quad E^{us} = \gamma + TS^{us}$$

这二式与(1.9-28)式对比可得:

$$\gamma = \left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{N}}\right)^{1/3} \frac{\tilde{E}_n}{\tilde{V}} \frac{(z^s - z)}{z} \quad (1.9-29)$$

$$\text{和} \quad S^{us} = \left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{N}}\right)^{1/3} \left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \frac{(\tilde{V}^s - \tilde{V})}{\tilde{V}} \right] \quad (1.9-30)$$

从经验也可以得到如下关系式:

$$\left(\gamma/\tilde{V}^{1/3}\right) = \text{常数} \left(\frac{\tilde{E}}{\tilde{V}}\right)$$

其中 \tilde{E}/\tilde{V} 可自蒸发热获得。Schonhorn发展了此公式, 他利用液体刚球理论, 对非极性聚合物液体提出了表面张力与内聚能密度的关系式, 即

$$\gamma = 0.310m \left(\tilde{V}/n\tilde{N}\right)^{1/3} \left(\Delta\tilde{E}_v/\tilde{V}\right) \quad (1.9-31)$$

式中 n ——聚合物分子链中的C原子数;

$\Delta\tilde{E}_v$ ——摩尔蒸发能;

m ——内压力对内聚能密度的比率。

将文献中有关聚异丁烯的 m 值和内聚能密度 $\left(\frac{\Delta E_v}{\tilde{V}}\right)$ 值(分别为1.2和63卡/厘米³)代入(1.9-31)式,由此计算所得聚异丁烯的表面张力值都较高于观察值。这可能是由于将随分子量变化的 m 和内聚能密度假定为常数而引起的误差。

Ryon-JooRoe认为:应用(摩尔)等张比容与表面张力的关系式,是估算低分子量聚合物表面张力的有用方法,此关系式为:

$$\gamma = [p(\rho_l - \rho_v)/M]^n \text{ 或 } \gamma = p^4(\rho_l - \rho_v)^4/M^4 \quad (1.9-32)$$

式中 ρ_l ——聚合物液体的本体密度;

ρ_v ——聚合物液体的蒸气密度;

M ——聚合物分子量;

n ——Macleod's指数;

p ——分子组成部分的等张比容总和。

ρ_v 一般可以忽略不计。对于聚合物, p 可以是其分子中链节单元的等张比容值,此时的 M 即为链节单元分子量。在100~120℃下计算聚异丁烯表面张力所推荐的原子等张比容值分别为:碳是9.0,氢是15.5。支化点为-3.7。

由于密度效应,聚合物的表面张力会随温度或分子量的变化而改变(见表1-15)。因此,可以利用表上的关系式来计算 γ 值。有些聚合物甚至与温度几乎无关,在这种情况下,可应用Macleod's方程:

$$\gamma = \gamma_0 \rho^n \quad (1.9-33)$$

式中 ρ ——聚合物密度;

γ_0 、 n ——与温度无关的两个正值常数, n 称为Macleod's指数。

对于聚合物, $n=3.0\sim 4.4$;对于非缔合作用的低分子液体, $n=4$ 。表1-16为一些聚合物的Macleod's指数。

另外,还可采用Wu发现的聚合物表面张力与分子量的关系

表 1-15 一些聚合物表面张力(mN/m)与温度关系式

高聚物	分子量	$\gamma-t(^{\circ}\text{C})$ 关系式	适用范围 $^{\circ}\text{C}$	方法
线型聚乙烯	$M_w=67000$	$\gamma=35.7-0.057(t-20)$	140—200	悬滴法
支链型聚乙烯	$M_n=7000$	$\gamma=35.3-0.067(t-20)$	120—200	悬滴法
无规聚丙烯	$M_n=3000$	$\gamma=28.26-0.040(t-20)$	165—220	吊环法
液体聚异丁烯	$M_n=2700$	$\gamma=33.6-0.064(t-20)$ $[\gamma^{-1/4}=(34.58)^{-1/4}+8.312/M_n]$	50—180 24 $^{\circ}\text{C}$	悬滴法
聚苯乙烯	$M_\eta=44000$	$\gamma=40.7-0.072(t-20)$ $[\gamma^{-1/4}=(29.51)^{-1/4}+14.21/M_n]$	130—180 176 $^{\circ}\text{C}$	悬滴法
聚四氟乙烯	C_{20}	$\gamma=20.75-7.94\times 10^{-2}t+3.95\times 10^{-5}t^2$	125—260	吊板法
	$C_5\sim C_{20}$	$[\gamma^{-1/4}=(25.75)^{-1/4}+32.667/M]$	20 $^{\circ}\text{C}$	
聚醋酸乙烯	$M_w=11000$ ~ 120000	$\gamma=36.5-0.066(t-20)$	100—200	悬滴法
聚甲基丙烯酸甲酯	$M_n=3000$	$\gamma=41.1-0.076(t-20)$	130—180	悬滴法
聚乙二醇	$M=6000$	$\gamma=42.8-0.076(t-20)$	80—200	悬滴法

表 1-16 一些聚合物的Macleod's指数n值

聚 合 物	指 数 n 值
聚氯丁烯	4.2
聚甲基丙烯酸甲酯	4.2
聚甲基丙烯酸正丁酯	4.2
聚苯乙烯	4.4
聚乙烯氧	3.0
聚醋酸乙烯	3.4
聚异丁烯	4.1
聚丙烯	3.2
聚乙烯(线型)	3.2
聚乙烯(支链型)	3.3
聚二甲氧硅氧烷	3.5

式:

$$\gamma^{-1/n} = \gamma_{\infty}^{-1/n} + \frac{k_s}{M_n} \quad (1.9-34)$$

来计算聚合物的表面张力。

式中 γ_{∞} ——聚合物分子量为无穷大的表面张力;

n ——Macleod's 指数;

k_s ——正常数;

M_n ——聚合物的数均分子量。

由于聚合物的 n 值为 3.0~4.4, 上述方程中的 n 可取作 4, 所以

$$\gamma^{-1/4} = \gamma_{\infty}^{-1/4} + \frac{k_s}{M_n} \quad (1.9-35)$$

将 $\gamma^{-1/4}$ 对 M_n^{-1} 作图可得一直线。

$$k_s = m(m + m_e)[(\alpha_1 - \alpha_{\infty})T + (V_{01} - V_{0\infty})]P^{-1} \quad (1.9-36)$$

式中 $V_{0\infty}$ ——外推法求得的聚合物分子量为无穷大和 0K 时的链节单元比容;

V_{01} ——外推至 0K 时的聚合物链节单元比容;

m ——聚合物的链节单元分子量;

m_e ——聚合物分子链中两端基的分子量;

α_1 ——单体的 V - T 系数 (dV/dT);

α_{∞} ——聚合物分子量为无穷大时的 V - T 系数 (dV/dT);

T ——温度;

n ——Macleod's 指数;

P ——链节单元的等张比容。

上述方程已用于正烷烃、全氟烷烃、二甲基硅氧烷、聚异丁烯、聚乙二醇二甲醚、聚苯乙烯的表面张力计算, γ 的标准偏差为 0.1 达因/厘米数量级。

Le Grand 和 Gaines 发现: 分子量对聚合物表面张力影响的关系式为:

$$\gamma = \gamma_{\infty} - \frac{k_e}{\bar{M}_n^{2/3}} \quad (1.9-37)$$

式中 γ_{∞} ——聚合物分子量为无穷大时的表面张力；

k_e ——常数；

\bar{M}_n ——聚合物的数均分子量。

聚合物表面张力与 $\bar{M}_n^{-2/3}$ 成线性关系。

$$k_e = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p (T_g - T_{g\infty}) \bar{M}_n^{2/3} \quad (1.9-38)$$

式中 T ——温度；

T_g ——玻璃化温度；

$T_{g\infty}$ ——聚合物分子量为无穷大时的玻璃化温度。

此方程不符合实验事实。有人提出：

$$k_e \approx (\gamma_{\infty} - \gamma_e) (2M_0)^{2/3} \quad (1.9-39)$$

式中 γ_e ——聚合物端基的表面张力；

M_0 ——聚合物链节单元分子量。

Le Grand和Gaines方程也已应用于有关正烷烃、全氟烷烃、聚异丁烯、聚二甲基硅氧烷和聚苯乙烯表面张力的计算，其 γ 数据的标准偏差为0.1达因/厘米数量级。

一些聚合物的表面张力与分子量依赖关系的常数列于表1-17。

表 1-17 有关表面张力(达因/厘米)与分子量依赖关系的常数项值

聚合物	t (°C)	方程(1.9-35)				方程(1.9-37)		
		$\gamma_{\infty}^{-1/4}$	γ_{∞}	k_e	δ	γ_{∞}	k_e	δ
正烷烃	20	0.4059	36.85	6.863	0.16	37.81	385.9	0.03
聚异丁烯	24	0.4124	34.58	8.312	0.21	35.62	382.7	0.34
聚二甲基硅氧烷	20	0.4705	20.40	5.286	0.13	21.26	166.1	0.09
全氟烷烃	20	0.4439	25.75	32.67	0.38	25.85	682.8	0.30
聚苯乙烯	176	0.4290	29.51	14.21	0.01	29.97	372.7	0.03
聚乙二醇二甲醚	24	0.3922	42.31	5.078	0.45	44.35	342.8	0.44

δ 为 γ 的标准偏差。

Sugden发现：(1.9-33) 式中正值常数 γ_0 与其分子链某些参量的关系式为

$$\gamma_0 = (P/M_0)^n \quad (1.9-40)$$

式中 P ——链节单元的等张比容。

将上式代入Macleod's方程可得：

$$\gamma = (P/M_0)^n P^n \quad (1.9-41)$$

聚合物分子链中各种原子或基团的等张比容均有差异，只要从有关手册查得它们的等张比容值，就可由此式估算聚合物的表面张力值，这与其实验测定值在大多数情况下都较为接近。原子和键的等张比容值参见表1-18。

表 1-18 原子和键的等张比容

原子	P	原子	P	原子	P	键或环	P	键或环	P
C	4.8	S	48.2	I	91.0	叁键	46.6	伍环	8.5
H	17.1	F	25.7	P磷	37.7	双键	23.2	陆环	6.1
N	12.5	Cl	54.3	Si	25.0	叁环	16.7	离子键	-1.6
O	20.0	Br	68.0	Hg	69.0	肆环	11.6		

在酯中及酸中氧的 P 为60.0

1.9.5 固体聚合物表面自由能的测定

固体聚合物的表面张力一般很难直接测定，但是可以用间接方法测定或根据聚合物的化学结构等来估算其表面张力。例如：

(1) 自重拉伸法

当一根固体细纤维垂直地悬挂时，它就受到两个相反方向力的作用。纤维自身重力的作用是倾向于增加其长度；纤维表面上的表面张力作用则引起该表面产生收缩。

若纤维在力的作用下具有变形的能力，则其表面自由能即可从以上两种力作用的平衡中测得，也就是说，垂直地悬挂的细纤维产生新面积所增加的表面自由能，等于重力对该体系所作的功，即

$$\gamma dA = mg dh \quad (1.9-42)$$

式中 mg ——纤维自身的重量；

h ——某参考点以上的纤维重心高度。

由上式可知，在两个方向相反力的作用下，体系中的细纤维既不伸长也不缩短。

若纤维的横截面半径为 r ，其长度是 l ，则

$$dh = \frac{1}{2} dl \quad (1.9-43)$$

$$\text{于是} \quad 2\gamma d(2\pi r l) = mg dl \quad (1.9-44)$$

由于体系变形是纯组分纤维在恒容条件下产生的，如果纤维的体积 $V = \pi r^2 l$ ，密度为 ρ ，则上式可以变为：

$$2\gamma \pi^{1/2} V^{1/2} l^{-1/2} dl = \rho V g dl \quad \text{或} \quad \gamma = \frac{1}{2} \rho g r l_0 \quad (1.9-45)$$

式中 l_0 ——纤维既不伸长又不收缩时的长度。

Greenhill和 McDonald利用此技术测定了某些特定聚合物如直链烷烃固体蜡的表面自由能。他在恒温室中以丝模挤压出所需的纤维，每隔一定时间，以测高仪观察悬挂纤维的长度变化，并以 $\Delta l/l \Delta t$ （正或负）对纤维的起始长度 l 作图，即可在 $\Delta l/l \Delta t$ 等于零之处得知 l_0 值。但因直链烷烃分子的迁移率太低，故往往还未达到平衡时就测得了其 γ 值，致使测定结果偏高。

(2) 温度外推法

对于某一无定形固体聚合物，它从熔体冷却至固体的过程中，其表面相或本体相的自由能变化是连续的。因此，可以在不同温度下测定固体聚合物熔体的表面张力，并以其 γ 值对温度 T 作图，然后将 $\gamma-T$ 图上的温度外推至该熔体冷却至固体的温度。与此温度对应的表面张力即为所求固体聚合物的 γ 值。

必须指出，上述方法的实验精确度较差。

(3) 晶体相与非晶体相关系计算法

若聚合物熔体随温度下降而冷却的过程中不是向无定形的玻璃态发生相转移，而是出现了熔体—晶体的相变化，这在密度上会发生不连续的变化，且在 γ - T 曲线上的斜率将出现跳跃。于是Wu发现：在一定温度下晶体相的表面张力 γ_{cry} 与非晶体相 γ_a 有如下关系，即

$$\gamma_{cry} = \left(\frac{\rho_{cry}}{\rho_a} \right)^n \gamma_a \tag{1.9-8}$$

γ_{cry} 与 γ_a 分别与其本体相密度 ρ_{cry} 与 ρ_a 的 n 次方成正比， n 为Macleod's指数。

对于线型的聚乙烯， $n = 3.2$ ， 20°C 的实验测定值 $\gamma_a = 35.7$ 毫牛顿/米， $\rho_a = 0.855 \times 10^3$ 千克/米³， $\rho_{cry} = 1.000 \times 10^3$ 千克/米³，由此估算而得 $\gamma_{cry} = 58.9$ 毫牛顿/米。

(4) 分子量关系计算法

可以利用(1.9-35) 或(1.9-37) 方程，将 $\gamma^{-\frac{1}{4}} - \overline{M}_n^{-1}$ 或 $\gamma - \overline{M}_n^{-2/3}$ 图外推至分子量为无穷大处，从而求得其 γ_∞ ，参见表1-19。

表 1-19 分子量外推法所得 γ_∞ 与固态 γ_s 对照(单位: mN/m)

聚 合 物	$t^\circ\text{C}$	γ_s	γ_∞	
		从 γ - T 图外推	由(1.9-35)式	由(1.9-37)式
聚乙烯	20	35.7	36.85	37.81
聚异丁烯	24	34.0	34.58	35.62
聚二甲基硅氧烷	20	19.8	20.40	21.26
聚四氟乙烯	20	—	25.75	25.85
聚乙二醇	24	42.5	42.31	44.35
聚苯乙烯	176	29.5	29.51	29.97

除了以上几种方法外，还有临界表面张力的方法、接触角计算法等，这将在以下的有关章节中阐述。

(5) 固体聚合物表面自由能的估算

假如将一单位截面积的固体聚合物圆柱体截成两段的过程

中，为了反抗其分子间力作用所消耗的功，等于由此产生新表面而引起的比表面自由能值之二倍。

假定两分子间的相互作用能可由Lennard-Jones公式

$$\epsilon = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

来决定，则分子间的作用力 f 为：

$$f = \frac{\partial \epsilon}{\partial r} = \frac{6A}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}}$$

式中 r ——分子分开的距离。

若分子密度 n 与位置无关，则图1.21中阴影环内的全部分子数 N 为：

$$N = 2\pi r \sin\theta (dr/\sin\theta) n dg$$

而所有这些分子施加于 z 方向上 x 处一个分子的力是：

$$fr = N f \cos\theta = N f \times (g/r)$$

厚度为 dg 的圆块内所有分子产生的力可由

$$f_c = 2\pi n g dg \int_{r=g}^{r=\infty} \left(\frac{6A}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}} \right) dr$$

积分求出，则左手块内全部分子作用于 x 处一个分子的力为：

$$f_b = \int_{g=j}^{g=\infty} f_c dg$$

因此，左手和右手块内所有分子间的全部相互作用力 f_t 应是：

$$f_t = \int_{j=a}^{j=\infty} f_b n dj$$

式中 a 是左右两块纯固体聚合物截开的距离，即

$$\begin{aligned} f_t &= 2\pi n^2 \int_{j=a}^{j=\infty} dj \int_{g=j}^{g=\infty} g dg \int_{r=g}^{r=\infty} \left(\frac{6A}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}} \right) dr \\ &= \frac{2\pi n^2}{a^3} \left(\frac{A}{12} - \frac{B}{90a^6} \right) \end{aligned} \quad (1.9-46)$$

上述固体聚合物圆柱体截成左右两块（见图1.21）而产生两

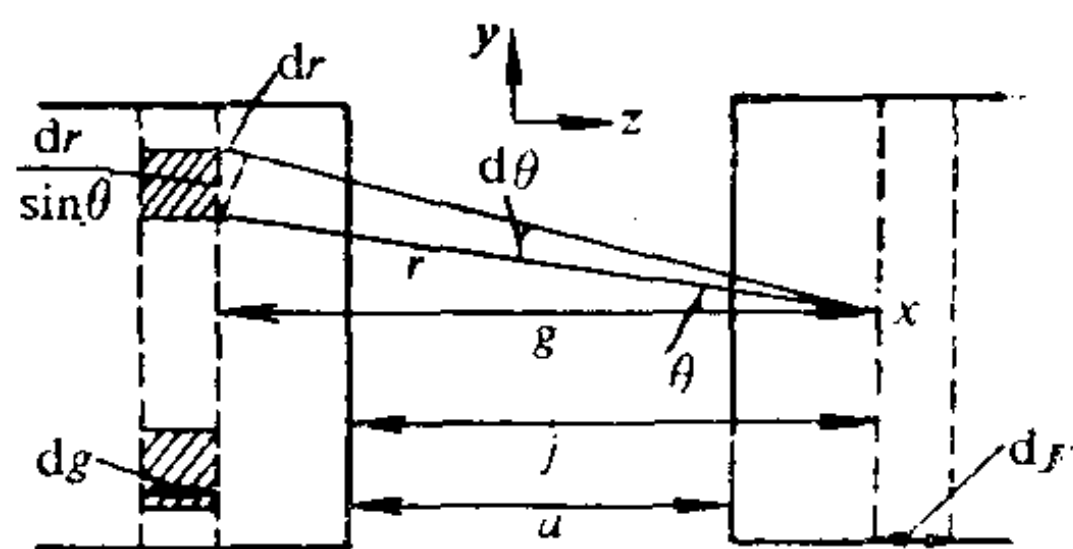


图 1.21 跨越截面的分子间力剖面示意

个单位面积新表面所作的功，应等于其比表面自由能值的二倍，则

$$2\gamma = \int_{a=r_0}^{a=\infty} f_r da \quad \text{或} \quad \gamma = \frac{\pi n^2}{24r_0^2} \left(A - \frac{B}{30r_0^6} \right) \quad (1.9-47)$$

式中 r_0 ——圆柱体截成两面间处于原平衡态的距离。
在 $a = r_0$ 条件下，两块半无限的圆柱间的相互作用净力 $f_r = 0$ ，则 $\frac{A}{12} = \frac{B}{90r_0^6}$ ，于是(1.9-47)式变为：

$$\gamma = \frac{\pi n^2 A}{32r_0^2} \quad (1.9-48)$$

在(1.9-48) 方程的推导中，首先假定了聚合物固体自本体到表面，其结构保持不变。实际上，表面结构与其本体的不同。所以，此方程并不精确。这是由于截成两个面时还与拉伸有关。因此，自然与young's弹性模量 $E = [\partial f_r(r/\partial r)]_{r_0}$ 有联系，于是

$$E = \pi n^2 A/r_0^3$$

则

$$\gamma = Er_0/32 \quad (1.9-49)$$

从 E 与 r_0 测定值来估算一些聚合物的 γ 值，这与实验值比较还是趋于相近的，可见表1-20。由此可知，聚合物的机械性能与其表面自由能密切相关，且相互影响。

表 1-20 一些聚合物弹性模量和表面自由能的关系

聚 合 物	弹性模量 (N/m ²)	r_0 (nm)	比表面自由能(25℃) (mJ/m ²)	
			计算	观察
聚四氟乙烯	4.5×10^8	0.48	6.8	25
聚乙烯	1.10×10^8	0.43	15.0	30
聚甲基丙烯酸甲酯	3.60×10^8	0.52	58.0	40

此外，由于聚合物的表面张力与其分子结构有关，所以，也可以应用摩尔基团加和法。

聚合物的等张比容 P 是该聚合物分子中的原子、原子基团等结构因素对其贡献的总和；

$$P = \sum_i P_i \quad (1.9-50)$$

摩尔体积 V_m 也具有加和性，即

$$V_m = \sum_i V_{mi} \quad (1.9-51)$$



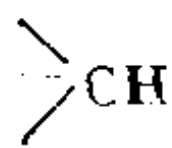
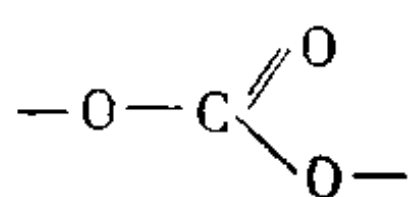
因此，聚合物的表面张力可以通过下式

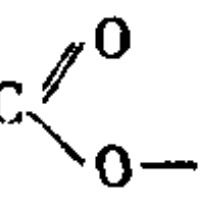
$$\gamma = (P/V_m)^{1/4} \quad (1.9-52)$$

来直接估算。

P_i, V_{mi} ——分别表示摩尔基团等张比容和摩尔基团体积贡献。一些重要基团的 P_i 和 V_{mi} 值列于表1-21。

表 1-21 几种基团的 P_i 和 V_{mi} 值

基 团	$V_{mi}, \text{cm}^3/\text{mol}$	P_i
$-\text{CH}_2-$	16.45	39.0
$-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	32.65	73.0
$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	74.5	211.9
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	50.35	117.0
$-\text{CH}=\text{CH}-$	27.75	67.0
$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$	42.8	106.0
	61.4	172.6
	64.65	190.0
$-\text{CH}_3$	22.8	39.2
$-\text{C}_2\text{H}_5$	39.2	95.1
	9.85	21.9
$-\text{C}-$	4.6	4.8
$-\text{O}-$	8.5	20.0
$-\text{F}$	10.0	25.7
$-\text{CN}$	19.5	63.7
$-\text{CHCl}-$	28.25	76.2
	24.6(21.0)*	64.8

* 丙烯酸酯中为21.0，其它为24.6

第二章 固-液界面与湿润

本书的第一章论述了表面、表面能和表面张力。虽然其中未提及这些（液体或固体）表面均与气相接触的事实，实际上，它们是气-液、气-固的界面问题。继而，第二章讨论固-液两相间的界面、界面能和界面张力。

物质之固-液两相间界面的特性，是直接涉及其功能的一个极为重要的问题。它不仅与两个相互接触的物质固有性质有关，还受到两相物质的界面层组成、结构、形态及其界面上相互作用状态的影响。所以，聚合物间的界面张力是分子间相互作用所呈现的一种强度性质。因此，可用各种关系式来判断相应物质之间界面张力大小。

界面两边材料的变化都会影响界面性质，所以，采用有关界面性质的符号时，便在下标注明界面两边各相的性质。例如，以 $F_{s,g}$ 表示固体-蒸气界面的比界面自由能， $F_{s,s}$ 或 $F_{l,s}$ 为假想某一固或液体在真空情况下的比界面自由能。

固-液界面既可产生于过冷熔体中晶体的生长，也能形成于液体在固体表面上的铺开。其两相之间界面区的分子都受到了指向各本体相分子的作用力。因此，必须讨论各本体相的本体如何影响界面的性质，而界面性质又怎样控制界面物质结构的。

2.1 界面张力和粘附功

关于界面张力，已有不少的国内外学者进行了研究，且提出许多理论关系式来判断界面张力大小。

2.1.1 几种理论关系式

(1) Antonoff关系式

最早由Antonoff提出物质界面张力与彼此接触两相各自的表面张力关系式为:

$$\gamma_{12} = \gamma_2 - \gamma_1 \quad (\gamma_2 \geq \gamma_1) \quad (2.1-1)$$

此式只能应用于相1在相2上的接触角 $\theta = 0^\circ$, 且固-液两相间处于液体饱和蒸气吸附平衡状态。

(2) Good和Girifalco关系式

倘若两个表面相互接触, 但没有任何分子间的相互作用, 则其界面张力应为:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2$$

实际上界面区不可能存在没有任何分子间的相互作用, 所以将粘附功定义为: 由于两个表面相互接触, 从而产生分子间的相互作用, 致使整个体系Helmholtz自由能的减少, 即

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.1-2a)$$

所以

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_a \quad (2.1-2b)$$

此式是Good等提出的, 即界面张力与粘附功有关。粘附功也可理解为将某一界面分离成两个表面所需的可逆功。

与此相似, 内聚功是两个相似表面粘合成均质物体时 Helmholtz自由能的减少, 即

$$(W_c)_1 = 2\gamma_1 \quad \text{和} \quad (W_c)_2 = 2\gamma_2 \quad (2.1-2c)$$

内聚功又是切开某一均质物体产生两个新表面所需之可逆功。

Good和Girifalco等学者提出了粘附功与各本体相内聚功几何平均值的比率, 且以 Φ 表示, 即

$$\Phi = \frac{(W_a)_{12}}{[(W_c)_{11}(W_c)_{22}]^{1/2}} \quad (2.1-3)$$

将此式代入 (2.1-2b) 式可得Good和Girifalco方程:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \quad (2.1-4)$$

$$\text{又 } \Phi = \Phi_V \Phi_A \quad \Phi_V = \frac{4V_1^{1/3}V_2^{1/3}}{(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} = \frac{r_{11}r_{22}}{(r_{12})^2}$$

$\Phi_A =$

$$\frac{\frac{3}{4}\alpha_1\alpha_2\left(\frac{2I_1I_2}{I_1+I_2}\right) + \alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2 + \frac{2}{3}\left(\frac{\mu_1^2 + \mu_2^2}{kT}\right)}{\left[\left(\frac{3}{4}\alpha_1^2I_1 + 2\alpha_1\mu_1^2 + \frac{2}{3}\frac{\mu_1^4}{kT}\right)\left(\frac{3}{4}\alpha_2^2I_2 + 2\alpha_2\mu_2^2 + \frac{2}{3}\frac{\mu_2^4}{kT}\right)\right]^{1/2}} \\ = \lambda_{12}/(\lambda_{11}\lambda_{22})^{1/2} \quad (2.1-5)$$

式中 V —— 相互作用后的摩尔体积；

r —— 两分子间距；

I —— 电离能；

α —— 极化率；

μ —— 永久偶极矩；

λ —— 分子间吸引常数。

由(2.1-5)式得知， Φ_A 与物质的极性大小密切相关。当两相物质的极性相同时， Φ_A 出现了最大值，即 Φ_A 等于1；如果两相物质的极性差异越大，则 Φ_A 值趋于越小；若两相物质均无极性，则 $\mu_1 = \mu_2 = 0$ ，于是

$$\Phi_A = \frac{2(I_1I_2)^{1/2}}{I_1 + I_2} \quad (2.1-6)$$

当 $I_1 = I_2$ 时， $\Phi_A = 1$ 。

各种分子间距离 r 越接近， Φ_V 越趋近于1。

从Good和Girifalco关系式可知，两相物质之间的相互作用参数 Φ 增加，其界面张力就减小；极性越接近，界面张力越低。由此可见，界面张力主要受两相物质的极性大小支配。一些物质的相互作用参数 Φ 值列于表2-1。

(3) 相对极性理论关系式

各种分子之间的相互作用力可以线性加和。因此，物质总的吸引作用常数是由(2.1-7)式表达的各类吸引作用常数对其贡献的结果；

表 2-1 几个温度下一些聚合物对的相互作用参数 Φ 的测定值

聚 合 物 对	Φ 值		
	20℃	140℃	180℃
聚醋酸乙烯酯-聚乙烯(线型)	0.798	0.804	0.793
聚醋酸乙烯酯-聚异丁烯	0.860	0.864	0.865
聚甲基丙烯酸甲酯-聚乙烯(线型)	0.845	0.841	0.833
聚甲基丙烯酸正丁酯-聚乙烯(线型)	0.896	0.903	0.906
聚苯乙烯-聚乙烯(线型)	0.893	0.905	0.907
聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯	0.862	0.874	0.976
聚甲基丙烯酸正丁酯-聚醋酸乙烯酯	0.941	0.950	0.950
聚甲基丙烯酸甲酯-聚甲基丙烯酸正丁酯	0.960	0.975	0.982
聚氯丁二烯-聚乙烯(支化)	0.947	0.943	0.942
聚氯丁二烯-聚二甲基硅氧烷	0.958	0.944	0.937
聚醋酸乙烯酯-聚二甲基硅氧烷	0.891	0.880	0.873

$$\lambda_{12} = \lambda_{12}^d + \lambda_{12}^p + \dots\dots\dots (2.1-7)$$

上标 d 、 p 分别表示色散力和永久偶极矩。

Fowkes认为，跨越某一界面两相间的粘附功，可以由其分子间各特定类型相互作用所产生的粘附功简单总和组成。

$$W_a = W_a^d + W_a^h + W_a^p + W_a^i + W_a^\pi + W_a^{da} + W_a^{de} + \dots\dots\dots (2.1-8)$$

式中 W_a^d 、 W_a^h 、 W_a^p 、 W_a^i 、 W_a^π 、 W_a^{da} 、 W_a^{de} 分别表示由London 色散力、氢键、偶极—偶极、偶极—诱导偶极、 π 键、施主—受主键、静电的相互作用而产生的粘附功。

由于内聚功可以变成类似于方程 (2.1-8)的形式、且 $(W_c)_1 = 2\gamma_1$ ，所以表面张力也可以写为：

$$\gamma_1 = \gamma_1^d + \gamma_1^h + \gamma_1^p + \dots\dots\dots (2.1-9)$$

对于发生在两不同相间跨越界面有影响的相互作用力，应是两相均具有的那些作用力类型。例如，色散力是各材料都具有

的, 所以 W^d 在(2.1-8)方程等号右边是占优势的一项。如果两相中的一相仅以色散力相互作用, 则 W_a 主要由 W^d 组成。

通常, 表面张力可以写成色散力和偶极矩两部分对其总的贡献:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.1-10)$$

同样, 粘附功也可以用类似形式表示:

$$W_a = W_a^d + W_a^p \quad (2.1-11)$$

所以, (2.1-2b)式可以写为:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_a^d - W_a^p \quad (2.1-12)$$

(A) 几何平均方程

从(1.9-48)式:

$$\gamma_1 = \pi n_1^2 \lambda_{11} / 32 r^2$$

得知, 内聚功也可用下式表示:

$$(W_c)_1 = \pi n_1^2 \lambda_{11} / 16 r^2 \quad (2.1-13)$$

如果严格地按照同样的方法, 即利用

$$\gamma = \pi n^2 \lambda / 32 r^2$$

方程也可以算出两相之间的粘附功, 所得结果与方程(2.1-13)类似, 即

$$(W_a)_{12} = \pi n_1 n_2 \lambda_{12} / 16 r_{12}^2 \quad (2.1-14)$$

Good和Girifalco等学者提出的(2.1-3)式, 经历十年后, 他们又重新审查了此式有关吸引作用常数 λ_{11} 、 λ_{22} 和 λ_{12} 之间关系的一些论证, 从而推定分子间如果完全以色散力相互作用, 则它们之间的关系可以写为:

$$\lambda_{12} = (\lambda_{11} \lambda_{22})^{1/2} \quad (2.1-15)$$

此式为几何平均关系。假如该式与(2.1-3)式合并, 即可得:

$$\Phi = \frac{r_{11} r_{22}}{(r_{12})^2} \quad (2.1-16)$$

若将(2.1-2b)式和(2.1-2c)式以及(2.1-3)式结合, 又得:

$$\Phi = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}}{2(\gamma_1 \gamma_2)^{1/2}} \quad (2.1-17)$$

于是:

$$W_a = 2\Phi(\gamma_1 \gamma_2)^{1/2} \quad (2.1-18a)$$

$$W_a^d = 2\Phi(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} \quad (2.1-18b)$$

$$W_a^p = 2\Phi(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (2.1-18c)$$

由此可知, 粘附功或内聚功也可由各相的表面张力和界面张力表示。当体系以色散力相互作用时, 不仅其有关吸引作用常数能保持几何平均关系, 且所得 Φ 值常在 1 ± 0.2 之内, 则(2.1-12)式变为:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (2.1-19)$$

此式为几何平均方程。由此推测低表面能与高表面能物质间的界面张力值较为满意。

根据上述的发现, 当有关体系在界面上发生偶极矩相互吸引时, 如果不仅是两相间所产生的偶极相互作用等同, 且色散力的相互作用趋于相等, 也能使方程(2.1-17)中的 Φ 值趋于1; 而前述跨越界面两边的分子间相互作用是由色散力相互作用所控制时, Φ 值仅为1。倘若界面上存在着极性力, 但两相间的偶极相互作用并不相等, 色散力的相互作用也不等同, 则 Φ 值小于1。当极性越接近, 其 Φ 值越高。

综上所述, 导致相1、相2之间的界面张力和相1、相2表面张力间关系的所有处理, 是有关吸引作用常数存在 $\lambda_{12} = (\lambda_{11} \lambda_{22})^{1/2}$ 的几何平均关系。

(B) 调和平均方程

Wu 认为调和平均关系与几何平均关系同等。因此, 也可以用 $\lambda_{12}^h = \left(\frac{1}{\lambda_{11}} + \frac{1}{\lambda_{22}} \right)$ 定义界面的吸引作用常数。当相1与相2的极性相似时, 粘附功可用内聚功的调和平均值表示:

$$W_a^h = \frac{2(W_c^d)_1 \times (W_c^d)_2}{(W_c^d)_1 + (W_c^d)_2} = \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \quad (2.1-20)$$

表 2-2 140℃时聚合物对的界面张力测定值与计算值比较

聚 合 物 对	界面张力 $\gamma_{12} \times 10^3$		
	测定值	计 算 值	
		调和平均 方 程	几何平均 方 程
聚氧乙烯-聚二甲基硅氧烷	9.9	10.7	4.8
聚氧乙烯-聚四甲撑氧-二醇	3.9	3.1	1.4
聚醋酸-乙烯酯-聚二甲基硅氧烷	7.4	8.5	3.6
聚四甲撑氧-二醇-聚二甲基硅氧烷	6.3	3.8	1.5
聚醋酸乙烯酯-聚苯乙烯	3.7	2.3	1.2
聚醋酸乙烯酯-聚甲基丙烯酸正丁酯	2.9	2.4	1.2
聚醋酸乙烯酯-聚四甲撑氧-二醇	4.6	2.8	1.6
聚氯丁二烯-聚甲基硅氧烷	6.5	8.2	4.1
聚氯丁二烯-聚甲基丙烯酸正丁酯	1.6	1.7	0.9
聚氯丁二烯-聚苯乙烯	0.5	0.5	0.4
聚甲基丙烯酸甲酯-聚甲基丙烯酸正丁酯	1.9	2.2	1.0
聚甲基丙烯酸甲酯-聚甲基丙烯酸叔丁酯	2.3	3.4	1.6
聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯	1.7	1.2	0.5
聚丙烯酸甲酯-聚丙烯酸乙酯	1.4	0.8	0.4
聚丙烯酸甲酯-聚丙烯酸正丁酯	3.1	2.9	1.6
聚丙烯酸甲酯-聚丙烯酸2-乙基己酯	5.8	6.4	3.3
聚丙烯酸乙酯-聚丙烯酸正丁酯	1.4	0.8	0.5
聚丙烯酸乙酯-聚丙烯酸2-乙基己酯	3.3	3.3	1.5
聚丙烯酸正丁酯-聚丙烯酸2-乙基己酯	1.2	1.2	0.5
聚甲基丙烯酸正丁酯-聚二甲基硅氧烷	3.8	3.7	1.4
聚甲基丙烯酸叔丁酯-聚二甲基硅氧烷	3.3	2.9	1.2

$$W_c^p = \frac{2(W_c^p)_1 \times (W_c^p)_2}{(W_c^p)_1 + (W_c^p)_2} = \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (2.1-21)$$

所以

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (2.1-22)$$

此式为调和平均方程。用它推测低表面能物质间的界面张力较为满意。

调和平均关系与几何平均关系等同的结论，是来自以二者的吸引作用常数进行处理所得结果未出现明显的差异而推得的。由表2-2可知，对极性-极性聚合物体系而言，应用调和平均方程比几何平均方程计算聚合物界面张力来得准确。不过以几何平均方程的计算较简单，所以本章主要采用几何平均方程进行计算。

无论使用几何平均或调和平均关系式，都只能在具有色散力成分的标准固体(如精制的固体石蜡)表面上测定待测液体的接触角，或在具有极性成分的固体(如二醋酸纤维素膜)表面上测定饱

表 2-3 由矢部等得出的几种固体和标准液体表面张力值(mN/m)

液 体	γ_l	γ_l^d	γ_l^p	固 体	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
癸烷	23.6	23.6	0	石蜡	24.8	24.8	0
十二烷	25.3	25.3	0	聚乙烯	35.6	35.6	0
十四烷	26.3	26.3	0	聚苯乙烯	42.4	37.2	5.2
十六烷	27.3	27.3	0	尼龙-6	43.7	29.2	14.5
四氯化碳	26.7	26.7	0	聚乙烯对苯二酸酯	44.0	35.3	8.7
三磷酸甲苯酯	40.2	34.5	5.7	聚丙烯	29.8	29.8	0
碘化亚甲基	50.8	48.5	2.3	玻璃纸	80.2	34.1	46.1
乙二醇	47.4	24.9	22.5	醋酸纤维素(乙酰化度55%)	46.7	28.4	18.3
二乙二醇	44.7	28.3	16.4	醋酸纤维素(乙酰化度62%)	44.4	29.6	14.8
三乙二醇	45.9	28.0	17.9	Fe-O ₂	46.1	36.9	9.2
四乙二醇	45.6	29.4	16.2	石墨	45.1	35.2	9.9
聚乙二醇	45.2	30.1	15.1				
水	72.8	25.0	47.8				

和烃同系物液滴的接触角。然后分别求联立方程之解，从而确定各种固体或液体的 γ^d 和 γ^p 值(表2-3)，并由此值求得有关的界面张力值。

除了以上介绍的几种理论关系式外，尚有平均场理论关系式和晶格理论关系式等，由于篇幅有限，在此不再作介绍。关于所介绍的几种理论关系式中，只有第一种关系式对聚合物体系是不适用的。这是由于大多数聚合物的蒸气压是可忽略不计的，而且在实验条件下不可能达到一个平衡蒸气吸附状态。其它的理论关系式也适用于聚合物体系。

2.1.2 界面张力的影响因素

(1) 温度

将前述的(2.1-4)式即

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$$

对温度微分后得：

$$\frac{d\gamma_{12}}{dT} = \frac{d\gamma_1}{dT} + \frac{d\gamma_2}{dT} - \Phi \left[g_1 \frac{d\gamma_2}{dT} + g_2 \frac{d\gamma_1}{dT} \right] \quad (2.1-23)$$

式中 g_1 、 g_2 ——分别是 $\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)^{1/2}$ 和 $\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)^{1/2}$ 的代符号。由此可见，只要得知各相的 $\frac{d\gamma_1}{dT}$ 和 $\frac{d\gamma_2}{dT}$ 值，即可从(2.1-23)式求得 $d\gamma_{12}/dT$ 值。由此所得的 $d\gamma_{12}/dT$ 值与实验的测定值比较，未见明显的差异，详见表2-4。通常，聚合物界面张力的温度变化系数—— $\left(\frac{d\gamma_{12}}{dT}\right)$ 值小于 $0.03 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 。由此可知，聚合物界面张力随温度的变化很小，几乎与温度无关。

(2) 极性

从几何平均方程可以导出Good理论关系式中的相互作用参数 Φ 关系式：

$$\Phi = (x_1^d x_2^d)^{1/2} + (x_1^p x_2^p)^{1/2} \quad (2.1-24)$$

表 2-4 界面张力温度系数 $\left(-\frac{d\gamma_{12}}{dT}\right)$ 的测定值与计算值

聚 合 物 对	$-\frac{d\gamma_{12}}{dT}$, 毫牛顿/米×度	
	测定值	计算值
聚乙烯-聚醋酸乙烯	0.027	0.025
聚乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯	0.018	0.022
聚异丁烯-聚醋酸乙烯	0.020	0.018
聚甲基丙烯酸正丁酯-聚醋酸乙烯	0.010	0.006

由调和平均方程也可以导出Good理论关系式 中的 相互作用参数 Φ 关系式:

$$\Phi = 2 \left(\frac{x_1^d x_2^d}{g_1 x_1^d + g_2 x_2^d} + \frac{x_1^p x_2^p}{g_1 x_1^p + g_2 x_2^p} \right) \quad (2.1-25)$$

其中

$$g_1 = \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)^{1/2}, \quad g_2 = \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^{1/2} \quad (2.1-26)$$

式中 x_1^p 、 x_2^p ——分别为相1和相2的极性率。

$$\text{定义: } x_1^p = \frac{\gamma_1^p}{\gamma_1} = 1 - x_1^d, \quad x_1^d = \frac{\gamma_1^d}{\gamma_1} \quad (2.1-27)$$

$$x_2^p = \frac{\gamma_2^p}{\gamma_2} = 1 - x_2^d, \quad x_2^d = \frac{\gamma_2^d}{\gamma_2} \quad (2.1-28)$$

当两相极性相同时, 由(2.1-24)式可知, 其 Φ 达最大值, 即 $\Phi_{\max} = 1$; 此外, 从(2.1-25)式也可见, 其相互作用参数 Φ 值为最大, 即 $\Phi_{\max} = 2(g_1 + g_2)^{-1}$ 。显然, Φ 值越大, $\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2\Phi(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2}$ 中的末两项值则越大, γ_{12} 也就越小。

倘若两相均为非极性, 由于 $\gamma_1 = \gamma_1^d + \gamma_1^p$, $\gamma_2 = \gamma_2^d + \gamma_2^p$, 且 $\gamma_1^p = 0$, $\gamma_2^p = 0$, 因此 $\gamma_1 = \gamma_1^d$, $\gamma_2 = \gamma_2^d$ 。此时, 两相的界面张力

$$\begin{aligned} \gamma_{12} &= \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} \\ &= \gamma_1^d + \gamma_2^d - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} \end{aligned}$$

$$= (\sqrt{\gamma_1^d} - \sqrt{\gamma_2^d})^2$$

就非极性聚合物分子而言，通常，它们所具有的色散力差异均较小。所以，仅由色散力的相互作用对界面张力之贡献总是很小的。

一般情况下，两种物质的极性差异越大，其界面张力也越大。例如，聚乙烯是非极性的， $x_1^p = 0$ ， $\gamma_1 = \gamma_1^d = 35.7 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ；聚醋酸乙烯酯含有极性基团，其 $x_2^p = 0.33$ ， $\gamma_2 = \gamma_2^d + \gamma_2^p$ ，它的 $\gamma_2^d = 19.2 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ， $\gamma_2^p = 9.4 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。因此，上述的公式变为

$$\gamma_{12} = (\sqrt{\gamma_1^d} - \sqrt{\gamma_2^d})^2 + \gamma_2^p = 11.9 \times 10^{-3} \text{ N/m}。$$

对相互接触的极性聚合物，则

$$\gamma_{12} = (\sqrt{\gamma_1^d} - \sqrt{\gamma_2^d})^2 + (\sqrt{\gamma_1^p} - \sqrt{\gamma_2^p})^2$$

显然，物质的界面张力的大小，在很大程度上取决于相互接触两相物质的极性及其匹配的情况。

(3) 分子量

对于聚合物体系，其界面张力受分子量影响较明显。从1.9-37得知，聚合物表面张力对其数均分子量的依赖关系为：

$$\gamma = \gamma_\infty - \frac{k_0}{\bar{M}_n^{2/3}}$$

将此式代入Good和Girifalco理论关系式，从而得到聚合物界面张力对数均分子量的依赖关系：

$$\gamma_{12} = k_0 - \frac{k_1}{\bar{M}_{n1}^{2/3}} - \frac{k_2}{\bar{M}_{n2}^{2/3}} \quad (2.1-29)$$

式中 k_1 、 k_2 ——与分子量无关的常数；

k_0 ——随分子量变化但变化很小，故也可近似地视为一常数。

倘若相互接触的相1聚合物分子量保持不变，将 γ_{12} 对

$\frac{1}{\bar{M}_{n2}^{2/3}}$ 作图，例如，正烷烃(相1)— $C_{12.5}F_{27}$ (相2)、聚二甲基

硅氧烷— $C_{12.5}F_{27}$ 、或聚二甲基硅氧烷— C_8F_{18} 的关系图 均为一直线，即符合 γ_{12} 与 $\frac{1}{M^{2/3}}$ 的正比关系。

此外，聚合物中加入添加剂也可以改变聚合物对间的界面张力。例如，在聚合物 A 或 B 中或二者均加入一种与 A 和 B 组成具有相似或相同化学结构的嵌段或接枝共聚物，甚至是无规共聚物等，即能有效地降低 A — B 聚合物对的界面张力。但在实验中发现，嵌段共聚物比接枝共聚物更有效。这是由于嵌段共聚物在界面上产生影响比接枝共聚物的大所致。

2.2 晶体-熔体界面及其自由能测定

聚合物藉分子间力的作用聚集成固体，又按其分子链的排列有序和无序而形成晶态和非晶态的物质。所以，聚合物的结晶过程是分子排布从无序转变为有序的过程。聚合物结晶的必要条件是分子链结构规整。聚合物的分子链很长，容易缠结，故绝大多数聚合物结晶缓慢，且不能完整。聚合物结晶的温度低于熔点，即需要一定的过冷度才能形成结晶。

聚合物熔体的结晶分两个阶段：成核和增长。成核过程有均相成核和异相成核两种。均相成核始于分子链链节的聚集、温度足够低时，在某些区域中聚集的趋势超过解聚，聚集到一定程度便成核并开始增长，但均相成核需要很深的过冷度，因此不易实现；异相成核比较容易产生，熔体中的杂质成为中心，分子链的链节在其表面上进行有序排列，从晶体增长为球晶(或其它形状的晶粒)，球晶的增长速率依赖于结晶温度。

由上可知，当一半结晶聚合物冷却至低于平衡熔点以下温度时，固体聚合物的晶体就开始增长。物质在此过程中以一定质量的熔体到固体的状态变化，一方面使体系的自由能受到损失，另一方面创建固体-熔体界面的某一面积又会使体系的自由能升高，

这二者间的平衡控制着体系中晶体相的增长。

体系在晶体平衡熔点 T_f 时的自由能变化为零，即

$$\Delta F_f = \Delta E_f - T_f \Delta S_f = 0$$

因此

$$\Delta S_f = \Delta E_f / T_f$$

式中 ΔE_f 、 ΔS_f ——分别代表熔融内能和熔融熵的变化。

假设此时的熵变与结晶温度无关，则可以写为：

$$(\partial \Delta F / \partial T)_v = -\Delta S$$

当温度 T 低于 T_f 时，晶体上的自由能变化可自 $\Delta F'$ 得到，而 $\Delta F'$ 为：

$$\Delta F' = 0 - \frac{\partial \Delta F}{\partial T} (T_f - T) = -\frac{T_f - T}{T_f} \Delta E_f \quad (2.2-1)$$

式中 $\Delta F'$ ——代表创建晶体-熔体界面所需要的自由能。

由此可知，界面能的大小控制着晶体增长。Schonhom认为，半结晶固体与其熔体接触的实际界面能是结晶度的函数，并提出了一个类似于

$$\gamma = (\tilde{V} / \tilde{N})^{1/3} \frac{\tilde{E}_n}{\tilde{V}} (Z^s - Z) / Z$$

的方程，即

$$F_{sl}^{us} = (1 - x_z) (\tilde{V}_s / \tilde{N})^{1/3} (\Delta \tilde{H}_f / \Delta \tilde{V}_f) K_s$$

式中下标 sl ——表示固体-熔体界面；

x_z ——表示有关固相中非晶态的摩尔分数；

\tilde{V}_s ——表示固相与熔体平衡时的摩尔体积；

$\Delta \tilde{H}_f$ ——表示摩尔熔化热；

$\Delta \tilde{V}_f$ ——表示熔化过程中一摩尔熔体与固体间的体积差；

K_s ——表示联系常数；

Z 、 Z^s ——它们分别为本体相和表面上一分子最邻近的平均配位数；

\tilde{E}_n ——表示短程分子间力所贡献的摩尔内聚能。

对于聚乙烯而言, F_{si} 值是从完全无定形固体为零到完全晶体聚合物为 117 mJm^{-2} 之间变化。

Brown 和 Eby 测定了聚乙烯晶体-熔体的界面自由能, 这不仅证实界面自由能在控制晶体生长中的作用, 而且提供了一个测定聚合物界面自由能的实例。

Keller 曾从聚乙烯稀溶液得到了薄片状单晶, 长和宽达数千 Å, 但厚度只有 100 Å 左右, 故称为片晶 (lamella)。X 射线衍射分析证明分子链系沿厚度方向平行排列 (即垂直于片晶面)。由于一个分子链长达 1000 Å 以上, 所以认为分子链必须是折叠的。后来又陆续发现许多聚合物从熔体结晶时也都生成折叠链片晶。

倘若有一折叠链片晶聚乙烯, 其链节折叠层的生长如图 2.1 所示那样有一细丝, 而另一分子层连接在该细丝的一端, 从而改变固体-熔体界面的整个面积, 于是整个体系的自由能变化为 $\Delta F''$, 即

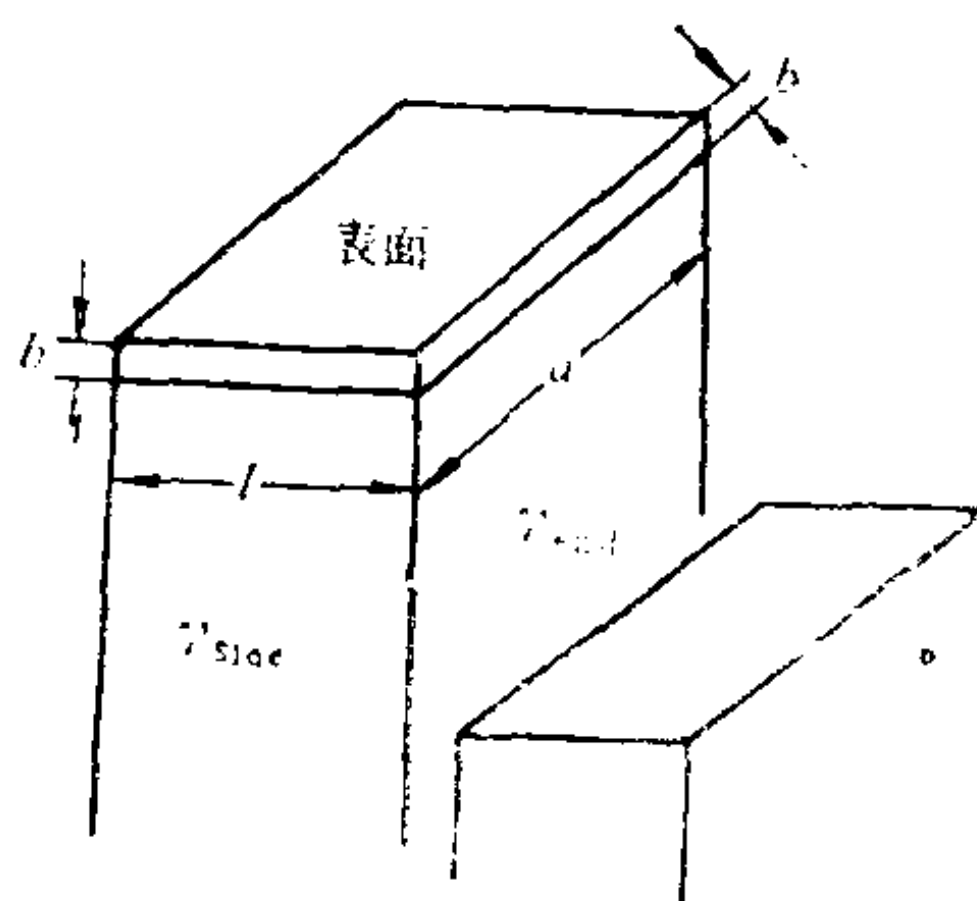


图 2.1 晶粒内链节折叠层的生长的

$$\Delta F'' = 2bl\gamma_{side} + 2ab\gamma_{end} + \Delta F'_{uv}abl \quad (2.2-2)$$

式中 l ——代表折叠层厚度;

a ——代表折叠层宽度;

b ——代表分子附加层高度;

γ_{side} ——代表与熔体接触之折叠层厚侧面的比界面自由能;

γ_{end} ——代表与熔体接触之折叠层宽侧面的比界面自由能;

$\Delta F'_{uv}$ ——代表单位体积分子从熔体到晶体的状态变化所释放的自由能。

由 (2.2-1) 方程可知, $\Delta F'_{uv}$ 能写为:

$$F'_{uv} = - \frac{T_f - T}{T_f} \Delta E_{f(uv)}$$

将此式代入(2.2-2)式, 即可得:

$$\Delta F'' = 2bl\gamma_{sid} + 2ab\gamma_{end} - abl\Delta E_{f(uv)}(T_f - T)/T_f$$

假如折叠链晶体在伸展晶体的平衡熔点下发生熔化, 即在 $\Delta F'' = 0$ 条件下的温度时熔化, 则

$$2\gamma_{sid}/a + 2\gamma_{end}/l = \Delta E_{f(uv)}(T_f - T)/T_f \quad (2.2-3)$$

通常 $a \geq l$, 故(2.2-3)式左边第一项可略, 则

$$T = T_f(1 - 2\gamma_{end}/l\Delta E_{f(uv)}) \quad (2.2-4)$$

Gornick和Hoffman利用(2.2-4)方程得到了 T_f 和 γ_{end} 。采用小角X射线衍射或电子显微镜测得了 l , 然后以 T 对 l^{-1} 作图, 其截距是在 $l^{-1} = 0$ 时的 T_f 值, 斜率为 $-2\gamma_{end}T_f/\Delta E_{f(uv)}$ 。Brown和Eby也以该方法得到了有关聚乙烯的 $\gamma = 57 \pm 5 \text{ mJm}^{-2}$, 这与Schonhorn较早所引用的方法计算而得的结果相符。

2.3 接触角和湿润或浸润

2.3.1 接触角

前述固-液界面的形成有两种方法, 其中之一是将不同的液滴放在不同性质的固体表面上, 有时液滴会立即铺开以致覆盖固体的表面, 这种现象称为湿润。某些液体在固体表面上不铺开而仍保持液滴状态, 即固体不被液体湿润。

液体对固体的湿润作用大小主要取决于液体-固体和液体-液体的分子吸引力大小。当液体-固体之间分子吸引力大于液体本身分子间吸引力便产生了湿润现象, 反之则不湿润。但在某些情况下, 液体在固体表面铺开而形成躺滴, 并在液相和固相之间有一定的接触角。

所谓接触角, 即从固-液-气三相的交界处, 由固-液界面经过液体内部至液-气界面的夹角称为接触角。科学家往往以接触角大小来表征液体对固体湿润的程度。从直观经验归纳得知, 若接触角 $\theta > 90^\circ$, 可以认为液体对本身躺着的固体是不湿润的; 若

$\theta < 90^\circ$ ，即为可被湿润， θ 越小液体对固体的湿润程度越大。当 $\theta = 0^\circ$ 或 $\theta = 180^\circ$ 时，则称为完全湿润和完全不湿润。

液体对固体的湿润作用一般可用粘附功大小来表征。在液体-固体接触体系中，分离单位面积界面两相吸引作用所需的功即为粘附功 W_a 。由此可知，液体对固体的分子相互吸引力越大，粘附功也越大，则湿润性能越好。根据定义液体-固体表面上的粘附功为：

$$W_a = \gamma_{so} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = W_{slv} \quad (2.1-2a)$$

虽然以粘附功大小来衡量液体对固体的湿润性能较严格，但它所涉及的固体表面自由能尚不易找到可靠的测定方法，故难于直接引用。然而根据以下所推导的 young 方程，只要测得接触角 θ 和液体的表面自由能，即可求出粘附功。

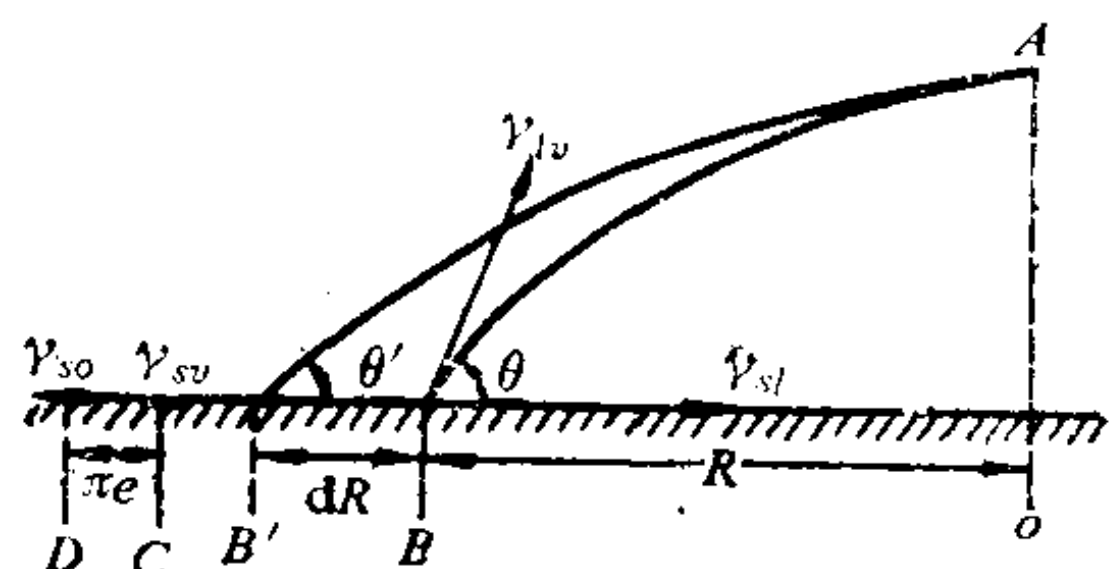


图 2.2 液相和固相之间的接触角与界面张力关系(左半液滴截面示意)

图 2.2 表示某液体在固体表面上不完全湿润，从而产生一接触角为 θ ，如果该液体作一微小的位移使液体对固体所覆盖的面积改变了 $\Delta A = 2\pi R dR$ ，则表面自由能的变化为：

$$\Delta G^s = 2\pi R dR (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + 2\pi R dR \gamma_{lv} \cos \theta' \quad (2.3-1a)$$

因为 $\theta' = \theta - \Delta\theta$ ，所以

$$\Delta G^s = 2\pi R dR [\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos(\theta - \Delta\theta)] \quad (2.3-1b)$$

平衡时，

$$\lim_{dR \rightarrow 0} \frac{\Delta G^s}{2\pi R dR} = 0$$

当 $dR \rightarrow 0$ 时，由于 $\Delta\theta \rightarrow 0$ ，所以 $\theta' = \theta$ ，于是上述的 (2.3-1b) 式可以变成：

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta = 0 \quad (2.3-2a)$$

或者

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}, \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2.3-2b)$$

式中 γ_{sv} —— 气-固界面间表面张力；

γ_{lv} —— 气-液界面间表面张力；

γ_{sl} —— 液-固界面间界面张力。

由(2.3-2b)式可知，若 $\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$ ，则 $\cos \theta < 0$ ，因此 $\theta > 90^\circ$ ，在这种情况下，液体不能湿润固体；如果 $\theta = 180^\circ$ ，显然液体完全不湿润固体，其液滴呈球状。倘若 $\gamma_{lv} > \gamma_{sv} - \gamma_{sl} > 0$ ，则 $1 > \cos \theta > 0$ ， $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ，表明液体能湿润固体。假如 $\gamma_{lv} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ ，则 $\cos \theta = 1$ ， $\theta = 0^\circ$ ，说明液体能完全湿润固体。若 $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$ ，则(2.3-2b)方程不适用。

当液体在固体表面铺展而处于液、气、固三相平衡时，未被液体覆盖的固体表面也与液体的饱和蒸气平衡，于是液相的蒸气将吸附在固体表面上，也就是说，固体表面覆盖了一层液膜，其吸附量与此液体的蒸气压、温度、蒸气性质、固体性质及表面状况等有关。由于此吸附致使固体的表面自由能和表面张力都有不同程度的降低。其中表面张力所减少的量即为平衡膜(扩展)压 π_e ，即

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv} \quad (2.3-3a)$$

式中下标 sv —— 固体表面与铺展液体蒸气平衡的接触界面；

s —— 固体在真空情况下的假想界面。

在通常情况下，固体的蒸气极为稀薄。因此，可以认为固体与自身蒸气平衡的界面张力 γ_{so} 非常趋近于 γ_s ，于是

$$\pi_e = \gamma_{so} - \gamma_{sv} \quad (2.3-3b)$$

此式可以替换(2.3-3a)式代入(2.3-2b)式而得：

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{so} - \pi_e - \gamma_{sl} \quad (2.3-4a)$$

该式与(2.3-2b)式比较，从图2.2可以看出， γ_{so} 显然与 γ_{sv} 有一定的区别，也就是说， $\gamma_{so} \geq \gamma_{sv}$ 。当 γ_{so} 很小时，即固体表面吸附极少或无吸附的情况下， π_e 常可略去不计($\pi_e \rightarrow 0$)，则 γ_{so} 与 γ_{sv} 近

似相等。在此条件下，有人将young方程写为：

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{so} - \gamma_{sl} \quad (2.3-4b)$$

对于某些有机化合物和有机高分子固体等低表面能物质，其 π_e 常可忽略不计。但是对于金属、金属氧化物、金属硫化物或其它无机盐类、 SiO_2 、玻璃等表面能很高的固体，因其表面可以束缚足够的吸附分子，故必须考虑其 π_e 值。由于粘附功为：

$$W_{slv} = \gamma_{so} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$$

如果将此式与(2.3-4a)式合并，即可得：

$$W_{slv} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (2.3-5a)$$

对于 π_e 可忽略的表面，则：

$$W_{slv} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (2.3-5b)$$

基于杨氏早就以定性的形式表达了(2.3-5a)式，于是常惯称此式为young公式。后来，Durpe又以(2.3-5b)的形式描述了接触角与粘附功的关系。实际上，(2.3-2a)式与(2.3-5b)式对低表面能物质而言，二者是近似于等效的，所以又常称 young-Durpe 公式。

由上可见，将固-液间的接触角与液体的表面自由能测定值代入(2.3-5b)式，即可算出聚合物的粘附功。然而其中的接触角有两个极端值，当 $\theta = 0^\circ$ 时， $W_{slv} = 2\gamma_{lv} = W_c$ ，也就是说，固-液界面的粘附功与液体的内聚功等同，在这种情况下，固-固、液-液和固-液间分子的相互作用是完全等价的；当 $\theta = 180^\circ$ 时， $W_{slv} = 0$ ，球形液滴完全与固体表面相切，二相之间没有相互作用，因此，分开固-液界面不需做功，此时固体不被液体湿润。实际上，固-液分子间都有不同程度的吸引力，其 θ 应介于 $0^\circ \sim 180^\circ$ 之间，而且 θ 越小，粘附功越大，则液体对固体的湿润性能越好。

液体对固体表面的湿润，除了接触与扩展湿润外，尚有浸入湿润，即将固体浸入液体，使原有的气-固界面由液-固界面所代替，甚至在某些多孔性物质的孔隙中也浸入大量的液体，这个过

程称为浸润。

倘若固体浸润的面积为 A ，则固体单位表面积浸润的自由能变化为：

$$dG^{us} = \frac{dG}{dA} = \gamma_{sl} - \gamma_{so} = -(\pi_e + \gamma_{lv} \cos \theta) \quad (2.3-6a)$$

或者

$$dG'^{us} = \frac{dG'}{dA} = \gamma_{sl} - \gamma_{sv} = -\gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.3-6b)$$

于是Bartell等学者提出了以粘附张力 T 来表达浸润中的表面自由能变化(dG'^{us})，并将粘附张力定义为：

$$T = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.3-7a)$$

这里所用的固体比表面自由能是 γ_{sv} 而不是 γ_s 或 γ_{so} ，所以此式与(2.3-2b)方程结合即可得：

$$T = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.3-7b)$$

这使粘附张力变成易于确定的量。由于 $T = -dG'^{us}$ ，故固体的粘附张力 T 值越大，它就越容易被液体所浸润。当 $\theta < 90^\circ$ 时， dG'^{us} 即为负值，而 T 则大于零，因此，浸润过程能自发进行；若 $\theta > 90^\circ$ ，则浸润会使体系的自由能增大，于是要对体系作功才能发生浸润。所以， $\theta = 90^\circ$ 是液体能否自发浸润固体表面的界限，也就是说，各种不同固体表面对某种液体的粘附张力也与固-液之间的接触角有关。当 θ 处于 0° 与 90° 之间时，液体能浸润固体，且 θ 越小，浸润性能越好；若 $\theta > 90^\circ$ ，固体就不被液体所浸润。

液体对固体表面的湿润和浸润具有重要的实用价值。例如，要得到一个令人满意的粘接接头，必须使两个固体表面充分接触。但是固体表面处于凹凸不平的状态，即使将两个表面合拢了，也只有表面上的个别高点和镶嵌交点才能接触，甚至经过精细抛光的两个固体表面，它们的实际接触面积仅是其表观面积的一小部分。因此，要使两个固体表面充分接触，必须采用能湿润

和浸润固体表面的液体胶粘剂，使其浸入和湿透两合拢固体表面的孔隙和裂纹，且在两个表面之间形成了一液体薄层，然后，让此液层固化，形成了具有一定力学性能的固体，则两个固体表面即被固化了的胶粘剂组分通过锚钩或包接作用相互连接起来。这种微观的机械连接对于多孔性材料，例如，纸张、织物、皮革等的粘接强度确有显著的贡献。对于无孔隙表面的粘接，可以应用熔点较低的热熔剂，它在一定温度下变成熔体，立即均匀地涂布在一个固体表面上，然后迅速地与另一固体表面合拢。由于此热熔胶熔体能在两固体表面上产生扩展和接触湿润，致使粘附区域发生分子间的相互作用，随着冷却至一定温度的热熔胶熔体又变为固体，此时即可将两个被粘物连接起来。

由上可知，具有理想力学强度的胶粘剂熔体能否自动渗入被粘接固体表面且湿润各个角落，这是粘接效果好坏的关键。根据胶粘剂浸润的热力学分析，体系的自由能变化为：

$$\Delta G = A_s \gamma_{sl} - (A_s \gamma_{sv} + A_l \gamma_{lv})$$

式中 A_l —— 涂布的胶粘剂面积；

A_s —— 被湿润固体的真实面积；

假如渗入固体隙缝的胶粘剂与其涂布面积比较可以忽略不计，此 A_l 也是被湿润固体的表观面积。将(2.3-2a)方程代入此式可得：

$$\Delta G = - \gamma_{lv} [1 + (A_s / A_l) \cos \theta] A_l$$

因此，胶粘剂液体对被粘接固体表面的接触角应小于 90° ，且 A_s / A_l 值越大，对湿润就越有利；若 $\theta > 90^\circ$ ，则 A_s / A_l 值越大更不利于热力学湿润。显然，为了达到良好的粘接目的，必须仔细考虑上述的因素选择合适的胶粘剂。

2.3.2 接触角的测定

(1) 斜板法

测定接触角的方法很多，但采用Adam和Jessop所提出的经典斜板法可以得到较精确的结果，如图2.3所示。将待测固体制成宽为几厘米的平板，倾斜地插入待测液体中，通过可调装置转

动平板位置，直到液面完全水平地达到固体的表面为止，此时平板表面与水平液面之间的夹角即为接触角。如果降低试件位置以致增加平板插入深度，由此所测得的接触角称为“前进角”；倘若提高试件位置而使平板上升，此时测得的接触角称为“后退角”。因此，液-固的接触角平衡值不是瞬间可以达到的，务必在调节平板位置过程中经历一定的时间才能测得。

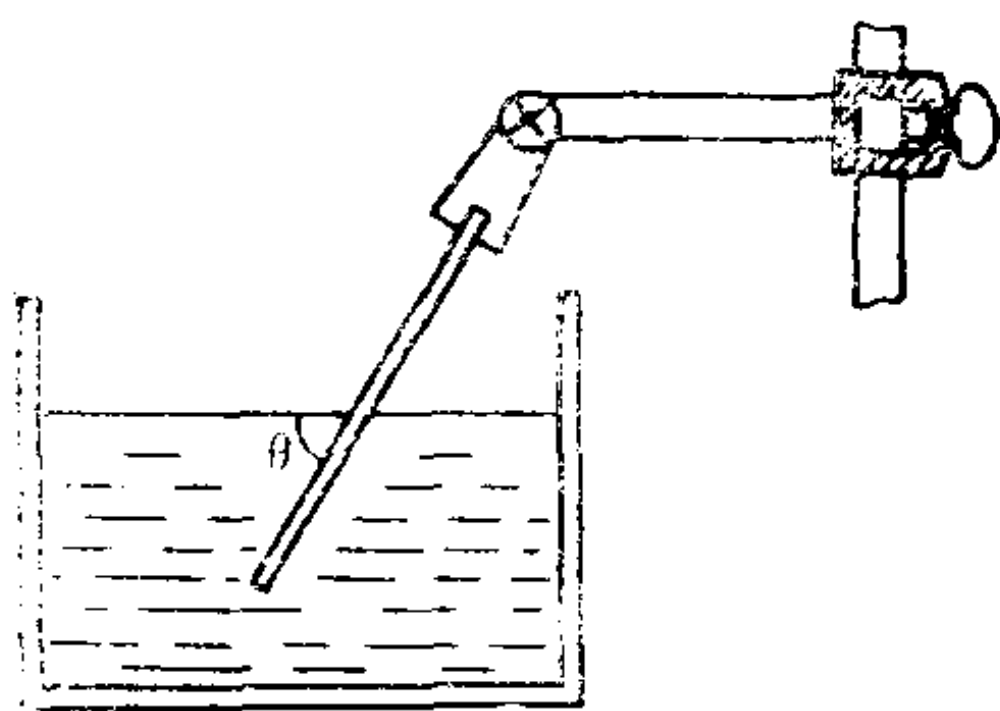


图 2.3 斜板法测定接触角示意

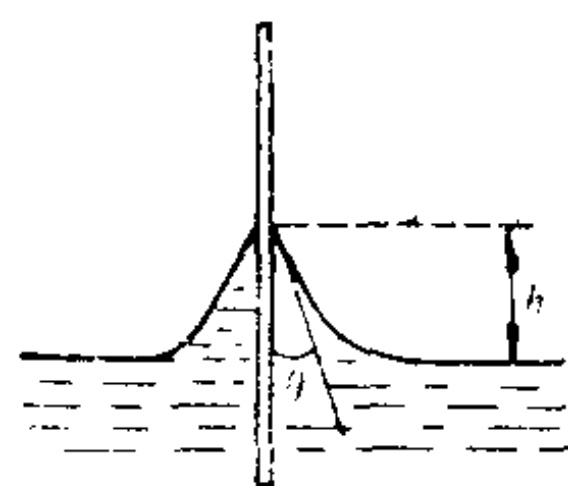


图 2.4 插板法测量接触角

(2) 插板法

Neumann将Wilhelmy吊片法改成一种能较满意地测定接触角的方法（即为插板法），它也可用于测定液体的表面张力，如图2.4所示。将固体试样制成平板，并使其中的一部分插入待测液体中，若它们之间达到了平衡，其接触角会有定值。

假设平板被液体部分湿润，其液面上升的高度为 h ，根据拉普拉斯公式：

$$\Delta \rho g y = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

由于在这种情况下的 $R_2 = \infty$ ，所以

$$R_1 = (1 + y'^2)^{3/2} / y''$$

且毛细常数

$$a = \left(\frac{2\gamma}{\Delta \rho g} \right)^{1/2}$$

可以改写为：

$$\frac{2y}{a^2} = \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}}$$

令 $p = y'$ ，则

$$y'' = p \frac{dp}{dy}$$

将此式代入前式而替换 y' 和 y'' 时，即可得：

$$\frac{2y}{a^2} = p \frac{dp}{dy} / (1+p^2)^{3/2}$$

定积分，即

$$\int_0^h \frac{2y}{a^2} dy = \int_0^{\operatorname{tg}(90^\circ + \theta)} \frac{p}{(1+p^2)^{3/2}} dp$$

则

$$\frac{h^2}{a^2} = 1 - \sin\theta \quad \text{或} \quad \sin\theta = 1 - \left(\frac{h}{a}\right)^2 = 1 - \frac{\Delta\rho g h^2}{2\gamma} \quad (2.3-8)$$

在适当照明条件下，弯月面的端点可能非常清晰， h 值可用显微测高仪测量。但界面有时并非很清楚，因此，要准确地测量 h 值较困难。

固体粉料与某液体的接触角是一个既重要又难测定的物理量。Bartell 等学者提出，将粉末原料压制得多孔塞，并假定塞中的孔相当于一束半径为 r 的毛细管，根据 Laplace 方程可得：

$$\Delta P = 2\gamma_{lv} \cos\theta / r \quad (2.3-9)$$

此式的 ΔP 为强制或抑制液体进入毛细管所需的压力（附加压力），毛细管中新月面的曲率半径 $R = r / \cos\theta$ 。当 $\theta > 90^\circ$ 时，由于液体不湿润毛细管壁，则加压（即 ΔP ）能将液体压入多孔塞；若 $\theta < 90^\circ$ ，也可以施加一能使湿润液体流出多孔塞的压力 ΔP 。关键在于测得 ΔP ，才能根据此方法的原理，另外用一种能完全浸润多孔塞的液体，或用一种与多孔塞中毛细管的接触角 θ' 为已知的液体做同样实验，从而得到：

$$\Delta P' = \frac{2\gamma'_{lv} \cos\theta'}{r}$$

表 2-5 一些体系的接触(前进)角(20~25℃)

液体 ($\gamma, \times 10^{-3}$ 焦/米 ²)	固体	θ (度)	$d\theta/dT$ (度/K)	液体 ($\gamma, \times 10^{-3}$ 焦/米 ²)	固体	θ (度)	$d\theta/dT$ (度/K)
汞 (484)	聚四氟乙烯	150		CH ₂ I ₂ (50, 8)	聚四氟乙烯	85	
	玻璃	128~148			石蜡	60~61	
水 (72)	正三十六烷	111			滑石	53	
	石蜡	110			聚乙烯	40(单晶) ~46	
	聚四氟乙烯	98~112					
	四氟乙烯— 六氟丙烯 共聚物	108	-0.05	甲酰胺 (58)	四氟乙烯— 六氟丙烯 共聚物	92	-0.06
	聚丙烯	108	-0.02		聚乙烯	75	-0.01
	聚乙烯	78~103	-0.11~ -0.01	CS ₂ (约35)	冰 (约-10℃)	35	0.35
	人皮肤	75~90		苯(28)	聚四氟乙烯	46	
	萘(单晶)	88	-0.13		正三十六烷	42	
	Sb ₂ S ₃ (辉锑矿)	84			石蜡	0	
	石墨	86			石墨	0	
	炭 ^a	72~82		正丙醇 (23)	聚四氟乙烯	43	
	硬脂酸 ^b	80			石蜡	22	
	金	66		正癸烷 (23)	聚四氟乙烯	32~40	-0.12~ -0.11
	铂	40		正辛烷 (21.6)	聚四氟乙烯	26~30	-0.12
	碘化银	17					
	玻璃	小, 取0					
	SiO ₂						
	TiO ₂	0					
	SnO ₂						
	钢	40~90					

a: 不同方法制取的炭可有不同的接触角数据

b: 沉积在铜上的Langmuir-Blodgett膜

于是

$$\cos \theta = (\Delta P / \Delta P') (\gamma'_{lv} / \gamma_{lv}) \cos \theta' \quad (2.3-10)$$

由此即可求得某液体对粉体的接触角。

(3) 躺滴及其它方法

除了上述的方法外，尚可利用那些涉及接触角的界面张力测定法，藉以测得接触角。例如，使液体在固体平板上形成躺滴，且将此影像放大，然后直接用角度计测量。对于接触角很小的试样，如果此固体能产生倒影，即可设法使液滴反映到固体表面上，此时所测的角度为接触角之二倍。对于透明的固体，有时能设法以“毛细上升”对液体的弯液面照像而测得其接触角。

从文献记载的接触角数值中选择一些列于表2-5。其中包括难熔或极性固体及低表面能聚合物表面与某些液体的接触角。由于各种不同因素的影响，不同文献所报道的接触角测定值也就有些不一样。所以，表上列出的接触角数据有一定的变化范围，在此仅供参考。同时，又在表2-6列出了某些液₁-固-液₂界面的接触角。

表 2-6 一些液₁-固-液₂接触角

固 体	液1	液2	θ_{12}
Sb ₂ S ₃ (辉锑矿)	水	苯	130
Al ₂ O ₃	水	苯	22
聚四氟乙烯	水	正癸烷	约130
	苯甲醇	水	30
聚乙烯	水	正癸烷	约130
	石蜡油	水	30
汞(未清除天然油类)	水	苯	约100
玻璃	汞	汞	约0

2.3.3 接触角滞后现象

有关液滴在聚合物表面上到达平衡形状的动力学和湿润动力学研究，均发现了接触角的滞后现象。有些学者观察到液滴边在

粗糙或非均质的固体表面上铺展时，其前进较后退的接触角大，有时此差异相当大。例如，水在矿物质表面上的前进角较后退角大 50° ；汞在钢表面上的前进角和后退角之差为 154° 。由此可知，若需接触角尽可能小时，可让它们形成后退角。

滞后现象的产生大致有三种原因：首先是污染所致。无论是固体还是液体的表面，污染之后都很容易产生滞后现象。例如，表面沾有油污的固体与水接触时，浸入水里的那一部分固体表面上的油，其大部分将飘浮到水面上，致使固体与水的接触位置降低。因此，所测的接触角比该固体刚插入水里测定的前进角有较低的 π_c 或较高的 γ_{sv} 值。由(2.3-26)方程可知，污染的结果将使后退角小于前进角。污染的程度会使所测定的前进角值在一定范围内变化。例如，人们皮肤上的天然油脂未清除前，与水的接触角是 75° ，然而经过一定的处理后，与水的接触角增至 90° 。假如在聚乙烯表面上滴了二碘甲烷，由于其中所含十氢化萘的量不同，它们的接触角也会不同（见图2.5）。Fowkes和Harkins以石墨和滑石进行实验，发现经过严格净化后，纯液体在互不相溶的平滑纯固体表面上可以消除滞后现象。

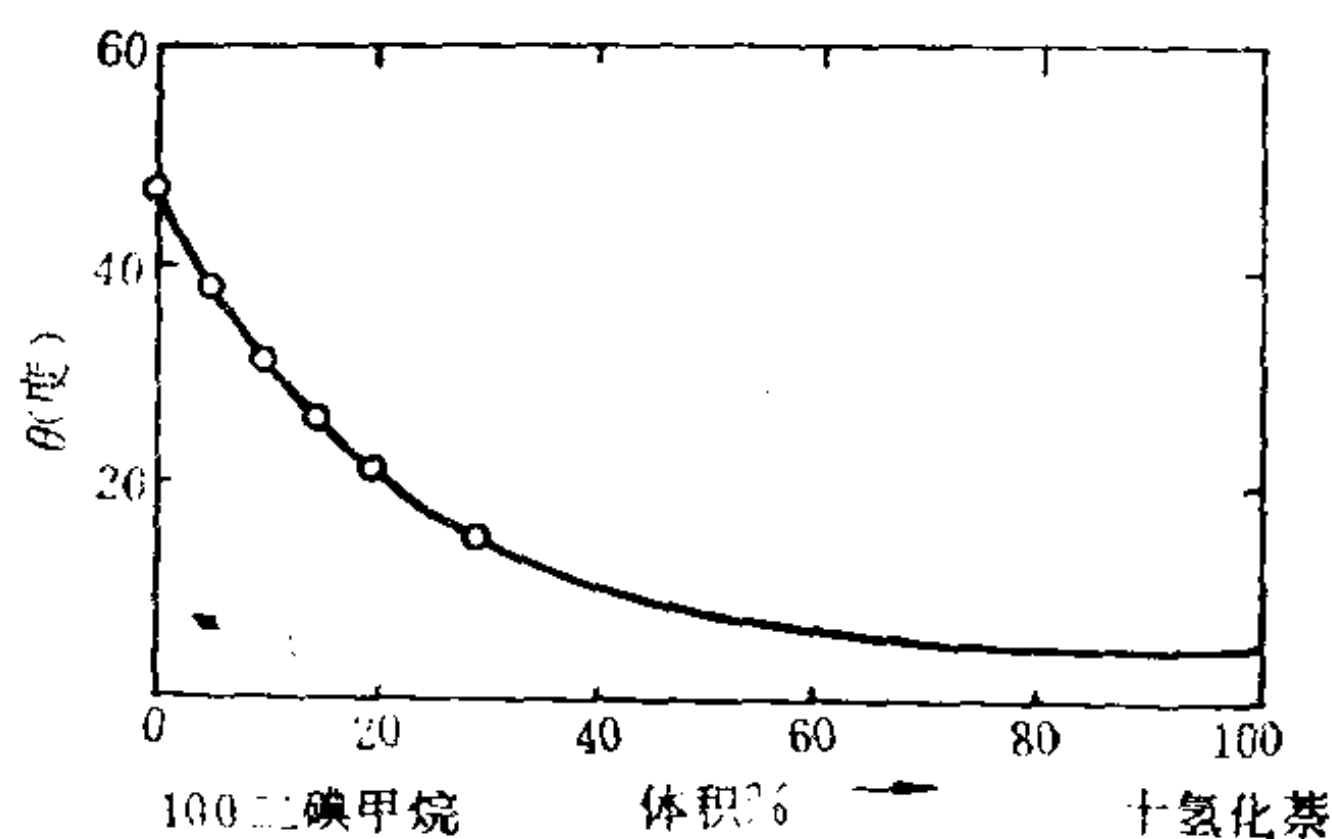


图 2.5 十氢化萘在二碘甲烷中的含量对聚乙烯表面前进角的影响

其次是固体表面的粗糙度所致。从水在聚四氟乙烯-甲醇调聚物蜡表面的接触角测定中发现，该体系的前进角和后退角之差随着固体表面粗糙度的增加而变大。但是增大至一定程度后，由

于液体在表面凹处截留了空气，使后退角突然反转而增大，致使前进角与后退角之差异反而减少（见图2.6）。

第三种影响因素是液体在大分子尺寸上的表面移动受阻。例如，二碘甲烷在琼脂水凝胶表面上的前进角和后退角分别为 66°

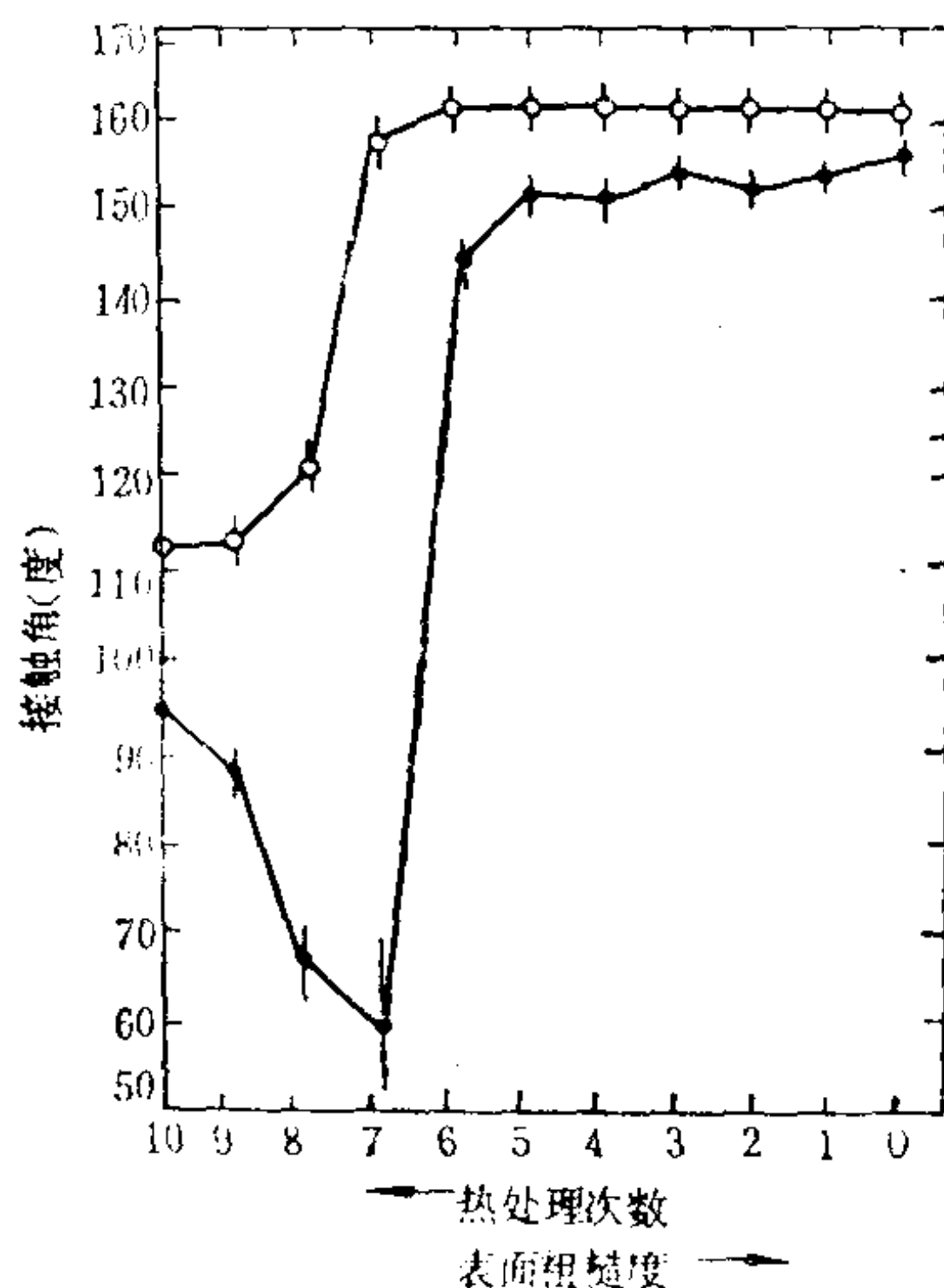


图 2.6 水在聚四氟乙烯-甲醇调聚物蜡表面上的接触角与表面粗糙度的关系

○表示前进角；●为后退角；|代表数据的可能范围。

和 30° 。显然，无法从表面粗糙度或不均匀性来解释它们的滞后现象。可能是由于琼脂的绞合分子链被水包覆着，尽管它未形成粗糙的表面，但却产生基底的滞阻。由于固体的表面存在着自由力场，通常它能吸住固-液界面表层的液体分子；运动的液体分子进入界面层与固体表面碰撞即可产生能量交换而失去若干动量。因此，对液体的移动有阻碍。

鉴于接触角的滞后现象，给接触角真实平衡值的测定带来了困难，因此，常以测定前进角来表示这类体系的接触角。然而这些角度仅是液滴在固体表面上处于亚稳态平衡时的测定值。

2.3.4 不均匀表面的湿润

实际上，液体在光滑平坦之固体表面上铺展的极少。一般固

体表面都具有不同程度的粗糙不均匀性。因此，必须以经验方法对所推导的接触角公式进行修正，方能适应实际。

假定表面是粗糙的，但尚未达到可引起固-液界面截留空气而产生空隙时，可以采用粗糙系数 r 来衡量粗糙程度，它取决于固-液界面的实际面积与表观或投影面积之比，即

$$\Delta A_{s,l}(\text{真实}) = r \Delta A_{s,l}(\text{表观})$$

因此，必须对 (2.3-7) 式

$$T(\text{粘附张力}) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

进行修正，即

$$T^R = r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) \quad (2.3-11)$$

式中 T^R ——粗糙表面的粘附张力；

r ——粗糙系数。

假设 Φ_r 是粗糙表面上的接触角，由(2.3-7b)式可以得知：

$$T^R = \gamma_{lv} \cos \Phi_r \quad (2.3-12)$$

将 (2.3-11)、(2.3-12) 两式与 (2.3-2b) 式比较，即可得：

$$\cos \Phi_r / \cos \theta = r \quad \text{或} \quad \cos \Phi_r(\text{表观}) = r \cos \theta(\text{真实}) \quad (2.3-13)$$

由此式可以预言，若 $\theta < 90^\circ$ ，则 Φ_r 随表面粗糙度的增加而降低，这对湿润似乎有益；当 $\theta > 90^\circ$ ，时， Φ_r 会随表面粗糙度的增加而变大，显然不利于湿润。

Cassie和Baxter开拓了Wenzel的上述处理，提出可以将粗糙不均匀的固体表面设想为由各种材料小片复合组成的复合表面。

当固体表面的粗糙不均匀性表现为宏观起伏到一定程度时，空气就容易被湿润的液体截留在固体表面的凹谷部位，如图2.7所示。在这种情况下复合表面，其单位表观面积可由宏观起伏分别呈现出的各表观面积依次用 ΔA_{s_1} 和 ΔA_{s_2} 有效地表示。这两种表观面积的成分也可用它们各占单位表观面积的分数 f_1 和 f_2 来表示。一般，描述复合表面的公式为：

$$\gamma_{lv} \cos \Phi_c = f_1(\gamma_{s_1v} - \gamma_{s_1l}) + f_2(\gamma_{s_2v} - \gamma_{s_2l}) \quad (2.3-14)$$

$$\text{或} \quad \cos \Phi_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2.3-15)$$

式中 Φ_c ——复合表面上的接触角。

以上两式，也适用于具有筛孔的物质或粗糙至能截留空气的表面。此时 f_2 为筛孔的分数或截留空气部位的表观面积分数， $\gamma_{s,v}$ 可视为零忽略，而 $\gamma_{s,l}$ 应是 γ_{lv} ，即 $\theta = 180^\circ$ 。因此，(2.3-15) 式可以变为：

$$\cos \Phi_c = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (2.3-16a)$$

实际上，常见的 ΔA_{sl} (真实) 部分并非光滑平坦的表面，所以，还需在上述的公式中引入粗糙系数 r ，则

$$\cos \theta = r f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (2.3-16b)$$

Baxter和Detter等发现，水滴放在涂了石蜡的金属筛上、或具有孔穴的纤维织物上、或凹凸起伏花纹的高分子表面上，其表观接触角随 f_2 的变化与 (2.3-16a) 所描述的情况差不多。这些研究对防水织物具有重要的意义。仿生学有关水禽类羽毛结构的研究结果表明，羽毛主干两边长有羽枝，羽枝两旁长着细纤维的小羽枝。一侧的小羽枝带缺口，另一侧的小羽枝带钩，它们之间相互衔接形成既有高度孔性又有回弹能力的骨架，且被直径约为 $8\mu\text{m}$ 的细毛遮盖着。典型羽毛与水的真实接触角是 95° ，但各自保持与水形成表观接触角为 150° (后退角) 的距离，使细水滴正好能滑落，其 f_2 约为 0.5。由此可见，(2.3-16a) 所描述的情况正像水滴离开鸭子背的现象。

图2.7提示了这种截留空气过程的一种可能机理。它假设液体在粗糙不平的表面上前进时，其真正的接触角 θ_1 大且保持不变，使液体表面进入固体表面的“凹谷”，以致与一个个“凸峰”相截，并将“凸峰”间的空气截留住。

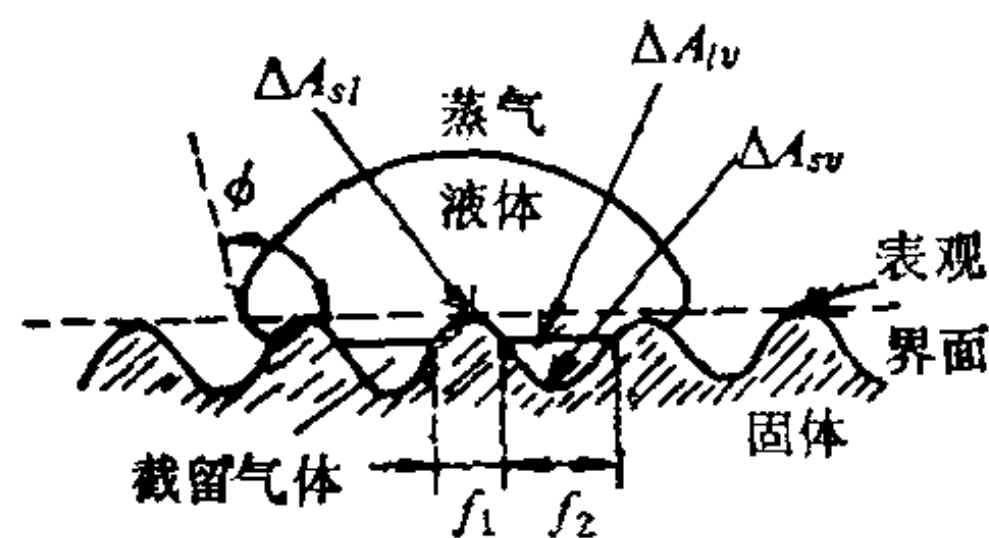


图 2.7 复合表面中的一种可能机理

必须指出，上述的这些公式还是经验性和模型化的结果。事实上，固体表面不一定符合 (2.3-15) 公式所描述的情况，因为

它也与固体表面的“形貌”有关。例如，具有平行凹槽和凹坑形式的表面，虽然它们的粗糙程度相同，但各自呈现的性质却完全不一样。因此，如果一点都不知道一个复合表面的“形貌”，也就是说，完全不了解 Φ 是怎样的 θ 函数时，其粗糙程度也就不一定可用 r 来修正。

假定像图2.7的固体表面粗糙度所呈现的起伏槽纹，那么其横截面“形貌”似乎是正弦式的模型化。如果体积固定的液滴不断有所铺展，以致液体边缘越过毗连的“凸峰”移动时，体系的自由能就会通过一极大值。倘若固体表面只是微观尺寸上的粗糙不均匀性，那么液体在移动中所遇到的这种自由能势垒，很容易被实验过程中的振动所克服。但是当固体表面的粗糙不均匀性达到宏观起伏时，这种自由能势垒就难于被宏观振动所克服，从而产生粗糙因素所引起的滞后现象。只有当液体对固体表面湿润的接触角能使表面自由能为最小的构型，这才是(2.3-13)式所提议的表观接触角。

2.4 固-液界面自由能的估算

在估算固-液界面自由能的方法中，其中之一是将(2.1-4)公式具体地应用于固-液界面上，即

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi(\gamma_s \gamma_l)^{1/2} \quad (2.4-1a)$$

或
$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2\Phi(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (2.4-1b)$$

若是仅以色散力相互作用的固-液界面，则可以写为：

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} \quad (2.4-1c)$$

将它们与(2.3-4)公式合并，则固体、液体的表面张力与固-液界面张力及接触角的关系为：

$$\cos \theta = \frac{2\Phi(\gamma_s \gamma_l)^{1/2}}{\gamma_{lv}} - \frac{\gamma_l}{\gamma_{lv}} - \frac{\pi_e}{\gamma_{lv}} = \frac{\gamma_s}{\gamma_{lv}} - \frac{\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} - \frac{\pi_e}{\gamma_{lv}} \quad (2.4-2a)$$

同样，对于某些以色散力相互作用的固-液体系，例如，典型的

碳氢化合物或相似的液体（其 $\gamma_l = \gamma^d$ ）在单一聚合物表面（此时 $\gamma_s = \gamma_s^d$ ）上形成接触角的关系式为：

$$\cos \theta = \frac{2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2}}{\gamma_{lv}} - \frac{\gamma_l}{\gamma_{lv}} - \frac{\pi_e}{\gamma_{lv}} \quad (2.4-2b)$$

由于液体与本身蒸气接界的吸附不太可能改变液体的表面张力。所以

$$\gamma_{lv} = \gamma_l$$

同理， $\gamma_s = \gamma_{so}$

对于低能表面的固体聚合物，如果液体不能自动地铺展在其表面上，说明该液体在这种固体表面的扩展压很小，Fowkes 对此提议 π_e 可以忽略不计。因此，(2.4-2a) 和 (2.4-2b) 两式则可分别写为：

$$\cos \theta = -1 + 2\Phi \frac{(\gamma_s \gamma_l)^{1/2}}{\gamma_{lv}} \quad \text{和}$$

$$\cos \theta = -1 + 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} / \gamma_{lv} \quad (2.4-3a)$$

或 $\cos \theta = -1 + 2\Phi(\gamma_s / \gamma_{lv})^{1/2} \quad \text{和}$

$$\cos \theta = -1 + \frac{2(\gamma_s^d)^{1/2}}{(\gamma_{lv}^d)^{1/2}} \quad (2.4-3b)$$

于是以 $\cos \theta$ 对 $\gamma_{lv}^{-1/2}$ 作图可得一直线，它截纵坐标于 -1。按图 2.8 所示的斜率为 $2(\gamma_s^d)^{1/2}$ ，当 $\gamma_s^d = \gamma_{lv}^d$ 时，此线截 $\cos \theta = +1$ 的线（参见图 2.8）。

以上说明在 π_e 可略的情况下， $\cos \theta$ 随液体表面张力 $-\frac{1}{2}$ 次方变化呈直线关系。

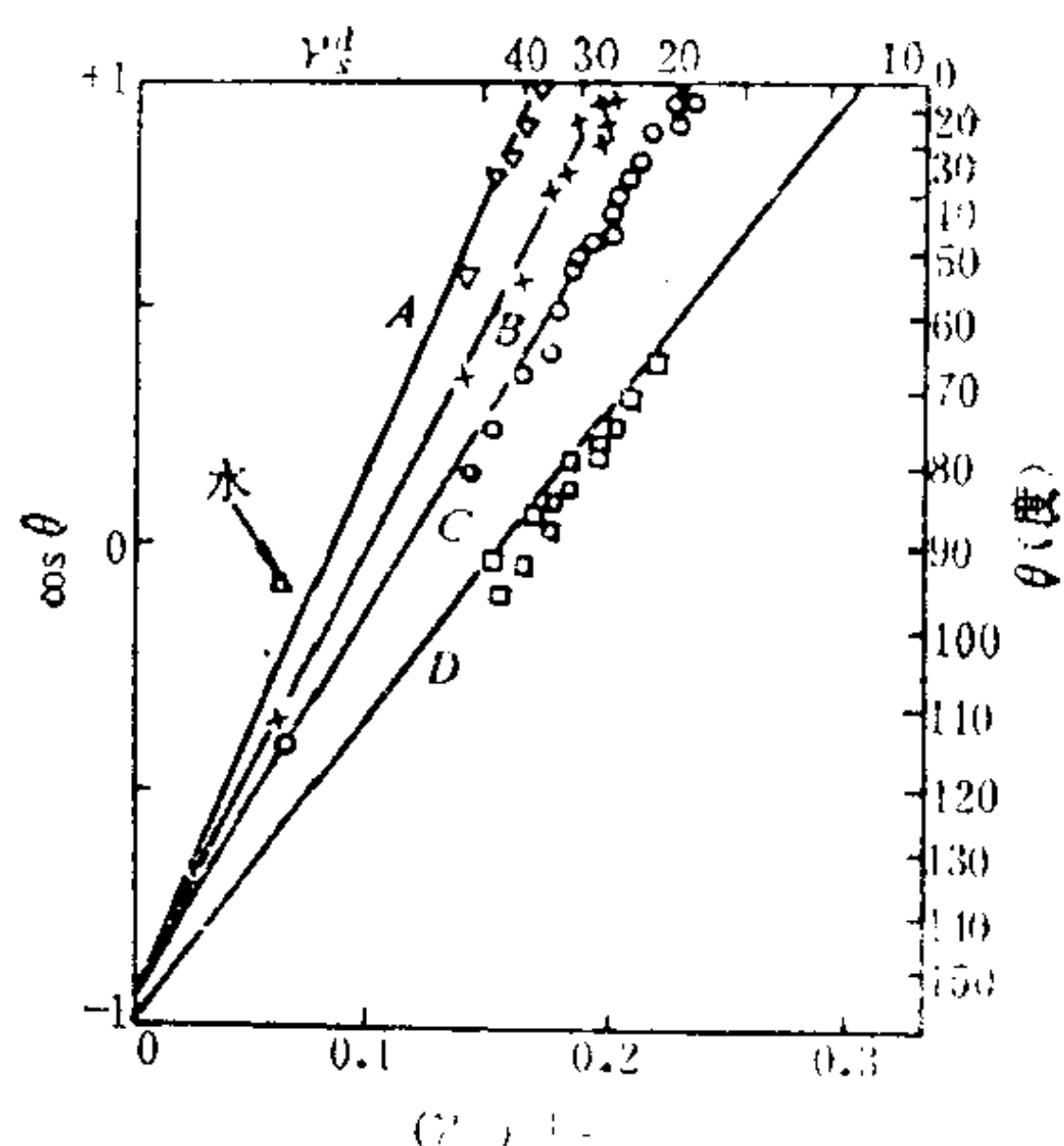


图 2.8 $\cos \theta$ 随液体表面张力的变化
A: 固体聚乙烯 B: 固体烷烃蜡 C: $C_{36}H_{74}$
D: 铂表面单层全氟癸酸(以上液体为碳氢化合物类)

同时，将 (2.4-2a) 式变换为如下形式：

$$\gamma_s = \frac{[\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) + \pi_e]^2}{4\Phi^2\gamma_{lv}} \quad \text{或} \quad \gamma_s = \frac{\gamma_{lv}(1 + \cos\theta)^2}{4\Phi^2} \quad (2.4-4)$$

当 π_e 可以忽略不计时， $\gamma_s \approx \gamma_{sv}$ ，则 (2.4-4) 与 (2.3-2a) 两式合并可得：

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} \left[\frac{(1 + \cos\theta)^2}{4\Phi^2} - \cos\theta \right] \quad (2.4-5)$$

假设固-液界面张力仅由固、液两相相互作用的色散力所贡献，则 $\Phi = 1$ 。因此，可以通过 (2.4-3a) 式，利用液体的 γ_{lv} 值与所测得 θ 值来估算固-液界面张力 γ_{sl} 。且可由此液体同系物的各 γ_{lv} 值与它们对固体的一系列接触角而求得 γ_{sl} 值的可能变化范围。还可自 $\cos\theta$ 对 $\gamma_{lv}^{-\frac{1}{2}}$ 的直线斜率解出 γ_s' 以估算 γ_{sl} 值。

此外，对于溶液中固体微粒与溶液的界面体系，估算其界面张力 γ_{sl} 时，可以应用第一章导出的 (1.8-2) 公式。若是难溶性不电离固体则用：

$$\frac{2M\gamma_{sl}}{\rho r} = RT \ln \frac{S}{S_0}$$

如是难溶性盐类可以采用：

$$\frac{2M\gamma_{sl}}{\rho r} = (m + n) RT \ln \frac{S}{S_0}$$

式中 $\frac{M}{\rho} = \tilde{V}$ ，——固体摩尔体积。

但对于在溶液中溶解浓度较高的固体，务必使用活度公式：

$$RT \ln \frac{a}{a_0} = \frac{2\gamma_{sl}\tilde{V}_s}{r}$$

当固体表面具有值得考虑的双电层作用时，可以采用 Knapp 设想所提出的修正公式，即他设想固体颗粒上具有电荷为 q 的固定双电层，其双电层作用会使固体颗粒的摩尔自由能发生变化，于是将 (1.8-2) 公式修正为：

$$RT \ln(S/S_0) = 2\gamma_{sl}\tilde{V}_s/r - q^2\tilde{V}_s/32\pi^2\epsilon_0\epsilon_r r^4 \quad (2.4-6)$$

式中 ϵ_0 、 ϵ_r ——各为真空和相对的介电常数。

2.5 铺展湿润与临界表面张力

2.5.1 铺展系数的意义

Zisman 以不同方法探讨了低分子量液体对聚合物表面的湿润, 认为液滴在固体表面上的扩展能力由其铺展系数 S 支配, 它是液滴(2)铺展在固体(1)表面时的体系自由能减少。由于体系的自由能变化值可以写为:

$$dG = (\partial G/\partial A_1)dA_1 + (\partial G/\partial A_{12})dA_{12} + (\partial G/\partial A_2)dA_2$$

又 $dA_2 = -dA_1 = dA_{12}$, 所以, 铺展时的自由能变化系数为 $-(\partial G/\partial A_2)$, 将此定义成铺展系数 $S_{2/1}$ 。

由于 $(\partial G/\partial A_1) = \gamma_1$ 、 $(\partial G/\partial A_2) = \gamma_2$ 和 $(\partial G/\partial A_{12}) = \gamma_{12}$, 所以

$$S_{1/s} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (2.5-1a)$$

于是也可以将相2在相1上的铺展系数定义为粘附功与内聚功之间的差值, 即

$$S_{2/1} = W_{12} - W_{22} \quad (2.5-1b)$$

当 $S_{2/1}$ 为正值时, 则 $W_{12} > W_{22}$, 因此, 相1与相2间的相互作用足以使相2铺展湿润, 若 $S_{2/1}$ 为负值, 则 $W_{22} > W_{12}$, 相1与相2间的作用不能补偿克服相2分子间的吸引所消耗之功, 所以负铺展系数意味着没有外力的作用, 液体是不可能自动地铺展在固体表面上。

对于金属和其他无机高熔点固体, γ_{sv} 常在 0.5 和 1.5 Jm^{-2} 之间, 因而大多数液体容易铺展在这些固体上。另外, 柔软的有机化合物表面张力非常低, 往往被人们认为像低表面能的固体一样, 如果液体的 γ_{lv} 小, S 就能得到正值。

以上的公式也可用于描述液体在不相溶液体表面上的铺展情况。

将(2.5-1a)式与(2.3-2b)式结合, 又可得:

$$S = \gamma_{lv}(\cos\theta - 1) \quad (2.5-2)$$

由此可知, 只有当 $\theta = 0^\circ$ 时, 才能使 S 不为负值, 液体方能完全湿润固体。所以, 平衡接触角 $\theta = 0^\circ$ 是固-液界面上两相表面张力相互作用能否促进铺展湿润的限度, 即液体表面张力若大于表征固体表面湿润特性的某特征量就会使 S 为负值, 那么, 这些液体在无外力(重力等)作用下, 则不能在此固体表面上自行铺展。因此, 改变表面张力即改变固体的表面状态, 也就可以改变湿润程度。由此可以进一步了解影响物质表面张力的各种因素及表面张力实验测定的重要性。

表 2-7 粘接强度和胶粘剂接触角的关系

(钢基片互搭剪均粘接; 胶粘剂环氧树脂)

钢基片处理技术	接触角 (度)	粘接强度 (mN/m ²)
粘接物原始钢片	77	3.7
在甲苯中洗过	59	12.4
在甲基乙基丙酮中洗过	47	12.6
抛光和洗涤过	41	14.4
喷砂处理和洗涤过	36	16.7
硫酸-重铬酸盐腐蚀	34	14.4
氟氢酸腐蚀	29	15.4

另外, 从表2-7也可知, 如果胶粘剂用于以各种不同方法预处理过的基片上粘接, 其效果基本上与胶粘剂对基片的铺展湿润有关, 粘接强度不太有规律地随着接触角的减小而有所增加。说明应用胶粘剂前的粗加工技术有效, 即只有当表面的粗糙度增加, 方能使接触角减少。但界面上的微观缝隙会使胶粘剂难于完全渗入, 这也在很大程度上影响其粘接强度。

2.5.2 湿润的临界表面张力

Zisman调研了各种液体在光滑低能表面形成的接触角如何随液体表面张力变化而改变, 其结果如图2.9所示。由此结果而得

的经验关系式为:

$$\cos\theta = b - c\gamma_{lv} \quad (2.5-3a)$$

或者 $\cos\theta = 1 - \beta(\gamma_{lv} - \gamma_c) \quad (2.5-3b)$

两式中 b 、 c 、 β ——各自都是同系列液体在指定聚合物表面上的常数。

若(2.5-3a)公式中的 γ_{lv} 减少; θ 也将减少。当 θ 减少至能使 $\gamma_{lv} = (b - 1)/c$ 值时, 则该液体在聚合物表面上的接触角为零而

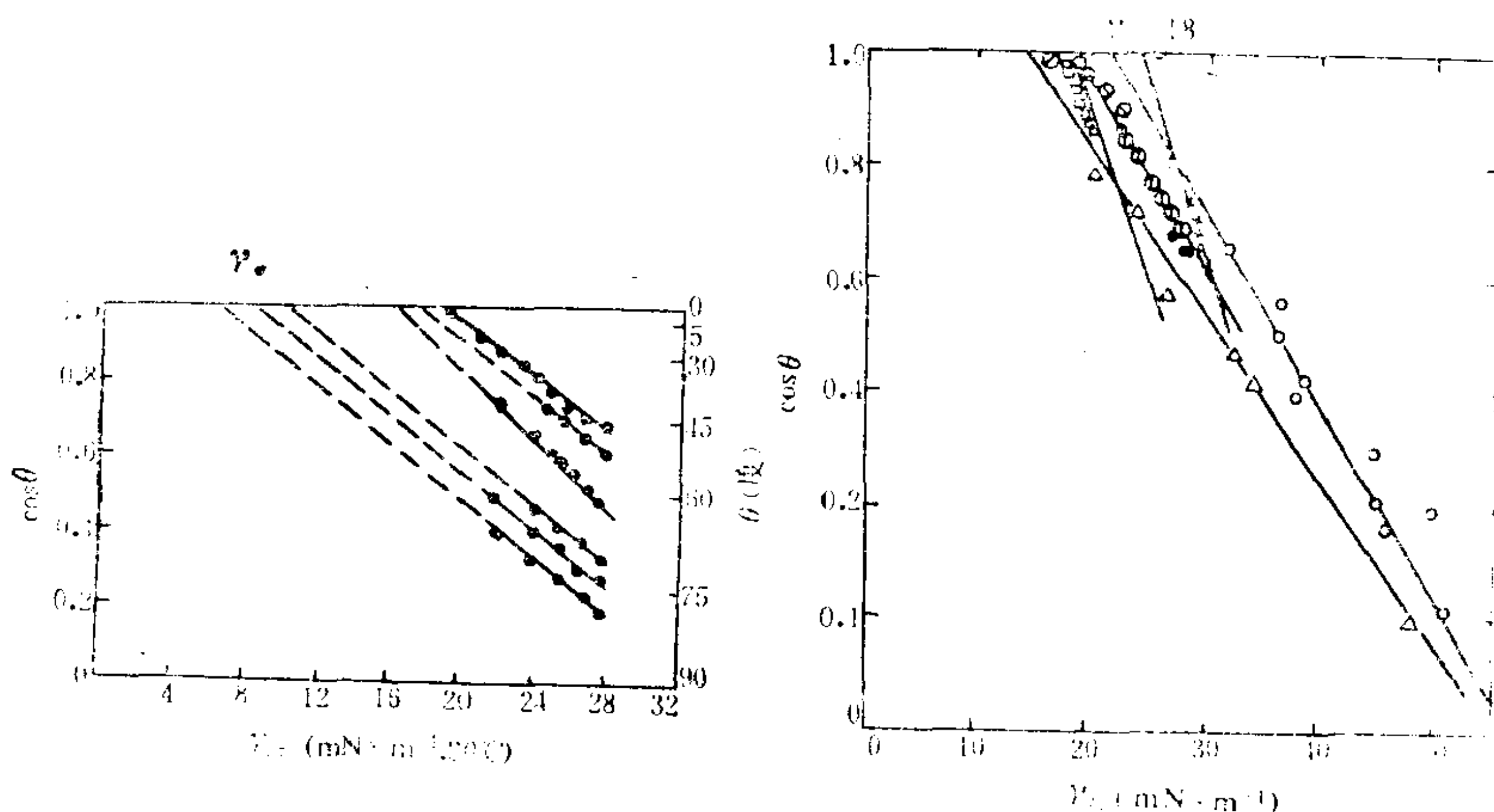


图 2.9a 正烷烃液体在各种全氟化低能表面上的接触角

图 2.9b 各种同系物在聚四氟乙烯上的接触角

○: RX ●: 二烃醚 ×: 烷基苯 □: 硅氧烷
①: 正烷烃 △: 各种极性液体

铺展; 若 $\gamma_{lv} > (b - 1)/c$, 此时液体就不能自动地铺展在聚合物表面上。于是将此限度即使接触角为零所要求的表面张力值称之为临界表面张力, 常以 γ_c 表示。Zisman发现, 各种同系列液体在聚四氟乙烯表面上, 其 $\cos\theta$ 对 γ_{lv} 作图而得的每一条直线外推至 $\theta = 0^\circ$ 时, 所得一定的 γ_{lv} 值基本相同。因此, 被认为此 γ_{lv} 值就是 γ_c , 它是指定固体的表面特征量。对于聚四氟乙烯, 代表性的

γ_c 值取为18。而(2.5 3b)公式中的 β 值通常为0.03~0.04。由此即可估计各种体系的实际接触角。

当液体的表面张力较固体临界表面张力小时，则S不会是负值，这样的表面张力差异会促进其铺展过程，但并非 $\gamma_{lv} > \gamma_c$ 时其铺展就不可能发生，因为重力和其它的力也可导致液体铺展在固体表面上。如果固体的 γ_c 值越低，能在此固体表面上铺展的液体就越少，这种固体的湿润性能也越差。由此可见，聚四氟乙烯是一种极好的抗水材料。

2.5.3 分子结构和临界表面张力

一些聚合物和固体有机化合物的临界表面张力列于表2-8。

表 2-8 一些聚合物和有机固体的 γ_c 值

聚合物(20℃)	γ_c (mN × m ⁻¹)	有机固体	γ_c (mN × m ⁻¹)
聚四氟乙烯	18	正三十六烷	22
聚三氟乙烯	22	石蜡	26
聚偏二氟乙烯	25	萘	36
聚一氟乙烯	28	季戊四醇四硝酸酯	40
聚三氟氯乙烯	31	金属或玻璃上	
聚乙烯	31	单分子层有机物	
聚苯乙烯	33	全氟月桂酸	6
聚乙烯醇	37	全氟丁酸	9.2
聚氯乙烯	39	十八胺	22
聚甲基丙烯酸甲酯	39	α -戊基十四酸	26
聚偏二氯乙烯	40	苯甲酸	53
聚对苯二甲酸乙二醇酯	43	α -萘甲酸	58
聚己二酰己二胺	46		
纤维素及其衍生物	40~50		
聚二甲基硅氧烷	24		

Zisman提出，含氟基团色散力的相互作用比其它碳氢化合物的小，且有关—CH₃或—CF₃基团力场比相应的—CH₂—或—CF₂—基团力场小。他以此定性方法解释了表2-8所出现的聚合物顺序。此外，湿润性能随着相互作用有效程度的增加而递增。

表 2-9 聚合集团的 γ_c 值(牛顿/米)

基 团	$\gamma_c \times 10^3$	基 团	$\gamma_c \times 10^3$
氟碳表面		氯碳表面	
$-\text{CF}_3$	6	$-\text{CClH}-\text{CH}_2-$	39
$-\text{CF}_2\text{H}$	15	$-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-$	40
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	18	$=\text{CCl}_2$	43
$-\text{CF}_2-\text{CFH}-$	22	硝基化碳氢表面	
$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$	25	$-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	42
$-\text{CFH}-\text{CH}_2-$	28	$-\text{CH}_2\text{ONO}_2$	45
$-\text{CF}_3$ 及 $-\text{CF}_2-$	17		
碳氢表面			
$-\text{CH}_3$	20~24		
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	31		

表2-9列出了各基团的 γ_c 值，由此可以推算已知结构聚合物的 γ_c 值。对于共聚物和混合体系的 γ_c 值估算，有人曾提出如下公式：

$$\gamma_c = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \gamma_{ci} \quad (2.5-4)$$

式中 N_i ——共聚物中第 i 种单体（或混合物中各组分）的摩尔分数；

γ_{ci} ——共聚物中第 i 种单体（或混合物中各组分）的临界表面张力。

由表2-9可见，有关湿润的临界表面张力 γ_c 随分子结构成分不同而变化的倾向，是随着固体表面张力变化的。

Good试图以不同于色散力因素的跨越固-液界面之相互作用效应来阐明 γ_c 和 γ_s 间关系，假定这种相互作用是由于色散力和偶极力所致，且二者均使 Φ 取1，则(2.4-1b)公式可以写成如下形式：

$$\gamma_{ci} = \gamma_s + \gamma_i - 2(\gamma_s^d \gamma_i^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_i^p)^{1/2} \quad (2.5-5a)$$

由于

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

和

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$$

所以, (2.5-5a)的较一般形式为:

$$\gamma_{s,l} = [(\gamma_s^d)^{1/2} - (\gamma_l^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_s^p)^{1/2} - (\gamma_l^p)^{1/2}]^2 \quad (2.5-5b)$$

将(2.5-5a)式引入给出(2.4-2b)式的论证中可以得到:

$$\cos\theta = \frac{2(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2}}{\gamma_l} + \frac{2(\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2}}{\gamma_l} - 1 \quad (2.5-6)$$

假定某一液体与无偶极力的固体相互作用, 且正好铺展湿润此固体表面, 则

$$\cos\theta = 1$$

和

$$\gamma_l = \gamma_c;$$

又

$$\gamma_s^p = 0$$

和

$$\gamma_s = \gamma_s^d。$$

所以, (2.5-6)式变为:

$$\gamma_c = (\gamma_l^d \gamma_s)^{1/2} \quad (2.5-7)$$

此式可以产生两种可能情况, 倘若液体是非偶极性的, 则

$$\gamma_l^d = \gamma_l = \gamma_c,$$

于是得

$$\gamma_c = \gamma_s。$$

换言之, 假如固体也是完全非偶极的, 那么, 使用一系列无偶极相互作用的液体所测得的临界表面张力, 一定等于固体的表面张力 γ_s 。如果液体有偶极相互作用的能力, $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$, 将此关系式代入(2.5-7)公式, 致使有关 γ_c 的解是一个二次方程根表示式, 即

$$\gamma_c = \frac{1}{2} \gamma_s [1 \pm (1 - 4\gamma_l^p / \gamma_s)^{1/2}]$$

从假定 $\gamma_l^p = 0$, γ_c 必等于 γ_s 的条件可知, 上式之解 必须取 正根值, 则

$$\gamma_c/\gamma_s = \frac{1}{2} [1 + (1 - 4\gamma_i^p/\gamma_s)^{1/2}] \quad (2.5-8)$$

由(2.5-8)式可见, 液体中偶极分子间吸引力的存在引起 γ_c 值降低, 致使 γ_c 小于 γ_s 值, 甚至等于 $\frac{1}{2}\gamma_s$ 的最小值。

2.5.4 临界表面张力与其它物理量的关系

临界表面张力是固体表面的物理属性, 必然与固体的其它物理化学特性密切相关, 现简单介绍如下:

(1) 聚合物的临界表面张力 γ_c 与等张比容 P 的关系为:

$$\gamma_c = P^4 \Phi^2 V_m^{-4} \quad (2.5-9)$$

式中 Φ ——是(2.1-5)式的特性参数, 见表1-8;

V_m ——聚合物的摩尔体积。

(2) 聚合物的 γ_c 与玻璃化温度 T_g 间的关系

$$\gamma_c^{0.86} = (0.03RT_g - 1.5) \left(\frac{n\Phi^2}{V_m^{0.71}} \right) \quad (2.5-10)$$

式中 R ——气体常数;

n ——聚合物链节的自由度。

(3) 聚合物的临界表面张力与溶解度参数 δ 间的关系

$$\gamma_c^{0.43} = 0.24\delta\Phi V_m^{0.14} \quad (2.5-11)$$

此式是经验方程, 其中 $\delta = \left(\frac{\Delta E}{V_m} \right)^{1/2}$ 。

式中 ΔE ——聚合物的内聚能, 对于小分子物质相当于摩尔蒸发热;

$\frac{\Delta E}{V_m}$ ——内聚能密度。

以上各关系式表明, P 、 T_g 和 δ 越低的聚合物, 其临界表面张力也越低, 因此也越难于湿润和粘附。

2.6 湿润与粘附

聚合物粘附是一种界面分子间的相互吸引作用的现象。一

般，称接受面为粘附体，粘结在粘附体上的物质称为胶粘剂。

粘附是两种相同或两种不相同物质接触时产生的界面间的分子结合。这种两相接触是物质表面分子相互作用的结果。表面分子的相互作用既可以是分子间的相互作用，也可以是化学键合作用，还可以是界面上微观的机械连接作用。由此可知，粘附过程是一个复杂的物理与化学过程。

任一液体胶粘剂在粘附过程中应有湿润粘附体表面的能力，且以各种方法固化时可以依然保持着热力学平衡。也就是说，能使两个粘附体连接又不会因状态变化所引起的收缩应力而破坏。

2.6.1 湿润及其临界表面张力与粘附的关系

粘附强度低的一个重要原因是胶粘剂不能完全地渗入粘附体表面上所有的凹坑缝隙，致使胶粘剂与粘附体界面存在缺陷。界面上的微观不均匀性湿润所留下的裂缝是应力集中点，它在很大程度上降低了粘附强度。因此，液体湿润固体表面的能力，是粘附过程中的一个重要而必需的条件。例如，水可以湿润飞机翼板，但它在 0°C 以下凝固而成为一种极好的胶粘剂，常给高空飞行带来麻烦，因此，必须附有除冰装置。

由(2.5-2)和(2.5-3)等公式可知，要使铺展系数不是负值，只有当 $\cos\theta = 1$ 或胶粘剂液体的表面张力 γ_a 比粘附体临界表面张力 $(\gamma_s)_c$ 小之时。因此，必须选择表面张力比粘附基片临界表面张力小的液体胶粘剂，才能使铺展湿润足够有效。Sharpe和Schonhorn以一实验事实为依据，论证了上述的看法。他们采用聚乙烯熔体($\gamma_a < 30\text{mJm}^{-2}$)作为胶粘剂来粘接被环氧树脂 $[(\gamma_s)_c = 45\text{mJm}^{-2}]$ 覆盖过的粘附基片，达到了较好的粘接效果。反之，若以液体环氧树脂($\gamma_a \approx 45\text{mJm}^{-2}$)粘接固体聚乙烯 $[(\gamma_s)_c \approx 31\text{mJm}^{-2}]$ ，其粘附强度很弱。

由上可知，含氟聚合物尤其是聚四氟乙烯，不仅极难被液体湿润，而且没有粘附性。但是如将它浸入含钠的液氨溶液中对其表面处理后，聚合物表面上所含氟的大部分被氧取代而氧化，则

使其 $(\gamma_s)_c$ 升高至较高值, 即可被液体湿润。通常, 低临界表面张力的聚合物表面, 可以通过火焰, 火花放电或浓氧化酸等处理, 也能提高它们的 $(\gamma_s)_c$ 。对于 $(\gamma_s)_c \geq 40 \text{ mNm}^{-1}$ 的聚合物, 完全清洁表面就具有较好的湿润性。

2.6.2 有关粘附的最佳可湿润性条件

倘若界面上整个分子间的相互作用既含有色散力项, 又含有偶极成分项, 且它们都可以用几何平均方程表示。那么, (2.4-1b) 式应改为:

$$\gamma_{as} = \gamma_a + \gamma_s - 2(\gamma_a^d \gamma_s^d)^{1/2} - 2(\gamma_a^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (2.6-1)$$

式中 γ_{as} ——胶粘剂—粘附基片体系的界面张力;

γ_a ——液体胶粘剂的表面张力;

γ_s ——粘附基片的表面张力。

对此体系可用粘附张力

$$T = \gamma_s - \gamma_{as}$$

来表示, 则

$$\begin{aligned} T &= 2(\gamma_a^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_a^p \gamma_s^p)^{1/2} - \gamma_a \\ &= 2[(\gamma_a - \gamma_a^p)(\gamma_s - \gamma_s^p)]^{1/2} + 2(\gamma_a^p \gamma_s^p)^{1/2} - \gamma_a \end{aligned} \quad (2.6-2)$$

如果指定了粘附基片, 则 γ_s 和 γ_s^p 是固定的。现将粘附基片的极性度定义为 (γ_s^p/γ_s) , 并令其等于 ξ , 这也是固定的。因此, 可以选择一表面张力 γ_a 的胶粘剂, 它具有最佳的极性度, 使胶粘剂—粘附基片体系达到最大湿润性和粘附强度。假如胶粘剂的极性度定义为 (γ_a^p/γ_a) , 令其等于 ξ , 则

$$T = 2(\gamma_a \gamma_s)^{1/2} \left\{ [(1-\xi)(1-\xi)]^{1/2} + (\xi\xi)^{1/2} - \frac{1}{2}(\gamma_a/\gamma_s)^{1/2} \right\}$$

对于 T 的最大值条件可由 $(\partial T/\partial \xi)_{\gamma_a, \gamma_s, \xi} = 0$ 得到, 由此所引起的结果是 $\xi = \xi$ 。

原先, W_a 是以分子间相互作用的调和平均方程进行计算。在此采用几何平均方程计算不仅较方便, 而且也能得到相同的结果。因此, 可以认为胶粘剂与粘附基片的极性度相同时, 即能得

到最佳的热力学可湿润性条件。

2.6.3 湿润的动力学因素

通常，在工业生产中不可能给予有关体系的湿润达到热力学平衡所需的时间。所以，必须考虑湿润的动力学问题。

液滴在粘附体表面向平衡构形趋近的速度并非粘附体表面的粗糙度所支配，而是受聚合物熔体的粘滞度控制时，显然应考虑有关聚合物的粘流活化能 ΔG_η 。假定表面力作用使液滴边缘向前移动所降低的表面自由能转为有用功 $d\omega$ ，则液滴边缘向后收缩移动应是 $-d\omega$ 。于是液滴向前流动的速度常数为：

$$\begin{aligned} k_r &= (kT/h) \left\{ \exp \left[- \left(\Delta G_\eta + \frac{1}{2} d\omega \right) / kT \right] \right. \\ &\quad \left. - \exp \left[- \left(\Delta G_\eta - \frac{1}{2} d\omega \right) / kT \right] \right\} \\ &= (2kT/h) \exp(-\Delta G_\eta/kT) \sinh(-d\omega/2kT) \end{aligned} \quad (2.6-3)$$

或者假定 $d\omega \ll 2kT$ ， $\sinh(-d\omega/2kT) = -(d\omega/2kT)$ ，

$$k_r = (-d\omega/h) \exp(-\Delta G_\eta/kT) \quad (2.6-4)$$

式中 k ——Boltzman 常数；

h ——Planck 常数。

在固体表面是平滑和液滴接触圆周半径 r 远大于逐次移动的亚平衡点间距离的条件下，设液滴边缘的长度为 l ，且该液滴边缘向前移动 dr 距离而使液滴从 $\cos\phi_1$ 构型变为 $\cos\phi_2$ 构型，则

$$dA_{sl} = ldr = -dA_{sv}$$

而 $dA_{lr} = dA_{sl} \cos\phi = ldr \cos\phi$

于是

$$\begin{aligned} d\omega &= \int (\gamma_{lv} dA_{lv} + \gamma_{sl} dA_{sl} + \gamma_{sv} dA_{sv}) \\ &= \int (\gamma_{lv} \cos\phi + \gamma_{sl} - \gamma_{sv}) ldr \end{aligned} \quad (2.6-5)$$

由于

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sv} = -\gamma_{lv} \cos\theta$$

式中 θ ——湿润平衡的接触角。

所以,

$$dw = \int \gamma_{lv}(\cos\phi - \cos\theta) l dr \quad (2.6-6)$$

倘若液滴在两个相邻位置的亚稳平衡间向前移动, 此过程所引起的 $\cos\phi$ 在 $\cos\phi_1$ 和 $\cos\phi_2$ 间变动是随 r 呈线性变化, 即

$$\cos\phi = \cos\phi_1 + c(\cos\phi_2 - \cos\phi_1)$$

式中 $c = (r - r_1)/(r_2 - r_1)$ 。假设液滴边缘从 $\cos\phi_1$ 构型到 $\cos\phi_2$ 构型变化所移动的距离 $x = (r_2 - r_1)$, 则

$$dr = x dc$$

所以(2.6-6)公式可以改写为:

$$dw = -\gamma_{lv}xl \int_0^1 (\cos\theta - \cos\phi) dc \quad (2.6-7a)$$

$$= -\gamma_{lv}xl \int_0^1 [\cos\theta - \cos\phi_1 - c(\cos\phi_2 - \cos\phi_1)] dc \quad (2.6-7b)$$

积分而得:

$$dw = -\gamma_{lv}xl(\cos\theta - \cos\phi)$$

将此式代入 (2.6-4)式, 则

$$k_r = (\gamma_{lv}xl/h) [\exp(-\Delta G_\eta/kT)] (\cos\theta - \cos\phi) \quad (2.6-8)$$

如果已知流体的粘滞度 η , 可以采用Eyring 对粘流的处理公式:

$$\eta = (h/v) \exp(\Delta G_\eta/kT)$$

式中 v ——驱动体积, 它是 xl 乘以单位流体宽度 δ , 即 $v = xl\delta$

令 $k_r = d\cos\phi/dt$

则可得到

$$\frac{d\cos\phi}{dt} = \frac{\gamma_{lv}}{\eta\delta} (\cos\theta - \cos\phi) \quad (2.6-9)$$

此式表明, 液滴的粘度越大, 其趋向平衡构型的速率越小, 且液滴越趋近于平衡构型, 其流动速率越减少甚至趋近于零, 这与实验所得结果一致。所以, 达到平衡构型附近的液滴很难等待其获

得最佳的湿润状态，常需采取其它辅助措施如热处理等，以便期待得到较好效果。

实际上，并非如此简单。某一胶粘剂铺展于整个固体的平坦水平表面，不仅因液流的粘滞作用而需克服活化能势垒，而且在大多数情况下的固体表面是粗糙的。因此，还要考虑整个表面上有一压力的作用，才会使胶粘剂渗入较深的缝隙。此时界面的形成是由于所施加压力驱动的结果，并非以界面相互作用为主引起的。所以，(2.3-16)方程已不适用了。

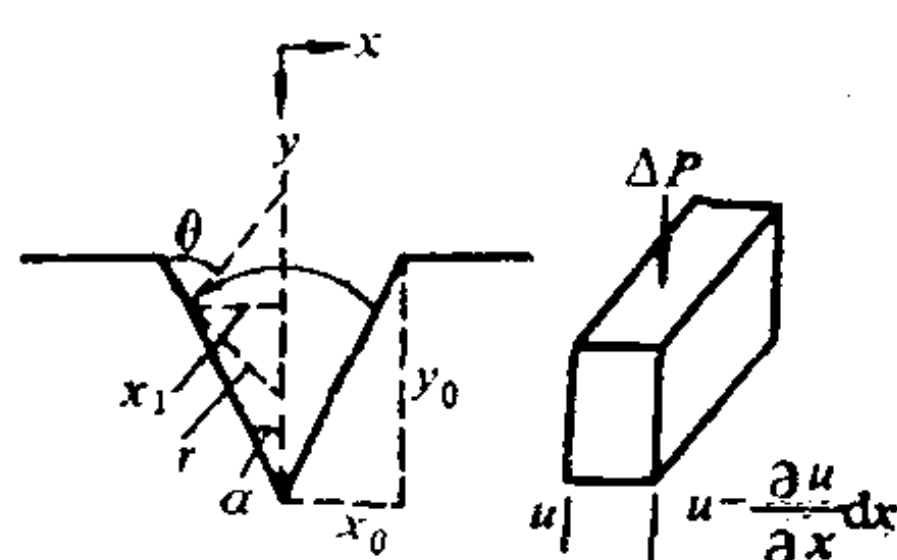


图 2.10 胶粘剂部分渗入V型凹槽的截面形态和附加压力图解

形凹槽有一部分被胶粘剂湿润填充时，其跨越曲面所施加的压力可由Laplace毛细公式给出：

$$\Delta P = \gamma_{lv} / r$$

由于凹槽轴线垂直于纸面，所以胶粘剂垂直纸面的表面曲率半径为无限大。从图2.10可看出：

$$x_1 = r \cos(\theta - \alpha)$$

因此 $\Delta P = \gamma_{lv} \cos(\theta - \alpha) / x_1$ (2.6-10)

如果此胶粘剂行为像粘滞度 η 的 Newtonian 液体，那么，当该附加压力作用于宽为 dx 的一单元液体时，胶粘剂就进入凹槽，其垂直运动速率是 u ，于是

$$\Delta P / y = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

根据图2.10所示，在 $x = 0$ 处， u 达最大值，其 $\partial u / \partial x = 0$ ； $x = x_1$ 处， $u = 0$ ，积分后得

$$\Delta P (x^2 - x_1^2) = 2 y \eta u$$

所以，胶粘剂进入凹槽前沿表面的平均速度 \bar{u} 是：

$$\bar{u} = \frac{\Delta P}{2y\eta} \int_0^{x_1} \frac{(x^2 - x_1^2)}{x_1} dx = -\frac{\Delta P}{3y\eta} x_1^2$$

因 $\frac{dy}{dt} = \bar{u}$ ， $x_1 = x_0(1 - y/y_0)$ ，故将 (2.6-10) 式代入上式，可以得到：

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{\gamma_{lv} \cos(\theta - \alpha) x_0}{3\eta} \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{y_0} \right)$$

积分

$$\frac{\gamma_{lv} \cos(\theta - \alpha)}{3\eta} \frac{x_0}{y_0} t = y_0 \ln \left(\frac{y_0}{y_0 - y} \right) - y \quad (2.6-11)$$

显然，此式暗示固体表面的缝隙永远不能被完全充满，且胶粘剂的粘滞度 η 越大，则填充缝隙所需时间越长。从 $\gamma_{lv} \cos(\theta - \alpha)$ 尤其是 (2.6-10) 式可知，只要施加相当小的压力，既能加速表面湿润也可改善粘接强度。

如果将固体表面的孔隙看作类似于具有等效半径 R 的毛细管，就可以认为粘度 η 的液体浸渗孔隙犹如此液体流过半径 R 、长度 l 的毛细管一样。因此，利用Polisenille 粘度计方程和毛细管上升公式来计算液体渗入所需的时间，即

$$t = \frac{2\eta l^2}{R \gamma_l \cos \theta} \quad (2.6-12)$$

此式说明浸渗速度不仅与粘附体表面结构、胶粘剂粘度及其表面张力等有关，而且也与湿润的接触角有关。若固体表面孔隙的尺寸一定，且各种有机液体的表面张力相差不大的情况下，浸渗所需的时间主要取决于液体粘度和接触角大小。但液体的粘度差异悬殊，低粘度液体在几秒内便能充满固体表面的孔隙，高粘度液体往往要几分钟甚至几小时以上。胶粘剂的粘度随固化程度增加而迅速增大。例如，胶粘剂的粘度大，固化快，还来不及充分湿润固体之前就产生凝胶而失去流动性，甚至开始固化，那么，就

会出现动力学的不完全湿润情况。

由上可知，当配制胶粘剂时，必须特别注意其粘度和固化时间，尤其是对热熔胶更为重要。此外，接触角也直接影响其浸渗速度，即 θ 越小， t 越短，湿润得越快。但湿润性和粘附强度之间并非线性关系，因粘附强度还取决于粘附功（即与各有关物质的表面张力）和内聚功等的大小。

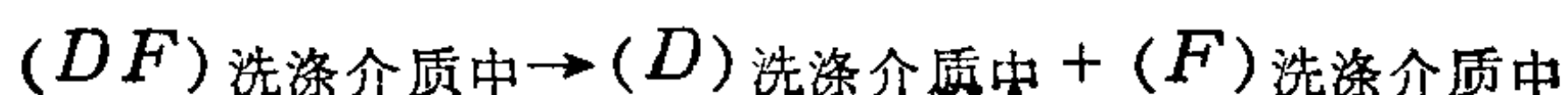
2.7 湿润现象的应用

在液-固体接触体系中，当 $\gamma_{lv} > \gamma_c$ 时，若无其它的外力作用，液体是难于在固体表面上铺展湿润的；反之，固体的 γ_c 越大于液体之 γ_{lv} ，那么液体越容易在固体表面上自动地铺展湿润。这种湿润或不湿润现象，无论是在人们的生活中，还是在生产实践或者科学研究中往往可被利用，有时需要利用它的高度湿润性，有时却要求利用它的不湿润性。例如，纺织品的染色、洗涤和防水；矿石的浮选和富集；陶瓷上釉和复合金属以及金属冶炼中熔渣的清除等等。

2.7.1 洗涤

通常，洗涤的目的是为了除去粘在固体基质表面上的污垢，然而基质可以是纤维、木材、塑料、陶瓷、玻璃或金属等等，总之，它们的表面性质是千差万别的。羊毛精整、纺织品染色前脱浆、金属机械加工后去切削油、生活用品除污垢，它们各自都有其洗涤方法。污垢也是复杂多样的，它们来自生活环境，一般可以归纳为三类：油垢——指含皮脂的油脂和挥发排出的碳氢化合物等；微粒污垢——包括煤烟、泥沙和各种尘埃等固体污垢；其它特定异物如药品、牛奶、血液、含蛋白质的汗、霉和细菌等。

有关纤维等基质的污染和洗涤以如下简式表示：



上述能否洗净的条件是：洗涤液能湿润且直接附着在基质的污垢上，继而浸入污垢—基质界面，从而削弱两者间的附着力，使污垢完全脱离基质形成胶粒而飘浮在洗涤液介质中。

由此可知，作为洗涤液至少应具有洗涤作用的三个主要因素，即

(1) 洗涤液表面活性

洗涤液与基质、污垢表面的接触角应尽可能地小 ($\theta \rightarrow 0$)，且能分别降低基质、污垢的表面张力和两者之间的附着力，换言之，洗涤液对两者均有良好的湿润性，且具有浸入以致隔离两者界面区的能力等产生洗涤作用的各种物性。

(2) 洗涤液应含有能使基质和污垢均带相同符号界面双电层的助剂，即洗涤液应具有能促使脱离基质的污垢在介质中成为亚稳态的胶体分散质特性。

(3) 不仅要考虑化学的洗涤作用，还需研究流体力学即机械力和水流力的作用因素，这样才能达到良好的洗涤效果。

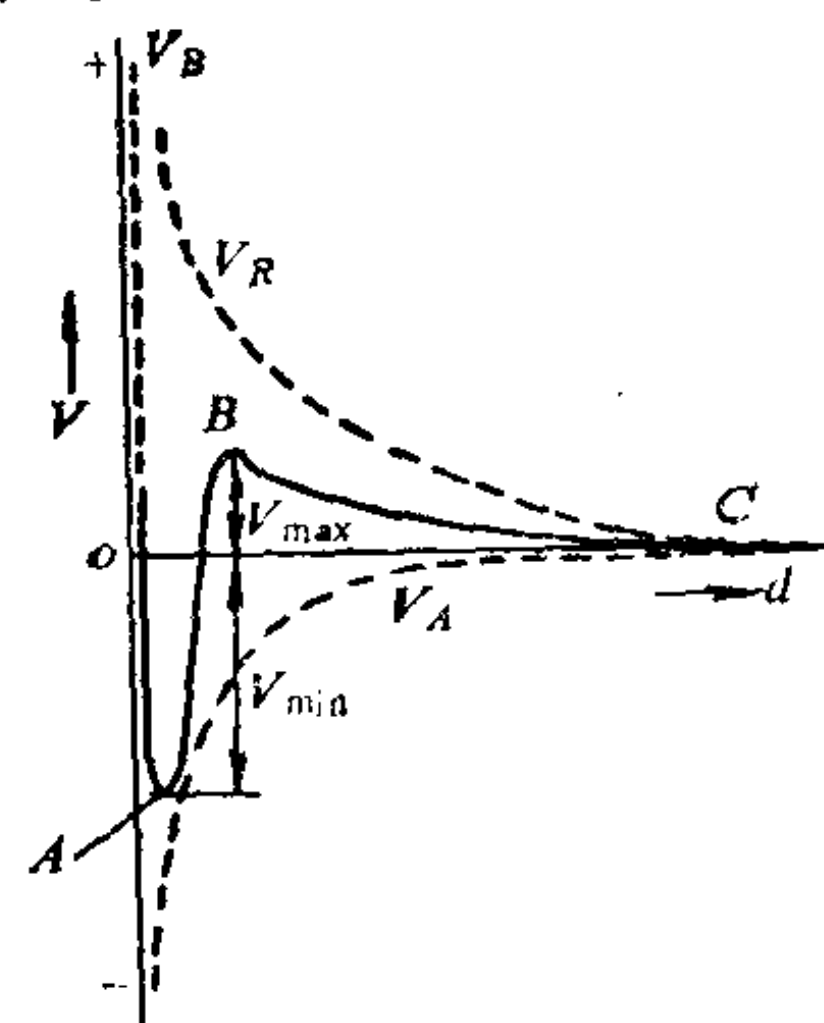


图 2.11 污垢微粒在基质界面区的势能曲线

去污机理的研究始终没有停止，有人提出了描绘去污的势能模型，参见图2.11。倘若将促使粒子离开纤维表面距离 d 的推动力以势能 V 来表示，那么图中 A 点即为污垢微粒附着在纤维表面的势能状态，实线 AB 段则表示洗涤液浸入基质与附着的污垢间界面区的势能状态，实线 BC 段是污垢完全脱离基质界面的势能状态。污垢微粒在基质界面区的势能曲线(实线)是根据两者间的 London-vander Waals 引力 V_A 、双电层斥力 V_R 和 Born 斥力 V_B 之总和来描绘的。 B 点为曲线的势能峰，污垢微粒要完全脱离基质必需越过这一势垒 ($V_{\max} + V_{\min}$)，它也是 ABC 曲线段的

最大斥力处。可以认为，为了防止再附着， V_{\max} 应尽量地大。如果 $V_{\max}/(V_{\max} + V_{\min})$ 较大，污垢就比较容易脱离，且有利于阻止再附着和洗涤。总之，洗涤液的湿润作用和降低表面张力（尤其是基质的表面张力）的效果及恰当地形成双电层的能力是洗涤之关键。

Kling和Lange应用油滴的卷离及其相关的剩余功的概念，解释了湿润与洗涤油污的关系。假定附着于固体(S)表面的油滴(O)和浸润固体油滴的洗涤液(W)在界面上相互作用，倘若其存在一卷离油滴的挤压力 F ，则

$$F = \gamma_{so} - \gamma_{sw} + \gamma_{ow} \cos \theta \quad (2.7-1)$$

如以代表体系内湿润特性的湿润张力

$$\Delta j = \gamma_{so} - \gamma_{sw}$$

代入(2.7-1)式，则

$$F = \Delta j + \gamma_{ow} \cos \theta \quad (2.7-2)$$

当 $\Delta j \geq \gamma_{ow}$ 时，油滴自动被挤压至形成球形($\theta = 180^\circ$)，于是油滴被卷离而从固体表面脱落；若 $\Delta j < \gamma_{ow}$ ，则油滴被挤压到 $F = 0$ 时就终止，此时油滴与固体的接触角为 θ_0 ，为了除去油滴，必须从外部作功。这种需要外加的功，他们称它为剩余功。一般是打洗、刷洗比搓洗和挤压洗较为有效。洗衣机的转速增加，去污力则提高，但当转速到达400~500转/分左右时，由于带进了空气而使泡沫增加，洗涤中的去污力反而下降。

洗涤剂主要是依靠其中所含的表面活性剂，利用它能湿润表面和降低表面张力的物理化学作用，从而除去附着在固体表面的污垢。因此，必须考虑固体表面的性质，污垢的种类、洗涤剂的组成和使用方法，于是将部分液体洗涤剂（即洗涤液）和粉型洗涤剂的组成其功能列于表2-10供参考。由表可见，各种洗涤剂的配方，实际上也是促进湿润和浸透性，降低污垢和基质的界面相互作用，且对固体表面上的污垢乳化、分散和增溶。有关洗涤过程中的乳化、分散和增溶等作用将在表面活性剂一章讨论。

表 2-10 各种洗涤剂的主要成分及其在洗涤中的作用

组成的成分	洗涤中的 主要作用	洗涤剂使用对象										
		通 用	浴 室	玻 璃	家 具	地 毯	衣 服	头 发	厨 房	重 垢 型	厕 所	拭 亮 粉
阴离子类表面活性剂:	促进湿润、 起泡作用， 而且对油类、 固体污垢有 乳化、分散 和增溶作用	(a)	0	0	0	0	(b)	(c)	(a)	(a)	0	0
(a) 直链烷基苯磺酸盐 (LAS)		4					12	12	17~ 18	15		
(b) 烷基硫酸钠(AS)							(c)	或				
(c) 烷基聚氧乙烯硫酸 钠(AES)							8	(b)	(c)			
(d) α -烯基磺酸钠 (AOS)								23	7~ 14			
(e) 硬脂酸钠(肥皂)								(e)				
(f) 对甲苯磺酸盐		(f)						9				
非离子类表面活性剂:	同上	0	0	0	0	0	0	(b)	0		0	0
(a) 烷基聚氧乙烯醚 (APE)		4					5	2~3	3~7			
(b) 脂肪酸二乙醇酰胺								或				
(c) 十二烷基硫酸酯三 乙醇胺								(c)				
金属离子螯合剂:	金属离子螯合 作用，固体分 散，油污皂化、 中和作用，降 低临界胶束浓 度的作用	(b)	0			0		或		(a)		
(a) 三聚磷酸钠 (STPP)		9						(c)		17~ 25		
(b) 焦磷酸钠(或钾盐)												
(c) 磷酸三钠												
(d) 柠檬酸钠												
助溶剂:	助溶剂，增 加对油性污 垢的溶解， 泡胀作用	(a)	0	0	0	0	(a)		(a)			
(a) 乙醇		5					6		3~6			
(b) 异丙醇												
(c) 乙二醇												
(d) 乙二醇-丁醚												
(e) 丁基二甘醇-乙醚												
碱剂:	油污皂化、中 和作用，无机 盐有降低临界 胶束浓度作用	(a)		0	0					(a)	或	0
(a) 碳酸钠		2								3	0	
(b) 氢氧化钠										(d)		
(c) 氨										5		

续表 2-10

组成的成份	洗涤中的 主要作用	洗涤剂使用对象										
		通用	浴室	玻璃	家具	地毯	衣服	头发	厨房	重垢型	厕所	拭亮粉
(d) 硅酸钠 (e) 单乙醇胺												
酸剂: (a) 盐酸 (b) 硫酸 (c) 磷酸 (d) 氨基磺酸 (e) 柠檬酸 (f) 乙二酸 (g) 葡萄糖酸 (h) 乙二醇酸	厕所、瓷砖 的沉淀物溶 解和金属皂 的分解作用		0								或 0	
摩擦剂: (a) 硅砂 (b) 石英砂	促进外力擦 拭作用的效果											0
其它添加剂: (a) 杀菌剂 (b) 香料 (c) 硅酮 (d) 硅酮蜡 (e) 漂白剂 (f) 酯或脂类 (g) 荧光增白剂 (h) 酶 (i) 羧甲基纤维素		(b) (a) 等		(c)	(d)		(b) (g) 0.3 等	(b) (a) (f) 等	(b)	(b) (g) (i)		(e)

注：0表示可以任意选择；数字表示所加重量份数；
液体洗涤剂是加水至100；粉状洗涤剂往往加Na₂SO₄至100。

2.7.2 有关纤维表面的湿润改性处理

对于纤维表面的改性,虽然使用了各种化学反应方法直接对纤维表面的分子进行化学改性,但在大多数情况下,却采用各种表面活性剂。当表面活性剂接触纤维表面时,即按照纤维表面的极性情况产生定向亲和力的相互作用,导致纤维原来的亲水性表面变成疏水性,或者将其疏水性表面反转具有极性甚至成为亲水性表面。

通常,与湿润有关的纤维表面处理有:防水处理、防油处理、易去污处理、与粘附有关的各种表面处理等。必须指出,夹带空隙的织物具有与平滑薄膜不同的湿润特点,当织物浸泡在水中,水会浸入空隙而湿润纤维,但这属于浸渍湿润,其浸渍功 W_I 可以表示为:

$$W_I = \gamma_{SV} - \gamma_{SI} = \gamma_{LV} \cos \theta$$

此式表示固体-液体蒸气界面自由能与被固-液界面代替后的 γ_{SI} 之差值。

若水或乙醇等液体在平滑玻璃表面上铺展,其湿润的铺展功 W_S 是:

$$W_S = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SI} = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1)$$

液滴放在固体表面上的湿润属于粘附湿润或称为接触湿润,其粘附功 W_A 或称附着功为:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SI} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1)$$

在这类功不是负值的情况下,湿润产生的条件为:当粘附湿润时, $0 < \theta \leq 180^\circ$;铺展湿润的 $\theta = 0$;浸渍湿润的 $\theta < 90^\circ$ 。按照各体系的湿润务必都使自由能降低的原则, γ_{SI} 越小,则各类功均会越大,各个体系的湿润也就越容易。从上述的公式得知,对于粘附湿润,若 γ_{LV} 越大,则粘附功也越大;而铺展湿润却相反, γ_{LV} 越大则不易铺展。对于浸渍湿润其浸渍功可由 $\gamma_{SV} - \gamma_{SI}$ 差值直接确定。

织物表面由于具有纤维或丝间的空隙而产生毛细管现象,因此容易被液体浸透,这相当于 $\theta < 90^\circ$ 时的浸渍湿润。设空隙的

平均半径为 r ，则毛细管压力 ΔP 可由Laplace公式表示，即

$$\Delta P = 2\gamma_v \cos \theta / r$$

如果将丝的一端浸渍在液体中，由于存在了类似毛细管的孔隙，所以此毛细管压力 ΔP 产生了毛细管湿润，这犹如灯芯吸油现象。Wash burn提出此类“灯芯吸油”的速度为：

$$dl/dt = r\gamma_v \cos \theta / 4\eta l$$

式中 l ——液体在时间为 t 所达到的浸润距离；

η ——液体的粘滞系数。

因为存在了毛细管现象，故测定织物表面的临界表面张力虽然较困难，但其测定结果表明，应用于各种处理的棉布，其 γ_c 值会比薄膜之 γ_c 值大约20达因/厘米。

织物表面的防水处理(或防油处理)是为了待处理的纤维表面自由能(γ_c)变成低于水(或油)的表面张力。此外，根据防水性(或防油性)的要求，纤维势必不可发生毛细管现象，这意味着使处理过的纤维表面形成薄膜，其对水(或油)的接触角 $\theta > 90^\circ$ 。防水处理的古老而一般的处理方法是使用脂肪族化合物，它在织物上形成甲基表面层即可达到防水效果。必须指出，若水中含有少量的表面活性剂，它能急剧地降低水的表面张力，从而使织物仍变为易于湿润。因此，抗含活性剂的水问题有待进一步研究。

通常的防水效果取决于 CH_3 基在纤维上和空隙内形成铺展和充填的表面层。例如，表2-11中以硅酮作为防水剂，它能在纤维的间隙发生交联反应，形成网状结构的表面层，使纤维表面变成疏水性，且保持一定的透气性。表中(2)有一种称作“Zelan”的较好织物涂料是烷基链 C_{17} 的，〔如 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONHCH}_2\text{N} \langle \bigcirc \rangle)^+\text{Cl}^-$ 〕，织物在其水溶液中浸渍一拧绞后，加热至 $120 \sim 150^\circ$ 焙烘3~5分钟，经漂洗和干燥，季铵盐分解为酰胺 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONH})_2\text{CH}_2$ ，可在纤维上形成一醚键粘附涂层，它具有不透水而能透气的特性。

关于织物的防油处理，是使全氟烷基化物在纤维上形成充填 CF_3 基的表面层，从而得到比油之表面张力低的低能表面。有代

表 2-11 防水处理的主要方法

处 理 方 法	备 注
1. 醋酸铝法，或此法和金属皂并用、和石蜡乳液并用、和醋酸锆石蜡乳液并用。	用铝盐的方法，耐洗性差，但锆盐对纤维素、羊毛、丝绸的结合性良好，属半永久性的。
2. 用硬脂酰胺甲基氯化吡啶（吡啶鎓系铵盐）对纤维素织物处理，需高温（120~150℃）焙烘。	和纤维素反应生成 $C_{17}H_{35}CONHCH_2O$ -纤维素，有耐洗性，但同时产生亚甲基双硬脂酸胺副产品。
3. 用羟甲基硬脂酰胺和羟甲基三聚氰酰胺的共缩物处理，需高温（120~150℃）焙烘。	以羟甲基为反应基和三聚氰酰胺树脂一起与纤维素反应，有耐洗性。
4. 用聚甲基氢硅氧烷或聚二甲基硅氧烷共聚物处理，需高温焙烘。	金属皂为催化剂，进行高温焙烘，支链氢形成反应基，产生交联反应，生成网状包覆膜，有耐洗性。
5. 用 $C_4 \sim C_{18}$ 脂肪酸酰氯酯化法（类似第2种方法）。	对棉花酯化，烷基链越长防水率越高。

表性的防油处理剂是 1,1-二氢全氟烷基聚丙烯酸酯，但只有含 $-C_7F_{15}$ 以上的烷基处理剂方可得到令人满意的防油效果。以含 $-C_3F_7$ 烷基的处理剂处理过之棉布，它对 $\gamma_i > 30$ 达因/厘米的马达油或花生油有防油效果，然而它对 $\gamma_i < 26$ 达因/厘米的矿物油却无效。另外，由于氟化碳基团具有极性力，故其防水效果不一定最令人满意。虽然这类防油处理在空气环境中有良好的效果，但是在水中还可能容易被油性污垢沾染。于是，防油处理后的棉布等织物，如果在空气中沾上油污，可用吸油织物在加热中吸除，不宜急于用水洗，否则难于洗净。

对于容易去污的处理目的，是为了使污垢难于附着在纤维上，且使污垢易于洗脱。前者是指“纤维-污垢”体系的界面附着性行为的改变，后者是“纤维-污垢-洗涤剂水溶液”体系中污垢从界面上的脱落性。在这种易去污的处理中，特别要注意能否产生易洗脱的效果。

空气环境中有关纤维-污垢界面附着性行为的改变原理与防

油处理类同，常使用全氟碳类处理剂，参见上述的有关部分和表2-12。关于水中污垢洗脱的问题，Smith等曾提出以下的体系自由能变化 ΔG 公式，表示纤维(F)、油性污垢(O)与水溶液(W)三者的相互竞争关系。

表 2-12 有关湿润的各种改性处理比较

各种处理	原 理	特 点
防水	含烃基疏水基表面的形成	使形成充填CH ₃ 基(长链烃有效)的表面层，为此，与纤维反应键合或粘结（如硅酮的交联等）是具有重要意义。
防油	含全氟碳基低能表面的形成	使形成充填CF ₃ 基的表面层，在空气中不沾油，能防止油性污垢，但在水中仍易沾染油性污垢。
易去污处理	空气中	
	水中	在水中界面张力显著降低，污垢就不易沾染，具有和抗静电处理的共同点，湿度低时不一定有效。
与粘附有关的处理	表面极性化，亲水化。	根据被粘附物表面性能，使用浆料、涂料、粘合剂。为提高粘结性，根据纤维表面分子的化学反应性，进行化学改性。

$$\Delta G = \gamma_{OW} + \gamma_{WF} - \gamma_{OF} \tag{2.7-3}$$

当 $\gamma_{OW} + \gamma_{WF} > \gamma_{OF}$ 时， ΔG 为正值，则污垢粘附于纤维上而洗不脱，只有 ΔG 为负值（即 $\gamma_{OW} + \gamma_{WF} < \gamma_{OF}$ ）时，污垢方可自然地洗脱。

Berch等发现，未经处理的棉布在水中之 γ_c 极低，以硅酮处理过的棉布在水里的 γ_c （大于50达因/厘米）比处于空气中的 γ_c （38达因/厘米 $< \gamma_c < 45$ 达因/厘米）高。因此，它在水中易附着污垢。在一般情况下，疏水性表面在水里的界面自由能比空气中的高，而亲水性表面却相反，它在水中呈现低界面自由能的倾向。

Sherman等学者，以N-甲基全氟化辛烷-磺酰胺乙基 丙烯酸酯聚合物(防油性成分)、四甘醇二甲基丙烯酸酯-硫化氢聚合物（末端基SH为亲水成分）组成的嵌段共聚物，对棉布 进行处理，

得到了在空气中与水里均有良好的易去污性能。

2.7.3 染色处理

在实际的染色处理过程中,将涉及到不少问题。例如,各类纤维与染料的表面活性、纤维与染料被介质的湿润浸透性能、纤维-染料相互亲和性能、染料在介质中均匀地增溶分散和在纤维表面牢固地匀染等问题。为了提高这些性能,从而获得染色牢固、均匀、完全而不发生“染花”和“移染”的效果,必须选择合适的表面活性剂,作为染色助剂适当地添加。然而,表面活性剂与纤维或染料或三者间会发生相互作用,甚至出现竞争性结合等情况,因此影响染色处理的因素较复杂。由此可见,染色处理是一种多学科结合的化工工艺。纵使如此,有关表面自由能低的疏水性纤维的染色,其染液的湿润问题依然显得特别重要。

羊毛绒在浓染料溶液中浸泡后取出,以水蒸气加热轧蒸染色时,出现了染料分布不均匀而“染花”的现象。有人提出这是由于染液呈现小球状附着于羊毛纤维上,随着其干燥而凝聚所致,如果添加阴离子型Aerosol OT $\left(\begin{array}{c} \text{ROOC}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{ROOC}-\text{CH}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+ \end{array} \right)$ 和十七烷基硫酸钠等表面活性剂,可以促进染液对羊毛纤维的湿润完全和染料在毛绒上均匀地分布,致使上述的问题得到改善。在阴离子表面活性剂肌氨酸盐存在下,若有醋酸即产生作用析出油状物,它可以完全地湿润疏水性纤维,且使染料溶解和促进羊毛染色。当醋酸的用量为20克/升时,可以得到最佳的染色性能。假如醋酸的用量过大,析出的油相对水之界面张力大于羊毛对水的界面张力,便不能促进湿润;反之,醋酸的用量太少时,油相对水的界面张力过小,则不能引起粘附湿润。这与我国早已使用适当醋酸研磨的墨汁书写于纤维织物上,具有经久耐洗的实际效果是一致的。

阴离子表面活性剂、酸和酸性染料,它们均能吸附于水中带正电荷羊毛的氨基(含800~900毫克当量/公斤)和尼龙的氨基

($-NH_3^+$)上。利用阴离子表面活性剂对酸的竞争吸附,可以调节酸在尼龙和羊毛上的吸附,且对酸性染料的竞争吸附可以产生此染料的缓染效应。这种缓染效应在氨基少的尼龙(尼龙66为40毫克当量/公斤)纤维上很明显。由于羊毛表面角质层的疏水膜分布不均匀,而亲水性的酸性染料具有较集中地浸透到纤维亲水部位的倾向,阴离子表面活性剂的存在又会促进染料向亲水部位的浸透作用,所以,使用磺基多的均染性酸性染料进行羊毛染色时,若添加阴离子表面活性剂,反而加重“染花”的形成。

丙烯酸纤维在水中很容易吸附阳离子型染料和阳离子表面活性剂。所以,阳离子表面活性剂可能会降低阳离子染料在丙烯酸纤维上的染着速度。同样,阳离子染料也能减少阳离子表面活性剂的吸附。它们之间竞争的后果,其决定因素之一是阳离子表面活性剂的链长短。长链阳离子表面活性剂可使阳离子染料从丙烯酸纤维上脱落。由于其它可“移染”的部位已被阳离子表面活性剂占据,故在丙烯酸纤维上不发生阳离子染料的再染着和“移染”。倘若希望在丙烯酸纤维上发生“移染”以克服染色初期染着的不均匀性,可以应用比阳离子染料亲和力低的阳离子表面活性剂(例如N,N—二— β —氧乙基环己基铵,苄基苯基二甲基氯化铵等)。

必须重视表面活性剂和染料疏水基间的相互作用问题,如果会形成稳定性过高的复合体,即可显著地抑制染色;也可能所生成的疏水性复合体往往成为沉淀,此时需添加过量表面活性剂形成胶束,以促进其溶解和分散。因此,染料和表面活性剂的恰当配合和表面活性剂用量合适是染色处理中重要的技术要求。

2.7.4 矿物浮选

矿物浮选是借气泡浮力来浮游矿石的一种物质分离和选别矿物技术,常称为固-固分离浮选。它使用的浮选剂是由捕集剂、起泡剂、pH调节剂、抑制剂和活化剂等成分按需要适当地配制的。其中的主成分必有捕集剂和起泡剂。

在浮选中,使用捕集剂的目的是为了欲让浮游的矿石表面变

成疏水性，从而能粘附于气泡上或由疏水性低密度介质湿润而浮起。其主要捕集剂列于表2-13。一般含硫捕集剂适用于硫化物矿石的浮选，其它的长链烃捕集剂可用于浮选氧化物矿石、碳酸盐或硫酸盐矿石等。

捕集剂粘附于矿石表面的机理大致有两类：一类是矿石颗粒

表 2-13 主要捕集剂举例

名 称	分 子 式
阴离子捕集剂：	
1. 含硫化合物	
(1) 二硫代碳酸盐(黄原酸盐)	$\begin{array}{c} \text{RO}-\text{C}-\text{S}-\text{M} \\ \\ \text{S} \end{array}$
(2) 二硫代氨基甲酸盐	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{M} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{S} \end{array}$
(3) 二硫代磷酸盐	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \diagup \text{P}-\text{S}-\text{M} \\ \text{R}-\text{O} \diagdown \quad \\ \quad \quad \text{S} \end{array}$
(4) 巯基苯并噻唑	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}-\text{S}-\text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$
2 氢氧化物	
(1) 羧酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{M} \end{array}$
(2) 烷基硫酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{S}-\text{OM} \\ \\ \text{O} \end{array}$
(3) 烷基磺酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{OM} \\ \\ \text{O} \end{array}$
阳离子捕集剂：	
胺类	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$

注：M表示H、Na或K。

表面和捕集剂离子间有某种键合作用。例如，浮选硫化矿石所用的黄原酸盐和浮选钙盐矿石或赤铁矿石等所用的油酸；另一类是捕集剂离子与矿石颗粒表面具有相反电荷时，才能依靠静电的相互作用而使捕集剂吸附在矿石表面上。例如，浮选氧化矿和硅酸盐矿所用的胺类或烷基硫酸盐等。

pH值对后一类捕集剂有明显的影响，它决定矿石表面电位的离子是 H^+ 还是 OH^- （即它会影响矿石表面所带电荷符号），同时也会影响捕集剂的离解度等。所以，在浮选氧化物矿石时，常需添加pH调节剂。这些矿石通常都分别有一特征等电点的pH值。当溶液的pH低于某矿石等电点pH时，该矿石所带的表面电荷为正，而高于等电点的pH时，则矿石带负电荷。钢玉(Al_2O_3)的等电点为9.4就是其中之一例。在小于9.4的pH范围内，钢玉需用阴离子捕集剂十二烷基硫酸钠(SDS)进行浮选；如果在大于9.4的pH范围内，则不能用SDS浮选，只能采用阳离子捕集剂。由此说明pH调节剂本身可作为前者($pH < 9.4$)相对于SDS的钢玉表面活化剂而促进捕集剂的作用，或也能作为后者($pH > 9.4$)相对于SDS的钢玉表面抑制剂而阻碍捕集剂的作用。

除了pH调节剂在一定条件下可以作为浮选的抑制剂或活化剂之外，有时为了扩大不同种类矿石颗粒的浮游性差别以致分离混杂的矿石，常另添加一些药剂。例如，当不希望钢玉于 $pH < 9.4$ 范围内，在采用阴离子捕集剂(如SDS)捕集其它矿石时一起产生浮游，可以在其中添加 Na_2SO_4 ，它能抑制钢玉的浮游，此时 Na_2SO_4 是抑制剂。倘若需用阳离子捕集剂十二烷基胺盐酸盐在酸性范围内浮游时，也可添加 Na_2SO_4 ，它能使钢玉在此溶液中具有浮游性，由此可知， Na_2SO_4 在此条件下对钢玉起了表面活化剂的作用。这种现象的产生，大概是由于 SO_4^{2-} 在钢玉表面上具有特异的吸附性能(即使钢玉表面的电位从正变为负)。同理，在酸性溶液中添加 SO_4^{2-} 或 PO_4^{3-} ，可使 TiO_2 、 $FeTiO_2$ 或 $ZrSiO_4$ 等矿石表面活化而由胺类浮选，但对 Fe_3O_4 和石英等却不行。因此，就有

可能对难以浮选分离的矿物进行分离。对于ZnS矿 石的浮选，在 $\text{pH} = 6.0$ 的条件下， CuSO_4 是表面活化剂，而氰化钠是抑制剂。

浮选矿物务必在浮选器中产生大量气泡，因此液中需添加起泡剂。一般采用 C_{6-10} 左右的表面活性剂（例如含萜品醇 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$

的松油或含桉树脑 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_9$ CC_2H_6 的樟脑油），它能使浮选器中产生的大量气泡稳定地存在而增加气-液表面，从而达到尽可能多的浮游欲浮选的矿石，且又可使一离开浮选器的泡沫迅速地消失以免矿石流走。

当上述的药剂用于泡沫浮选时，矿物颗粒会随气泡上升而悬浮。如果矿石浮游进入 C 相部分距离 C 、 B 二相界面分离线的高度为 h ，假定颗粒是半径为 r 的球形，其重量可以忽略不计，则颗粒与 C 相的界面面积 A_{sc} 为 $2\pi rh$ ，而颗粒与下层液相 B 接触的界面面积 A_{sB} 为 $4\pi r^2 - 2\pi rh$ ，若颗粒被 $C-B$ 两相界面分界线所截圆之半径为 l [此 $l^2 = r^2 - (r-h)^2$]，颗粒所占据的 C 相与液相 B 之间的界面面积 A_{CB} 应为 πl^2 ，即等于 $\pi(2rh - h^2)$ 当该体系处于平衡时，体系的表面自由能变化为：

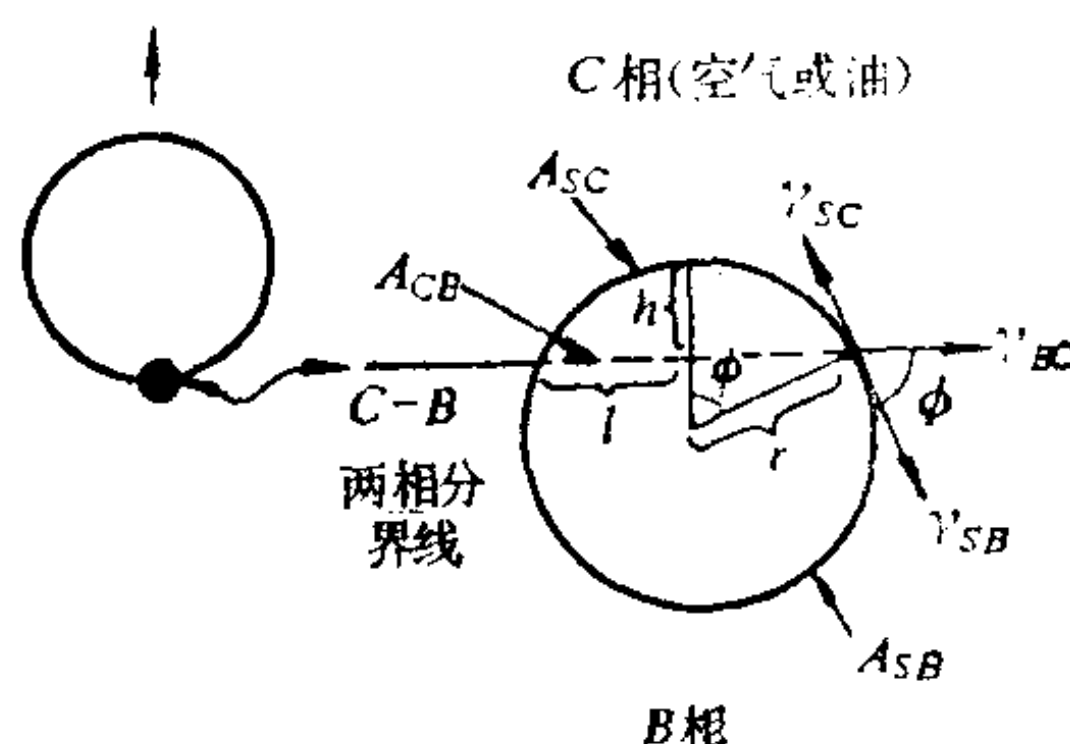


图 2.12 泡沫浮选时微粒的悬浮

于是

$$dG = \gamma_{sc}(2\pi r dh) + \gamma_{sB}(-2\pi r dh) - \gamma_{CB}\pi(2r - 2h) dh = 0$$

$$(\gamma_{sc} - \gamma_{sB}) / \gamma_{CB} = \left(\frac{r-h}{r} \right) = \cos \phi \quad (2.7-4)$$

当泡沫浮选时，微粒在 $C-B$ 两相界面上稳定地悬浮，微粒由 B 相向 C 相裸露的高度或者微粒与 B 相的接触角 ϕ ，它们的大小取决于颗粒- C 界面张力与颗粒- B 界面张力之差和 $C-B$ 界面张力的比值。若所添加的药剂使此比值越小，则颗粒裸露在 C 相的高度

越大，即 B 相对矿石颗粒的湿润接触角 ϕ 也越大。由此得知，浮选原理和捕集剂对矿石颗粒所起的作用，均与固-液-气体系中液-固接触角或湿润行为密切相关。

第三章 固-固界面与粘附

3.1 固-固界面能

所谓固-固界面，一般是指结构与组分都不同或两者中有任一不同的两个固相接触之间的界面。实际上，在一个固体中常存在多晶结构，而由各种不同晶核取向长大的晶粒可以产生多种的接触界面，即不同的晶面彼此或与某些非晶体之间的接触界面。这种固-固界面能比两不同固相之间的接触界面能更难于以实验测定。

从热力学可知，界面能是一种对比固相本体内能的超量。所以都是正值，势必会自发地向降低体系总能量的方向变化。因此，固体内部的界面越多就越不稳定。一般规律是固体的单相单晶结构比多晶结构的稳定，而单晶结构的多面体各晶面是以表面自由能最小原则组合的为最稳定。当固体形成时，由于晶核的产生和晶粒长大以及固体内基本粒子移动极其困难等动力学因素，实际上很可能会使一个各向异性的晶体以多晶结构组成固相。这些现象在某些晶体培养和生产中均可见到。

三氯氢硅在氢气气氛中于灼热的钼或钼丝上还原均形成多晶硅，只有在单晶制作炉中严格地控制动力学等条件，才能由硅熔体拉制成大尺寸的单晶硅。

3.1.1 两固相接界的界面能

第一章介绍了Fowler和Guggenheim估算两固相界面自由能的方法。他们假定界面上两块半无穷固相之间分子的相互作用可以采用Lennard-Jones方程表达。因此，根据分离为二半无穷的

固相所需之总力，也能得到两不同物质的固相之间的比界面自由能公式，即

$$G_{12}^{vs} = \nu_{12} = \pi n_1 n_2 A_{12} / 32 r_{12}^2 \quad (3.1-1a)$$

如果 A_{12} 是代表分子间色散作用能常数，那么它就可以从极化率 α 与电子振动频率 ν 求得，即

$$A_{12} = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \left(\frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{h \nu_1 + h \nu_2} \right) \quad (3.1-1b)$$

对于相同分子的极化率，则此式变为：

$$A_1 = \frac{3}{4} \alpha_1^2 h \nu_1$$

上述处理是将相1、相2都视为分子极化率均匀分布的连续体，这与分子极化率是以分子为中心呈现非连续性对称分布的实际情况有一定的差异。所以，当两固相的距离 a 越接近分子尺度时，以积分求粘附能总和的结果会偏低，致使其误差增大。

Fowkes提出了部分修正的计算界面能方法。他认为界面的色散相互作用都是由均匀地富集在与界面平行的一层层平面上的分子色散产生的，那么离开 J 相表面距离为 d_{ij} 的 I 相内，其中 i 层分子与 J 相相互作用的示意可见图3.1(b)。若仍然假定 J 相的分子作用势能是均匀连续的，且能以 Lennard-Jones 方程来描述，其斥力可暂忽略不计，则一个 i 分子与 J 相的相互作用势能为：

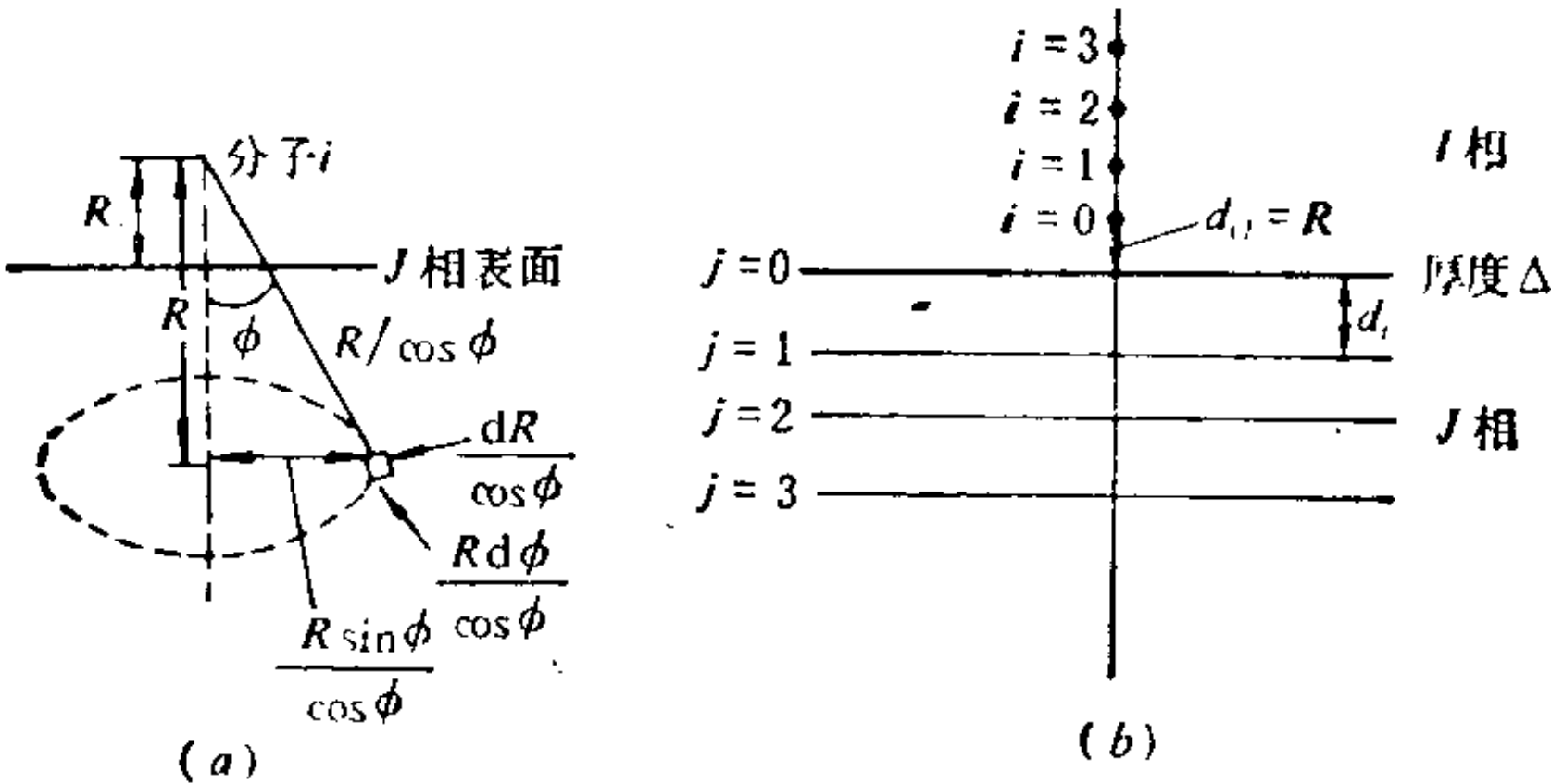


图 3.1
(a) 假定 J 相的分子作用势能是均匀连续模型
(b) I 相和 J 相间相互作用势能是一层层平面模型

$$\begin{aligned}
E_{ij} &= -n_j A_{ij} \iint \left(\frac{R}{\cos \phi} \right)^{-6} \times \frac{dR}{\cos \phi} \times 2\pi \frac{R \sin \phi}{\cos \phi} \\
&\quad \times \frac{R}{\cos \phi} d\phi = -2\pi n_j A_{ij} \int_{R_i}^{\infty} \frac{dR}{R^4} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^3 \phi \sin \phi d\phi \\
&= -\frac{\pi n_j A_{ij}}{6 R_i^3} \quad (3.1-2)
\end{aligned}$$

对比上述的均匀连续模型可知,分子*i*与*J*相中相距*R*、厚度为Δ、分子密度为*n_jd_j/Δ*(其中*d_j*是*J*相中各平面层间距)的某一平面*j*之间的相互作用势能是:

$$E_{ij} = \frac{\pi n_j d_j A_{ij}}{6\Delta} \left[\frac{1}{(R+\Delta)^3} - \frac{1}{R^3} \right] \quad (3.1-3)$$

当 $\frac{\Delta}{R}$ 很小时, (3.1-3)式可以简化为:

$$E_{ij} = -\frac{\pi}{2R^4} n_j d_j A_{ij} \quad (3.1-4)$$

由上可知,分子*i*对*J*相中所有平面层的相互作用势能只能用加和法求得,即

$$E_{ij} = -\frac{\pi}{2} n_j d_j A_{ij} \sum_{j=0}^{\infty} (R + j d_j)^{-4} \quad (3.1-5)$$

现*R* = *d_{ij}*, 如果又等于*d_j*, 则(3.1-5)式可以变成:

$$E_{ij} = -(\pi n_j A_{ij} / 2 d_j^3) \sum_{j=0}^{\infty} (1 + j)^{-4} \quad (3.1-6a)$$

当*j*从0加和至1000时, 其值约为1.082。由于上述的推导仅考虑了引力项, 若还需斥力项, 有时可以采用校正因子 *f_{ij}* 相乘方法, 即

$$E_{ij} = -(\pi n_j A_{ij} f_{ij} / 2 d_j^3) \sum_{j=0}^{\infty} (1 + j)^{-4} \quad (3.1-6b)$$

于是在两相间隔*d_{ij}*的*I*相各层中, 其第一层与*J*相所有各层分子

间的相互作用势能应是：

$$E_{ij} = - \frac{\pi n_j d_j A_{ij} n_i d_i f_{ij}}{2} \sum_{j=0}^{\infty} (d_{ij} + j d_j)^{-4} \quad (3.1-7)$$

式中 $n_i d_i$ ——相当于 I 相中层间距为 d_i 的各层上单位面积的分子数。

然后，对 I 相各层的作用势能逐层加和，即

$$E_{Ij} = - \frac{\pi n_i n_j A_{ij} d_i d_j f_{ij}}{2} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} (d_{ij} + j d_j + i d_i)^{-4} \quad (3.1-8)$$

对于 I 相与 J 相层间距和界面距全部相等为 d 的特殊情况，则

$$E_{IJ} = - \frac{\pi n_i n_j A_{ij} f_{ij}}{2 d^2} \left(1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \frac{1}{4^3} + \dots \right) \quad (3.1-9a)$$

当 $i > 10^5$ 时，(3.1-9)式就成为：

$$E_{IJ} = - \frac{0.6 \pi n_i n_j A_{ij} f_{ij}}{d^2} \quad (3.1-9b)$$

如果 I 与 J 为同一相，则

$$E_I = - \frac{0.6 \pi n_i^2 A_i f_i}{d^2} \quad (3.1-10)$$

上述式中若有校正因子 f_{ij} 与 f_i ，其数值在 $1 \sim \frac{1}{2}$ 之间，一般取 $\frac{2}{3}$ 。

若Fowler和Guggenheim所提出的方法，也先忽略了分子间的斥力，然后采用校正因子，则所得结果为：

$$E_{12} = - \frac{\pi n_1 n_2 A_{12} f_{12}}{12 d_{12}^2} \text{ 和 } E_1 = - \frac{\pi n_1^2 A_1 f_1}{12 d_1^2} \quad (3.1-11)$$

将(3.1-10)式与(3.1-11)式比较，显然前式的估算值比后者的大许多倍。

由于单位面积上的表面总能量超量与比表面自由能之间相差

了熵项，即

$$E^{**} - \nu = TS^{**}$$

对此可以采用Hoersch meyer的建议，使用比例因子 w 让 ν 与 E_F 联系，即

$$\nu = w |E_F/2|$$

所以

$$\nu = \frac{0.3\pi n_i^2 A_i f_i w}{d^2} \quad (3.1-12)$$

例如：20℃时正八烷的 $w = 0.87$ 、 $n_i = 3.1 \times 10^{28} \text{CH}_2$ 或 CH_3 原子团/米³、 $\alpha_i = 2.12 \times 10^{-30} \text{米}^3$ 、 $d_i = 4.6 \times 10^{-10} \text{米}$ 、 $f_i = 0.9$ 和 $h\nu$ 近似等于电离能约为10.55eV(即 1.68×10^{-18} 焦耳)，由此所估算的比表面自由能 ν_i 值为 $18.9 \times 10^{-3} \text{焦耳/米}^2$ ，这与测定值 $21.8 \times 10^{-3} \text{焦耳/米}^2$ 相近。

由此得知，根据(3.1-12)式的计算所得之近似结果，可以作为对界面能的评估。

上例正八烷的 $w = 0.87$ ，但对于表面能较高的固体， w 接近于1。

3.1.2 固体内部多晶结构的接触界面能

一般来说，结晶过程中的位错是引起固体内部产生晶界的一个主要原因。在此将位错简化地归纳为棱位错的切变形和螺位错的扭转形，如图3.2和图3.3所示。由于固体内一部分区域的晶格排列完美，另一部分区域的晶格排列有位错而产生棱的倾斜或扭转，则出现了晶界。

如果棱倾斜位错类似于切变力切于它所作用其上的表面而发生晶格各层之间相对地切变，致使某一区域垂直于该应力的晶棱偏过一角度 θ ，从而产生晶界，那么其界面能大小简单地取决于错向角 θ 。当 θ 很小时，其位错间隔 D 与 θ 之间有如下的近似关系：

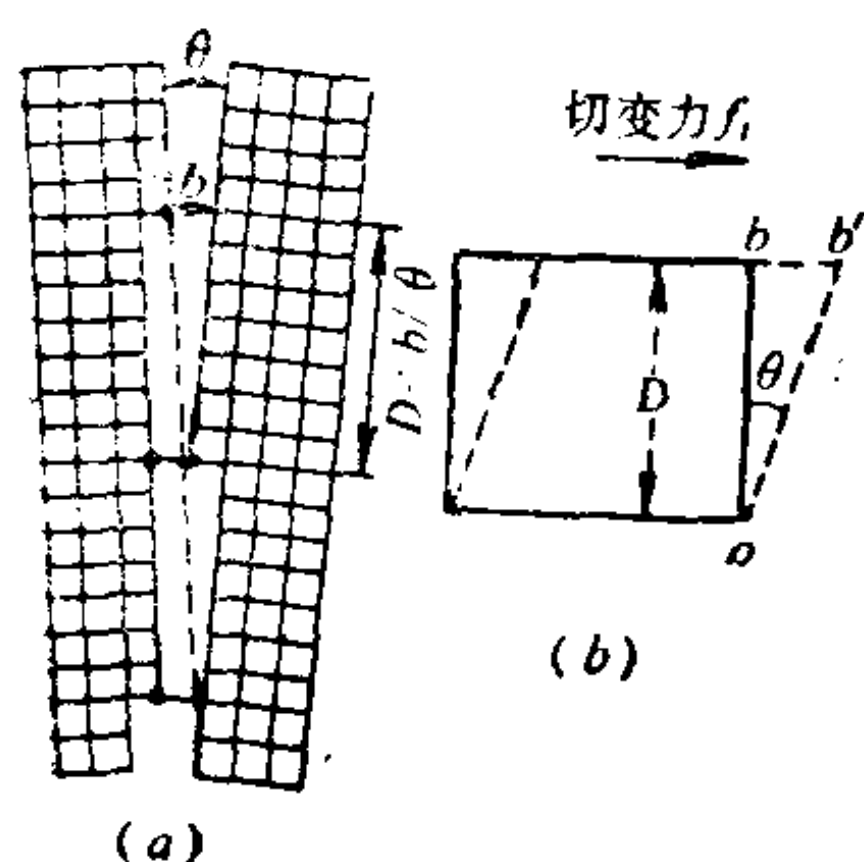


图 3.2

(a) 晶格的棱倾斜位错与
(b) 单纯切变形对比

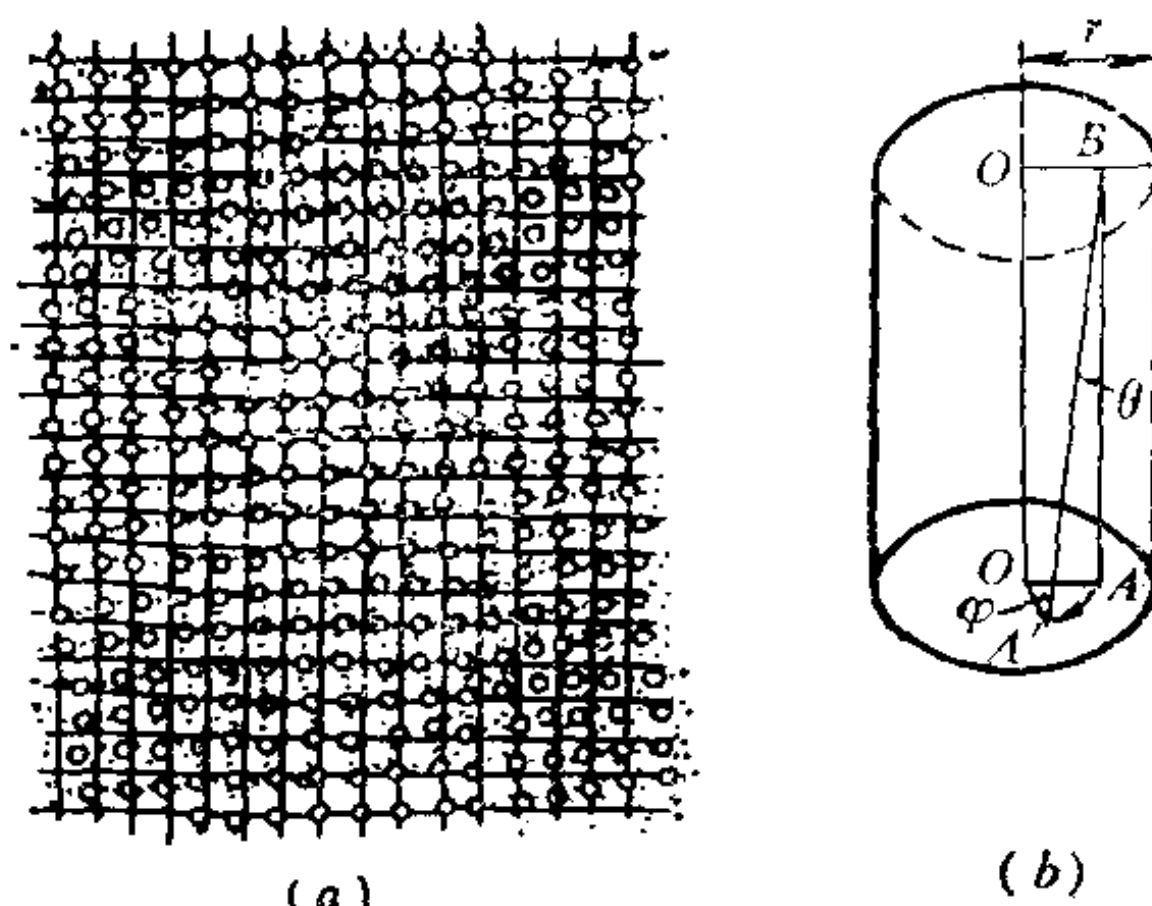


图 3.3

(a) 螺位错扭转形与
(b) 扭转形变对比

$$\theta = \frac{\overline{bb'}}{D} \text{ 或 } D = \frac{b}{\theta} \quad (3.1-13)$$

从弹性力学导出，每个棱位错单位长度的能量为：

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{b} + B \quad (3.1-14)$$

式中 G ——剪切弹性模量，它等于使棱偏过单位角度所需施加于单位面积上的切变力，即 $\frac{f_s}{s}/\theta$ ，对于一定的固体，

它是一个常数；

ν ——Poisson比，代表材料的特性，它等于纵向伸长时的横向压缩系数 β 与弹性系数 α 之比值；

β ——施于单位横截面积上的力所引起材料粗细的相对变化值；

α ——施加于单位横截面积上的力所引起材料长度的相对变化值，亦就是杨氏弹性模量 E 的倒数；

R ——弹性力场影响所能伸展的距离；

B ——与位错中心的能量有关的常数。

当 θ 角较小时， R 可以等于 D 。因此，将(3.1-13)式代入

(3.1-14)式可得:

$$E_{ul} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{1}{\theta}\right) + B \quad (3.1-15)$$

此式表示单位长度位错(位错线垂直于图平面)所具有的能量。

由于棱位错偏过单位长度的切变角度数为 $1/D$, 所以, 该晶界的单位面积界面能为 E_{ul}/D , 因此:

$$E_{us} = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln\frac{1}{\theta} + \frac{B\theta}{b} \quad (3.1-16)$$

将(3.1-16)式简化地归纳为:

$$E_{us} = E_0\theta[A - \ln\theta] \quad (3.1-17)$$

式中 E_0 ——等于 $\frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$;

A ——等于 $\frac{4\pi(1-\nu)B}{Gb^2}$

螺位错扭转形变也是属于切变, 它类似于相距 L 两横截面的下端截面施加扭转力矩时, 产生了一扭转角 φ 而呈现相对形变的情况, 但切变的错向角 θ 仍然可以是:

$$\theta = \frac{f_t}{s} / G$$

从螺位错引起的扭转形晶界也能推导出与(3.1-17)式同样的方程, 但其中的 E_0 和 A 分别为:

$$E_0 = \frac{Gb}{2\pi} \text{ 和 } A = \frac{2\pi B}{Gb^2}$$

以上这些公式仅适用于 b 比位错间隔小得多的情况, 此时 θ 角较小, 则(3.1-13)式才能成立。若 θ 角偏大, (3.1-17)式的偏差也就越大, 甚至会失去使用的意义。

van der Merwe从晶界附近的原子间作用力出发, 提出了一个比上述处理更适应于多种错向角的理论, 从而得到了有关切变倾斜形和扭转形等晶界的界面能与错向角的关系, 如图3.4和图3.5所示。当 $\theta = 0^\circ$ 和 90° 时, 晶界能等于零。对于一个立方晶

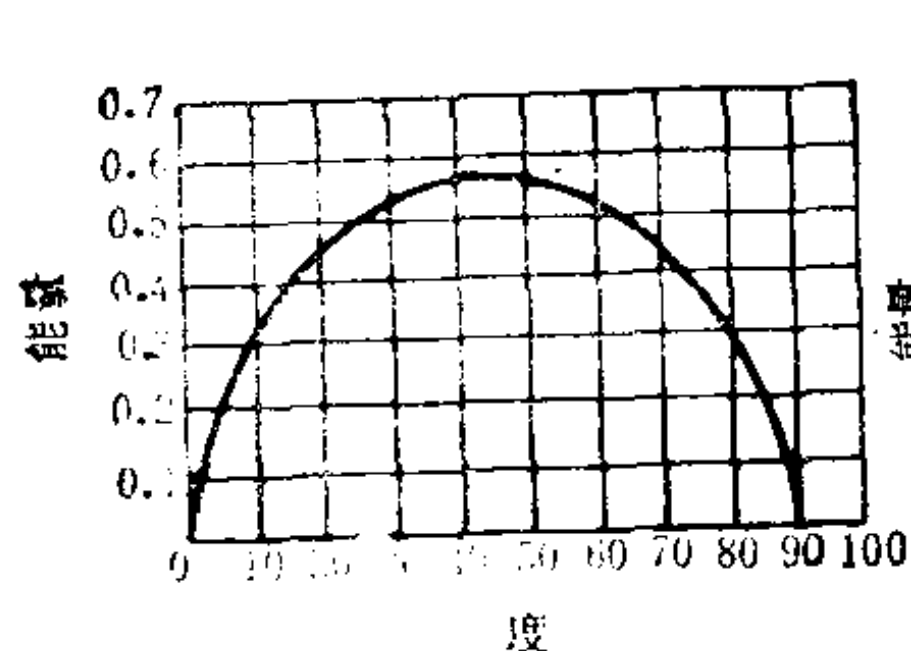


图 3.4 倾斜形界面能计算
值与错向角的关系

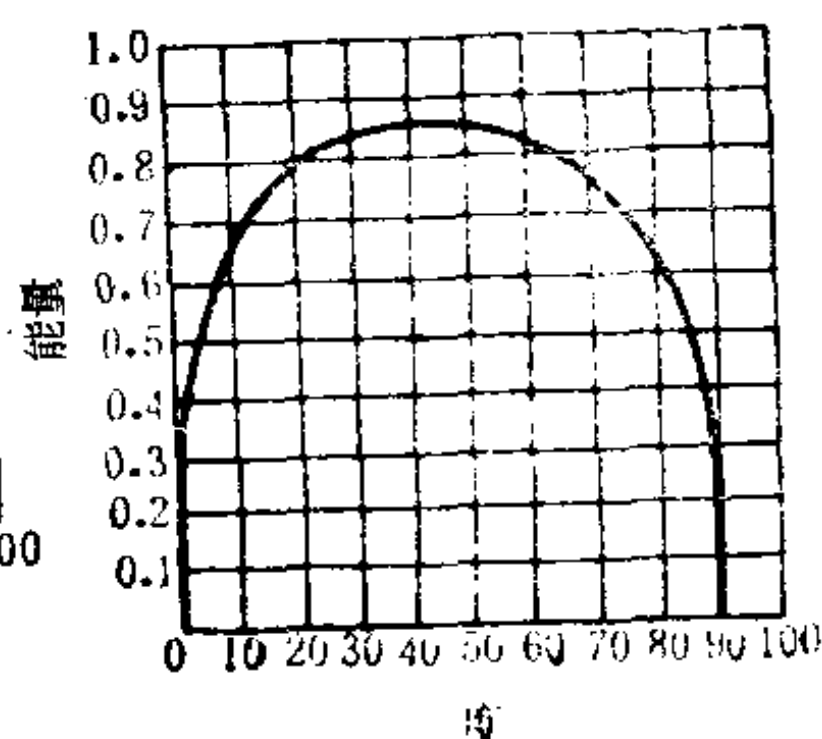


图 3.5 扭转形界面能计算
值与错向角的关系

体，部分晶体以错向角 90° 重新排列，又能得到与 0° 时相类似的完美晶体而无晶界出现。当 θ 达到 45° 时，则晶体间错排列的程度最大。

3.1.3 晶界界面自由能的测定方法

若某一晶体内有一晶界，在惰性气体的气氛中以高温加热一段时间后，表面上就出现了凹槽，见图3.6(b)夸大的示意。这是由于晶界总按照自由能最小原理企图通过缩小界面来降低界面自由能所致。

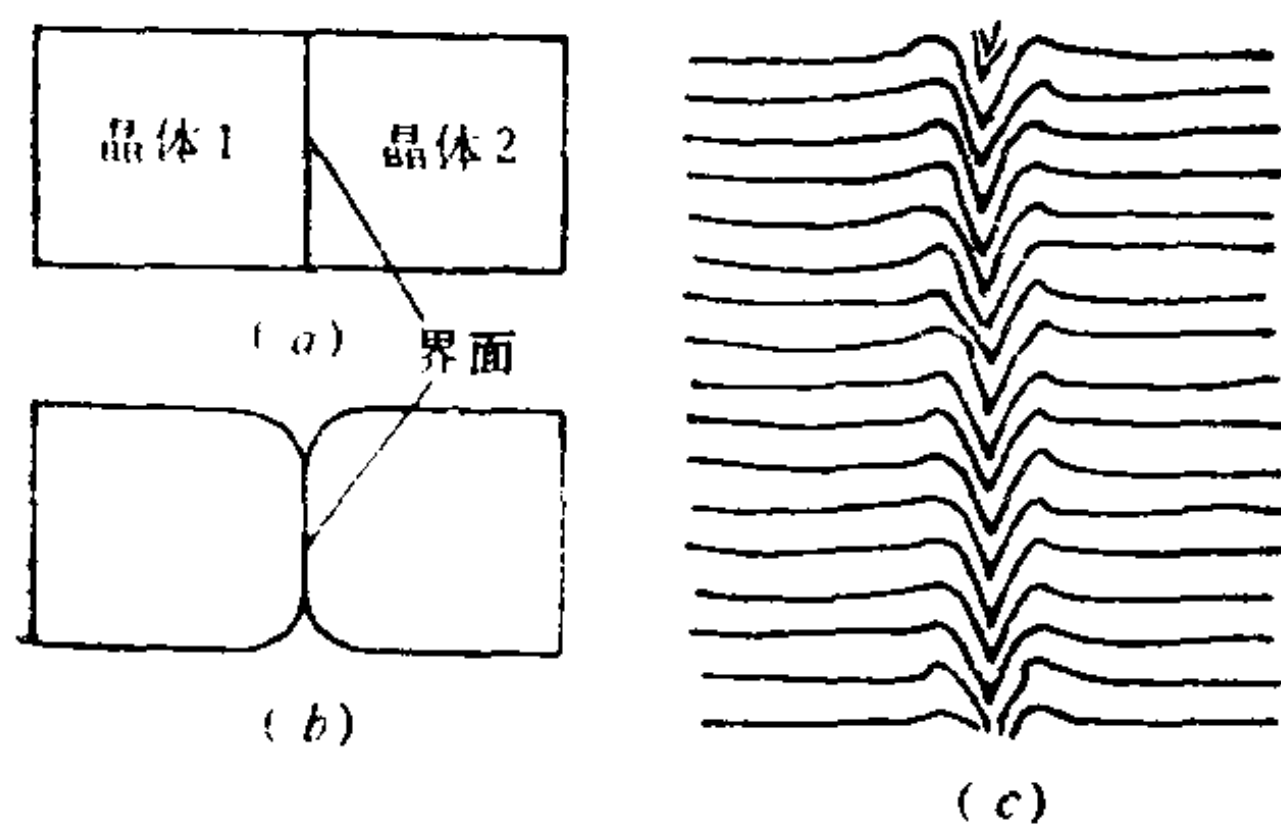


图 3.6
(a) 晶体内的晶界
(b) 高温加热后晶界四周出现凹槽
(c) 铜表面晶界凹槽干涉图

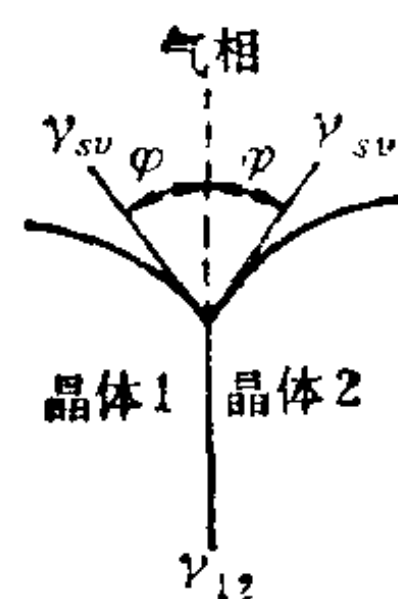


图 3.7 晶界与表面在
平衡时的作用力

由此凹槽可以观察到一个干涉条纹图，从干涉图得到了图3.7的作用力图解中的夹角 ϕ 值。图3.7表示晶体表面张力与晶界

界面张力的平衡关系，即

$$\gamma_{12} - \gamma_{sv} \cos \varphi - \gamma_{sv} \cos \varphi = 0$$

或
$$\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{sv}} = 2 \cos \varphi \tag{3.1-18}$$

由此式可以计算晶界自由能，若 γ_{sv} 为已知，只要测定 φ 值就能得到 γ_{12} 。

Gjostein和Rhines研究了晶界自由能的测定方法和技术，得到了铜的简单倾斜形和简单扭转形的晶界界面自由能与错向角 θ 值关系，其实验结果和van der Merwe的理论值基本一致。由此得到大角度(40°)铜倾斜形和扭转形晶界的 ΔG_{12} (即 γ_{12})分别约为0.6与0.5焦耳/米²。

从图3.8的实验点表明，当 $30^\circ < \theta < 70^\circ$ 时， γ_{12} 随错向角 θ 的变化极小。现将某些金属的晶界自由能值列于表3-1。

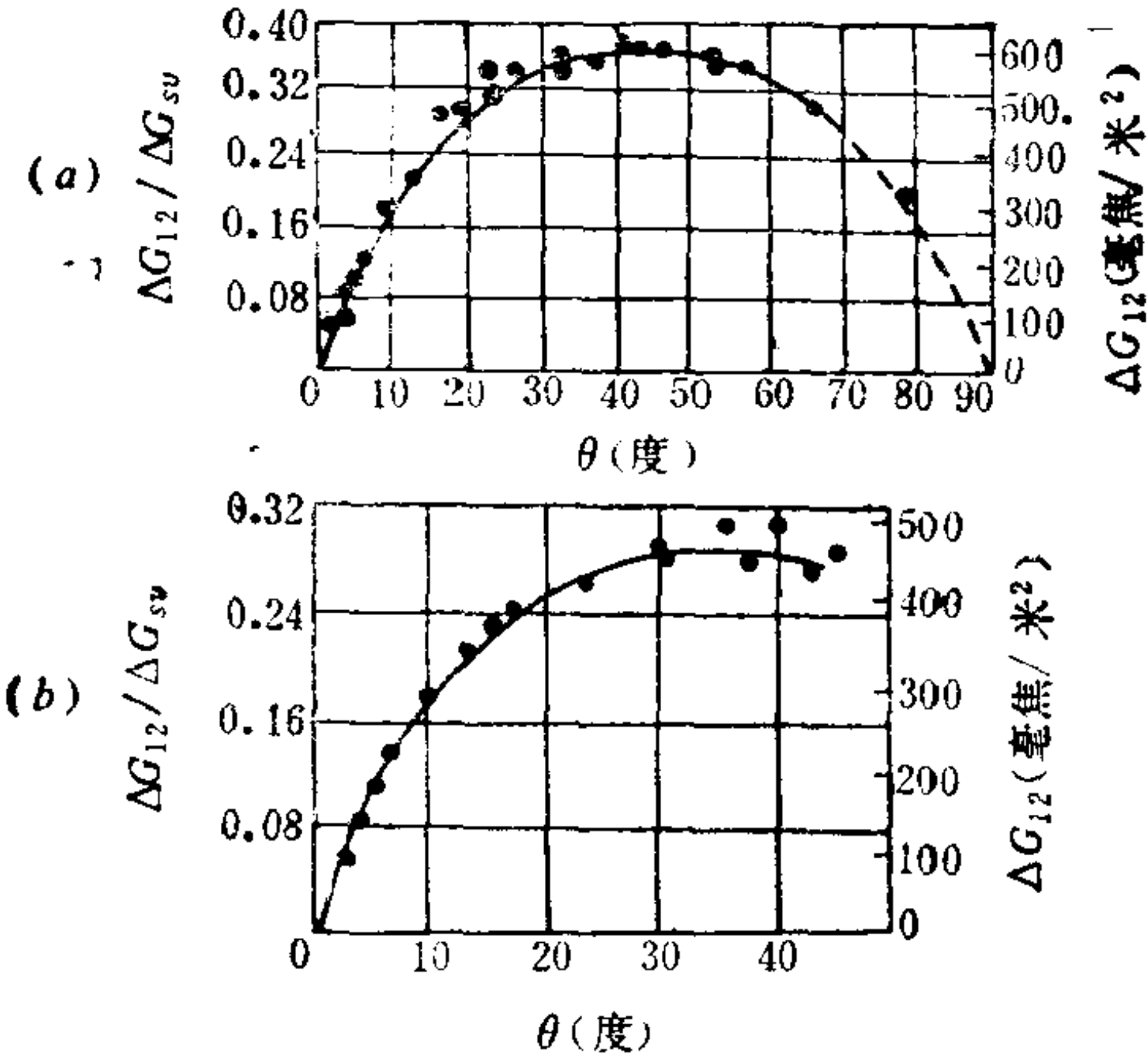


图 3.8

- (a) 1065℃时铜的简单倾斜形晶界界面自由能与错向角关系
 - (b) 1065℃时铜的简单扭转形晶界界面自由能与错向角关系
- (铜的比表面自由能约为1.65焦耳/米²)

表 3-1 大角度错向晶界自由能(1065℃)

晶 体	$\Delta G_{12}^{\gamma\gamma}$ (焦耳/米 ²)	$\Delta G_{12}^{\gamma\gamma} / \Delta G_{12}^{\gamma\gamma}$
铜	0.60	0.36
γ -铁	0.85	—
α -铁(4% Si)	0.76	0.55
铅	0.20	—
锡	0.10	—
银	0.40	0.35

3.1.4 位错与化学键对晶界能的贡献

由于界面两固相间的化学键与各相本体的不同,故形成晶界时会产生焓变。同时,两相几何结构的差异也可发生位错,则又引起几何结构的焓变。因此,两相间形成界面时的焓变应是上述的焓变之和。

首先讨论界面形成化学键的焓变,如图3.9所示。其中 α 相和 β 相分别仅有 $A-A$ 键和 $B-B$ 键,且匹配完美。当两相界面上形成 $A-B$ 键时,每个 A 原子与一定数目的 B 原子生成化学键,其键合数目以 Z_b 表示,它的多少取决于 α 相与 β 相晶体结构和成界的晶面性质。

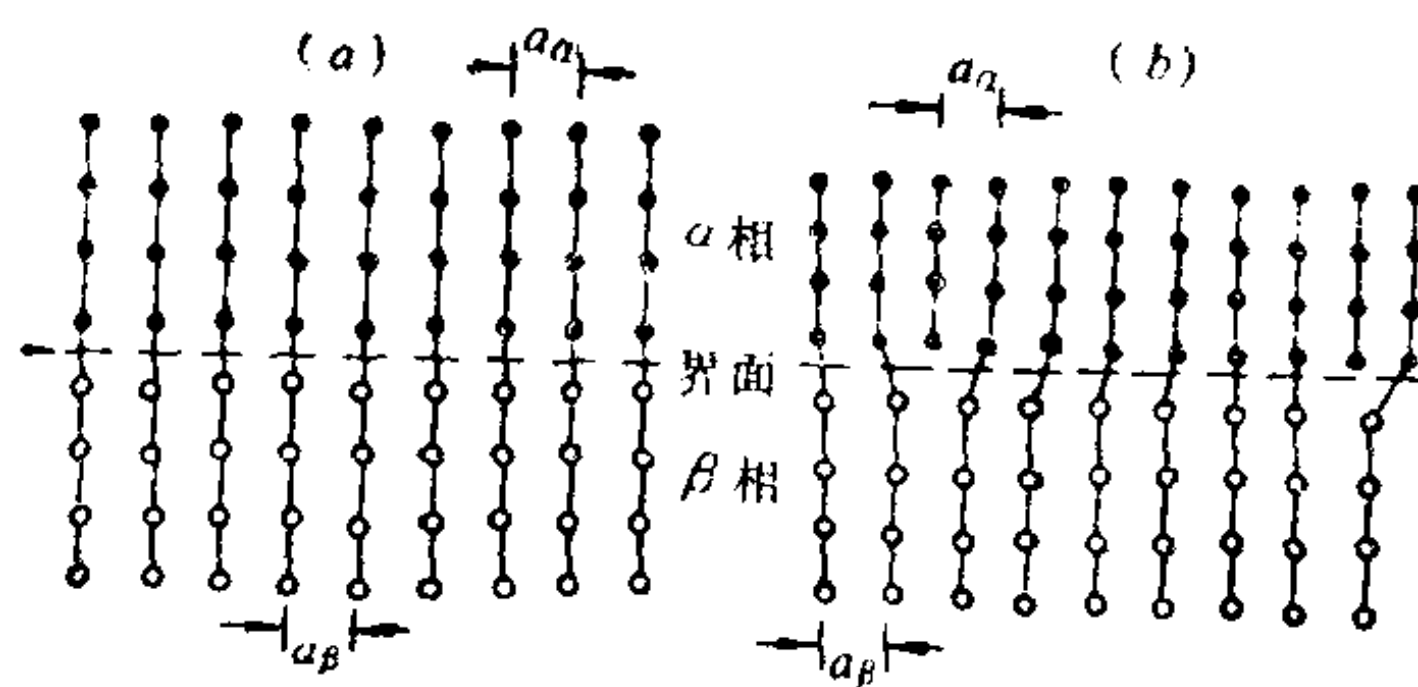


图 3.9

(a) 两相界面上形成化学键示意

(b) 晶格参数不等的两相界面示意

例如, α 相与 β 相都是面心立方结构,且均以(111)面为界,则 $Z_b = 3$;若都以(100)面为界,则 $Z_b = 4$ 。设界面单位面积上有 n_b 个原子,则界面上 $A-B$ 间的化学键应有 $n_b Z_b$ 个。每个 $A-B$

化学键的焓为 H_{AB} ，形成 α - β 两相界面焓为 $n_b Z_b H_{AB}$ 。假定界面二侧都是 α 相时，则跨越界面每单位面积上所有化学键的焓为 $n_b Z_b H_{AA}$ 。若界面二侧均是 β 相，那么跨越界面每单位面积上所有化学键的焓即为 $n_b Z_b H_{BB}$ 。因此，当生成 α - β 两相界面时，由于此过程中的化学键发生了变化，从而引起单位面积上的焓变为：

$$\Delta H_{c\alpha\beta} = n_b Z_b \left[H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right] \quad (3.1-19)$$

(3.1-19)式中方括号内的含意是产生一个 $A-B$ 化学键的焓变，它可用 $\Delta \bar{H}_B / \tilde{N} Z_\alpha$ 代之。

式中 $\Delta \bar{H}_B$ —— $A-B$ 二元体系中组分 B 的偏摩尔焓；

Z_α —— α 相的配位数；

\tilde{N} ——阿佛加德罗常数。

由此得知，(3.1-19)式可以简化为：

$$\Delta H_{c\alpha\beta} = n_b Z_b \Delta \bar{H}_B / \tilde{N} Z_\alpha \quad (3.1-20)$$

现以铜和银间形成(111)晶面的界面为例计算其 $\Delta H_{c\alpha\beta}$ 。铜在银中的偏摩尔焓 $\Delta \bar{H}_{cu} = 35564$ 焦耳/摩尔， Ag 相中晶格参数(面心晶格边长)为 4.08×10^{-10} 米，则银原子间距离为 2.88×10^{-10} 米，每平方米面积内含有 1.39×10^{19} 个原子，于是

$$\Delta H_{c\alpha\beta} = \frac{1.39 \times 10^{19} \times 3 \times 35564}{6.023 \times 10^{23} \times 12} = 0.205 \text{焦耳/米}^2$$

继而讨论界面几何结构变化所引起的焓变，见图3.9(b)。设两相晶体结构和界面取向均相同，但由于晶格参数不同而引起两相界面的二维晶面相对棱位错间隔比为：

$$\delta = \left| \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha} \right| \quad (3.1-21)$$

若按图3.9(b)的计算， $\delta = 1/6$ 。 α 相每隔7根棱， β 相每隔6根棱，晶格排列重复一次。因此，可以视为每隔6个 β 间隔就存在一个棱位错的界面。如果采用前述处理倾斜形晶界的公式，则位错间隔 D 为：

$$D = \frac{a_{\beta}}{\delta} \quad (3.1-22)$$

若也用于铜-银体系(111)晶面所形成的界面,由于 $a_{Ag} = 2.88 \times 10^{-10}$ 米, $a_{Cu} = 2.55 \times 10^{-10}$ 米,而 $\delta = 0.129$, $\theta = \frac{0.129}{\pi} \times 180^\circ \approx 7.4^\circ$,这属于小角度倾斜形棱位错晶界,它相当于约8个Ag原子间隔或每隔约 24×10^{-10} 米($2.88 \times 10^{-10} \times 8 + \text{半晶面距 } 1.44 \times 10^{-10}$)有一个棱位错。对于Cu相大约每间隔9个Cu原子其晶格排列重复一次。从图3.8(a)可知,在1065℃下7°处, $\Delta G_{g\alpha\beta}$ 约为0.26焦耳/米², $\Delta G_{g\alpha\beta}/\Delta G_{sv} \approx 0.18$ 左右。假定 $\Delta S_{g\alpha\beta}$ 与 ΔS_{sv} 的比也为此值,已知铜的表面熵 $\Delta S_{sv} = 0.55 \times 10^{-3}$ 焦耳/米²度,则 $\Delta S_{g\alpha\beta}$ 约等于 0.1×10^{-3} 焦耳/米²度,于是应用 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ 公式求得 $\Delta H_{g\alpha\beta}$ 约为0.39焦耳/米²。假定 α 相和 β 相的界面处的晶格排列不影响界面A-B化学键焓值 H_{AB} ,那么形成界面时总的焓变 $\Delta H_{\alpha\beta} \approx \Delta H_{c\alpha\beta} + \Delta H_{g\alpha\beta}$ 。因此,对于铜-银界面的 $\Delta H_{\alpha\beta}$ 约为0.59焦耳/米²,这个数值接近于晶界形成热。

3.2 固-固界面粘附的本质

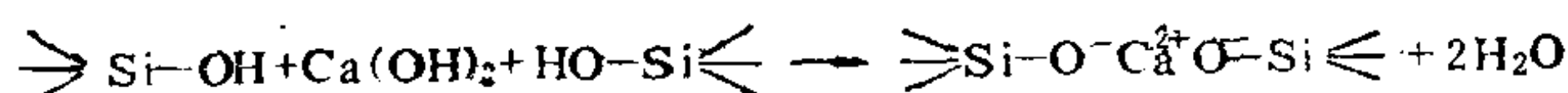
固-固界面的粘结通常是利用固化的胶粘剂对两粘附体的粘附。胶粘剂在两粘附体界面上的粘附现象,是通过跨越两固相界面的相互作用而产生的。这种界面上的相互作用既可以是分子间的范德华作用力,如取向力、诱导力和色散力等,也可以是化学键合作用,如离子键、共价键、金属键等,还可以是界面上微观的机械连接作用。因此,粘附过程是一个复杂的物理、化学过程。

3.2.1 离子键

以含羧基的胶粘剂为例,在粘接金属时,可能与金属表面上的氧化膜 Me^+O^- 有下列反应:



如果不慎使玻璃瓶口与玻塞间碰到含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶液，也会引起离子键型的粘接，即



在离子型化合物中，正负离子间的相互吸引力为：

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{R^2}$$

式中 Q_1 、 Q_2 ——分别为正负离子所带的电量；

R ——正负离子间的距离。

当距离足够小时，由于正负离子内的电子云靠近而开始产生斥力作用。若正负离子处于一定距离而使以上两力达到平衡时，即吸引力与斥力大小相等，则体系的势能最低，图3.10表明，如果正负离子间距离被拉伸到比平衡时的大，合力随距离的增加会达到一极大值，然后逐渐减少，最后趋近于零。外力将组成分子的离子（或原子）推到无穷远所需作的功为 D ，它是该化学键的解离能或称键能，一般常用 D 值表征结合力。

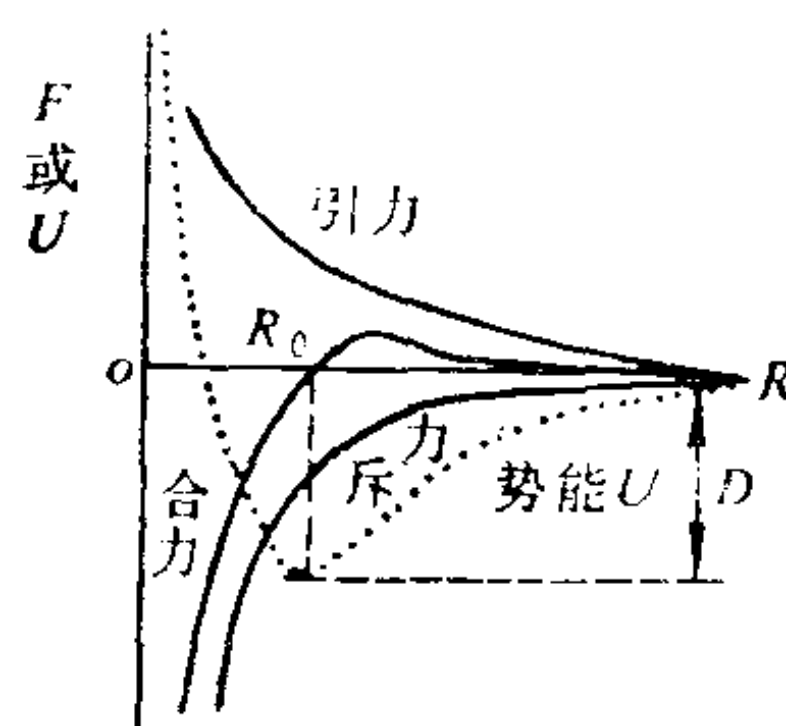


图 3.10 双原子分子中的作用力和势能

倘若要估算结合力的大小，可以从常态晶体化合物的讨论开始。假如以氯化钠离子晶格为例，它是立方点阵，每一个离子都有6个和它电荷相反的相邻离子配位，即在 NaCl 点阵中的配位数是6。稍远一点，与中心离子相距 $\sqrt{2}R$ 处，有12个带相同电荷的离子。再远一点就是8个带相反电荷的离子，中心离子与它们的距离是 $\sqrt{3}R$ ，……等。因此，一个离子和它周围离子间的静电

相互作用可以表示为：

$$-\frac{6e^2}{R} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}R} - \frac{8e^2}{\sqrt{3}R} + \dots = -\frac{Ae^2}{R}$$

式中 A ——Madelung 常数。

对配位数为6的NaCl晶体来说

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots = 1.748$$

由正负离子电子云所引起的斥力势能，同样也可以表示为紧邻离子间距离的函数。因为它只在短距离内起作用，且随着距离的增大而迅速地减弱，于是能以 B/R^n 表示。其中 B 和 n 都是常数， n 称 Born 指数，在一般情况下为 5~12 之间，但随离子中电子个数的增多而增大。

在NaCl中， Na^+ 的电子层结构与Ne类同， $n_{\text{Na}^+} = 7$ ，而 Cl^- 的电子层结构类同于Ar， $n_{\text{Cl}^-} = 9$ ，因此，NaCl的 n 取平均值为8。于是NaCl点阵的总势能（ Na^+ 和 Cl^- 的带电荷数 Z_+ 和 Z_- 都等于1）可以表示为：

$$U = -\frac{Ae^2}{R} + \frac{B}{R^n} \quad (3.2-1)$$

B 可以由平衡状态的 U 为极小值时确定，即将 U 对 R 微分，且令其导数为零。

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=R_0} = \frac{Ae^2}{R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}} = 0, \quad B = \frac{Ae^2}{n} R_0^{n-1} \quad (3.2-2)$$

则

$$\begin{aligned} U_{R=R_0} = U_0 &= -\frac{Ae^2}{R_0} + \frac{B}{R_0^n} \\ &= -\frac{Ae^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \end{aligned} \quad (3.2-3)$$

此式的 n 值可由晶体的压缩系数求得， R_0 是从X射线谱和电子光谱求得。按(3.2-3)式求得NaCl离子晶体的点阵能（又称

晶格能，是总势能的负值）为753千焦/摩尔。

由(3.2-1)式对 R 微分，可求得离子间作用力 F 与离子间距离 R 的关系，即

$$F = -\frac{dU}{dR} = -\left(\frac{Ae^2}{R^2} - \frac{nB}{R^{n+1}}\right) \quad (3.2-4)$$

当 F 达到极大值时，则 $R = R_1$ ，因此

$$\left(\frac{dF}{dR}\right)_{R=R_1} = -\left[-\frac{2e^2A}{R_1^3} + \frac{n(n+1)B}{R_1^{n+2}}\right] = 0,$$

$$B = \frac{2Ae^2}{n(n+1)} R_1^{(n-1)} \quad (3.2-5)$$

将(3.2-5)式代入(3.2-4)式得：

$$F_{R=R_1} = -\left[\frac{Ae^2}{R_1^2} - \frac{2Ae^2}{R_1^2(n+1)}\right] = -\frac{Ae^2}{R_1^2}\left(1 - \frac{2}{n+1}\right) \quad (3.2-6)$$

从(3.2-2)式和(3.2-5)式可知：

$$B = \frac{2Ae^2}{n(n+1)} R_1^{(n-1)} = \frac{Ae^2}{n} R_0^{(n-1)}$$

由此而得：

$$R_1 = R_0 \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (3.2-7)$$

于是

$$F_{R=R_1} = -\frac{Ae^2}{R_0^2} \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{2}{n-1}} \left(1 - \frac{2}{n+1}\right) \quad (3.2-8)$$

如将(3.2-3)式变为：

$$R_0 = -\frac{Ae^2}{U_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3.2-9)$$

则(3.2-8)式也可变成：

$$F_{R=R_1} = -\frac{U_0^2}{Ae^2} \left(\frac{n^2}{n^2-1}\right) \left(\frac{1}{n+1}\right)^{\frac{2}{n-1}} \quad (3.2-10)$$

上述推导所得公式是有关离子晶体（电荷数1-1型）点阵的势能和最大作用力的理论计算式。

根据以上的推导方法，对于游离的气体离子型分子，例如 Na^+Cl^- ，由于只有两个相邻的异电性离子，则 Madelung 常数 A 应等于 1，其势能为：

$$U'_0 = -\frac{e^2}{R'_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3.2-11)$$

其中理论上导出的 $R'_0 = R_0 \left(\frac{1.748}{6}\right)^{1/n-1}$ ，则

$$F_{R'_0-R'_1} = -\frac{(U'_0)^2}{e^2} \frac{n^2}{n^2-1} \left(\frac{2}{n+1}\right)^{2/n-1} \quad (3.2-12)$$

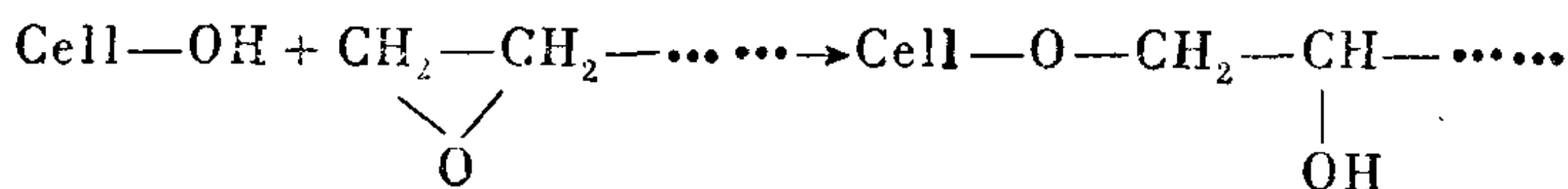
由 (3.2-11) 和 (3.2-12) 公式算出的 NaCl 游离气体型分子的键能 U'_0 为 513.5 千焦/摩尔。要使两离子分离所需的最大力 $F_{R'_0-R'_1} = 2.085 \times 10^{-9}$ 牛顿。

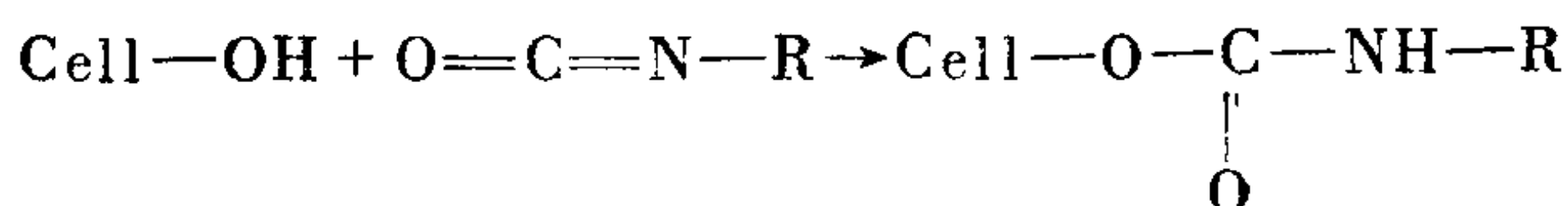
3.2.2 共价键

共价键的形成是通过两原子的有关电子云重叠。而原子间的相互作用力是由两原子核对重叠电子云的吸引产生的。但电子云间的排斥使两原子间也存在一定的斥力。

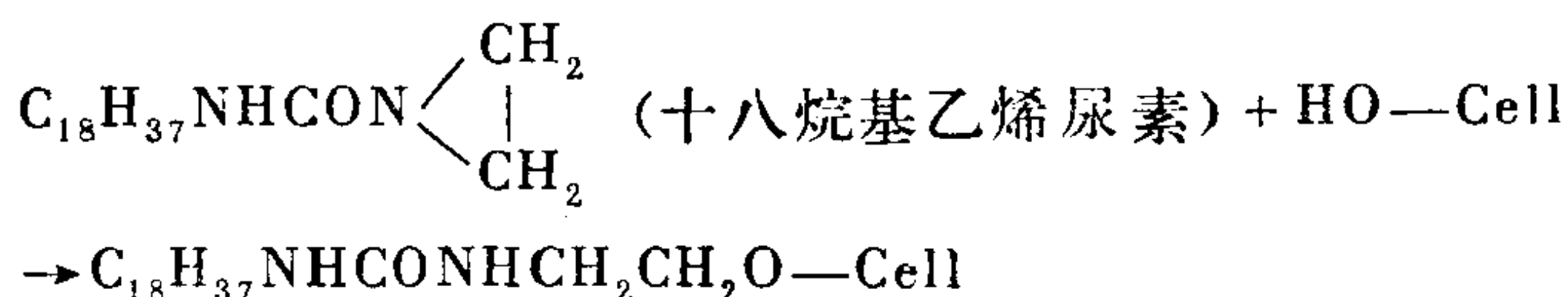
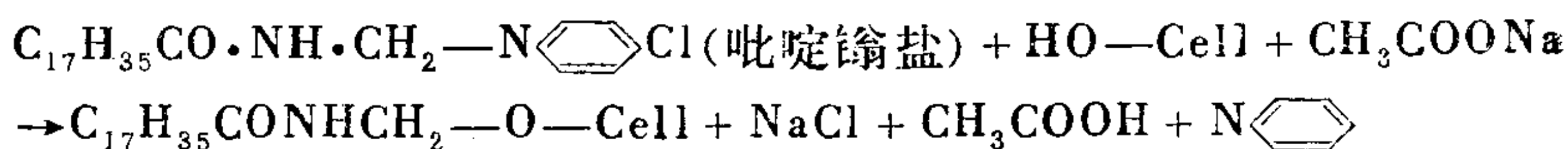
共价键的理论处理比较复杂，可以利用第一章中有关固体表面张力理论计算的方法。由此方法先算出界面内连接两固体的共价键键能，同时又估算出界面上的单位面积约能排列多少共价键，即可得知这些共价键都被拉断时所需之力。一般，原子间的作用力与其距离关系类似于图 3.10 所示的变化规律，但当共价键被拉断时，原子间的作用力立即变为零。

共价键是一种比较牢固的化学键。如果胶粘剂与粘附体材料间能形成共价键，显然有利于粘接强度和耐久性的提高。例如，纤维素上的羟基可与胶粘剂中的环氧基或异氰酸酯发生如下反应：

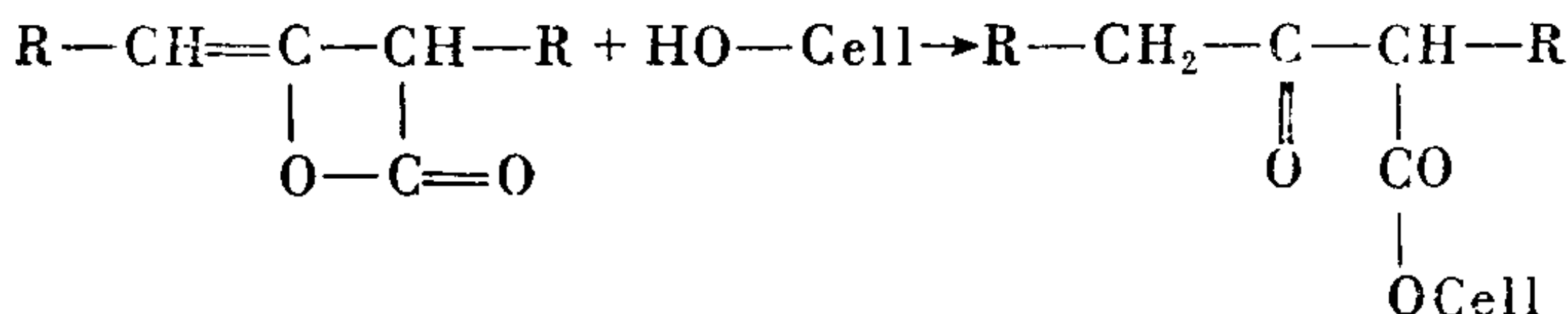




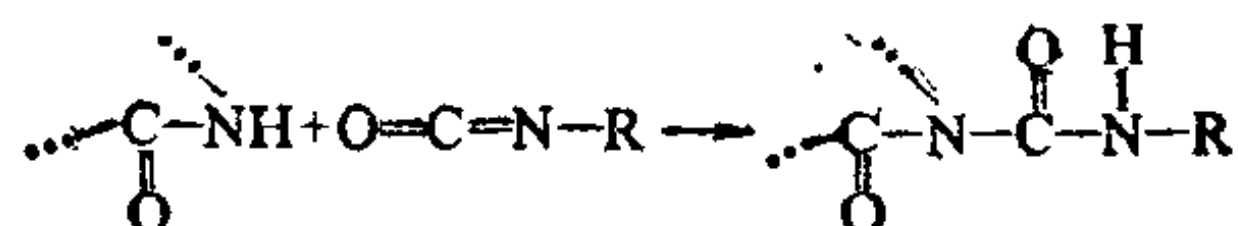
通常，纤维防水整理所用的反应型防水剂就是利用它们之间产生的醚型共价键，例如：



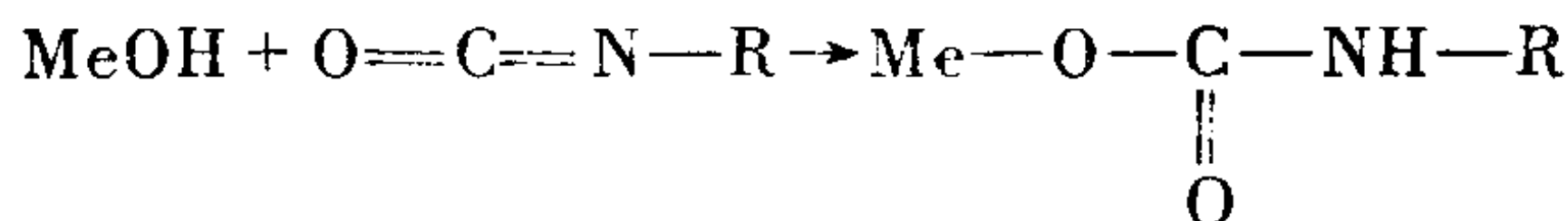
以烷基烯酮二聚物和羟甲基化合物树脂作为纤维整理剂时，显示出防水、优异的防皱性、耐磨损性、防撕裂强度降低的效果。



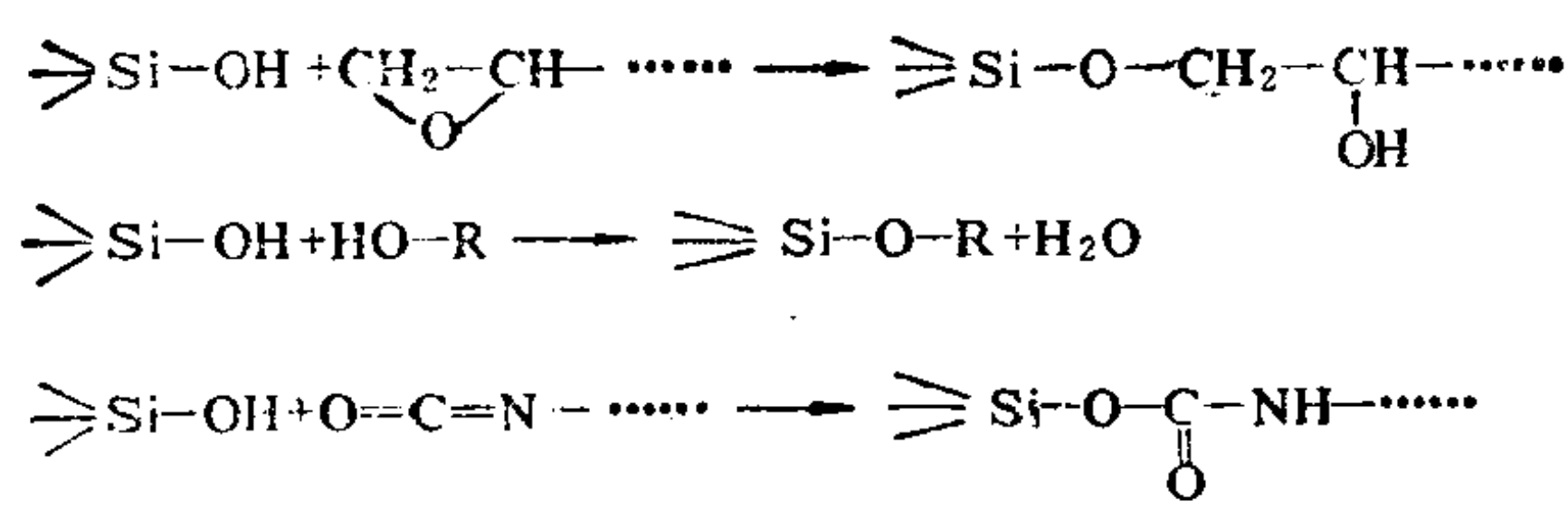
聚酰胺上的胺基可与异氰酸脂反应：



金属表面上的单层氢氧化物膜能与胶粘剂中的异氰酸酯基反应：



玻璃表面上的羟基与胶粘剂中的环氧基、羟基和异氰酸酯反应：



假设胶粘剂原子和粘附体原子在粘接界面处是以C—C单键粘接，且已知C—C键能为 2.45×10^5 焦耳/摩尔，如果破坏一个C—C键所需之力约为 $2.45 \times 10^5 / 6.023 \times 10^{23} \times 10^{-10} = 4.1 \times 10^{-9}$ 牛顿，倘若每平方厘米大概排列 4×10^{14} 个C—C键，则同时拉断一平方厘米内所有的C—C键需力约为 1.6×10^6 牛顿。该数值是通常粘接强度的数百倍。说明在粘接界面处实际上不可能形成那么密集排列的C—C键，其共价键数目是有限的，胶粘剂与粘附体间能够满足形成共价键量子化条件的情况并不多，大多数胶粘剂与粘附体的粘接，主要依靠其分子间的力作用；另外，由于界面不平衡的应力集中在某些点上，致使一些共价键先被拉断，从而引起粘接强度大大地降低。有关共价键键长和键能值见表3-2。

表 3-2 有关共价键的键长和键能

键 类	键 长 (10^{-10}m)	键 能 (千焦/摩尔)	键 类	键 长 (10^{-10}m)	键 能 (千焦/摩尔)
C—C	1.54	245.2	S—S	2.05	213.0
C—N	1.47	203.3	O—O	1.49	138.9
C—O	1.43	292.9	Si—O	1.81	363.0
C—F	1.41	447.7	氢键类		
C—Cl	1.77	278.2	O—H $\cdots\cdots$ O	2.73	29.5*
C=C	1.34	418.4	F—H $\cdots\cdots$ F	2.55	28.0

* 甲酸中氢键

3.2.3 分子间相互作用的极性取向力

当胶粘剂与粘附体均是含极性基因的极性分子时，两相界面

的粘附力是来自分子间的范德华力，其中包括分子偶极矩引起的取向力。因组成分子的原子之电负性不同，导致分子中的电子云分布不对称而使其键具有极性。键的极性大小可用物理量——键的偶极矩来描述。任一化合物分子的偶极矩是其组成中所有键的偶极矩矢量和。

现以最简单的极性分子HCl为例，分子中H带正电

($+4.8 \times 10^{-10} \times 17\%$ 静电单位电荷)，而Cl带有相同数量的负电荷，两电荷中心的距离为 0.127×10^{-8} 米。从图3.11可

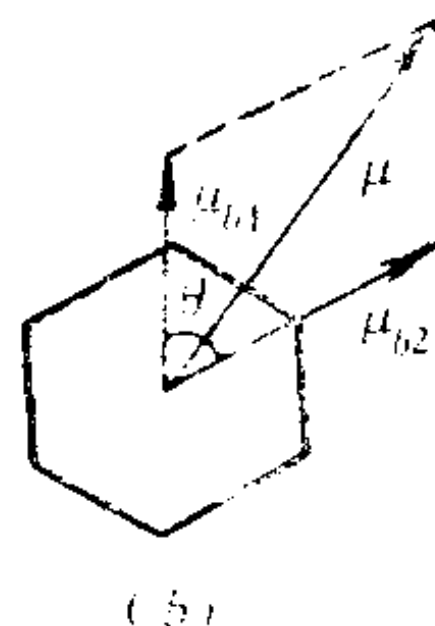
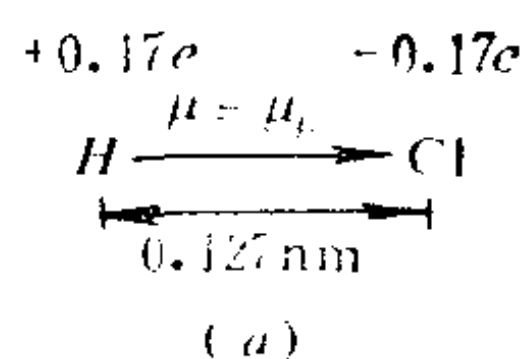


图 3.11 分子偶极矩计算例解

知分子偶极矩 μ 等于氯化氢键的偶极矩 μ_b ，由于

$$\mu_b = \text{电荷量} \times \text{电荷中心距离}$$

所以

$$\begin{aligned} \mu_{\text{HCl}} &= (4.8 \times 10^{-10} \times 0.17 \text{ 静电单位}) (1.27 \times 10^{-8} \text{ 厘米}) \\ &= 1.04 \times 10^{-18} \text{ 静电单位} \times \text{厘米} \end{aligned}$$

偶极矩单位一般以 $Debye$ 表示，其符号简写为 D ， $1D = 1.0 \times 10^{-18}$ 静电单位 \times 厘米（1静电单位电量 $= 3.3 \times 10^{-10}$ 库仑）。

又如二基邻位取代苯，其分子偶极矩 μ 和键偶极矩 μ_{b1} 与 μ_{b2} 之间的关系为：

$$\mu = \mu_{b1}^2 + \mu_{b2}^2 + 2\mu_{b1}\mu_{b2}\cos\theta$$

邻——二氯苯的 $\mu_{b1} = \mu_{b2} = 1.55D$ ， $\theta = 30^\circ$ ，所以 $\mu = 2.68D$ 。部分键和基团的偶极矩列于表3-3。

分子偶极矩值是决定分子极性 or 取向力大小的物理量，也是分子间作用力的一个重要参数。

假设两个极性分子间相互作用所产生的取向力大小与它们的相对方向有关，其势能等于

$$U_\mu = -\frac{\mu_1\mu_2}{R_0^3} [2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_1 - \phi_2)] \quad (3.2-13)$$

表 3-3 一些键与基团的偶极矩

分 子	键或基团	偶极矩(D)	方 向
醇, 水	OH	1.53	O←H
氨	NH	1.66	N←H
碳氢直链	CH	0.4	C←H
化合物	CH ₃	0.4	C←H*
H ₂ S	SH	0.67	S←H
醚	CO	1.12	O←C
胺	CN	0.61	N←C
直链卤化物	CF	1.83	C→F
	CCl	2.05	C→Cl
酮	C=O	2.70	C→O
硝基化合物	NO ₂	3.95	N→O ₂
腈	C≡N	3.94	C→N
苯的取代基	C-Cl	1.55	C→Cl

$$*\mu_{CH_3} = 3\mu_{CH} \cos(180^\circ - 109^\circ 28')$$

当它们头尾相接时, $\theta_1 = \theta_2$, $\phi_1 = \phi_2$, 即图3.12(b) 所示。

$$\begin{aligned}
 U_\mu &= -\frac{p^2 e^2}{R_0 + l} - \frac{p^2 e^2}{R_0 - l} + \frac{2p^2 e^2}{R_0} \\
 &= -\frac{2p^2 e^2 l^2}{R_0(R_0^2 - l^2)} \\
 &= \frac{2\mu^2}{R_0^3}
 \end{aligned}
 \tag{3.2-14}$$

式中 p ——所带电荷占电子电荷量的百分率。

此与 (3.2-13) 式所得结果相同。对于两个偶极矩不同的极性分子, 其取向力相互作用的势能为:

$$U_\mu = -\frac{2\mu_1 \mu_2}{R_0^3} \tag{3.2-15}$$

长链分子的空间结构往往阻碍分子的取向, 从而减弱取向力的相互作用。由于它们的偶极矩方向可能处于如图3.12(a)所示的位置, 通常可以使用 (3.2-13) 公式。此外, 分子热运动也会扰乱

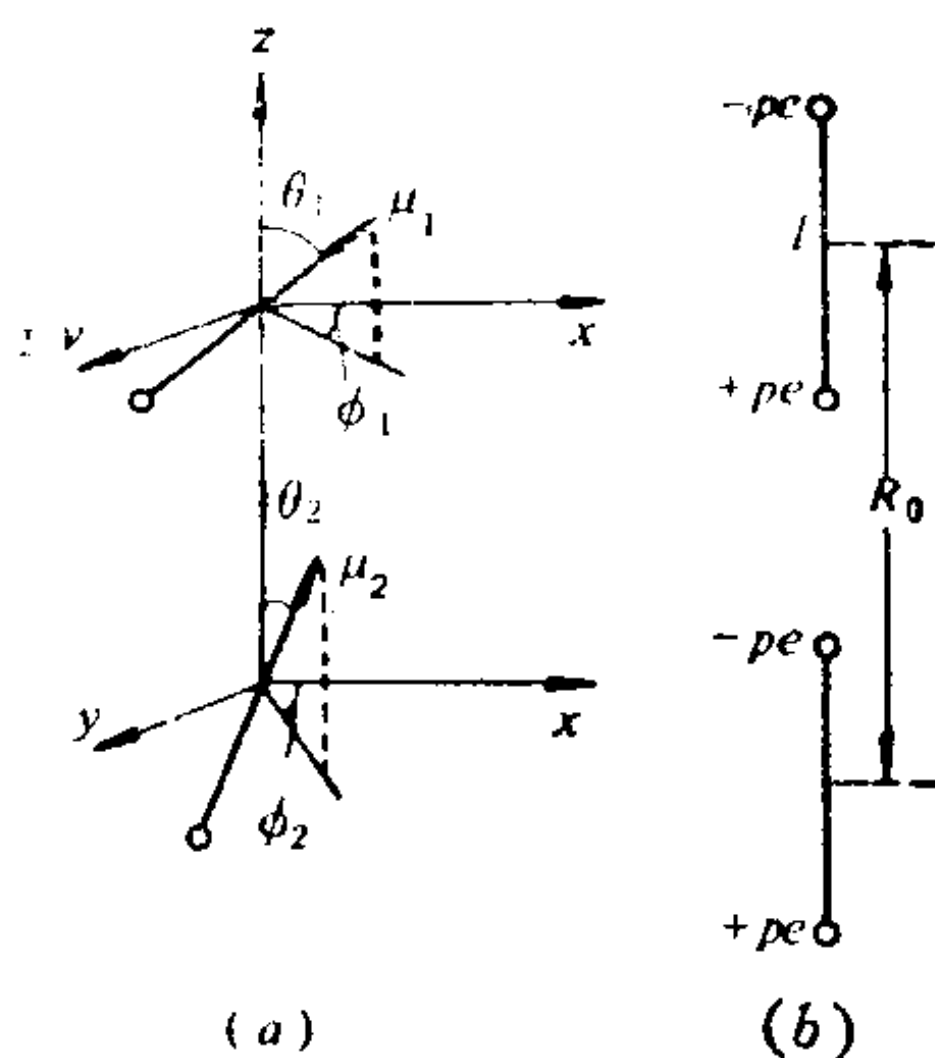


图 3.12 偶极-偶极相互作用

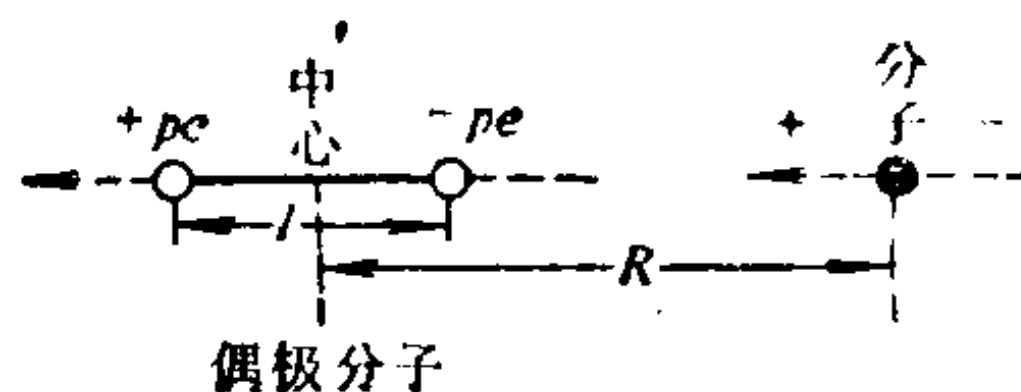


图 3.13 偶极矩电场作用下相互诱导

分子的取向，影响取向力的相互作用。因此，取向力相互作用的势能与温度相关。

设一分子在电场 E 或者处于具有偶极矩分子极性中心所发出的电场（参见图3.13）

$$E = \frac{pe}{(R - l/2)^2} - \frac{pe}{(R + l/2)^2} \approx \frac{2pel}{R^3} = \frac{2\mu}{R^3}$$

作用下，分子会产生诱导偶极矩 μ' 。于是，分子在电场中的极化作用能是：

$$-\mu' E \cos(\mu', E)$$

上述 μ' 是在电场 E 诱导下产生的，所以

$$\mu' = \alpha E$$

式中 α ——分子的极化率。

它随电场取向为同一方向，因此

$$\cos(\mu', E) = 1$$

由于电场引入的一瞬间是从0变成 E ，所以可以积分得到：

$$U = - \int_0^E \mu' dE = - \int_0^E \alpha E dE = - \frac{\alpha E^2}{2} \quad (3.2-16a)$$

$$= - \frac{2\alpha\mu^2}{R^6} \quad (3.2-16b)$$

在热运动扰乱取向和取向极化的情况下，极化率即为取向极化率

$$\alpha_{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT}$$

于是

$$U_{\mu} = - \frac{2\mu^4}{3kTR^6} \quad (3.2-17)$$

式中 k —— 波兹曼常数；

T —— 绝对温度。

(3.2-17) 公式是描述两个相同偶极矩分子间相互作用的势能与温度关系。如果是两个不同偶极矩 μ_1 和 μ_2 的分子相互作用，其势能与温度的关系为：

$$U_{\mu} = - \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTR^6} \quad (3.2-18)$$

(3.2-17) 式或 (3.2-18) 式说明温度高之时引起的分子热运动将削弱取向力所贡献的粘附强度。在低温的情况下，由于可以不必考虑晶体中的转动热运动影响，所以 (3.2-15) 式才能适用。

根据上述的讨论，极性分子间的相互作用势能除了取向作用的贡献外，还有诱导作用的贡献。通常，分子相互作用的取向力越大，粘附强度也越高。同时，具有偶极的分子都与其邻近的极性分子相互诱导，产生与它们方向一致的相互吸引力，而分子被诱导所产生的取向极化率越大，则诱导作用在分子间相互作用势能中的贡献也越大。不过，温度升高不利于取向极化率，这成为温度影响分子间取向作用势能的主要原因。

3.2.4 极性分子与非极性分子间的相互作用力

极性分子与非极性分子相遇，其相互作用的势能中没有取向作用的贡献。但可以存在诱导作用的势能。

在极性分子场的作用下，非极性分子则产生诱导偶极矩 μ_i ，

它与此极性分子在非极性分子处产生的场强 E 成正比, 即

$$\mu_i = \alpha_i E \quad (3.2-19)$$

式中 α_i ——诱导变形极化率。

α_i 大小取决于分子中电子云与核在电场作用下的相对位移能力。它与前述取向极化率 α_μ 是两个不完全相同概念的量。诱导极化率是由分子变形性质决定的恒量, 它与温度无关。而取向极化率是可表征分子热运动阻碍极性分子在场中取向的物理量, 其值随温度升高而减少。诱导极化率 α_i 与分子的折射率 n 、介电常数 ε 在电场交变周期小于偶极矩松弛时间之际分别有如下关系:

$$\alpha_i = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right) \frac{3\tilde{V}}{4\pi\tilde{N}} \quad \text{和} \quad \alpha_i = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right) \frac{3\tilde{V}}{4\pi\tilde{N}} \quad (3.2-20)$$

式中 \tilde{V} ——摩尔体积, 它等于分子量除以密度。 α_i 的单位是体积单位(厘米³)。

极性分子与非极性分子间偶极与诱导偶极的相互作用势能也可用类似于 (3.2-16b) 形式的公式, 即

$$U_i = - \frac{2\alpha_i\mu^2}{R^6} \quad (3.2-21)$$

若考虑两个分子的相互诱导, 则

$$U_{i(1,2)} = - \frac{\mu_1^2\alpha_{i2} + \mu_2^2\alpha_{i1}}{R^6} \quad (3.2-22)$$

由此可见, 分子间的相互诱导势能随分子偶极矩和诱导(变形)极化率的增加而增大。

由于诱导极化率 α_i 与分子热运动无关, 所以诱导而产生分子间相互作用的诱导力也与温度无关。但 U_i 、 U_μ 在高温均随分子间距离的增加而急剧地降低, 即与距离的六次方成反比。 U_μ 只在低温没有分子转动之热运动的晶体中才能与距离的三次方成反比关系。此时, U_i 与 U_μ 显然有了差异。

3.2.5 非极性分子间的作用力

非极性分子虽然没有永久偶极,但它们的分子间也有作用力。这可以从非极性分子(如惰性气体和 Cl_2 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 等对称的非极性分子气体)在一定条件下的液化来证实。聚合度低的聚乙烯热熔胶能粘附于聚丙烯表面上也是其证据之一。London采用量子力学近似计算法证明了它的存在。

按照London的假设,即将两个相互作用分子中的电子视为围绕其平衡位置作谐振动的粒子,而分子就成为量子力学中的谐振子系统。从几率平均而言,单独分子的偶极矩为零,但谐振子中的电子在振动,它可以产生瞬时偶极矩,则谐振子之间相互诱导,从而引起相邻谐振子的电子振动,且保持一定的位相关系。因此,谐振子之间可以存在相互吸引作用。这种由于瞬时偶极相互共振极化而产生的分子相互作用的势能计算公式与光的色散作用表示式,都以量子力学中谐振子系统的谐振作为理论基础。因此,称这种第三类的分子间作用力为色散力,也常称London力。

由量子力学理论推导所得的两个极化率不同的非极性分子相互作用势能为:

$$U_d = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \right) \quad (3.2-23)$$

式中 I_1 、 I_2 ——分别为相互作用的两个分子之电离能;

α_1 、 α_2 ——分别为它们的极化率。

若相互作用的是同种分子,则

$$U_d = -\frac{3}{4} \alpha^2 I / R^6 \quad (3.2-24)$$

由此可知,分子色散力相互作用的势能是随分子的电离能和极化率的增大而增加,同时也随分子间距离的增大而急剧地减少。

列举聚乙烯为例, —CH_2 的分子量为14, 密度 $d = 0.96$ 克/厘米³, 则其摩尔体积 $\tilde{V}_{\text{CH}_2} = 14.6$ 厘米³, 光折射率 $n = 1.51$,

$R = 4 \times 10^{-8}$ 厘米, 电离能 $I = 12.9$ 电子伏特。按照 (3.2-20) 式计算, 极化率 $\alpha = 1.73 \times 10^{-24}$ 厘米³, 于是得到两个分子的 >CH_2 基团间之色散力作用势能 $U_d = -1.12 \times 10^{-21}$ 焦, 即每摩尔 0.67 千焦。由此可知, 两个 >CH_2 间的作用能并不大。但一个聚乙烯分子中有许多个 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 链节, 对于 $[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$ 长链分子与周围 >CH_2 基团的作用能就具有相当可观的数值。所以, 聚乙烯的抗张强度并不很低, 现在常用它作为一种热熔胶的主要原料。

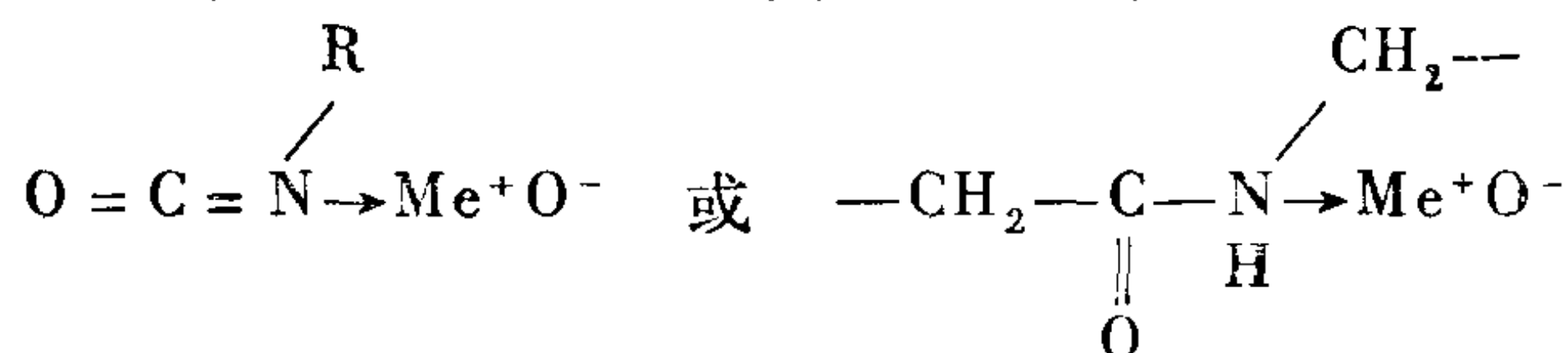
以上分别讨论了分子间的三种分子作用力。两个极性分子间同时存在色散力、取向力和诱导力之三种作用力, 只有在较大偶极矩的情况下 (如 H_2O), 取向力才能成为主要的贡献。极性分子与非极性分子间存在诱导力和色散力, 而两个非极性分子间只有色散力。因此, 在通常情况下, 同种极性分子间相互作用的总吸引势能为:

$$U = U_\mu + U_i + U_d = - \left(\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4}I\alpha^2 \right) / R^6 \\ = -A/R^6 \quad (3.2-25)$$

若相互作用是两个不同的极性分子, 设它们的偶极矩分别为 μ_1 和 μ_2 , 极化率依次为 α_1 和 α_2 , 则

$$U = - \left[\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kT} + (\mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1) + \frac{3I_1I_2\alpha_1\alpha_2}{2(I_1 + I_2)} \right] / R^6 \\ = -A_{12}/R^6 \quad (3.2-26)$$

虽然大多数胶粘剂与粘附体之粘接, 主要依靠于分子间的力作用, 有时配价键或氢键也参与其作用, 例如:



但是, 分子间相互吸引势能与分子距离的六次方成反比, 其数量级约为 0.1~1 千焦/摩尔。显然, 它一般远比化学键能小。因此,

它的粘接强度无法与生成化学键的相比，只能求助于粘接技术如包结、缠绕和锚钩等作用来提高其粘接强度。

3.3 范德华力粘附的界面作用力估算

在通常情况下，跨越二相界面的粘附作用力大多数是分子间的范德华力。根据固体表面张力的理论计算方法，可以导出分离两块半无穷的同一物质至 a 距离时所需总作用力的计算公式：

$$F_t = \frac{2\pi n_1^2}{a^3} \left(\frac{A}{12} - \frac{B}{90a^6} \right) \quad (1.9-46)$$

参照上法，分离两不同物质构成的接触界面所需总力也可进行类似的推导而得其计算公式：

$$F_t = \frac{2\pi n_1 n_2}{a^3} \left(\frac{A_{12}}{12} - \frac{B_{12}}{90a^6} \right) \quad (3.3-1a)$$

如果设两相处于平衡距离 r_{12} 时， $F_t = 0$ ，则

$$A/12 = B_{12}/90r_{12}^6$$

将此式代入(3.3-1a)式，即可消去 B_{12} 而得：

$$F_t = \frac{2\pi n_1 n_2 A_{12}}{12a^3} \left[1 - \left(\frac{r_{12}}{a} \right)^6 \right] \quad (3.3-1b)$$

为了分离两相所需施于界面上之力的最大值可由 $(\partial F_t / \partial a) = 0$ 的条件下得出，即

$$(F_t)_{max} = \frac{2\pi n_1 n_2 A_{12}}{12} \left(\frac{2}{3^{3/2} r_{12}^3} \right) \quad (3.3-2)$$

根据分离两半无穷的相同物质所需总力而推得表面张力公式的方法，也能导出两不同物质的界面张力公式(3.1-1a)，将其代入上式，则可得：

$$(F_t)_{max} = 2.05 \gamma_{12} / r_{12} \quad (3.3-3)$$

式中 $(F_t)_{max}$ ——只作弹性功且保持理想的平坦表面上均匀受力，同时平行地分离两完全接触而连接在同一界面上的不同物质

所需之力的理论值。

此值原则上也反映了跨越两相界面相互作用力的大小。倘若 $\gamma_{12} = 30 \text{ mJ/m}^2$, $r = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, 则 $(F_t)_{\max} \approx 2 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ 。显然, 如此数量级之力值已超过了有关胶粘剂粘结力的典型值。

以上原因是由于界面上存在了缺陷, 从而引起应力集中, 导致局部的应力可多于平均所施加之力的许多倍。以致于分离界面为两表面的操作时, 难免会有一些不能保持表面平行而均匀的力, 由此造成撕裂性地破坏其界面层。实际上, 除了发生于胶粘剂与粘附体材料界面上的粘附破坏, 其中也可能因胶粘剂的湿润不均匀性及其热胀冷缩而使体系内产生自平衡应力, 从而引起足够大地削弱某些粘结部位的粘接强度则易于产生粘附破坏外, 还可能造成胶粘剂内部的部分内聚破坏, 甚至也可能在粘附体材料界面内由于缺陷而伴随其局部内聚破坏等。这些因素的存在, 致使胶粘剂的粘结力通常均低于理论计算值。

必须指出, 以上的计算是根据界面仅有色散力等分子间相互作用的结果, 说明当其它削弱因素不存在时, 还是可以作到非常强的粘接。不过, 若还有其它分子间的相互作用, 例如氢键、电子施—受键或在两相间产生共价键、离子键等化学键, 它们都会增强两相间的连接, 但这不是粘附的必需条件。

如果一块无限的平板与一块面积为 S 、厚度为无限的平板相互作用, 当它们是相同物质 (单位体积内的分子数 n 相等) 时, 且可以忽略分子间的排斥力而只考虑分子间相互吸引的色散力, 则它们的相互作用势能为:

$$U(a) = -\frac{\pi}{12} A_{12} n^2 \frac{1}{a^2} S \quad (3.3-4)$$

此式也可以写为:

$$U(a) = -\frac{1}{12\pi} \frac{H_1}{a^2} \quad (3.3-5)$$

式中的 H_1 称为相互作用物质的 Hamakar 常数, $H_1 = \pi^2 S A_{12} n^2 =$

$\frac{3}{4}\pi^2 S h \gamma_1 (n\alpha_1)^2$, 其值的数量级为 10^{-13} 尔格。倘若 S 取单位面积值, 即 $S=1$ 。假如两块物质间有另外的分散介质而不是真空或空气, 则式中的 H 可用分散介质和物质的Hamakar常数 $H_{介}$ 和 H_1 来估算, 即 $H_{介1} = (\sqrt{H_1} - \sqrt{H_{介}})^2$ 。当物质与分散介质在化学上相似时, $H_{介}$ 与 H_1 就相近, 于是 $H_{介1}$ 值减少, 则物质之间的相互吸引势能也得减弱。

如果两块厚度均为 δ 的无限平板相互作用, 它们的作用势能计算公式应为:

$$U(a) = -\frac{H}{12\pi} \left[\frac{1}{a^2} + \frac{1}{(a+2\delta)^2} - \frac{2}{(a+\delta)^2} \right] \quad (3.3-6)$$

若一块无限平板与一半径为 r 的球型分子相互作用, 其势能的计算公式为:

$$U(a) = -\frac{H}{12} \left[\frac{2}{a/r} + \frac{2}{(a/r)+2} + 2 \ln \frac{a/r}{a/r+2} \right] \quad (3.3-7)$$

显然, 对于不同形状的宏观物体进行积分, 其所得之估算公式是不同的。

3.4 粘附理论

良好的粘附和高的粘附强度, 取决于胶粘剂和粘附体之间的湿润性能、接触程度、扩散能力、化学键合、机械的相嵌作用等因素。长期以来, 许多科技工作者从不同的实验条件出发, 对粘附理论进行了研究, 但尚未建立统一的理论。现就一些人从各自不同角度提出的粘附理论作简单介绍。

3.4.1 湿润-吸附理论

早期有些科技工作者认为, 一个粘附过程, 首先是由于胶粘剂中聚合物分子的微布朗运动, 以致于从溶液或熔体中逐渐迁移到粘附体表面, 使聚合物分子中的极性基团或可形成氢键的基团

与粘附体的极性基团接近，从而确立吸附过程。当胶粘剂与粘附体分子间的距离小于 $0.5nm$ 时，二者分子间的范德华力则产生相互作用，导致胶粘剂吸着在粘附体表面上。显然，他们是以胶粘剂与粘附体材料分子间的范德华力之相互作用来解释粘附现象，且将粘附现象与吸附作用联系起来。

曾在前面的3.3中介绍了有关范德华力粘附的界面作用力估算，根据此计算结果得知，由范德华力作用而赋予的理论粘附强度值远远地超过了现代最好的胶粘剂所能达到的实际强度。这种情况的出现，其原因在前面已经阐明，在此不再重复。因此，有人认为胶粘剂与粘附体如果能完全的相互接触，那么，仅由两相分子间的范德华力就足以产生很高的粘附强度了。但是两相界面接触的程度与它们的湿润情况密切相关。

从液体(2)在固体(1)表面上的铺展系数定义为粘附功 W_a 与内聚功 W_c 的差值，即

$$S_{1/2} = W_a - W_c = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (2.5-16)$$

进而可知，湿润性能良好可以增加两相间的粘附功，从而提高其粘附强度；反之，湿润性能差，则会导致两相界面产生不少的缺陷。前述缺陷之存在是造成实际粘附强度低于理论值的重要原因之一，因此，湿润不好会使粘附强度降低。

从Good的界面张力理论可以得到：

$$S_{2/1} = 2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} - 2\gamma_2 \quad (3.4-1)$$

$$W_a = 2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$$

由此可知，当相互作用参数 Φ 达到最大值时，其粘附功和铺展系数均同时达到了最大值。因此，若胶粘剂与粘附体材料的极性相匹配，其两相的湿润能力就最强，则粘附作用势必达到了最大。

该理论虽然能较好地解释极性相似的胶粘剂与粘附体间的高粘附强度，对胶粘剂与粘附体的极性表面进行处理可以提高其粘附强度，粘附强度的理论计算值远大于实际值等，但却无法解释某些非极性聚合物之间为何也有很强的粘附力，粘附强度会随剥

离速度而变等现象。由此可见，该理论还有不足之处，有待于进一步完善。

3.4.2 扩散理论

该理论认为，仅限于界面上分子的相互接触难于获得高粘附强度，因此，还必须使粘附两相的聚合物分子链间发生向界面层的相互扩散作用，也就是说，先由胶粘剂湿润于粘附体表面而产生两相界面间的相互接触。继而两相的聚合物分子链或链段发生相互扩散作用，导致几何平面之界面原有的状态变化，从而形成一个过渡区界面层，即通过扩散的分子或链段的缠绕及其内聚力使两相连接起来。这种以界面上分子链或链段之扩散作用来解释和研究粘附现象的理论，称为粘附的扩散理论。由于分子或聚合物链段均有热移动，所以，只要聚合物不是处于玻璃态或结晶态，胶粘剂与粘附体的分子链或链段都具有上述的自扩散和互扩散的能力。

(1) 扩散作用与聚合物的相溶性

两个相互接触聚合物间的相互扩散是一种溶解现象。因此，这种扩散作用既涉及多组分胶粘剂与粘附体聚合物的相溶性，也受到胶粘剂中多组分配制和固化过程中相溶性的影响。聚合物的溶解性质在许多方面不同于低分子的，聚合物的化学组成、结构形态、链的长短(即聚合度大小)、链的柔性和结晶性等均对其溶解性质有显著影响。这大致可归纳为：

(A) 化学组成相近，则易于相互亲合溶解。

(B) 线型或支化结构形态的聚合物易于溶胀，且具有可溶性；体型聚合物因其网络束缚只能溶胀，其溶胀程度与网络的结点密度有关。因此，交联度很大的热固性树脂，由于溶剂分子不易进入其中，故溶胀程度极小。

(C) 柔性链聚合物的分子便于运动和扩散，则容易溶解。例如，具有柔性链的聚乙烯醇能溶于水，而刚性链的纤维素分子不溶于水。

(D) 结晶的聚合物比非结晶聚合物难溶解。但如果强极性聚合物的结晶遇到了强极性的溶剂，可能会形成氢键而放出热量。它若足以提供破坏其晶格所需之能量，即能促进该聚合物的溶解。聚酰胺在常温可溶于甲酚或二甲基甲酰胺就是其中之一例。

(E) 聚合物分子链越长，分子量越大，分子间内聚力越大，溶解性越差。例如，低密度聚乙烯约于60℃时溶于苯或二甲苯，而高密度聚乙烯却要在80~90℃下方能溶解。

聚合物的相溶性可从热力学观点和溶解度参数等物理量来作定量或半定量地讨论。不同溶解度参数的胶粘剂对聚酯薄膜粘附强度的影响就是粘附扩散理论的一个例证。图3.14示出，只有与粘附体材料聚酯的溶解度参数相近的第11、12、13号胶粘剂才能产生较高的粘附强度。

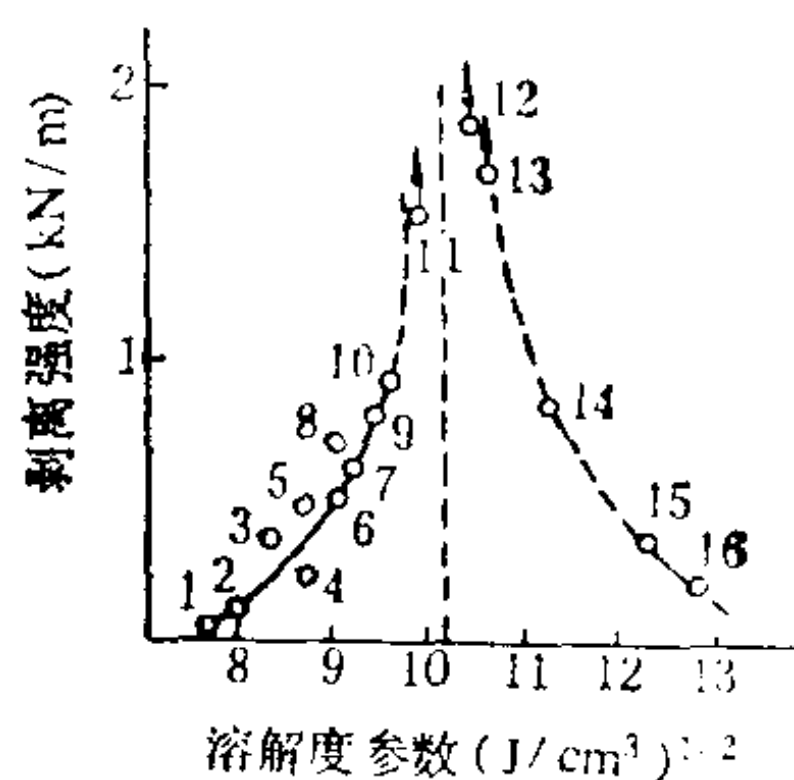


图 3.14 不同溶解度参数的胶粘剂对聚酯膜的粘接强度影响

(2) 溶解度参数 δ

聚合物粘附界面的扩散作用和聚合物的溶解过程相类似，都可视为一个“混合”过程。两个物质能够自动互溶的热力学条件是它们的混合自由能小于零，即

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m < 0 \quad (3.4-2)$$

由于混合熵总是大于零，所以，如果满足 $\Delta G_m < 0$ ，就必须使 $\Delta H_m < T \Delta S_m$ 。

Hildebrand等人曾按似晶格模型和混合时体积无变化而有混合热的正规溶液，应用统计方法推导出非极性分子溶解过程中的摩尔混合焓变 ΔH_m 和溶解度参数 δ 间的关系式：

$$\begin{aligned}\Delta H_m \approx \Delta E_m &= V_m \phi_1 \phi_2 \left[\left(\frac{\Delta \tilde{E}_1}{\tilde{V}_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta \tilde{E}_2}{\tilde{V}_2} \right)^{1/2} \right]^2 \\ &= V_m \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2\end{aligned}\quad (3.4-3)$$

$$\text{或 混合热 } \Delta H \approx \Delta E = V \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.4-4)$$

式中 ϕ_1 、 ϕ_2 ——分别为组分1和组分2的体积摩尔分数；

V_m ——混合溶液的摩尔体积；

$\Delta \tilde{E}_1$ 、 $\Delta \tilde{E}_2$ ——分别为各自组分的内聚能，对小分子物质相当于摩尔蒸发热；

$\Delta \tilde{E}_1 / \tilde{V}_1$ 、 $\Delta \tilde{E}_2 / \tilde{V}_2$ ——分别为各自组分的内聚能密度；

$(\Delta \tilde{E}_1 / \tilde{V}_1)^{1/2}$ 、 $(\Delta \tilde{E}_2 / \tilde{V}_2)^{1/2}$ ——分别为组分1和2的溶解度参数，以 δ_1 和 δ_2 表示之；

V ——混合溶液总体积。

其中

$$\phi_1 = \frac{n_1 \tilde{V}_1}{n_1 \tilde{V}_1 + n_2 \tilde{V}_2}, \quad \phi_2 = \frac{n_2 \tilde{V}_2}{n_1 \tilde{V}_1 + n_2 \tilde{V}_2}$$

n_i ——为*i*组分摩尔数；

\tilde{V}_i ——为*i*组分的摩尔体积。

(3.4-3)式中的

$$\begin{aligned}V_m &= (n_1 \tilde{V}_1 + n_2 \tilde{V}_2) / n_1 + n_2 \\ &= X_1 \tilde{V}_1 + X_2 \tilde{V}_2\end{aligned}$$

(3.4-4)式的

$$V = n_1 \tilde{V}_1 + n_2 \tilde{V}_2$$

将(3.4-4)式对 n_1 微分可得组分1的偏摩尔热函：

$$\Delta \tilde{E}_1 = \Delta H_1 = \phi_2^2 \tilde{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.4-5)$$

根据正规溶液的定义，混合熵的变化是理想的，即

$$\Delta S_m = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (3.4-6)$$

则 $\Delta G_m = \Delta F_m$

$$\begin{aligned}&= (X_1 \tilde{V}_1 + X_2 \tilde{V}_2) \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \\ &\quad (3.4-7)\end{aligned}$$

(3.4-3) 式是根据两种体积相似的小分子混合过程导出的, 若将聚合物的链节当作小分子来考虑, 也可以近似地使用此公式。当两物质相溶时, $\Delta G_m < 0$, 则 ΔH_m 越小越好。从(3.4-7)式可以明显地看出两物质的溶解度参数越接近, ΔH_m 就越小。对于聚合物, 通常是 $|\delta_1 - \delta_2|$ 不大于2时方可相溶, 但对小分子来说, 此值稍大些也无妨。现将有关的部分溶剂和聚合物 δ 值分别摘录于表3-4和表3-5以供参考。

表 3-4 常用溶剂的沸点, 摩尔体积, 溶解度参数和极性分数

溶 剂	沸点 (°C)	\tilde{V} (毫升×摩尔 ⁻¹)	δ (焦 ^{0.5} ×厘米 ^{-1.5})	极性 分数
甲基丙烯酸丁酯	160	106	16.76	0.096
甲基丙烯酸甲酯	102	106	17.78	0.149
乙酸乙烯酯	72.9	92	17.78	0.052
乙酸丁酯	126.5	132	17.48	0.167
乙酸戊酯	149.3	148	17.37	0.070
乙酸乙酯	77.1	99	18.68	0.167
丙烯酸甲酯	80.3	90	18.18	
苯甲酸乙酯	212.7	143	19.83	0.057
碳酸乙烯酯	248	66	29.64	0.924
二甲基乙酰胺	165	92.5	22.69	0.682
二甲基甲酰胺	158	77	24.73	0.772
二甲基砒	238	75	29.84	0.782
二甲基亚砒	189	71	27.39	0.813
甲基丙烯腈	90.3	83.5	18.68	0.746
丙烯腈	77.4	66.5	21.36	0.802
丙腈	97.4	71	21.87	0.753
乙腈	81.1	53	24.32	0.852
丙二腈	218~219	63	38.87	0.798
二乙基酮	101.7	105	17.99	0.286
丁酮	79.6	89.5	19.81	0.510
环己酮	155.8	109	20.2	0.380
丙酮	56.1	74	19.83	0.695
四氢呋喃	64~65	81	19.4	

续表 3-4

溶 剂	沸点 (°C)	$\tilde{\nu}$ (毫升×摩尔 ⁻¹)	δ (焦 ^{0.5} ×厘米 ^{-1.5})	极性 分数
乙酸	117.9	57	25.76	0.296
乙醛	20.8	57	28.83	0.715
吡啶	115.3	81	21.87	0.174
正戊烷	36.1	116	14.41	0
正己烷	69.0	132	14.92	0
正庚烷	98.4	147	15.23	0
正辛烷	125.7	164	15.43	0
环己烷	80.7	109	16.76	0
四氯化碳	76.5	97	17.53	0
三氯甲烷	61.7	81	19.81	0.017
二硫化碳	46.2	61.5	20.10	0
1,1-二氯乙烷	57.3	85	18.68	0.215
二乙醚	34.5	105	15.12	0.033
苯乙烯	143.8	115	17.78	0
对二甲苯	138.4	124	17.88	0
乙苯	136.2	123	17.99	0.001
甲苯	110.6	107	18.19	0.001
苯	80.1	89	18.78	0
氯苯	125.9	107	19.42	0.058
苯胺	184.1	91	22.88	0.063
萘	218	128	28.24	0
正丁醇	117.3	91	23.38	0.096
乙醇	78.3	57.6	25.96	0.268
甲醇	65	41	9.28	0.388
乙二醇	198	56	32.89	0.476
丙三醇	290.1	73	33.73	0.468
苯酚	181.8	87.5	28.64	0.057
环己醇	161.1	104	23.38	0.075
水	100	18	47.86	0.819

表 3-5 聚合物的溶解度参数(焦^{0.5}厘米^{-1.5})

聚 合 物	δ	聚 合 物	δ
聚甲基丙烯酸甲酯	19.81	聚氯丁二烯	17.99
聚丙烯酸甲酯	19.83	聚甲基丙烯腈	21.87
聚醋酸乙烯酯	19.21	聚丙烯腈	28.72
聚对苯二甲酸乙二醇酯	21.87	聚丁二烯/丙烯腈	
聚己二酸己二胺	27.88	82/18	17.99
聚胺酯	28.44	75/25~70/30	19.58
环氧树脂	21.85	61/39	21.85
聚乙烯	16.35	聚丁二烯/苯乙烯	
聚苯乙烯	18.19	85/15~87/13	16.96
聚异丁烯	16.84	75/25~72/28	17.87
聚异戊二烯	16.58	60/40	17.78
聚丁二烯	17.87	硝酸纤维	28.44
聚四氟乙烯	12.87	聚硫橡胶	18.88
聚三氟氯乙烯	14.72	聚二甲基硅氧烷	15.23
聚氯乙烯	19.62	聚苯基甲基硅氧烷	18.48
聚偏氯乙烯	24.94	聚碳酸酯	19.40

聚合物的溶解度参数既可用实验测定，也能从聚合物的结构式按下式作近似估算。

$$\delta = \frac{\rho \sum E}{M_0} \quad (3.4-8)$$

式中 $\sum E$ ——聚合物链节单元中不同基团或原子团的摩尔引力常数 E 的总和；

ρ ——聚合物的密度；

M_0 ——聚合物链节单元的分子量。

有关摩尔引力常数 E 的数据列于表3-6。现以聚氯乙烯为例，计算其 δ ，该结构式为 $[-CH_2-CHCl-]_n$ ，此链节单元中有一 $-CH_2-$ 、 $>CH-$ 和 Cl (仲)三种基团，其 E 分别为268.9、175.8和425.3，链节单元分子量为62.5， $\rho = 1.4$ 。因此

$$\delta = \frac{1.4(268.9 + 175.8 + 425.3)}{62.5} = 19.48$$

表 3-6 基团摩尔引力常数E(焦×厘米³)^{1/2}

基 团	E	基 团	E
—CH ₃	382.58	—NH ₂	463.24
—CH ₂ —	268.85	—NH—	368.81
>CH—	175.82	—N=	124.71
>C<	65.42	—C≡N	724.77
CH ₂ =	258.62	NCO	732.95
—CH=	248.48	—S—	428.32
>C=	172.76	Cl ₂	788.24
—CH=(芳)	239.28	—Cl(伯)	419.12
		—Cl(仲)	425.25
—C=(芳)	288.36	—Cl(芳)	329.16
—O—(醚, 缩醛)	235.11	—F	83.82
—O—(环氧化物)	359.83	共轭键	47.82
—COO—	667.53	顺	-14.31
>C=O	537.78	反	-27.68
—CHO	599.83	六元环	-48.84
(CO) ₂ O	1159.23	邻	19.42
—OH→	462.85	间	13.28
—OH(芳)	349.61	对	81.78
—H(酸性二聚物)	-163.24		

此计算值与实验所测得的结果很接近。

倘若使用的溶剂不是单一的而是混合溶剂, 则混合溶剂的溶解度参数 δ_m 可由纯溶剂的溶解度参数和它们的体积分数 ϕ 乘积之和来计算, 即

$$\delta_m = \delta_1 \phi_1 + \delta_2 \phi_2 \quad (3.4-9)$$

混合溶剂对聚合物的溶解能力往往比单一溶剂的好, 甚至两种非溶剂的混合物也会对某种聚合物有良好的溶解能力。例如, 聚苯乙烯的 $\delta = 18.2$, 若选用一定组成的丁酮($\delta = 19.8$)和正乙烷($\delta = 14.9$)的混合溶剂, 使其溶解度参数接近聚苯乙烯的溶解度参数,

表 3-7 混合溶剂的溶解性能实例

实例体系	内聚能密度 (焦/厘米 ³)	单一溶剂 溶解性能	混合溶剂 溶解性能	实 体 例 系	内聚能密度 (焦/厘米 ³)	单一溶剂 溶解性能	混合溶剂 溶解性能
乙醚 氯丁橡胶 乙酸乙酯	239.5 288.8 346.9	不溶解 不溶解	溶解	甲苯 丁腈橡胶 丙二酸二甲酯	337.7 369.0 443.0	不溶解 不溶解	溶解
己烷 氯丁橡胶 丙酮	224.4 288.8 393.4	不溶解 不溶解	溶解	2,3-二碳酸二丁酯 聚丙烯腈 丁二烯亚胺	686.1 990.6 1103.5	不溶解 不溶解	150~160℃时 溶解
戊烷 丁苯橡胶 乙酸乙酯	207.6 274.2 346.9	不溶解 不溶解	溶解	硝基甲烷 聚丙烯腈 甲酸	672.9 990.6 1163.3	不溶解 不溶解	溶解
甲苯 丁腈橡胶 氰化乙酸乙酯	337.7 369.0 539.2	不溶解 不溶解	溶解				

就可能对聚苯乙烯具有良好的溶解性能。一些实例可参见表3-7。

(3.4-3) 式适用于非极性或弱极性分子在混合时不放热或吸热的体系，对于形成氢键等放热体系无法作出解释。如只考虑溶解度参数因素，对溶解度参数接近的两种物质是否有相溶性，也未必能完全作出正确的预测。所以，还需从结构上来考虑能否形成氢键或给予-接受键等因素而进行综合的分析，方能得到较满意的结果。例如，聚氯乙烯的 δ 为19.8，可溶于环己酮($\delta = 20.2$)和四氢呋喃($\delta = 19.4$)，但它却难溶于氯仿($\delta = 19.2$)和二氯甲烷($\delta = 19.8$)。又如聚碳酸酯($\delta = 19.4$)能溶于氯仿和二氯甲烷而难溶在环己酮和四氢呋喃中。从 δ 值而言，它们都很相近，不应影响其相溶性。表明仅依赖于 δ 值是无法解释上述的实际情况。

聚氯乙烯可溶于环己酮的原因是：在这一对体系中，聚氯乙烯为质子给予体，而环己酮为质子接受体，它们之间能形成氢键所致。对于聚氯乙烯与氯仿，二者皆为质子给予体。另外，聚碳酸酯与环己酮均为质子接受体。这都说明只用相溶性的溶解度参数判据来预测是不充分的。即使与能否形成氢键结合起来进行判断，也仍有一些因素出于此法的意料之外。因此，不应该认为溶解度参数法是可以概括一切相溶性的预测方法。

当温度低于临界共溶温度时，聚合物与溶剂的部分互溶情况与小分子的相似，它们会发生分层现象，即产生相互溶解平衡而浓度完全不同的两相，也就是说，导致了相分离。因此，直接影响了扩散效果，这可能也是造成粘附层应力不均匀的原因之一。实验结果表明，聚合物分子量越大，临界共溶温度则越高。

以上热力学的结论只能解析聚合物在粘附过程中能否产生扩散作用，关于扩散到什么程度还与扩散动力学有关。在粘附过程中经常藉助于有效的溶剂，且采用加热或加压等方法来促进扩散作用的较好效果，以获得有效的粘附目的。

可以认为，扩散理论对于解释相溶的胶粘剂与粘附体的粘附

过程较为成功，但它无法解释聚合物分子量提高粘附强度也随之增加的现象。此外，它也很难去解释聚合物对金属、玻璃或其它硬性固体间的粘附过程中高分子是如何进行相互扩散作用的。

3.4.3 化学粘附理论

化学粘附理论认为，粘附界面上产生化学键合作用，可以提高粘附强度与粘附体系的稳定性。前述化学键比其它分子间力大1~2个数量级，因此，它能增强界面吸引作用，且可以阻止断裂时分子在界面上相对滑动。

前述界面化学键的形成，它既可通过胶粘剂与粘附体分子中所含活性基因的相互反应，也可加入偶联剂而使分子间产生化学键合。

3.4.4 弱边界层理论

所谓弱边界层，它是一个厚度比原子尺寸大而所能承受的应力又比两本体相小的薄层。所以，它常成为粘附断裂点。弱边界层的产生主要是由于胶粘剂、粘附体、环境介质如空气、水份、油污及其它低分子物质彼此共同作用的结果。也就是说，它们中的各种低分子物质如添加剂、助剂、聚合过程中杂质、聚合物中低分子量级分及某些金属表面氧化物等通过吸附、扩散、迁移和凝集等作用，在部分或全部粘附界面形成低分子物富集区，这就是弱边界层。

弱边界层理论认为，粘附强度既取决于界面结构和两相间分子的相互吸引作用，也取决于界面区的力学性质。

实验结果表明，聚乙烯熔体冷却或结晶时，它的低分子量部分会富集在表面区形成弱边界层，从而引起粘附强度下降。但以各种方法除去聚乙烯中的含氧杂质或将表面低分子量聚乙烯成分转变为高分子量交联结构，则其粘附强度将有显著提高。

一般，可用适当的溶剂净化粘附体表面，或在惰性气体下进行等离子处理，或将表面暴露在紫外、萤光下进行交联等，均可有效地防止弱边界层的产生。

该理论较适用于以物理吸附为主的粘附体系。但时至今日尚未将此弱边界层分离和表征，它的存在还只是一种间接的推论。而且有些实验表明，弱边界层即使存在也未必发生界面破坏，因此，该理论还有待于进一步研究。

3.5 粘附强度的影响因素

3.5.1 分子量及其分布

当胶粘剂分子量足够大时，胶粘剂本身的力学模量和强度都会较高。然而，随着分子量的提高，易于扩散到粘附体表面层内的分子自由链端数目减少，而大分子的中间链段向粘附体扩散成为主要形式。但由于空间位阻，链段较难扩散而渗入粘附体分子间隙，致使粘附强度并不一定随之相应增强。只有采用适当分子量的胶粘剂，方能获得较高的粘附强度。

Bueche在分子链缠结模型基础上，根据粘附扩散理论提出了扩散系数随分子量提高而减小的经验公式：

$$D = KM^{-\alpha} \quad (3.5-1)$$

式中 K 、 α ——常数；

M ——分子量。

当分子量小于相容临界分子量 M_c 时， $\alpha = 1$ ；如果大于相容临界分子量，则 $\alpha = 3.5$ 。实际上， α 值通常在 $1 \sim 5/3$ 之间。

胶粘剂的分子量降低有利于增加其分子扩散的能力，但分子量过低会使胶粘剂的内聚强度明显地下降，因此，要获得由扩散作用加强的最佳粘附强度，务必选择适宜分子量的胶粘剂。

另外，分子量分布大小也会影响粘附强度。胶粘剂分子量分布较窄，意味着高分子链端数目减少；反之，即分子量分布较宽，其高分子链端数目增加，导致聚合物自由体积与高分子链及链段可动性增加，因此，胶粘剂的内聚强度下降。所以，必须具体分析，综合地考虑。有时胶粘剂分子量分布的加宽，对提高粘

附强度还是有利的。当胶粘剂的平均分子量相同时，其分布较宽的胶粘剂中之低分子量部分具有降低粘度的作用，这样可以使胶粘剂更好地铺展湿润，从而获得较高的粘附强度。

3.5.2 分子极性

虽然分子极性增强会使胶粘剂的扩散能力减弱，但有时可以改善其溶解性能而提高粘附强度。时至今日，尚未完全认识分子极性影响粘附强度的规律。有时会得到相反的实验结果。但在一般情况下，胶粘剂分子的极性适度有利于提高粘附强度。

非极性或弱极性胶粘剂的粘附性能还与它们的化学结构和组成有关，可参见表3-8。

表 3-3 一些非极性和弱极性胶粘剂对玻璃纸粘附的剥离强度

胶 粘 剂	剥离性质	剥离强度, N/cm
聚丁二烯(1, 4位/1, 2位=50/50)	界面破坏	14.16
聚丁二烯(1, 4位/1, 2位=20/80)	混合破坏	5.39
丁二烯-苯乙烯共聚物(70/30)	内聚破坏	13.41
丁二烯-苯乙烯共聚物(50/50)	界面破坏	0.14
丁二烯-甲基苯乙烯共聚物(70/30)	混合破坏	7.56

侧基的存在会影响胶粘剂的粘附能力。例如，丁二烯-苯乙烯共聚物中少量的苯乙烯可以提高粘附强度，而大量苯乙烯存在由于庞大的侧基影响其链柔性，致使其扩散能力变弱。如果以甲基苯乙烯替换苯乙烯可进一步降低链的柔性而更影响其扩散能力，因此，粘附强度下降显著。

短侧基的存在对胶粘剂的粘附强度也有不良影响。但侧基足够长时，它可以起着单独的分子链作用，且比大分子的中间链段更容易扩散到粘附体内，因此，有利于提高其粘附强度。

3.5.3 结晶

通常，结晶度高的聚合物胶粘剂会增加它的脆性、各向异性与不透明性。由于希望作胶粘剂的聚合物具有各向同性的力学性

能，所以，采用非晶态聚合物作胶粘剂为宜。但是适度的结晶有时可在较宽的温度范围内具有良好的内聚强度。因此，工业上常采用淬火或异相成核方法来抑制过高结晶度的产生，以利于粘附强度的提高。

3.5.4 粘附表面粗糙度

粘附体表面粗糙时，会使两相接触的表面积增加，以促进胶粘剂在粘附体表面上的湿润作用，同时还能产生机械粘附作用。

粘附强度尚与表面粗糙形貌有关。形貌不同的粗糙表面，造成胶粘剂与粘附体表面形成机械嵌接作用的程度不同，以致影响其粘附强度。

3.5.5 粘附体系的内应力

内应力的产生，主要有两个方面：一是胶粘剂在固化过程中由于体积收缩而产生收缩应力；二是胶粘剂和粘附体的热膨胀系数不同，因此，在热胀或冷缩时因其尺寸变化不同而产生热应力。另外，两相分子的接触不均与介质对胶粘剂及粘附体的膨润作用等也会产生内应力。当内应力大于粘附力时，粘附接头即可自行脱粘。内应力主要存在于界面区且分布不均匀，一般，其粘附件端部的内应力要比其它部位的大。胶粘剂层内部若有裂缝或气泡也会导致内应力的产生和应力的集中，这些均可使粘附强度大为下降。

由此可见，粘附体系的内应力是破坏过程中的重要影响因素。它会随胶粘剂或粘附体分子的蠕动而逐渐下降。因此，在胶粘剂中如果加入有利于分子运动的物质增塑剂等，即能有效地减小内应力，从而提高其粘附强度。

3.5.6 温度与压力

根据扩散理论，提高温度会使胶粘剂分子的热运动加强，导致扩散作用增强。所以，形成粘附接头时的温度对粘附强度有一定影响。

一般而言，粘附压力之增大会使胶粘剂与粘附体的接触界面

增加，但通常影响较小。尤其是液态胶粘剂，只需要接触压力即可。对于固态胶粘剂，增大粘附压力有利于胶粘剂均匀地铺展在粘附体表面上，以致提高粘附强度。

3.6 固体材料表面的处理

固体材料的粘接主要依靠胶粘剂对固体表面的湿润和粘附，而粘附体材料表面的形貌和性质是决定粘附强度和耐久性的重要因素。粘接前表面的处理不仅可以改善表面湿润和粘附强度的波动度，且对粘附强度的耐久性和可靠性提高也有影响。因此，对于表面的处理必须达到以下三方面要求。

(1) 去除表面的污染和疏松层，暴露粘附体材料本身的高能表面。

一般，有机胶粘剂的大多数具有低能表面，它们均能湿润粘附体的高能表面。可是这些粘附体材料表面通常早已吸附了一层低表面能、低内聚强度的有机或无机污染物，如果不进行预表面处理，必然使其粘附强度低下。为了得到较理想的粘附接头，必须采用物理或化学的方法来处理粘附体材料表面，以便提高其表面的湿润程度。

经过处理的表面是否清洁，可用水滴的湿润情况来度量。其接触角越小，表面的清洁度越高，而完全扩展是表面已无低能污染物的表征。不同种类污染物对粘附强度的影响有异。其中容易被胶粘剂溶解的污染物，一般对胶粘剂的粘附强度影响不大。那些难于被胶粘剂溶解的低表面能有机污染物，必须特别注意清除。

对于油类污染物的清除，通常采用有机溶剂、碱性或酸性除油等方法。

当选择有机溶剂除油时，应当注意应用那些不会使塑料溶解、溶胀或龟裂的溶剂为宜。例如，聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲

酯、环氧树脂、酚醛树脂等常用甲醇；聚苯乙烯、聚氯乙烯可用乙醇等；聚烯烃类、氟塑料和聚酯采用丙酮。ABS塑料(丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三元共聚物)尚未有合适的有机溶剂。

碱性除油时通常使用氢氧化钠、磷酸三钠和碳酸钠。根据污染情况，以恰当比例配制的溶液，添加适量的“海鸥”牌洗涤剂或OP乳化剂，在40~50℃条件下对聚合物表面处理10~40分钟。具体配方，工作温度和除油时间，应以除净油污和不影响塑料制品的质量而定。

酸性除油法中常用重铬酸钾15克，硫酸(比重1.84)300毫升和水20毫升等配制的溶液，在室温下对表面处理1~5分钟。具体配方与工艺条件应以不严重腐蚀、损坏聚合物材料为原则。所以，尼龙类等少数制件不宜使用酸性除油法。

(2) 适当粗化，改变表面状态，增大真实表面积。

适当的粗化是粘结工程中关键的工序之一，其方法很多，但常用的有三种。

机械粗化，例如，用砂布或砂纸打磨，高速喷砂和在滚桶中以轻质碳酸钙类滚磨。

化学粗化，这是一种普遍采用较有效的方法。常用铬酐或重铬酸钾与硫酸(有时添加磷酸)的水溶液，它可藉氧化和腐蚀的合适速度来实现均匀粗化。

有机溶剂粗化，选用对塑料能以溶胀为主而溶解为辅的溶剂短期浸泡，这可以达到粗化目的。如果与化学粗化结合起来处理，将会获得较佳的粗化度。

由于改变了表面形态，增大其真实表面积，便可增加胶粘剂与粘附体材料的接触面，且会改变界面上的应力分布，以致有利于粘附强度的提高。

(3) 改变表面的化学结构，形成牢固的高能表面薄层。

粘附固体材料表面结构与内部的不同。例如，在金属表面上首先是数Å~数十Å的污染-吸附层(即吸附大气中的O₂、N₂、

CO₂和CO 等气体与水份及油脂等), 继而分别是数十至数百 Å 的氧化膜层, 研磨等过程中生成各向异性微晶群厚度约为1000 Å 的拜尔培(Beiby) 层(即金属抛光时表面生成的一非晶形层), 加工时生成可塑性变形层, 然后才是金属基体本身。图3.15表明了这种表面层结构的模式。以铁和铜的氧化物生成机制为例, 说明铁氧化物生成的顺序, 它们分别是 Fe₂O₃ 锈层、Fe₃O₄ 锈层、FeO 锈层, 然后是表面金属铁, 铜的表面层分别是CuO、Cu₂O 随后是表面金属铜。在钴表面上, 分别形成了Co₃O₄、CoO, 继而是表面金属钴。

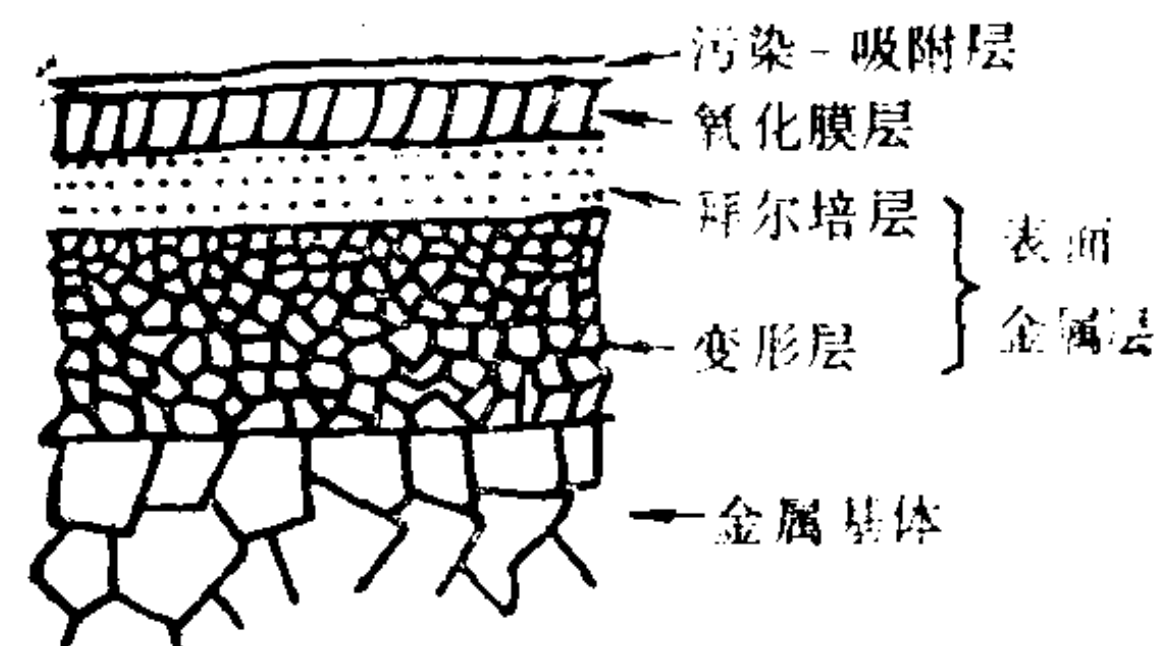


图 3.15 金属的表面

由上可知, 表面处理的重要价值。它既可改善表面的湿润性和粗糙度, 有利于粘附强度的提高, 又能得到内聚力强的高能表面薄层。例如将铝浸在水里分别生成不同的水合氧化物膜, 71℃ 以下生成 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 71℃ 以上形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 它们都是内聚力弱的界面层。若以化学氧化法处理铝合金表面, 其表面则形成一层细密透明的无水氧化物薄膜, 它对一般胶粘剂的粘附强度比除油处理的铝合金提高一至六倍。不过, 粘附前如在较高温度下以水漂洗较长的时间, 铝表面则生成上述的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为主体的晶态氧化铝水合物, 其内聚强度变低而产生弱相互作用的界面层。倘若将此铝合金表面上的氧化铝水合物通过280℃ 左右的热处理, 使其转变为无定形的无水氧化物膜, 则依然可以提高其内聚强度而使粘附强度增高。

关于高分子材料表面的化学改性技术, 主要有表面化学处理和表面接枝处理等。它们可以改变表面结构而达到改性目的。

化学处理的方法有很多, 例如, 氧化法、酸或碱的表面反应、磺化、卤化和氯硅烷处理等。它们均已分别使用于许多不同的聚合物表面上。众所周知, 聚乙烯表面电晕放电氧化, 或火焰

处理技术,能使聚乙烯生成可湿润的极性表面,致使胶粘剂能在其表面很快地完全铺展,从而扩大了界面接触。如果用电子激化稀有气体(氦、氖、氩等)和 H_2 或 N_2 ,使它们成为亚稳态的离子化状态,再去冲击聚合物表面,即可除掉弱相互作用层,以致能大幅度地增加粘附强度。较难处理的聚四氟乙烯表面,若以钠-萘-四氢呋喃溶液处理,能够除去其表面分子链上的部分氟原子,形成了裸露碳的薄层,从而改变聚四氟乙烯表面的化学结构,导致其表面自由能增加。

有关接枝技术的研究也很广泛,例如,在聚四氟乙烯表面上

表 3-9 金属表面处理与粘附强度的关系

金属粘附体	处理方法	对水的接触角(度)	剪切强度(兆帕)
铝	未处理	67	17.2
铝	脱脂	67	19.3
铝	$H_2SO_4/Na_2Cr_2O_7$ 处理	0	36.3
铝	$H_2SO_4/Na_2Cr_2O_7$ +高温烘	78	25.5
不锈钢	未处理	50~75	36.6
不锈钢	脱脂	67	43.3
不锈钢	$H_2SO_4/Na_2Cr_2O_7$ 处理	10	49.7
钛	未处理	50~75	9.5
钛	脱脂	61~70	22.4
钛	$H_2SO_4/Na_2Cr_2O_7$ 处理	10	43.2
钢	未处理	77	3.6
	三氯乙烯溶剂处理	42	13.0
	氯仿(超声波振动12分钟)	34	14.8
	麻抛光(30秒)*	42	13.4
	喷砂清理*	36	16.3
	盐酸+水各50%(3.5分钟)	37	14.3
	硝酸+水各50%(5秒)	35	16.6
	硫酸+重铬酸盐(0.5分钟)	34	13.7
	碱($pH=12.6$), $82^\circ C$, 10分钟	36	15.5

* 机械处理前后均经三氯乙烯溶剂清理过。

辐射而接枝聚甲基丙烯酸甲酯，既将原表面转变成能粘附的聚甲基丙烯酸甲酯表面。

上述的表面处理方法，均能提高胶粘剂的粘附强度。以环氧树脂为胶粘剂时，铝、不锈钢和钛的表面处理对其粘附强度的影响情况见表3-9。

3.7 胶粘剂的选择

胶粘剂是多组分配制成的，它是根据粘附体材料表面的性能、形貌和粘结工艺等的需要，调整其中的某些组分，以致胶粘剂的品种繁多。

3.7.1 胶粘剂的组分及其作用

粘结基料是构成胶粘剂的主要成分。界面上的粘附力和粘接层的内应力分布都与它密切相关。常用的有合成树脂(环氧树脂、酚醛树脂、聚氨脂、硅树脂和乙烯-醋酸乙烯共聚物等)或合成橡胶(氯丁橡胶、丁腈橡胶和聚硫橡胶等)两大类。当使用混合粘结基料时，其中量少的称作增粘剂。

增韧剂是为了改善粘接层的应力分布状态，降低其脆性和提高粘附强度所需添加的重要组分。常用的有各种橡胶(如聚硫橡胶)和热塑性高聚物(如二聚乙烯醇缩醛和尼龙及聚砒等)。

固化剂是使单体或低分子聚合物与之反应生成高分子化合物或参与使线型聚合物交联成体型高分子化合物的一类物质。按照它参与反应的不同特征又称交联剂或硫化剂等。其性能与用量往往对表面固化粘接层的性能影响很大。所以，选择固化剂要慎重，且用量要严格控制。固化剂一般具有多官能团和不饱和键，例如，二氰二胺、有机二元酸过氧化物、甲醛丙烯腈缩聚物、三乙撑三聚氰胺和咪唑类等。

溶剂是溶解粘结基料、调节粘度、改善湿润性与扩散性及便于施工的配合剂。它在施工过程中以适当速度挥发掉而不参与固

化反应。常用的溶剂有乙酸乙酯、丙酮、乙醇、汽油等，有的还可以混合使用。

活性稀释剂是一种既能降低胶粘剂的粘度，有利于湿润，又能参与固化反应而不需挥发掉的低分子单体配合剂，如低分子环氧化合物或含双键单体。

填料是既能改善粘接层某些性能又可降低成本的固体状态类的配合剂。例如，要提高表面粘接层的弹性模量、冲击韧性、耐热性或降低线膨胀系数和收缩率，可选择的填料有金属粉、金属氧化物粉、矿物粉和纤维。

触变剂是使胶粘剂胶液在静态时有较大的粘度而防止其流失的一类添加剂。常用的有白炭黑、炭黑等。

偶联剂是一种既能与粘附体材料表面发生化学反应形成化学键，也可与胶粘剂反应的一种添加剂。由于它能与界面两边形成化学键，致使其粘附力与耐环境变化的性能均有提高。常用的有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂等。

引发剂是一种能产生活泼性游离基而引发胶粘剂中某些组分反应，且以端基形式参予聚合物组成的添加剂。例如，过氧化二苯甲酰等过氧化物。它是根据某些配方之需要有时添加的。

除了上述几种配合剂外，根据胶粘剂粘附或储存的需要，有时还要添加促进剂、增稠剂、防老剂、阻聚剂、阻燃剂以及稳定剂等。表3-10介绍几种胶粘剂的配方。

3.7.2 选择粘结基料的原则

按照粘附体材料表面的性质来选择粘结基料，这是由于表面性质直接影响粘接界面的粘附力和粘接层的应力分布。

极性材料如各种无机材料(玻璃、陶瓷、水泥、石料等)和含大量极性基团($-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 等)的有机材料(木材、纸张、酚醛塑料、环氧塑料、丁腈橡胶及其它热固性树脂塑料)，它们应选用极性强的环氧树脂、酚醛树脂、聚氨脂、丙烯酸酯与无机胶粘剂等。

表 3-10 几种胶粘剂配方及其性能

项 目	SY-10	E-3	自力-2	XM-15	注 释
环氧树脂 E-51	100	100	100	5	} 粘结基料 既可为粘结基料 又可为增粘剂
E-44					
E-20					
丁二烯环氧树脂2000*		30			
二氰二胺	10		12		增粘配合剂 固化剂
2-乙基4-甲基咪唑		7			} 固化剂
咪唑		3			
过氧化甲乙酮		0.56			引发剂
聚硫橡胶		10		77	增韧剂或粘结基料
邻苯二甲酸二丙烯酸酯		5			一般作增塑剂
白炭黑		8			触变剂
丁腈-40			69		增韧剂
氧化镁			24		填料
过氧化异丙苯			2.8		引发剂
乙酸乙酯			455		溶剂
碳黑				23	触变剂
二氧化锰				3~4	填料
邻苯二甲酸二丁酯				2~3	增塑剂
二苯胍				0.03~1.0	促进剂
固化压力 MPa	接触压	0.05	0.2~0.3	接触压	SY-10 属硬性胶，粘接脆性材料如陶瓷等使用。
固化温度/时间 °C/h	170/3	20/24+70/1+100/3	170/3	70~80/24	
剪切强度MPa， Al/Al	——	28.3(室温)	33.3 (室温)	≥2.9 (室温)	
钢/钢	25.4 (室温)	——	——	——	自力-2 属韧性胶，粘接结构金属用。
施工方法	在金属粘附体上加热至120℃ 熔化后粘合	涂膜粘度低可渗入粘接缝分三段温度固化	采用多次涂刷制膜和晾置工艺	涂膜长期维持70~80℃ 温度固化	XM-15属高弹性胶，要求粘接层变形大时使用。

非极性材料是分子中不含或含极少量极性基团的有机材料，例如，聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、沥青纸、硅橡胶、聚苯醚和氟树脂等。一般采用热熔胶或溶液胶，例如，SBS（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物）或EVA（乙烯-醋酸乙烯共聚物）为主的粘结基料组成的热熔胶等。若对它们的表面进行特殊处理后。仍然可以选用一般的胶粘剂。

弱极性材料如聚碳酸脂、聚氯乙烯、有机玻璃、改性聚苯乙烯、氯化聚醚和天然橡胶等。它们可以选用反应性高的胶粘剂，例如，聚氨酯为主粘结基料的胶粘剂，有时也可用能溶解粘附体材料的溶剂进行扩散粘接。

对于极性、弱极性和非极性材料的区分，通常可根据其介电常数的大小来判断。介电常数在2.8以下的为非极性材料，2.8~3.6之间的为弱极性材料，3.6以上的为极性材料。

选用胶粘剂除了考虑粘附体材料的性质外，还需考虑粘附体材料的力学性质(如刚性、柔软性、脆性、弹性、韧性)和受力大小(块材或薄板材、结构件、非结构件)，粘附材料的表面形貌(平坦表面、异型工件、多孔材料)与使用温度及环境条件(温度或曝光程度)、施工或储存要求等实际情况均务必考虑。这可参考专著，不作详细讨论。现仅介绍几个类型胶粘剂的配比例子，见表3-11。

表 3-11 几个类型胶粘剂的配比

(I) 橡胶体系:			
(A) 橡胶白垩片	100	(B) 橡胶烟胶片	100
聚β-蒎烯树脂(熔点70℃)	75	氯化锌	50
汽油	5	松香	75
三甲基二对苯二酚(聚合物)	2	对称二-β-萘基对二氨基亚苯基2	
		含水羊毛脂	10
(C) 丁二烯-苯乙烯共聚体(70:30)	50		
橡胶烟胶片	50		
氢化松香脂	50		
三甲基二对苯二酚(聚合物)	2		
汽油	20		

续表 3-11

(II) 交联型			
(A) 天然橡胶	60	(B) 绉纹橡胶	250
SBR 1502	40	聚萘烯(熔点115℃)	150
二叔丁基苯酚	1	酚醛树脂	17
无水顺丁烯二酸	5	石油树脂	60
氧化锌	20	抗氧化剂	5
氯化锌	2		
氯化铝	2		
聚萘烯(熔点115℃)	80		
可溶性烷基酚醛树脂	5		
(III) 热固化型		(IV) 光固化型	
氯丁橡胶	5	橡胶白绉片No.1	100
椰子油改性醇酸树脂	20	聚萘烯(熔点100℃)	80
环氧树脂	10	二苯甲酮	3
三氟化硼单乙胺	1		
烷基苯树脂	3		
脱模剂R	1		
氧化镁	0.5		
氧化锌	0.5		
(V) 嵌段共聚物		(VI) 丙烯酸体系	
天然橡胶	100	醋酸乙烯	20
木松香	20	辛基丙烯酸脂	70
聚萘烯	40	乙基丙烯酸脂	10
松香酸锌	5	无水顺丁烯二酸	7.5
酚醛树脂	12		
抗氧化剂	2		
松香的季戊四醇酯	10		
PS/PB/PS共聚	17		

3.8 摩擦与粘附

当二种或一种聚合物与一刚性固体相互滑动时，它们之间就产生了摩擦力。这可归纳为最重要的两种起因。一是固-固界面

上形成的粘附剪切，即由于跨越界面两材料分子间的相互作用力，使它们在相互滑动时，需要破坏分子间的结合而耗功，称在作粘附机理；二是固体表面上的刮削而引起变形，称为变形机理，它只是两材料的表面接触时，因其界面的力学作用而引起的变形，要促使或维持它们的相互滑动需要对其作功。

虽然界面上粘附结合或键合的破裂过程中也会发生变形，但在许多情况下，从粘附引起的摩擦与纯粹力学作用的摩擦可以独存。若设计两个完全光滑表面的相互接触，且测定促使其起始滑动的力，在这样的条件下，可以得到仅由粘附作用所产生的摩擦力。如果有较好的润滑剂存在，是可以避免其界面接触时所形成的界面结合，这时只有力学的变形机理在起作用。由此可见，形变与剪切两过程是能够分开的。因此，为了方便起见，一般是将粘附机理与变形机理作为两个独立的摩擦机制来处理，在此只讨论两固相之间摩擦的粘附机理。

3.8.1 固体表面的弹性和塑性接触

固-固接触界面的平衡构型不仅受表面力控制，且取决于界面各边材料的力学性质。因为固体变形是这些材料的力学性质决定的，即简单地说是弹性还是塑性的。

当两弹性固体由某一力 X_i 压在一起而变形时，其包含变形与压力两项的最终表达式为：

$$a_i^3 = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} X_i \quad (3.8-1a)$$

或
$$a_i^3 = \frac{R_{12} X_i}{K} \quad (3.8-1b)$$

式中 $R_{12} = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$

$$1/K = \frac{3}{4} \left[(1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2 \right]$$

a_i ——特定表面构型的接触圆周半径；

R_1 、 R_2 ——分别为两球体的半径；

E_1 、 E_2 ——分别为两球体的弹性模量（应力与应变相对量的比率）；

ν_1 、 ν_2 ——分别为两球体各自的Poisson比。

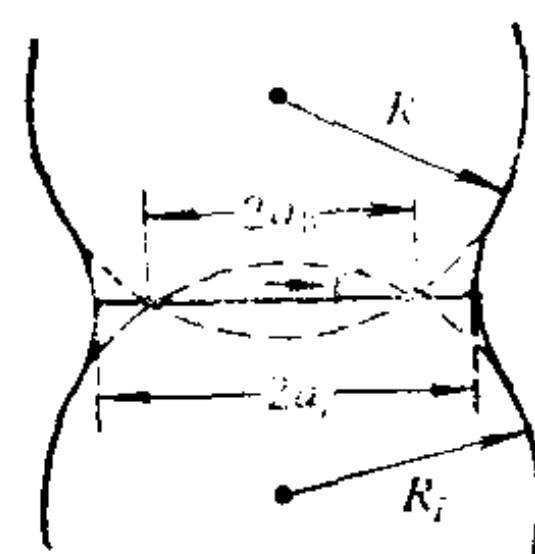


图 3.16 两弹性球的Hertz接触
 a_0 表示在Hertz条件下没有界面力时的接触半径

如图3.16所示，当两球被压迫成圆平面的接触时，由于接触区域局部压缩的结果，两球彼此接近的远距点距离 δ 为：

$$\delta^3 = \frac{9}{16} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^2 \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} X_i^2 \quad (3.8-2a)$$

或 $\delta = R_{12}^{-1/3} X_i^{2/3} K^{-2/3} \quad (3.8-2b)$

压力在跨越接触圆界面的分布示为：

$$P = \frac{3 X_i}{2 \pi a_i^2} \left(1 - \frac{r^2}{a_i^2} \right)^{1/2} \quad (3.8-3)$$

式中 r ——与接触圆中心的距离。

在特殊情况下，若弹性球与刚性平坦表面的接触或刚性球与弹性平面接触时，由于平面 $R = \infty$ 和刚性 $E = \infty$ ，则上述的(3.8-1a)与(3.8-2a)两式均可简化，且接触圆半径可以表示为：

$$a_i^3 = \frac{3}{4} (1 - \nu^2) \frac{R X_i}{E} \quad (3.8-4)$$

$$\delta^3 = \frac{9}{16} (1 - \nu^2)^2 \frac{X_i^2}{R E^2} \quad (3.8-5)$$

由此两式可得：

$$\delta = \frac{a_i^2}{R} = 2H \text{ (见图3.17)} \quad (3.8-6)$$

当两表面的接触压力大至足以使接触体之一或两者屈服而产生塑流时即为塑性接触。如有一刚性球与聚合物等较软物体平面



图 3.17 刚性球在弹性平面上压入情况

接触，初始是弹性接触，可用式(3.8-1)~(3.8-3)来描述。根据弹性接触分析，体系中最大的剪切应力 τ_m 值约为 $0.46 \frac{X_i}{\pi a_i^2}$ ，这是接触面上平均压力的0.46倍，它发生在接触圆中心以下约 $0.5a_i$ 处。假设达到最大剪切应力的临界值 τ_y 时，聚合物开始屈服，则此 $0.46 \frac{X_i}{\pi a_i^2}$ 就等于 τ_y ，它可称为该材料的屈服(塑变)点。

假如材料单轴向张力的屈服应力为 σ_y ，则 $\tau_y = \frac{1}{2}\sigma_y$ 。然而，发现在冲压机压头的压迫下，所有材料处于完全塑性前，其平均应力可升到约 $2.97\sigma_y$ ，这是由于周围材料的限制，以致不能持续变形引起的。

3.8.2 接触表面的粘附

公式(3.8-1)推导时没有考虑界面力，通常这种忽略是合理的。但对于低弹性模量材料，由界面力引起的接触面积之增加达到可测程度时，可自此确定粘附功。

Johnson、Kendall和Roberts等计算出由力 X 将两球挤压在一起的接触面积。他们利用体系总自由能为最小的平衡条件，将体系总自由能看作是储存的弹性能 U_E ，变形力的机械势能 U_M 和表面能 U_s 的贡献。

在实际的体系中，因界面力的作用，由力 X_0 产生的实际接触圆半径 a_1 大于 a_0 ， $a_0^3 = R_{12}X_0/K$ 。Johnson等认为总的储存弹性能可通过先计算由 $X_1 (= K a_1^3 / R_{12})$ 将两球压在一起所作的功，然后计算体系从 X_1 变为 X_0 卸荷时仍维持半径为 a_1 接触圆而作的功，且可由整个接触所作的功得到。第二步相当于硬度试验冲压机压头的脱负荷过程。对此，力与变形关系可从冲压机刚性圆平面压头对平面弹性表面压痕的总压入深度

$$\delta = \frac{1 - \nu^{-2}}{2} \frac{X}{Ea} \quad (3.8-7)$$

计算式得到,但这种借用是不严格的。完整的操作循环如图3.18所示。

设上述所考虑的两步能量变化分别为 U_1 和 U_2 , 则 $U_E = U_1 + U_2$ 。由式(3.8-2b)可以得到:

$$\begin{aligned} U_1 &= \int_0^{\delta_1} X d\delta = \int_0^{X_1} \frac{2}{3} \frac{X^{2/3}}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}} dX \\ &= \frac{2}{5} \frac{X_1^{5/3}}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}} \end{aligned}$$

从(3.8-7)式得到

$$\begin{aligned} U_2 &= \int_{\delta_1}^{\delta_2} X d\delta = \int_{X_1}^{X_0} \frac{2}{3} \frac{X}{X a_1} dX \\ &= \frac{1}{3 K^{2/3} R_{12}^{1/3}} \left(\frac{X_0^2}{X_1^{1/3}} - \frac{X_1^2}{X_1^{1/3}} \right) \end{aligned}$$

上式 $1/K$ 仍采用 $\frac{3}{4} \left[(1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2 \right]$ 的形式, 而 a_1 以(3.8-1b)式代入。于是

$$U_E = \frac{1}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}} \left(\frac{X_1^{5/3}}{15} + \frac{X_0^2}{8 X_1^{1/3}} \right) \quad (3.8-8)$$

体系的机械势能 U_M 由外力所作的功推得:

$$\begin{aligned} U_M &= -X_0 \delta_2 = -X_0 [\delta_1 - (\delta_1 - \delta_2)] \\ &= -X_0 \left[\delta_1 - \frac{2}{3} \frac{(X_1 - X_0)}{K a_1} \right] \\ &= -X_0 \left[\frac{X_1^{2/3}}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}} - \frac{2}{3} \frac{(X_1 - X_0)}{K} \frac{K^{1/3}}{R_{12}^{1/3} X_1^{1/3}} \right] \end{aligned}$$

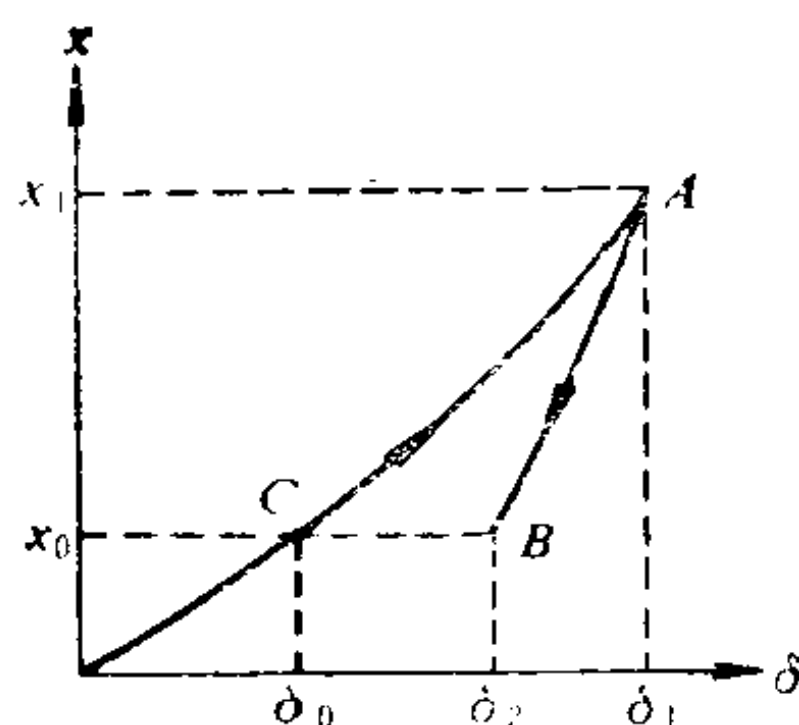


图 3.18 两光滑弹性固体接触时假设两步负载情况

$$= -\frac{X_0}{K^{2/3} R_1^{1/3}} \left(\frac{X_1^{2/3}}{3} + \frac{2X_0 X_1^{-1/3}}{3} \right) \quad (3.8-9)$$

表面能 U_S 可由 $\pi a_1^2 \omega_a$ 给出, 其中 ω_a 为粘附功, 即

$$U_S = \pi \omega_a (R_{12} X_1 / K)^{2/3} \quad (3.8-10)$$

体系总能量 $U_T = U_S + U_M + U_E$, 平衡条件为 $dU_T/d\delta = 0$ 或写成 $dU_T/dX_1 = 0$, 则

$$\begin{aligned} \frac{dU_T}{dX_1} &= \frac{1}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}} \left(\frac{X_1^{2/3}}{9} - \frac{X_0^2 X_1^{-4/3}}{9} - \frac{2X_1^{-1/3} X_0}{9} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2X_0^2 X_1^{-4/3}}{9} \right) - \frac{2\pi \omega_a R_{12}^{2/3} X_1^{-1/3}}{3K^{2/3}} \\ &= \frac{X_1^{-4/3}}{9K^{2/3} R_{12}^{1/3}} (X_1^2 - 2X_1 X_0 + X_0^2 - 6\pi \omega_a R_{12} X_1) = 0 \end{aligned}$$

解 X_1 的二次方程, 取正根

$$X_1 = X_0 + 3\pi \omega_a R_{12} + [6\pi \omega_a R_{12} X_0 + (3\omega_a \pi R_{12})^2]^{1/2} \quad (3.8-11)$$

此式等号右边第三项在

$$6\pi \omega_a R_{12} X_0 \leq (3\omega_a \pi R_{12})^2 \quad (3.8-12)$$

情况下, 如 X_0 为负值, 则(3.8-11)式只存在一个实数解。根据(3.8-12)式的等式表示两球刚好接触的极限情况可知, 要施加其值为 $\frac{3}{2} \omega_a \pi R_{12}$ 的力才能将两球分开, 该值表明两固体表面间存在粘附力。假设两橡胶球表面的 ω_a 为 70 mJm^{-2} , 半径 $R_{12} = 5 \text{ cm}$, 将这些数值代入 $\frac{3}{2} \omega_a \pi R_{12}$ 计算, 其粘附力约为 $16 \times 10^{-3} \text{ N}$ 。

3.8.3 摩擦的粘附理论

由于粘附而产生的摩擦力以下式表示:

$$F_a = \tau_s \Omega \quad (3.8-13)$$

式中 τ_s ——界面的剪切强度;

Ω ——两表面的真实接触面积。

Ω 只是两互碰粗糙表面表观接触面积的一小部分。摩擦力还随垂

直于界面所受负荷、静应力、滑动速率和温度等因素而变化。若粗糙表面的变形是纯塑性的，则该粗糙度承受的负荷 X 除以塑性变形材料的硬度 h ，即为由这一粗糙度引起的接触面积 Ω_i （即 $\Omega_i = \frac{X_i}{h}$ ），而各粗糙接触面积的加和构成了真实接触面积 Ω ，即

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 + \dots = \frac{X_1}{h} + \frac{X_2}{h} + \dots = \frac{X}{h} \quad (3.8-14)$$

因此，(3.8-13)式可以变为：

$$F_a = X \tau_s / h = \mu X \quad (3.8-15)$$

式中 μ 为摩擦系数

$$\mu = \tau_s / h = \tau_s \Omega / X$$

由此可知，摩擦系数通常随垂直力增大而减少。这是由于聚合物时常不遵守上述的规律。摩擦力(或摩擦系数)随负荷的变化可以表示为：

$$F_a = k X^n \quad (3.8-16)$$

或
$$\mu = \frac{F}{X} = k X^{n-1}$$

固体变形的摩擦系数在真实接触面不准确地正比于外加垂直力的情况下，只能是随垂直力的增大而减小。例如，对于聚四氟乙烯的 $(n-1) = -0.2$ ，聚偏氯乙烯的 $(n-1) = -0.17$ ，聚甲基丙烯酸甲酯的 $(n-1) = -0.23$ ，尼龙66、聚对苯二甲酸乙烯酯和支化聚乙烯等的 $(n-1)$ 均约为 -0.26 。而 $\Omega \propto X^{2/m}$ ，其中 $2 < m < 3$ ，在 $m = 2$ 的情况是对应于纯塑性接触， $m = 3$ 是对应于纯弹性接触，此处 $2/m$ 与 n 值等同。

第四章 固体表面吸附

4.1 吸附定义

人们早就知道固体表面能吸附气体分子。例如，活性炭、硅胶、金属或金属氧化物等均能吸附 H_2O 、 CO_2 、 HN_3 和 SO_2 等气体分子，这在人类生活和工业生产中已成为常见的现象。通常，将表面上发生吸附作用的固体称作吸附剂，被吸附的气体等称为吸附质。

为了区分吸收作用和表面分凝现象，1982年胶体与表面化学的国际学术会议上，提出了吸附的定义大意是：“由于物理或化学的作用力场，某种物质分子能够附着或结合在两相界面上的浓度与两相本体不同的现象”，即在界面上发生增浓现象。

两相界面上吸附某物质的分子后，一般会引起表面自由能降低。它存在单分子层吸附或多分子层吸附，还有在凝聚相中扩散形成表面区的可能。表面吸附的情况与表面性质、组成和结构及吸附质的性质等有关。

吸附与吸收作用是两个不同的概念。吸收作用是气体渗入整个凝聚相本体。例如：水气可渗入无水氯化钙固体中形成水合物，二氧化碳渗入碳酸钠水溶液生成碳酸氢钠等。

吸附与表面分凝也有一定的区别，表面分凝是由于两相界面存在强的表面结合力或表面键而使体相中某些组分在表面区产生富集的现象。这种现象在固-固界面也同样可以出现。引起表面分凝的主要推动力与吸附一样，都是界面具有最大地减少凝聚相表面自由能的趋势。它可以使体相中的杂质、合金中某些成分或

其它多组分体系中某些成分向表面分凝，导致体相与表面区相对组成的变化。

表面分凝的另一特点是其组分可随表面吸附质的不同而变化。例如，Ag-Pd合金表面吸附CO时，体相中的Pd可通过扩散到达表面与CO形成强的羰基键，从而使表面富钯。倘若除去吸附的CO，表面的组成又会回到原来的富银状态。显然，表面分凝可随周围环境的变化而改变，这与吸附中各种物质分子在凝聚相表面的竞争吸附也有不同之处。通常，发生表面分凝的凝聚相表面仍然存在不平衡的自由力场，它尚有能力对相应的气体分子进行吸附。由于吸附与表面分凝往往密切相关，而且相互影响，甚至在凝聚相溶体中难于区分，所以一般就混称为吸附。

4.2 物理吸附和化学吸附

吸附的实验结果表明，吸附的表面现象与原子或分子之间在界面上那种不对称或不平衡的力(即通称的吸附力)有关。根据吸附力的本质，可将其分为物理吸附或化学吸附。

4.2.1 物理吸附与Lennard-Jones势能曲线

物理吸附是吸附质分子在吸附剂表面上的一种吸附，其依靠的吸附力是吸附剂表面与吸附质分子间的范德华力，它具有如下特点：

无选择性。在适当条件下，任何气体分子均可吸附在任一固体表面上，吸附量多少随其吸附剂和吸附质的种类而不同。

吸附热与气体凝聚热相近，具有同一数量级，

吸附的速度一般较快，也容易发生脱附过程，这是由于吸附时没有形成电子参与结合的新键。只有在低温下才能发生大量的物理吸附。

分子或原子间同时存在着范德华吸引力和排斥力。这些力均可产生对应分子或原子间相互作用势能。设 f 代表作用力， r 是

粒子间距离，而 $U(r)$ 是以 r 为函数的粒子间相互作用势能，则

$$f = \frac{\partial U(r)}{\partial r}$$

$$\text{或 } U(r) = \int_{\infty}^r f dr$$

对于不同相界面两边具有永久偶极的分子，彼此间会产生吸引的定向力。一对分子间所有可能定向上的平均相互作用势能为：

$$U_{\mu}(r) = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6} \quad (3.2-18)$$

对于具有永久偶极的分子还会引起其它分子产生诱导效应而极化。因此，永久偶极与诱导偶极间的相互吸引势能为：

$$U_i(r) = -\left(\alpha_{i2}\mu_1^2\frac{1}{r^6} + \alpha_{i1}\mu_2^2\frac{1}{r^6}\right) \quad (3.2-22)$$

对于无永久偶极的分子间相互作用的色散势能为：

$$U_d(r) = -\frac{3}{2}\left(\alpha_1\alpha_2\frac{h\nu_1h\nu_2}{h\nu_1+h\nu_2}\right)\frac{1}{r^6} \quad (4.2-1)$$

式中 h ——布朗克常数；

ν_1 、 ν_2 ——分别是分子1和2的电荷分布特征振动频率。

对于许多简单分子来说， $h\nu$ 等于分子的电离能 I 。一般分子的色散力(除 NH_3 和 H_2O 外)都大于其它两种力，它与诱导力常会在分子间传递作用力，因此，往往起着长程的效果。

分子间的排斥力引起的排斥势能 U_r 可表示为：

$$U_r(r) = \frac{B}{r^n} \quad (4.2-2)$$

此公式是一个在有限的温度范围内适用的近似式。 B 对于指定物质来说是常数， n 可从9到15范围内变化。到目前为止尚未有严谨的理论公式。

Lennard-Jones建议将上述的 n 值取12，且导出了Lennard-Jones方程来描述分子间的作用力。关于一对分子间的全部作用势能可以加和以上所有的作用势能而得到：

$$\begin{aligned}
 U(r) &= U_{\mu}(r) + U_i(r) + U_d(r) + U_r(r) \\
 &= - \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} + \alpha_{i2} \mu_1^2 + \alpha_{i1} \mu_2^2 + \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{h \nu_1 + h \nu_2} \right) \frac{1}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \\
 &= - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (4.2-3)
 \end{aligned}$$

上述提出的Lennard-Jones分子较趋近于实际分子的模型，由此所作的Lennard-Jones曲线见图4.1。曲线的最低点是吸附过程中吸引力和排斥力的平衡位置。若此时它与吸附剂表面的距离为 r^* ，最低点的井深为 ϵ^* ，它等于 $-U$ ，即相当于放出的物理吸附热。

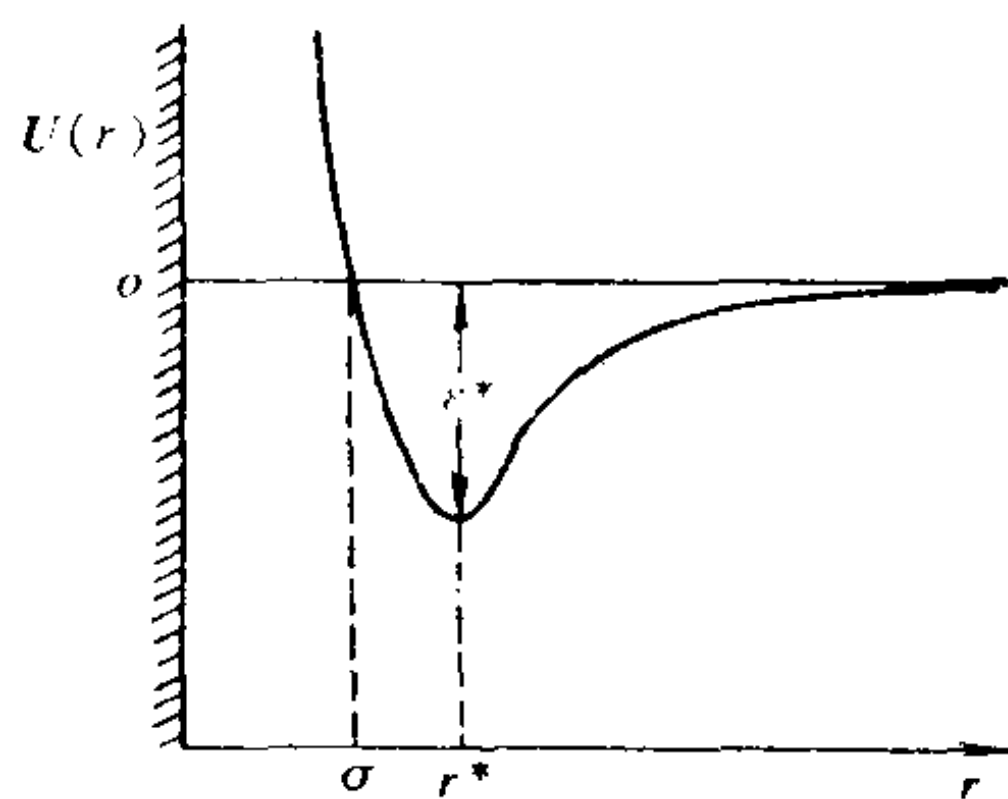


图 4.1 应用于表面物理吸附的Lennard-Jones曲线

根据此势能随距离变化而改变的曲线上极小值

得到：

$$B = \frac{A}{2} (r^*)^6 \quad (4.2-4)$$

从曲线井底最低点势能

$$U = -\epsilon^* = -\frac{A}{r^{*6}} + \frac{B}{r^{*12}}$$

与(4.2-4)式结合可得：

$$A = 2\epsilon^* (r^*)^6$$

因而导出了Lennard-Jones方程为：

$$U(r) = -\epsilon^* \left[2 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 - \left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} \right] \quad (4.2-6)$$

当粒子间作用能 $U(r) = 0$ 时，粒子间距离正好等于碰撞直径 σ ，从(4.2-6)式得

$$r^* = 2^{1/6} \sigma$$

于是

$$U(r) = -4\epsilon^* \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (4.2-7)$$

Lennard-Jones方程中的 ϵ^* 可从实验或理论上估计， σ 通过固体化物质的密度等测量而算出。由于粒子间非成键地靠近，且有极化变形效应， r^* （粒子间平衡距离）不等于碰撞直径或原子半径之和。

例如， H_2 分子吸附在Ni晶体上的 $r^* = Ni$ 的范德华半径 + H_2 分子的范德华半径 $\approx Ni$ 原子半径 $1.25 + 0.8 + H_2$ 的共价半径 $0.35 + 0.8 = 3.2 \text{ \AA}$ 。 O_2 分子吸附在W晶体上的 $r^* = W$ 的范德华半径 + O_2 分子的范德华半径 $\approx W$ 原子半径 $1.36 + 0.75 + O_2$ 分子的共价半径 $0.60 + 0.75 = 3.46 \text{ \AA}$ 。且假定 σ 是氧分子的碰撞直径与钨的点阵参数总和的 $\frac{1}{2}$ 平均值，即 $(3.43 + 2.72)/2 = 3.08 \text{ \AA}$ ，并深 $\epsilon^* = 11 \text{ KJ/mol}$ 。

4.2.2 Polanyi吸附势能理论及其处理

Polanyi等对多分子层物理吸附提出了吸附势能理论，他们认为固体表面存在着一种势能场，气体分子进入这种势能场吸附力所及的范围就被吸附，此吸附层似围绕星球的大气层，在固体表面被压缩得最紧，随着离表面距离的增加，密度越来越降低，形成距固体表面高度 x 的变化具有不同密度的一层层等势能面。吸附平衡时同一势能面中少量吸附质的转移可视为无净的自由能变化，而吸附质被该势能场吸引力自气相拉入离表面 x 距离处所作的功以 ϵ_x 势能表示，它必等于因压缩而引起吸附质自由能的增加，即

$$\epsilon_x = \int_{P_g}^{P_x} V dP$$

自固体表面至 x 距离内所含吸附质的质量为

$$W = \Sigma \int_0^\infty (P_x - P_g) dx$$

式中 Σ ——固体吸附剂表面积。

若已知吸附质的状态方程，即能求出它的密度 ρ 与压力间的关系。

由上可知，高温下的气体吸附质只能在势场中方被压缩，在较低温度时，吸附质压力将达到其饱和蒸气压 P^0 ，而凝聚为液体。可以设想多分子层吸附的吸附量完全是气体在势能场中发生凝聚而形成的液膜。此吸附液膜的厚度与吸附气体在标准状况下的体积关系是

$$v = \frac{\sum x v_0}{V_1}$$

式中 v_0 ——标准状况的气体摩尔体积(22400厘米³/摩尔)；

V_1 ——液体的摩尔体积。

Dubinin-Radushkevich提出 x 和 ε_x 之间有下列经验关系：

$$x = x_0 \exp(-b\varepsilon_x^2)$$

而在 x 处恰好足以引起凝聚的势能为

$$\varepsilon_x = RT \ln P^0/P_g$$

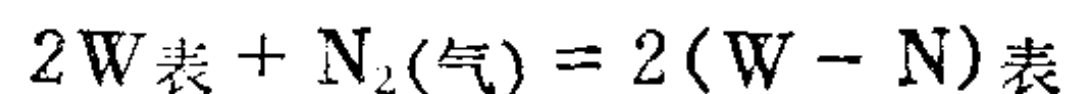
式中 P_g ——与吸附膜成平衡的蒸气压。

对于多孔性固体，经验式中 x_0 可作为孔体积， x 是在指定 P^0/P_g 值时的吸附体积。

4.2.3 化学吸附与Morse势能函数

化学吸附的吸附质与吸附剂之间本质上发生了表面化学反应，它们的粒子间有电子转移，且以相似于化学键的表面键力相结合。因此，化学吸附有以下特点：

化学吸附本身是一个化学反应，化学吸附热与化学反应热相似，一般大于41.8kJ/mol。氮在钨上的解离是一个很好的化学吸附之例，它的表面反应可以写成：



其焓变为：

$$\Delta H_{\text{吸附}} = D_{N_2} - 2x \quad (4.2-8)$$

式中 D_{N_2} ——氮分子的解离能，它等于941kJ/mol；

x ——W-N表面键的结合能。

x 的大小表示W-N表面键的强度。根据恒温恒压下热力学的自由能基本公式和自由能降低原理，上述吸附反应发生的条件是：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

为负值。

对大多数吸附来说，三维空间运动的分子变成局限于二维表面时，运动自由度的减少导致熵变为负值。所以，通常 $\Delta H_{\text{吸附}} = \text{负值}$ ，即化学吸附一般是放热的。此时 $x > \frac{1}{2} D_N$ ，就会发生可测量的化学吸附。不过，在化学吸附过程中也有可能出现吸热现象。这是由于分子在表面上吸附时解离成非常活泼的物种所致。氧原子在Ag表面上也是一种化学吸附，Ag表面有电子向氧转移，使氧变成 $O\delta^-$ 。这是从Ag表面上测出的功函数升高而发现的。

化学吸附总是单分子层的。若将固体物质切出一新剖面，其表面上原有的化学键被破坏而形成剩余的价键结合力，它只能与直接接触的分子单层起作用。吸附质与吸附剂(或基底)一对粒子间所生成的化学键键合势能，可借用一近似描述的Morse势能函数经验方程来表示：

$$U(r) = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_e)]\}^2 \quad (4.2-9)$$

式中 D_e ——吸附剂表面粒子将吸附质粒子键合一起所处的势能井之深度，即一孤对粒子从无穷远至键合粒子间的平衡距离 r_e 的结合能，参见图4.2；

r ——孤对原子中表面一原子与吸附质一原子间任意的距离；

a ——双原子分子的弹力常数。

Morse势能曲线具有比Lennard-Jones曲线能井较深和 r_e 较小的特点。

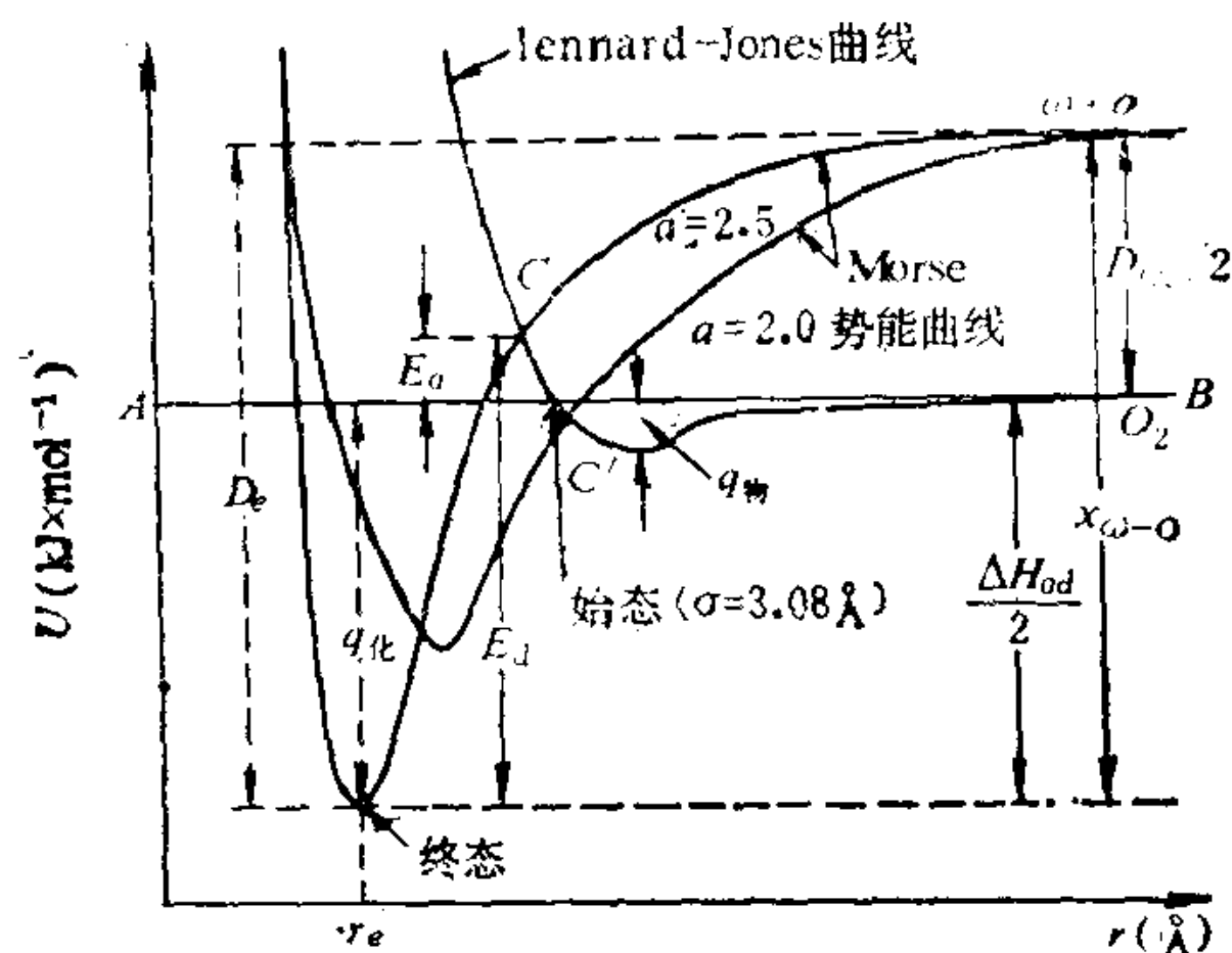
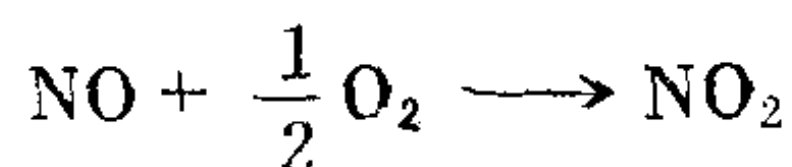


图 4.2 氧在钨上的物理吸附和化学吸附的计算曲线
(c 为 $a=2.5$ 的转变点; c' 为 $a=2.0$ 的转变点)

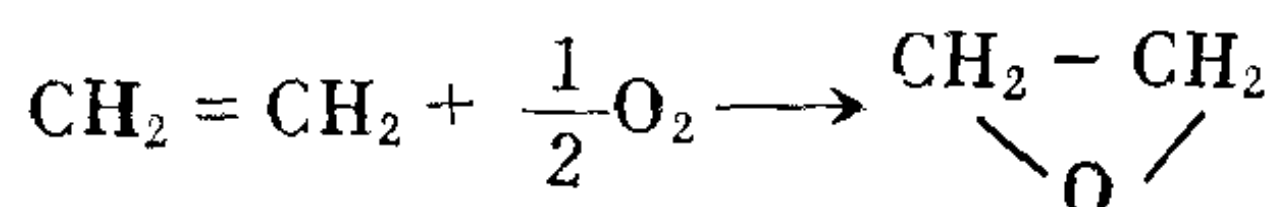
化学吸附具有高度选择性。大量的实验事实表明, 特定的吸附质在吸附剂表面上产生的化学吸附随吸附剂的不同而异, 且与特定金属的不同晶面有巨大关系。例如, CO在金属表面上的化学吸附, 有下列两种键型可能发生或者同时发生:



这取决于使用哪种金属及其所具有的选择性, 且表现在固体吸附剂(或催化剂)表面的活性中心上, 迄今, 由于



反应的NO只能在Pt上进行化学吸附, 所以, 一直使用着Pt催化剂。而



的反应仅能使用Ag效率才比较高。又如氮在钨上的解离化学吸附必须在其(100)面上进行, 若在(110)面上便不会发生。

事实上,单凭吸附热大小或是否单分子层吸附来作为判断物理吸附和化学吸附的分界线不全是清晰的。有时会出现一种吸附热 $<41.8\text{kJ/mol}$ 的化学吸附和物理吸附混沌区域,即吸附热只有每摩尔十几千焦的化学吸附。另外,化学吸附虽然仅有一层,但有时化学吸附层上面也会再发生物理吸附。

4.2.4 吸附势能图

气体分子与固体表面间的相互作用可由势能图 4.2 表示。 O_2 在 W 上解离吸附的情况,是以 Lennard-Jones 和 Morse 二势能曲线来描绘。若以无限距离的 O_2 分子与表面 W 原子间作用的势能为零。则 AB 线以下为势能负值,而 AB 线以上为势能正值。于是 Morse 曲线中 O 原子与表面 W 原子间在无限距离时的作用势能,实际上就是 O 原子能量比 O_2 分子的高 $\frac{1}{2}$ 解离能。氧原子与表面钨之间的平衡距离 r_e 取 2.35\AA ,这是氧原子单键半径与钨点阵参数之半的总和。此势能井深 D_e 等于 W-O 结合能 $x_{\text{W-O}}$ 。

势能图中 Lennard-Jones 与 Morse 曲线的交叉点 C (或 C') 是物理吸附变为化学吸附的转换点,即始态的吸附质分子吸收活化能 E_a 克服势垒,在吸附剂 (或催化剂) 表面的活化中心上与表面物种形成过渡态,然后转成终态的化学吸附态,能量又降低了 E_d 。因此,该过程会产生吸附热 q , 即

$$E_d - E_a = q \quad (4.2-10)$$

图 4.2 的交叉点 C' 趋近于 AB 线或在它之下,说明此化学吸附的活化能很低。因此,该化学吸附很容易发生。甚至一个物理吸附的分子,可以在失去其物理吸附能量前,直接进入化学吸附而不需要活化能。且化学吸附的 Morse 曲线井深较浅,表现出其化学吸附与物理吸附的特性均不太明显,人们往往称它为非活化的化学吸附 (又称快化学吸附)。H₂ 在玻璃上的化学吸附就是其例。很多金属表面上吸附一些气体分子也是如此。这些吸附反应速率主要取决于气体分子与固体表面的碰撞速率。

若图 4.2 的 C 点相当高,从物理吸附过渡到化学吸附所需的活

化能，就等于 O_2 解离能相当大的分数，即它进入化学吸附前曾经处于具有相当高的能量，达到了能通过势垒的状态。因此，常称它为活化化学吸附(也称慢化学吸附)。显然，它进入化学吸附而尚未损失吸附能量前或所释放的吸附热 q 很小时，这种吸附是活性的。

4.3 吸附热与等量吸附方程

4.3.1 吸附热及其测定

根据(4.2-10)式，化学吸附热应等于脱附(或反向反应)活化能 E_d 与化学吸附活化能 E_a 的差值。习惯上，将放热的化学吸附热取正值。

图4.3表示化学吸附的部分势能曲线(各零点能的简图)。当分子与表面的始态变成化学吸附的终态时，一般会释放热量。按照微观可逆原理，一个基元反应返回时，也是一个基元反应，且必须是经过同一过渡态的逆过程。当吸附质从表面脱附时，也需要吸收脱附活化能 E_d ，从而变为上述的过渡态再回复到体系的始态。所以，脱附往往吸热，它是 q 的负值。

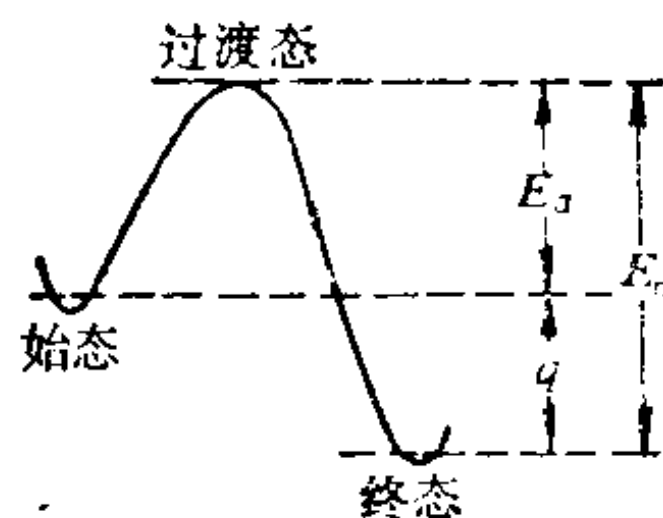


图 4.3 化学吸附的部分势能曲线

化学吸附热的大小表征其吸附键(合)的强弱。吸附热越大，表示吸附键越强，反之则越弱。如果遇到的是物理吸附，通常 $E_a = 0$ ，或者是吸附活化能 $E_a \approx 0$ 的那些吸附过程，则 $E_d = q$ 。吸附热的测定可以获得有关表面与吸附质相互作用的信息。

气体与固体表面的吸附平衡时，可以应用Clausius-Clapeyron方程

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{RT^2}$$

来计算吸附热。这时 P 是吸附平衡中的气体压力， ΔH 应以吸附焓变来代替。由于吸附焓变一般不是常数，它依赖于表面覆盖度 θ （吸附量与单分子层饱和吸附量之比），因此，上述的方程式必须修改为在指定覆盖度 θ 下吸附气体的平衡压力与温度的关系式，即

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = \frac{\Delta H_{st}}{RT^2} \tag{4.3-1}$$

式中 ΔH_{st} ——指定 θ 下的等量吸附焓变。

等量吸附热

$$q_{st} = -\Delta H_{st}$$

上式积分后为：

$$\left(\ln \frac{P_2}{P_1}\right)_{\theta} = \frac{q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{4.3-2}$$

按上式要求，可以利用两个温度下测量所得的吸附等温线(图4.4a)或两个压力下的吸附等压线(图4.4b)，取得两个相对应的 P 和 T 数据，代入(4.3-2)等量吸附方程则可求出 q_{st} 。

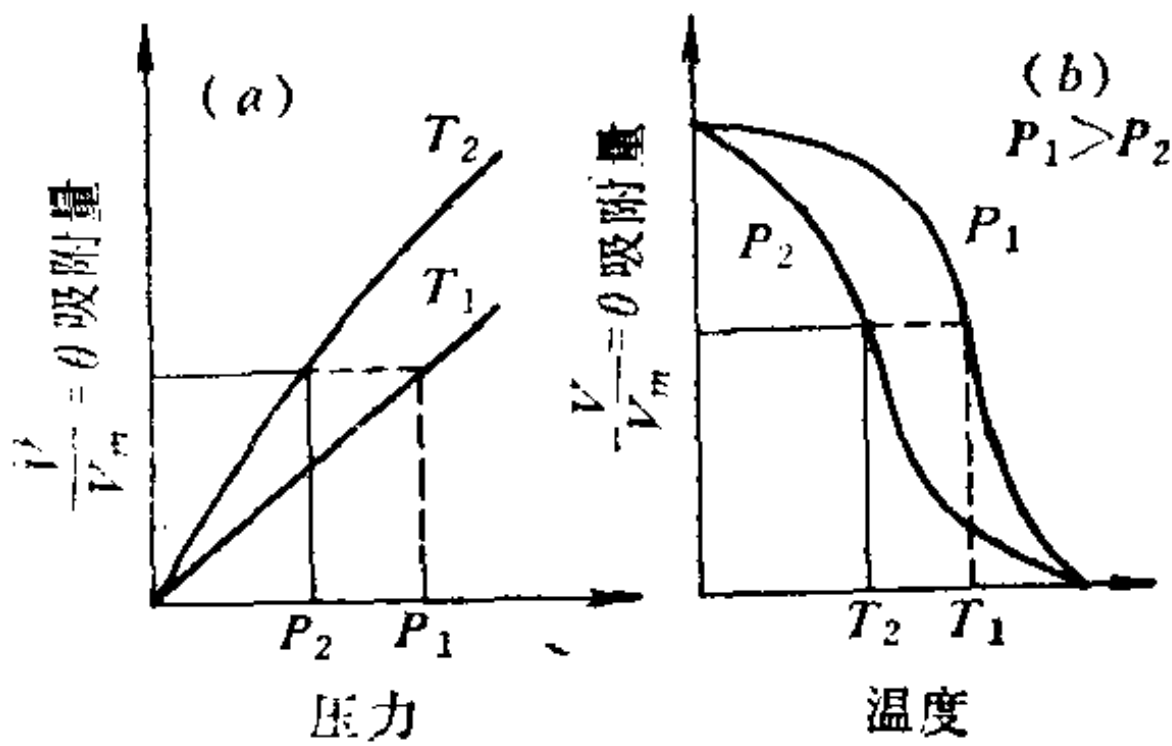


图 4.4 吸附曲线示意
(a) 等温曲线 (b) 等压曲线

测量吸附热的另一些方法是通过直接量热法测量。通常使用量热器，测量已知量某气体在金属膜上吸附所引起的温度升高。有时可在细金属丝（又作为电阻温度计）上进行气体吸附，升高的温度通过测定丝电阻变化而得到 ΔT 。以上两种实验都可计算出吸附在干

净固体表面上的气体 i 所释放的 q_i ，也能计算指定覆盖度 θ 下的量热法微分吸附热

$$q_{di} = \left(\frac{\partial q_i}{\partial n_i}\right)_{T, V}$$

式中 n_i^s ——某复盖度 θ 下被某表面吸附的气体 i 摩尔数。

于是等量(微分)吸附热

$$q_{s,i} = q_{d,i} + PV = q_{d,i} + nRT \quad (n \text{ 摩尔})$$

一般, 可以假定被吸附气体 i 是理想的, 常温下 RT 与 $q_{d,i}$ 相比可以忽略不计。

4.3.2 等量吸附方程与吸附热关系式的热力学推导

假定某气体2在吸附剂1上达到吸附平衡时, 其表面上吸附质的化学势 μ_2 应等于该吸附质气体的化学势 μ_g , 由于

$$\mu = f(T, P, \Gamma)$$

式中 Γ ——固体表面单位面积上的吸附量 $\frac{n_2^s}{A}$, 它正比于复盖度 θ 。

当吸附量不变而温度变化时, 化学势即随之而改变, 达到新平衡后

$$d\mu_2 = d\mu_g$$

按照热力学基本公式, 表面上吸附质2的化学势变化为:

$$d\mu_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_2}{\partial \Gamma} d\Gamma = -\bar{S}_2 dT + \bar{V}_2 dP + \frac{\partial \mu_2}{\partial \Gamma} d\Gamma$$

式中:

$$\text{偏微摩尔熵 } \bar{S}_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial n_2^s} \right)_{T, P, n_j}$$

$$\text{偏微摩尔体积 } \bar{V}_2 = (\partial V / \partial n_2^s)_{T, P, n_j}$$

该纯气体的

$$d\mu_g = -\tilde{S}_g dT + \tilde{V}_g dP$$

摩尔熵

$$\tilde{S}_g = S_g / n_g$$

摩尔体积

$$\tilde{V}_g = V_g / n_g$$

则

$$-\bar{S}_2 dT + \bar{V}_2 dP + \frac{d\mu}{d\Gamma} d\Gamma = -\tilde{S}_g dT + \tilde{V}_g dP$$

在一定的吸附量 Γ (即覆盖度 θ 一定) 条件下, 上式可化为:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_r = \frac{\tilde{S}_g - \bar{S}_2}{\tilde{V}_g - \bar{V}_2}$$

在吸附的情况下 \bar{V}_2 很小, 与 V_g 对比可以忽略不计。当该气体可作理想气体处理时, 则

$$\tilde{V}_g = RT/P$$

根据吸附平衡条件, 即

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$$

$$\Delta S = \tilde{S}_g - \bar{S}_2 = \frac{\tilde{H}_g - \bar{H}_2}{T}$$

因此, 可以得到:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_r = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (4.3-3)$$

从上式的推导可知, 等量吸附热等于 气体 摩尔焓减去吸附质 2 的偏摩尔焓, 即

$$\begin{aligned} q_{st} &= -\Delta H_{st} = \tilde{H}_g - \bar{H}_2 \\ &= \tilde{U}_g + (P\tilde{V})_g - \left[\frac{\partial (U_2 + PV)}{\partial n_2} \right]_{T, P, n_j} \end{aligned}$$

设吸附的 V 很小, 对比 U_2 值在吸附表面的 PV 可不予考虑。由于

$$(dU)_V = \delta q$$

所以

$$\begin{aligned} q_{di} &= \tilde{U}_g - \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial U_g}{\partial n_{i,g}}\right)_{T, V} - \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} \\ &= \left(\frac{\partial q}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} \end{aligned}$$

它是恒温恒容条件下的微分吸附热。对于理想气体

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T, P} - \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T, V} = 0$$

对于其它物质, 两者的差值虽然不一定等于零, 但其差值因吸附

的 V 可不予考虑, 甚至对比 $(P\tilde{V})_g$ 也可以忽略不计。所以, 理想气体的 q_{st} 和 q_d 关系确实可以表示为:

$$q_{st} = q_d + (P\tilde{V})_g = q_d + RT \quad (n = 1 \text{ 摩尔}) \quad (4.3-4)$$

4.4 界面二维状态方程和吸附等温式

当三维空间活动的气体被固体吸附剂单层物理吸附在表面上时, 该气体就丧失了一个自由度而成为二维活动状态。所以, 此时可以应用界面二维状态方程来描述。

4.4.1 界面二维状态方程

在气相与凝聚相接触的体系中, 可以将其分成 α 与 β 两个体相及表面相 σ 等三部分。当建立吸附平衡时, 体系的自由能为:

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^\sigma = G^{\alpha,\beta} + G^\sigma$$

根据热力学基本公式:

$$G = f(T, P, n_1, n_2 \dots \dots)$$

假如体系自由能发生微量变化, 则

$$dG = dG^{\alpha,\beta} + dG^\sigma = - \sum_{\alpha,\beta,\sigma} V dp + \sum_{\alpha,\beta,\sigma} \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (4.4-1)$$

表面相上的 $V^\sigma dp$ 与 $\sum_{\alpha,\beta} V dp$ 比较可以不予考虑, 但表面相所表

现的二维体系表面功 γdA 必须给予考虑。如果体系从始态按原比例增加各组分的量到 $n_1, n_2, n_3 \dots \dots$ 的终态, 而 μ_i 和 γ 均不会变化。那么, 对上式积分即可得:

$$G = \sum_{\alpha,\beta,\sigma} \mu_i n_i + \gamma A + \sum_{\alpha,\beta} V p \quad (4.4-2)$$

若在同样的始态到终态的等温变化过程中不按原组成比例增加, 则

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, \sigma} (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i) + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_{\alpha, \beta} (V dp + p dV) \quad (4.4-3)$$

在等温条件下，取其中表面相的

$$dG^\sigma = \gamma dA + \sum_{\sigma} \mu_i dn_i \quad (4.4-4)$$

和
$$dG^\sigma = \sum_{\sigma} \mu_i dn_i + \sum_{\sigma} n_i d\mu_i + \gamma dA + Ad\gamma \quad (4.4-5)$$

比较上述两式，可以得到Gibbs-Duhem方程在表面上的应用公式，即

$$\sum_{\sigma} n_i d\mu_i + Ad\gamma = 0 \quad (4.4-6)$$

设单纯是气体吸附质2吸附在固体1表面上，则

$$-d\gamma = \frac{n_2^\sigma}{A} d\mu_2 = \Gamma d\mu_2 \quad (4.4-7)$$

Γ_2 为固体1单位表面积上的吸附量（或称表面超量），而此吸附气体化学势及其压力的关系可用理想气体热力学化学势公式表示时，则

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln p \quad (4.4-8)$$

因此

$$-d\gamma = \frac{n_2^\sigma}{A} RT d \ln p = \frac{n_2^\sigma RT}{A_{s,p} W} d \ln p \quad (4.4-9)$$

式中表面积 A 等于比表面积 $A_{s,p}$ 乘以吸附剂重量。对于某一给定的吸附剂则其 $A_{s,p}$ 不变，但恒温下的不同 P 值其吸附平衡量 $\frac{n_2^\sigma}{W}$ 也不同。将 (4.4-9) 式积分，即

$$\begin{aligned} - \int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma &= \frac{RT}{A_{s,p}} \int_0^P \frac{n_2^\sigma}{W} d \ln p \\ \gamma_0 - \gamma &= \pi = \frac{RT}{A_{s,p}} \int_0^P \frac{n_2^\sigma}{W} d \ln p \end{aligned} \quad (4.4-10)$$

式中 γ_0 ——纯净吸附剂表面张力；

γ ——铺有单分子层吸附质的吸附剂表面张力；

π ——表面膜压力或二维表面空间压力。

π 代表吸附在吸附剂表面上的分子向四周扩散平动的一种单位长度上推动力。通常的气-固物理吸附平衡可用下式表示：

$$n_2^\sigma/W = C p$$

这是Henry定律在表面吸附上的应用，即一定温度和低压下的吸附量与气体压力成直线关系，比例常数 C 是Henry吸附平衡常数。于是(4.4-10)式成为：

$$\pi = \frac{RT}{A_{s,p}} \int_0^p C p \frac{dp}{p} = \frac{RT}{A_{s,p}} C p = \frac{\tilde{N} k T}{A_{s,p}} \frac{n_2^\sigma}{W} \quad (4.4-11)$$

式中 $A_{s,p} W / n_2^\sigma \tilde{N} = \Sigma$ ，是分子所占的表面积。则

$$\pi \Sigma = k T \quad (4.4-12)$$

这就是表面相中表面吸附二维理想气体方程。如果需要二维空间压力 π 化为三维空间压力 p 时，可将 π 除以表面吸附膜厚度 τ ，即一般是

$$p = \frac{\pi}{\tau}$$

例如，有一厚度 τ 为 $10^{-9}m$ 数量级的表面膜，如果 π 值约为 $10^{-2}N/m$ ，则 $p = 10^{-2}/10^{-9} = 10^7$ 牛顿/米²，其 $10^7/1.013 \times 10^5$ 值接近100大气压如此高的压力时，表面相中的吸附质就不再服从上述理想气体方程。这与采用三维空间理想气体方程的修正方法一样，可以作面积的修正，即用 $(\Sigma - \Sigma_0)$ 代替 Σ ， Σ_0 是吸附分子的真实面积，则

$$\pi (\Sigma - \Sigma_0) = k T \quad (4.4-13)$$

或模仿Vander Waals真实气体状态方程

$$\left(\pi + \frac{a}{\Sigma^2} \right) (\Sigma - b) = k T \quad (4.4-14)$$

式中 $b = \Sigma_0$ ，与引力修正项 a 都是二维常数。因此，该式称为

Vander Waals型二维状态方程。

4.4.2 吸附等温方程

若以固体表面吸附气体与二维状态方程的内在关系作为依据，并把Henry定律在表面吸附上的方程

$$n_2^s/W = Cp$$

改为

$$\begin{aligned}\theta &= \text{吸附量/单层饱和吸附量} \\ &= mp\end{aligned}$$

则吸附质在表面上的占据分数 θ 很小时，可近似地认为只有吸附分子与吸附剂的相互作用，而完全忽略了吸附分子之间的作用力。因此，启用(4.4-13)式可以导出吸附等温方程。

在恒温条件下，对(4.4-13)式微分得：

$$d\pi = -\frac{kT d\Sigma}{(\Sigma - \Sigma_0)^2} \quad (4.4-15)$$

上述

$$\begin{aligned}\pi &= \gamma_0 - \gamma \\ d\pi &= -d\gamma \\ \Sigma &= \frac{A_s p W}{\pi_2^s \tilde{N}}\end{aligned}$$

因此，将(4.4-3)式改成：

$$\frac{\Sigma d\pi}{kT} = d\ln p$$

它与(4.4-15)式结合可得：

$$-\frac{\Sigma d\Sigma}{(\Sigma - \Sigma_0)^2} = d\ln p \quad (4.4-16)$$

将上式左边的分子和分母除以 Σ_0 ，又令 $\Sigma/\Sigma_0 = \bar{X}$ ，则

$$-\frac{\Sigma/\Sigma_0 d(\Sigma/\Sigma_0)}{\left(\frac{\Sigma - \Sigma_0}{\Sigma_0}\right)^2} = -\frac{\bar{X} d\bar{X}}{(\bar{X} - 1)^2} = d\ln p \quad (4.4-17)$$

它的不定积分是：

$$\frac{X}{X-1} - \ln(X-1) = \ln p + B$$

由于

$$X = \frac{\Sigma}{\Sigma_0} = \frac{1}{\theta}$$

所以

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + \frac{1}{1-\theta} = \ln p + B \quad (4.4-18)$$

当 $P \rightarrow 0$ (或浓度 $\rightarrow 0$) 时, $\theta \rightarrow 0$, 则上式化为:

$$\ln \theta = \ln p + (B-1)$$

它与Henry定律

$$\ln \theta = \ln m + \ln p$$

比较, 说明

$$B-1 = \ln m$$

于是

$$B = \ln m + \ln e$$

因此, (4.4-18) 可以变为:

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{1}{1-\theta} = \ln p + \ln m + \ln e$$

消去自然对数而得:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{1}{1-\theta}\right) = e m p = m' p \quad (4.4-19)$$

或

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = m p$$

这些公式只适用于吸附质分子相互之间无作用力或者吸附浓度为稀疏的情况。如果 θ 很小, $\exp\left(\frac{1}{1-\theta}\right) \rightarrow 0$, 则 (4.4-19) 式可以变为:

$$\theta/1-\theta = m p \quad \text{或} \quad \theta = m p / 1 + m p \quad (4.4-20)$$

这就是Langmuir吸附等温式。

倘若必须考虑吸附质分子间的相互作用，也可以由(4.4-14)式导出另一吸附等温式，即

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a\theta}{bkT}\right) = mp \quad (4.4-21)$$

当 $a \rightarrow 0$ 时，也就是说，吸附质分子间的相互作用可以忽略不计，则上式仍然会变为(4.4-19)式。Ross和Winkler发现温度为77.8K时氮在炭黑上吸附的 θ 值等于0.1—0.5之间的吸附等温线符合(4.4-21)式。

根据(4.4-20)式，设 $\theta = V/V_m$ ，又可将此式写成直线形式，即

$$P/V = 1/mV_m + P/V_m \quad (4.4-22)$$

式中 V ——吸附气体在标准状况下的体积；

V_m ——等于 $A/\Sigma \tilde{N} \times 22400$ 厘米³；

Σ ——吸附分子占位面积；

A ——固体表面积；

\tilde{N} ——Avogadro数

4.5 吸附等温式的动力学推导

实验结果表明，可以将大多数的吸附等温线归纳为五种主要类型。其中较通常的一种是具有类似于单分子层饱和吸附的性质，它属于Langmuir吸附等温式所描述的吸附等温线。

4.5.1 Langmuir吸附等温式的动力学推导

Langmuir根据具有单调地趋于极限吸附之类特征的吸附等温线形状提出了以下假定：

表面是均匀的，所有吸附位置具有同等吸附性能；

吸附只能在吸附位上达到单分子层饱和为止；

每一吸附分子的能量与其它分子的存在无关，因此，吸附热

与覆盖度无关。

当体系达到吸附的动态平衡时，吸附和脱附速率相等。通常，吸附速率取决于：

吸附质分子与吸附剂表面碰撞的速率，从气体动力学理论导出，在压力 P 时的碰撞速率为 $P/(2\pi mkT)^{1/2}$ ；

表达未占表面吸附位置的覆盖度函数 $f(\theta)$ ；

具有吸附活化能 E_a 的分子占总分子数的分数，即Boltzmann因子 $\exp(-E_a/RT)$ ；

具有能量大于 E_a 的分子碰撞在空位上被吸附的几率即粘附系数 S 。

因此，

$$r_a = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} f(\theta) S \exp(-E_a/RT) \quad (4.5-1)$$

式中 r_a ——吸附速率。

脱附速率取决于：

表达覆盖度的函数 $f'(\theta)$ ；

具有脱附活化能 E_d 的被吸附分子占总被吸附分子数的分数；

具有能量大于 E_d 的被吸附分子在表面占位上的脱附几率 k_d ，即脱附速率常数。

所以

$$r_d = k_d f'(\theta) \exp(-E_d/RT) \quad (4.5-2)$$

式中 r_d ——脱附速率。

于是，在吸附平衡时有：

$$P = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} k_d f'(\theta)}{S f(\theta)} \exp\left(\frac{E_a - E_d}{RT}\right) \quad (4.5-3)$$

对于非解离吸附

$$f(\theta) = 1 - \theta \text{ (空间分数)}$$

$$f'(\theta) = \theta \text{ (占位分数)}$$

$$E_a - E_d = -q \text{ (吸附热的负数)}$$

因此，吸附等温式为：

$$P = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{k_d}{S} \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-q/RT) \quad (4.5-4)$$

或 $P = \theta/b(1-\theta)$

式中的 $b^{-1} = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{k_d}{S} \exp(-q/RT)$ 。

因此，可将 (4.5-4) 式重新整理为：

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (4.5-5)$$

从上述的Langmuir方程可知，低压时 $bP \ll 1$ ， θ 正比于 P ；高压时 $bP \gg 1$ ，则 $\theta \rightarrow 1$ 。

由以上的讨论得知，Langmuir等温式可分别从表面吸附的二维气体状态方程和化学动力学速率方程导出。所以，它同样适用于物理吸附和化学吸附的单分子层吸附平衡体系。事实上，自Langmuir等温式所描述的吸附等温线不一定是单分子层的吸附，如某些仅含小孔径的微孔吸附剂虽发生多分子层吸附，但其中有些等温线却呈现Langmuir等温式所描述的形式。

若有两种气体共存于表面而发生竞争吸附时，其结果将取决于它们的分压及其与吸附热，粘附系数等有关的 b 值大小。利用上述原理也能导出：

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{和} \quad \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (4.5-6)$$

如果分子吸附时解离成两个碎片，且各占据一个吸附位置。由于它们在大量的空位条件下是独立几率事件，两个碎片占空位的几率是每个碎片占一个空位几率的乘积。脱附时两个碎片必定结合而形成脱附分子，因此，两个碎片脱附时之几率是每个碎片脱附几率的乘积，即

$$f(\theta) = (1 - \theta)^2 \text{ 和 } f'(\theta) = \theta^2$$

于是, 吸附等温式为:

$$P = \frac{1}{b} \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right)^2 \quad \text{或} \quad \theta = \frac{(bP)^{1/2}}{1 + (bP)^{1/2}} \quad (4.5-7)$$

低压时 $(bP)^{1/2} \ll 1$, 则 $\theta = (bP)^{1/2}$, 此时吸附的表面覆盖度与气体压力的平方根成正比关系。

Langmuir模型的缺点之一是假定吸附热与覆盖度无关。因为通常的表面是不均一的, 各吸附部位是不等效的, 随着覆盖度增加, 其吸附活性会逐渐降低。且吸附物种间的相互作用增强。这些因素均能大大地改变吸附热。

4.5.2 其它吸附等温式的动力学推导

Elovich等人提出, 在不均匀表面的吸附过程中, 可以作如下假定:

吸附活化能随 θ 线性地增强, 而脱附活化能随 θ 线性地下降;

吸附具有中等覆盖度, 在等温下平衡时, $\frac{1 - \theta}{\theta}$ 可看作常数。

因此

$$E_a = E_a^0 + \alpha\theta, \quad E_d = E_d^0 - \beta\theta$$

和

$$q = E_d - E_a = (E_d^0 - E_a^0) - (\alpha + \beta)\theta = q_0 - X\theta \quad (4.5-8)$$

式中 E_a^0 、 E_d^0 、 q_0 ——分别相当于 $\theta = 0$ 时的吸附活化能、脱附活化能和吸附热;

α 、 β 、 $X = \alpha + \beta$ ——分别是吸附活化能、脱附活化能和吸附热随 θ 变化的系数, 可以认为是常数。

α 、 β 和 X 的大小取决于吸附质性质、吸附剂性质和表面状况。按照上述的化学吸附动力学方法同样可以导出:

$$\theta = \frac{RT}{X} \ln(A_0 P) \quad (4.5-9)$$

式中

$$A_0 = \frac{S e^{-E_a^0/RT}}{\sqrt{2\pi mkT}} (1-\theta)/k_d \theta e^{-E_d^0/RT}$$

它是与起始 ($\theta = 0$) 吸附热 (或吸附焓变) 等有关的常数, 此式称 Temkin 吸附等温式。适用于气-固催化过程中 θ 与 $\ln P$ 呈线性关系的那些化学吸附等温线, 这是工业上常用的公式。

Freundlich 等发现某些中等程度的吸附和脱附过程的活化能与 θ 的对数呈线性关系, 即

$$E_a = E_a^0 + \alpha \ln \theta$$

$$E_d = E_d^0 - \beta \ln \theta$$

和 $q = q_0 - X \ln \theta$

因而, 用同样的方法能导出:

$$\theta = k P^{RT/X} = k P^{1/n} \quad (4.5-10)$$

式中

$$k = \left(\frac{S e^{-E_a^0/RT}}{\sqrt{2\pi mkT}} f(\theta)/k_d f'(\theta) e^{-E_d^0/RT} \right)^{RT/X}$$

$$n = X/RT$$

$$X = \alpha + \beta$$

对于指定的吸附过程, n 有特定值。此式正与 Freundlich 等人原来提出描述中等程度物理吸附和化学吸附的经验式在形式上是一致的, 所以将它们统称为 Freundlich 吸附等温式。固体吸附剂表面在溶液中的吸附往往采用该形式表达, 但这时其 k 和 n 都是经验常数, 而 P 以浓度 C 代之。

4.6 BET 吸附等温式

Brunauer-Emmett-Teller 等人注意了其它四类吸附等温线具有多层吸附的现象, 所以提出以下假定:

固体表面允许多分子层吸附, 其中的第一层吸附可用

Langmuir假定来描述；

每一吸附分子层可建立各自的吸附平衡；

第二层以上的各层吸附是相同的，它全靠各层间吸附分子的范德华力相互作用，其吸附热均可视为吸附质的液化热。

设表面未覆盖的面积为 S_0 ，单分子吸附层上暴露的面积为 S_1 ，第二吸附层上暴露的面积为 S_2 ，……；第一层的吸附热为 q_1 。第二层以上的吸附热都为液化热 q_v ，且各层的吸附活化能 $E_a \approx 0$ ，于是 $E_d \approx q$ 。体系的吸附达到平衡时：

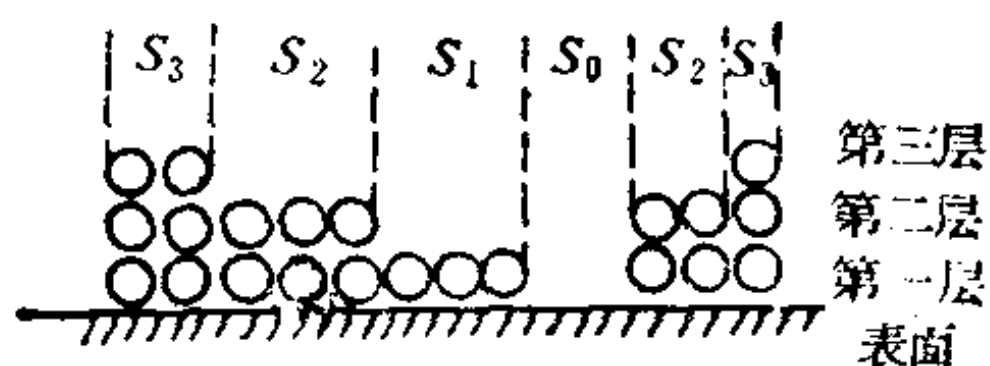


图 4.5 BET模型的一小部位

吸附速率 = 脱附速率

$$\left. \begin{array}{l} \text{第一层吸附平衡 } a_1 P S_0 \\ \text{第二层吸附平衡 } a_2 P S_1 \\ \vdots \\ \text{第 } i \text{ 层吸附平衡 } a_i P S_{i-1} \end{array} \right\} \begin{array}{l} = b_1 S_1 e^{-q_1/RT} \\ = b_2 S_2 e^{-q_v/RT} \\ \vdots \\ = b_i S_i e^{-q_v/RT} \end{array} \quad (4.6-1)$$

由 (4.6-1) 式可得：

$$\left. \begin{array}{l} S_1 = a_1 / b_1 P e^{q_1/RT} S_0 = y S_0 \\ S_2 = a_2 / b_2 P e^{q_v/RT} S_1 = x S_1 \\ \vdots \\ S_i = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = C x^i S_0 \end{array} \right\} \quad (4.6-2)$$

式中

$$\frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3} = \frac{a_4}{b_4} = \dots = \frac{a_i}{b_i}$$

$$y = \frac{a_1}{b_1} P e^{q_1/RT}$$

$$x = \frac{a_2}{b_2} P e^{q_v/RT}$$

$$C = \frac{y}{x} = \left(\frac{a_1 b_i}{b_1 a_i} \right) e^{(q_1 - q_v)/RT}$$

吸附剂的总面积是:

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + \dots S_i = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (4.6-3)$$

若以 V_0 表示单位表面积铺满单分子层所需气体的体积, 则被吸附的气体总体积是:

$$V = V_0 (1S_1 + 2S_2 + 3S_3 + \dots + iS_i) = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} iS_i \quad (4.6-4)$$

整个固体表面铺满单分子层所需气体的体积为:

$$V_m = V_0 S \quad (4.6-5)$$

吸附量与铺满单分子层吸附量之比是:

$$\begin{aligned} \frac{V}{V_m} &= \frac{\sum_{i=0}^{\infty} iS_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} = \frac{CS_0 \sum_{i=1}^{\infty} iX^i}{S_0 + CS_0 \sum_{i=0}^{\infty} X^i} = \frac{C \frac{X}{(1-X)^2}}{1 + C \frac{X}{1-X}} \\ &= \frac{CX}{(1-X)(1-X+CX)} \end{aligned} \quad (4.6-6)$$

上式是根据级数展开式由

$$\sum_{i=1}^{\infty} X^i = X(1 + X + X^2 + \dots) = X(1-X)^{-1}$$

和

$$\sum_{i=1}^{\infty} iX^i = X \frac{d}{dX} \sum_{i=1}^{\infty} X^i = X \frac{d}{dX} \left(\frac{X}{1-X} \right) = X(1-X)^{-2}$$

导出的。当 $X=1$ 时, $V \rightarrow \infty$, 表面被气体所凝聚的液体盖住, 而与它平衡的气体压力是此液体的饱和蒸气压 P^0 , 即

$$\frac{a_2}{b_2} P^0 e^{q_v/RT} = 1$$

于是

$$\frac{1}{P^0} = \frac{a_2}{b_2} e^{q_v/RT}$$

而

$$X = \frac{P}{P^0}$$

因此，整理(4.6-6)式得：

$$P/V(P^0-P) = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{C V_m} \frac{P}{P^0} \quad (4.6-7)$$

这就是 $BET = \text{常数}$ 吸附等温式。 $\frac{P}{V(P^0-P)}$ 对 $\frac{P}{P^0}$ 作图得一直线，斜率为 $\frac{C-1}{C V_m}$ ；当 $P/P^0 \rightarrow 0$ 时，此直线的外推线交纵坐标所得截距是 $\frac{1}{V_m C}$ 。如果通过（斜率 + 截距）的倒数计算，就能求得 V_m 。(4.6-6) 式描述了除 Langmuir 等温线外的其它四类吸附曲线中的两类，可见图4.6。因此， BET 公式取得了很大成就，促使许多科学家在此基础上对其作修正，以便更好地符合实验结果。

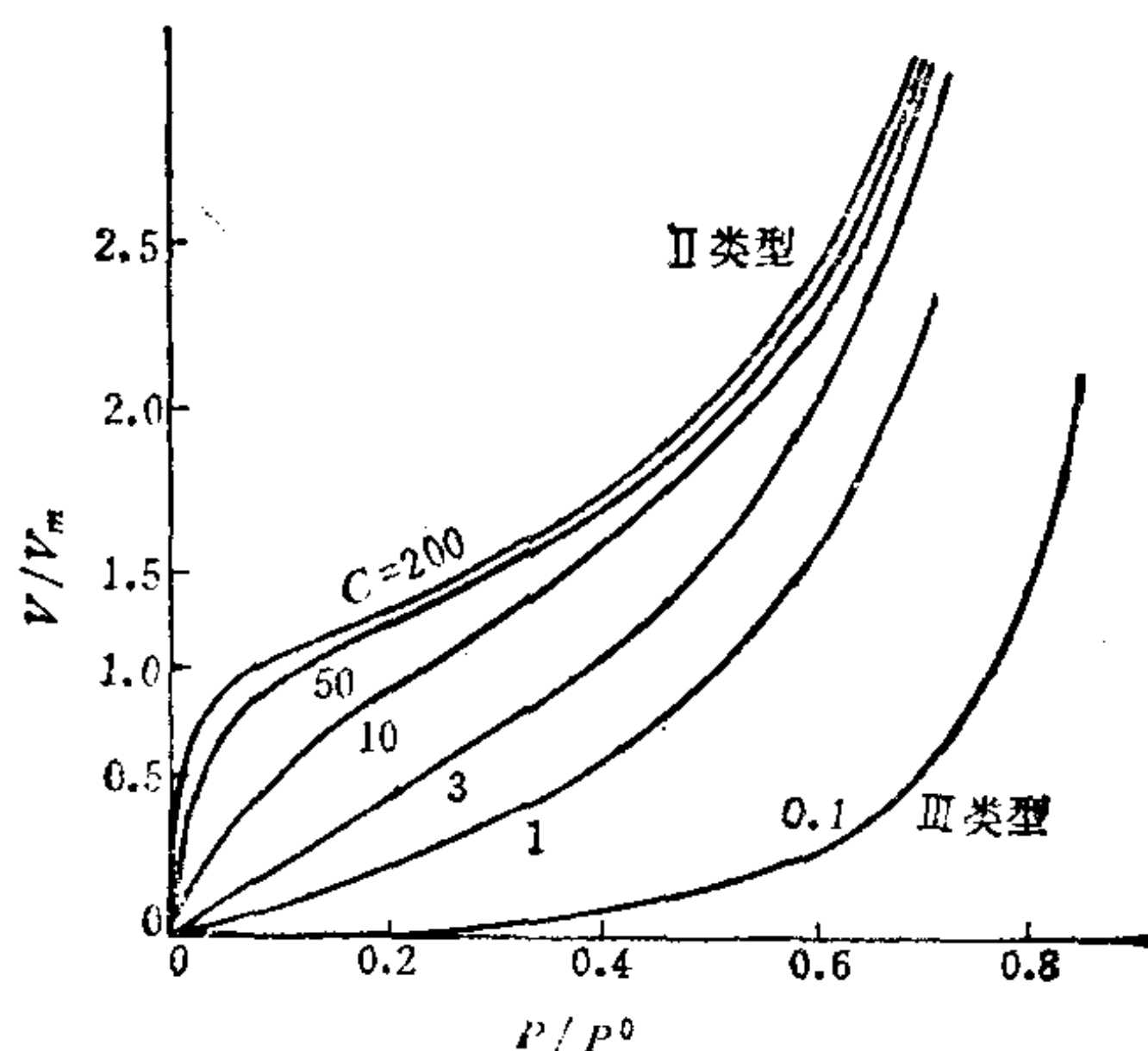


图 4.6 BET 吸附等温线

II 类型: $q_1 \gg q_v$, C 很大的情况

III 类型: C 很小的情况

如果固体表面微孔穴中的吸附虽然犹如毛细管凝聚那样，但仅限于 n 层多分子吸附，则

$$V/V_m = \sum_{i=0}^n iS_i / \sum_{i=0}^n S_i = C \sum_{i=1}^n iX^i / \left[1 + C \sum_{i=1}^n X^i \right] \quad (4.6-8)$$

而

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n X^i &= X + X^2 + \dots + X^n \\ &= X(1 + X + \dots + X^{n-1}) \\ &= X \frac{1 - X^n}{1 - X} \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n iX^i &= X \frac{d}{dX} \sum_{i=1}^n X^i \\ &= X \frac{d}{dX} \left[\frac{X(1 - X^n)}{1 - X} \right] \\ &= X \left[\frac{1 - (n-1)X^n + nX^{n+1}}{(1 - X)^2} \right] \end{aligned}$$

由此可得BET≡常数公式：

$$V/V_m = \frac{CX}{1-X} \frac{[1 - (n+1)X^n + nX^{n+1}]}{[1 + (C-1)X - CX^{n+1}]} \quad (4.6-9)$$

$q_1 \gg q_v$ 时， $C \gg 1$ ，倘若吸附等温线起始部分 $X \ll 1$ ，那么(4.6-6)式就可简化为：

$$V/V_m = CX / (1 + CX) \quad (4.6-10)$$

由此式得：

$$dV/dX = V_m C / (1 + CX)^2 > 0$$

和

$$d^2V/dX^2 = -2V_m C^2 / (1 + CX)^3 < 0$$

则起始曲线向上凸，又因 $n \rightarrow \infty$ ，后半段发生毛细管凝聚，吸附

量猛增而使曲线急剧地往上翘，呈现出Ⅱ类型的形状。若 C 非常大而 X 仍很小时，(4.6-6)又可简化为：

$$V/V_m = 1/1 - X \quad (4.6-11)$$

由此只要知道 P/P^0 和相应的 V 数据，就可算出 V_m 。所以，时常粗略地将 V 对 P/P^0 的第二类曲线凸出部位的转折点，近似地视为此处的纵坐标 V 值等于 V_m 而估算固体表面铺满单分子层所需气体的体积。

当 $q_1 < q_v$ 时， $C \ll 1$ ，若 X 也远小于1，则

$$V/V_m = CX/1 - 2X \quad (4.6-12)$$

从此式得知

$$dV/dX = V_m C / (1 - 2X)^2 > 0$$

$$d^2V/dX^2 = 4V_m C / (1 - 2X)^3 > 0$$

所以，起始曲线呈凹形，而后半段因 $n \rightarrow \infty$ ，曲线急剧地上升，因此形成了Ⅲ类型的吸附等温线。

倘若 n 只能是有限的吸附分子层，那么，上述两种曲线的最后部分便出现饱和现象而转成趋于平坦的形状，即分别属于第Ⅳ和Ⅴ类型的吸附等温线。然而，当 $q_1 \gg q_v$ 时，则 C 很大，但吸附层数 $n = 1$ 时，公式即可还原为Langmuir方程。 C 越大，吸附气体也容易达到饱和体积 V_m 。

从实验而言，BET公式易于应用，由不同的 P 和 V 分别而得的 V_m 值（或分别算出的固体催化剂表面积）都很一致。这里的 V_m 是将重量为 w 的吸附剂（或催化剂）表面上形成单分子层饱和吸附的气体，换算成在标准状况下的体积，而 $V_{mSP} = V_m/W$ 则可按以下方程计算吸附剂（或催化剂）的比表面。

$$A_{SP} = A/W = \tilde{N} \Sigma_0 V_{mSP} / 22400 \quad (4.6-13)$$

BET模型的假设并非完全真实的，其中有关吸附能与定位多层吸附的假设往往与实际的吸附剂表面构型不相符合。现已发现，如果吸附剂表面存在微孔，那么应用BET处理所求得的面积将产生误差。

4.7 吸附等温式和吸附熵的统计热力学处理

4.7.1 吸附等温式的统计热力学讨论

采用平衡关系的动力学推导和讨论虽然直观易于理解,但有一普遍的缺陷,它一般需作更多的假设, Fowler和 Guggenheim 等人认为吸附分子与气体分子的不同在于其势能、熵和局部配分函数有了变化。

根据 Langmuir 定位吸附假定,平动运动的气体分子吸附后,被限制在定域的位置上,其分子平动熵几乎变为零。且在基本假定中还认为固体表面上之吸附中心是均匀的,与邻近吸附分子之间无相互作用,其物理含义是一个吸附中心吸附了一个分子所放出的能量 ϵ 有一定值。以气态分子势能为零作参考状态,吸附分子势能应为 $-\epsilon$,它与位置被占的程度(覆盖度)无关。

气体的配分函数可以写为:

$$Q^g = Q_{\text{平}}^g Q_{\text{内}}^g \quad (4.7-1)$$

吸附分子表面态的配分函数写成:

$$Q^s = Q_{\text{位}}^s Q_{\text{内}}^s e^{\epsilon/kT} \quad (4.7-2)$$

Q^s 只是温度的函数, $Q_{\text{内}}$ 是由转动, 振动, 电子跳动……等配分函数组成的。按照量子力学描述和统计力学所推得的一维平动配分函数为:

$$Q_{\text{平(一维)}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} a \quad (4.7-3)$$

粒子的二维平动配分函数是:

$$Q_{\text{平(二维)}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) a^2 \quad (4.7-4)$$

粒子的三维平动配分函数：

$$Q_{\text{平(三维)}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} a^3 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} kT/P \quad (4.7-5)$$

式中 a —— 位阱箱边长；

a^3 —— 位阱箱体积。

由于吸附分子是从空间运动的三个平动自由度变为限制在面积是 $a^2 = \sigma$ 二维位阱箱中的二个平动自由度，再加上一个垂直于表面的吸附键振动自由度，所以

$$Q_{\text{位}}^s = Q_{\text{平(二维)}}^s Q_{\text{振(吸附键)}}^s \quad (4.7-6)$$

也就是说， $Q_{\text{位}}^s$ 是由二维平动配分函数与一维振动配分函数之乘积组成，其中 $Q_{\text{振(吸附键)}}^s$ 作为简谐振子的一个振动自由度〔能态 $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0$ 〕的配分函数，它应是：

$$Q_{\text{振}}^s = \frac{\exp(h\nu_0/2kT)}{\exp(h\nu_0/kT) - 1} \quad (4.7-7)$$

若吸附键是弱的， $h\nu_0/kT \ll 1$ ，则 (4.7-7) 式可按级数展开而得：

$$Q_{\text{振}}^s \approx kT/h\nu_0$$

于是 (4.7-6) 式可变为：

$$Q_{\text{位}}^s = \frac{2\pi mkT}{h^2} \frac{\sigma kT}{h\nu_0} \quad (4.7-8)$$

现有 N 个分子在表面的 S 个位置上吸附，按可分辨方法数计算热力学几率，第一个吸附分子有 S 个方法吸附，第二个吸附分子有 $(S-1)$ 个方法等等。 N 个分子的吸附方法数是：

$$S(S-1) \cdots \cdots (S-N+1)$$

或 $S!/(S-N)!$

由于分子不可分辨，故有 $N!$ 个方法数是不可分辨的，所以应除

去它而得全配分函数 $Q_{\text{总}}^s$:

$$Q_{\text{总}}^s = \frac{S!}{(S-N)!N!} (Q^s)^N \quad (4.7-9)$$

令 (4.7-9) 式中的

$$\frac{S!}{(S-N)!N!} = Q_{\text{构型}}^s$$

这称作构型配分函数, 它是由给定状态的排列方法得出的, 与温度无关。引入统计热力学的 Helmholtz 自由能与配分函数的关系式:

$$F = -kT \ln Q$$

将 (4.7-9) 式代入, 且应用 Sterling 的近似处理

$$[X! = (X/e)^X]$$

则可得

$$\begin{aligned} F^s &= -kT [\ln S! - \ln N! - \ln (S-N)! \\ &\quad + N \ln Q_{\text{平(二维)}}^s Q_{\text{振(吸附键)}}^s Q_{\text{内}}^s + \frac{N\epsilon}{kT}] \\ &= -kT [S \ln S - N \ln N - (S-N) \ln (S-N) + \\ &\quad N \ln Q_{\text{平(二维)}}^s Q_{\text{振(吸附键)}}^s Q_{\text{内}}^s + \frac{N\epsilon}{kT}] \end{aligned} \quad (4.7-10)$$

已知恒温下吸附分子的化学势等于 F 对 N 的微商, 所以

$$\mu^s = kT \left[\ln \frac{N}{S-N} - \ln Q_{\text{平(二维)}}^s Q_{\text{振(吸附键)}}^s Q_{\text{内}}^s - \frac{\epsilon}{kT} \right] \quad (4.7-11)$$

对于理想气体的化学势, 同理可得:

$$\mu^g = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T = -kT \ln \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{P} Q_{\text{内}}^g \quad (4.7-12)$$

平衡建立后, 吸附分子与气相分子的化学势必相等, 即

$$\mu^s = \mu^g$$

因此

$$\frac{N}{S-N} = \frac{P}{kT} \left[\left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right] \\ \times \frac{Q_{\text{平(二维)}}^s Q_{\text{振(吸附键)}}^s Q_{\text{内}}^s}{Q_{\text{内}}^g} \quad (4.7-13)$$

若将(4.7-13)式左边的分子和分母都除以 S (其中 $N/S = \theta$)，
则

$$\theta/1-\theta = bP \quad \text{或} \quad \theta = bP/1+bP \quad (4.7-14)$$

这是通过统计力学配分函数推得的Langmuir吸附等温式。比较
(4.7-13)与(4.7-14)两式可知：

$$b = \left[\left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} / kT \right] \exp(\varepsilon/kT) Q_{\text{位}}^s Q_{\text{内}}^s / Q_{\text{内}}^g \\ = b_0 \exp(q/RT)$$

由此可见， b 与(4.5-5)式中的 b 显然有不同之处。如果将
(4.7-8)式代入，即可得：

$$b = \frac{\sigma}{\nu_0} (2\pi mkT)^{-1/2} \left(Q_{\text{内}}^s / Q_{\text{内}}^g \right) \exp(q/RT)$$

式中 σ ——一个分子占据吸附位置的面积；

ν_0 ——以吸附键结合的吸附位与吸附分子相对地沿垂直界面
方向的基态振动频率，在很弱的情况下，可视为吸附
分子向界面吸附位在单位时间内的碰撞次数。

$1/\nu_0 = \tau_0$ ，它代表每次碰撞所需的时间，一般约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$
秒。因此， b_0 具有频率因子的性质。根据Frenkel的意见：

$$\tau_0 e^{q/RT} = \tau$$

为吸附分子在表面上逗留（或吸附）的平均时间。倘若 τ 值具有
长达几个振动周期的时间，就可合理地认为已经发生了吸附。当
 q 值约为化学吸附的数量级时， τ 值就变得很大。

4.7.2 吸附熵

(1) 构型熵

将 N 个分子的

$$Q_{\text{构型}}^s = \frac{S!}{(S-N)!N!}$$

代入统计热力学有关熵与配分函数的关系式

$$Q_{\text{构型}}^s = k \ln Q_{\text{构型}}^s$$

并除以 N 而得每个分子的表面吸附构型熵 $S_{\text{构型(分子)}}^s$ ，经过Sterling的近似处理而表示如下：

$$S_{\text{构型(分子)}}^s = -k \left[\frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) + \ln \theta \right] \quad (4.7-15)$$

式中：

$$\theta = N/S;$$

$S_{\text{构型(分子)}}^s$ —— 积分熵。

微分熵是通过运算式：

$$\bar{S} = \partial(NS)/\partial N = S + N(\partial S/\partial N)$$

得到：

$$\bar{S}_{\text{构型(分子)}}^s = -k \ln(\theta/1-\theta) \quad (4.7-16)$$

上式说明以统计热力学描述的 Langmuir 定位吸附模型是：吸附热是与 θ 无关的常数，但吸附熵可随 θ 而变化。

从另一极端的情况来看，假设固体表面的吸附分子具有完全流动性，则 N 个分子均有相同的几率吸附于 S 个吸附位的任一位置上。但由于分子的不可分辩性，所以， N 个分子表面吸附的

$$Q_{\text{构型(分子)}}^s = S^N/N!$$

每个分子的积分熵是：

$$\text{流动 } S_{\text{构型(分子)}}^s = \frac{k}{N} [N \ln S - \ln N!] = -k \ln \theta + k \quad (4.7-17)$$

微分熵为：

$$\text{流动 } \bar{S}_{\text{构型(分子)}}^s = -k \ln \theta \quad (4.7-18)$$

若以上四个吸附的分子构型熵公式均乘以 Avogadro 数 \bar{N} , 就可化为每摩尔吸附分子的构型熵。

(2) 吸附熵

根据统计热力学中的

$$S = U/T + R \ln Q$$

公式, 对于定位吸附, 由吸附键引起的一个自由度振动对熵的贡献是:

$$\begin{aligned} S_{\text{振(吸附键)}}^s &= R \left\{ \frac{h\nu_0/kT}{e^{h\nu_0/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu_0/kT}) \right\} \\ &\approx R[1 - \ln(h\nu_0/kT)]_{\text{(弱吸附键)}} \end{aligned} \quad (4.7-19)$$

通常将 77K 的 N_2 的 ν_0 选为 10^{12}秒^{-1} , 则

$$S_{\text{振(吸附键)}}^s = 12.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

如将吸附位置当作二维位阱箱, 则 N 个分子的二维平动配分函数为 $[(2\pi mkT/h^2)\sigma]^N$, 通过运算得其摩尔吸附平动熵:

$$\bar{S}_{\text{平(二维)}}^s = R \ln(MT\sigma) + 267.1 \quad (4.7-20)$$

对于 77K 的氮气, $\sigma = 16.2 \times 10^{-20}\text{米}^2$, 此时

$$\bar{S}_{\text{平(二维)}}^s = 47.8\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

假设表面吸附分子具有完全流动性, 表面吸附 N 个分子的总配分函数是 $Q_{\text{构型}}^s Q_{\text{位}}^s$, 而 $Q_{\text{位}}^s$ 中只有表面二维平动配分函数 $Q_{\text{平(二维)}}^s$ 。因此, $Q_{\text{平(二维)}}^s$ 中的 a^2 不再是定位的吸附位置面积, 而应代之以总表面积 A (它等于吸附位置面积 σ 乘以吸附位置数 S , 且 $A/N = \frac{\sigma}{\theta}$), 即

$$Q_{\text{平(二维)}}^s = (S^N/N!) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \sigma \right)^N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} A \right)^N / N! \quad (4.7-21)$$

$Q_{\text{平(二维)}}^s$ 对摩尔微分熵的贡献为:

$$\bar{S}_{\text{平(二维)}}^s = -R \ln \theta + R \ln (MT\sigma) + 267.1 \quad (4.7-22)$$

等号右边第二、三项正好是(4.7-20)式所提供的非构型部分的贡献。

现已知1摩尔气体的总配分函数为:

$$Q_{\text{总}}^g = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N \quad (4.7-23)$$

对于理想气体

$$V/N = kT/P$$

令 $P = 101325$ 帕斯卡标准态下, 应用 Sterling 近似处理, 按照统计热力学中熵与配分函数的关系式可得 Sackur-Tetrode 公式:

$$\bar{S}_{\text{平}}^{0g} = R \ln (T^{5/2} M^{3/2}) + 76.46 \quad (4.7-24)$$

例如: 77K 氮 $M = 28 \times 10^{-3}$ 千克, 则 $\bar{S}_{\text{平}}^{0g} = 122.15 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

根据以上的讨论, 可以对吸附熵进行各种估计, 第一种极端情况如 77K 时在固体吸附剂表面上覆盖度 $\theta = 0.5$ 的氮, 假设只有构型熵的定位吸附, 则

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{\text{定位吸附}}^0 &= -R \ln (\theta / 1 - \theta) - \bar{S}_{\text{平}}^{0g} \\ &= 0 - 122.15 = -122.15 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

对于吸附形成流动膜的第二种极端情况:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{\text{流动吸附}}^0 &= -R \ln \theta + \bar{S}_{\text{平(二维)}}^s - \bar{S}_{\text{平}}^{0g} \\ &= 5.8 + 47.8 - 122.15 = -68.55 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

由此可知, 吸附熵的估算能判别其吸附属于何种状态。如按 Langmuir 模型, 就务必设想吸附位置的作用相当于一个位阱箱, 且存在一个弱吸附键, 于是

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{\text{定位吸附}}^0 &= -R \ln (\theta / 1 - \theta) + \bar{S}_{\text{平(二维)}}^s + S_{\text{振(吸附键)}}^s - \bar{S}_{\text{平}}^{0g} \\ &= 0 + 47.8 + 12.2 - 122.15 = -62.15 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

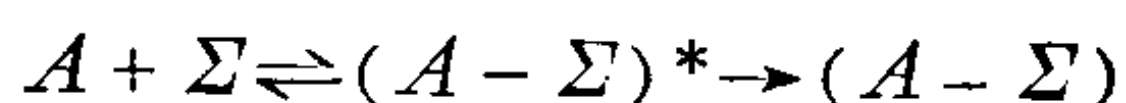
以上都只是简略的估算，实际上为了确定吸附膜的状态，还需要有关表面流动性和表面振动态及转动态的重要信息。

4.8 吸附动力学的过渡态理论

固体吸附剂或催化剂表面上的吸附可视为一种特殊的反应过程，Eyring等人提出的化学反应过渡态理论被用来解释某些吸附现象。现对表面上的定位吸附和流动吸附两种不同的情况分别作如下讨论。

4.8.1 定位吸附的活化络合物

由于定位吸附，吸附分子在吸附剂表面的吸附位原位上与其表面物质形成不再移动的活化络合物，即



式中 Σ ——吸附剂表面的吸附位；

$(A - \Sigma)^*$ ——活化络合物。

当吸附势能曲线能垒顶点（见图4.3）的活化络合物与气相分子 A 和表面可吸附空位 Σ 达到统计平衡时，假定活化络合物的振动与一般分子不同，它的每次振动都会导致脱附或吸附，即活化络合物以频率 ν 沿垂直于表面的反应坐标振动，也就是分子 A 在表面上沿反应坐标与可吸附位 Σ 碰撞而吸附和解吸的过程。设浓度 $C^*(=N^*/S)$ 代表单位面积上活化络合物的分子数，则单位面积上的吸附速率为：

$$r_a = \nu C^* \quad (4.8-1)$$

式中 ν ——络合物的分解频率；

νC^* ——分解速率，而平衡时等于吸附速率。

在均匀表面上生成活化络合物的平衡常数为：

$$K^* = \frac{C^*}{C_g C_\Sigma} = \frac{N^*}{(N_g/V) N_\Sigma} = \frac{Q^*}{(Q_g/V) Q_\Sigma} \quad (4.8-2)$$

式中：

$C_g = N_g/V$, 即单位体积的气体分子数;

Q_g 为气体 A 的全配分函数;

$C_s = N_s/S$, 即单位表面积上的可吸附空位数;

Q_s 为可吸附空位的全配分函数;

Q^* 为活化络合物的全配分函数。

由于基态能级坐标零点能的选择会影响全配分函数的数值, 因而也影响热力学数据。所以, 设 Q' 以基态能量定为零的配分函数值, Q 是基态能量定为 ϵ_0 的配分函数值, 则

$$Q = e^{-\epsilon_0/kT} Q' = e^{-U_0/RT} Q'$$

因此, 分别自各个配分函数中分出相应的零点能玻兹曼因子为 $e^{-U_0^*/RT}$ 、 $e^{-U_{0g}/RT}$ 和 $e^{-U_{0s}/RT}$ 。则 (4.8-2) 式可以变为:

$$K^* = \frac{Q'^*}{(Q'_g/V) Q'_s} e^{-E_a/RT} \quad (4.8-3)$$

$$E_a = U_0^* - U_{0g} - U_{0s}$$

即它代表活化络合物与反应物的零点能差值, 称绝对零度时的吸附活化能。

根据上述的假定, 由于该活化络合物沿反应坐标的一个自由度振动没有回复, 因此, 其振动频率不高。若振动频率很低, 即 $h\nu/kT \ll 1$, 则沿吸附键的振动配分函数可以级数展开后取第一项:

$$\begin{aligned} Q'_{\text{振(吸附键)}}^* &= (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} = \left[1 - \left(1 - \frac{h\nu}{kT} \right) \right]^{-1} \\ &= kT/h\nu \end{aligned}$$

$Q'_{\text{振(吸附键)}}^*$ 可从 Q'^* 中分离, 于是得:

$$K^* = \frac{C^*}{C_g C_s} = \frac{Q''^* (kT/h\nu)}{(Q'_g/V) Q'_s} e^{-E_a/RT} \quad (4.8-4)$$

式中 Q''^* —— 分出沿吸附键的振动配分函数后的活化络合物配分函数。

将 (4.8-4) 式代入 (4.8-1) 式可得:

$$r_a = \nu C^* = C_g C_\Sigma \frac{Q''^*(kT/h)}{(Q'_g/V) Q'_\Sigma} e^{-E_a/RT} \quad (4.8-5)$$

按照上述的设想: 理想气体的

$$C_g = P/kT$$

它的 Q'_g/V 可以分离为:

$$(Q'_{\text{平}g}/V) (Q'_{\text{内}g})$$

即等于

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} Q'_{\text{内}g}$$

其中 $Q'_{\text{内}g}$ 是包括振动和转动的配分函数; 固体吸附剂若只有高频振动, 则可认为 Q'_Σ 等于 1; 如果活化络合物在吸附位上的定位吸附不会再移动, Q'^* 则不含平动和转动项, 只需考虑振动项, 除了沿吸附键方向的振动外, 尚有其它自由度的振动项, 以 $Q''_{\text{振}}$ 表示。当这些自由度的振动频率很高时, $Q''_{\text{振}} \rightarrow 1$ 。又假定单位面积上的可吸附位总数为 n_Σ , 而发生化学吸附的有效吸附位的分数为 $f(\theta)$, 则

$$C_\Sigma = n_\Sigma f(\theta)$$

因此, (4.8-5) 式变为:

$$r_a = \frac{h_{n_\Sigma}^2 Q''_{\text{振}}}{2\pi mkT Q'_{\text{内}g}} \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} f(\theta) e^{-E_a/RT} \quad (4.8-6)$$

此式与化学动力学所导出的吸附速率 (4.5-1) 式

$$r_a = \frac{SP}{(2\pi mkT)^{1/2}} f(\theta) e^{-E_a/RT}$$

比较, 粘附系数 S 应是:

$$S = \frac{h_{n_\Sigma}^2 Q''_{\text{振}}}{2\pi mkT Q'_{\text{内}g}} \quad (4.8-7)$$

显然, $S \ll 1$ 。

4.8.2 流动吸附的活化络合物

在多相催化反应中, 发现许多吸附过程所形成的活化络合物能在表面上移动。这时吸附位不必作为反应物来考虑, 但可设想只有在吸附位上方能形成络合物。在简单情况下, 气体分子与活化络合物之间的平衡常数变为:

$$K^* = C^*/C_g f(\theta) = \frac{Q^*/A}{Q_g/V} \quad (4.8-8)$$

同理可得:

$$r_a = \nu C^* = C_g \frac{kT}{h} \frac{(Q''^*/A) f(\theta)}{Q'_g/V} \exp(-E_a/RT) \quad (4.8-9)$$

式中:

$$E_a = U_0^* - U_{0g}$$

$f(\theta)$ ——可吸附位的空位分数。

若假定这种吸附活化络合物除了沿吸附键的振动外, 还具有与吸附质分子相同的振动和转动项。不过, 活化络合物只有 2 个平动自由度, 而气体分子却具有 3 个平动自由度。如果吸附质分子在气相中符合理想气体定律, 则

$$C_g = P/kT$$

代入 (4.8-9) 式可得:

$$r_a = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} f(\theta) \exp(-E_a/RT) \quad (4.8-10)$$

将此式与 (4.5-1) 式相比, 可知 $S = 1$ 。因此, 吸附动力学的过渡态理论预言, 流动吸附的吸附速率要比定位吸附的快得多, 这与实验结果是一致的。

若考虑表面上吸附的活化络合物不能进行直立翻滚式的转动, 即要失去一个转动自由度。对于双原子分子二个自由度的配分函数为:

$$Q_{\text{转}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \delta}$$

则该活化络合物的

$$Q_{\text{转}}^* = \left(\frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \delta} \right)^{1/2}$$

在这种情况下

$$r_a = \frac{P}{(2\pi m k T)^{1/2}} f(\theta) \left(\frac{h^2 \delta}{8\pi^2 I k T} \right)^{1/2} \exp(-E_a/RT) \quad (4.8-11)$$

则

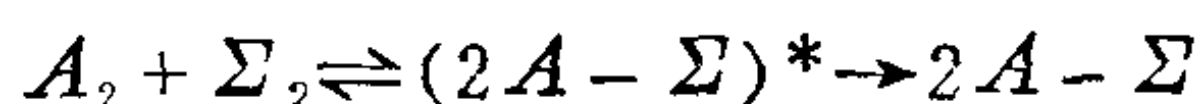
$$S = \left(\frac{h^2 \delta}{8\pi^2 I k T} \right)^{1/2} \approx 1 / \sqrt{Q_{g\text{转}}} \quad (4.8-12)$$

式中 δ —— 对称数；

I —— 双原子分子的转动惯量。

4.8.3 定位解离吸附

如果分子吸附在两个相邻的吸附位上，产生解离的同时形成活化络合物，即



令双空位浓度为：

$$C_{\Sigma_2} = \frac{1}{2} Z n_{\Sigma} f(\theta)$$

式中 Z —— 与任一单吸附位紧邻的吸附位数。一般固体点阵平面 $Z = 4$ ，其它情况与定位吸附所讨论的相同，其吸附速率可以表示为：

$$\begin{aligned} r_a &= C_g C_{\Sigma_2} \frac{kT}{h} \frac{Q''^*}{(Q'_g/V) Q'_{\Sigma_2}} \exp(-E_a/RT) \\ &= \frac{n_{\Sigma} h^2 Q''_{\text{振}}}{\pi m k T Q'_{\text{内}g}} \frac{P}{(2\pi m k T)^{1/2}} f(\theta) e^{-E_a/RT} \quad (4.8-13) \end{aligned}$$

因此

$$S = \frac{n_{\Sigma} h^2 Q''_{\text{振}}}{\pi m k T Q'_{\text{内}g}} \quad (4.8-14)$$

流动的解离吸附不含表面吸附位浓度，因而其速率方程与（4.8-10）公式相同。

由于配分函数与分子类型有关，对于单原子分子的定位化学吸附所形成的活化络合物不再移动，使2个平动自由度转化为2个振动项，当这些振动频率很高时， $Q''_{\text{振}} = 1$ ；同时单原子分子在气相中没有转动和振动项，则 $Q'_{\text{内}g} = 1$ 。对于双原子分子， $Q'_{\text{内}g}$ 包含有2个转动项和1个振动项。只有在振动频率很高时， $Q''_{\text{振}g} = 1$ ；它的定位吸附活化络合物相对于移动吸附，全失去2个平动自由度和2个转动自由度。前者由2个振动项取代，后者被2个扭转（torsional）振动取代，其中至少有一个是高频率的，所以 $Q''_{\text{振}}$ 含有3项。现举例计算粘附系数 S 于表4-1。

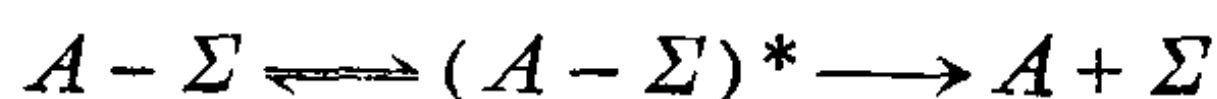
表 4-1 按吸附的过渡态理论计算的粘附系数 S 值

吸附质	$\frac{h^2}{2\pi m k T}$	$Q'_{\text{内}g}$	$Q''_{\text{振}}$ 值范围	定位吸附 S 值	流动吸附 S 值	
					未损失转动项	损失一个转动项
H原子	1×10^{-16}	1	1~4	0.1~0.4	1	/
H ₂ 分子	5×10^{-17}	3.5	1~8	$3 \times 10^{-2} \sim 0.2$	1	0.52
O ₂ , N ₂	$\begin{cases} 3.2 \times 10^{-18} \\ 3.6 \times 10^{-18} \end{cases}$	70	1~300	$10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$	1	0.12
CO	3.6×10^{-18}	110	1~300	$7 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$	1	0.1

注： $T=300K$ ， n_{Σ} 取 10^{15} ， $Q_{\text{振}}$ 上限值假定是假振动，H₂分子振动频率取 4×10^{12} 秒⁻¹，其他分子取 10^{12} 秒⁻¹。

4.8.4 过渡态理论在脱附过程中的应用

根据吸附动力学的过渡态理论，脱附过程的反应式可以变为：



这表明吸附的 A 分子与活化络化物能建立平衡，而脱附速率与活

活化络合物浓度 C^* 和沿吸附键方向无回复能力的振动频率 ν 成正比关系，因而

$$K = \frac{C^*}{C_s} = \frac{Q'^*/A}{Q'_s/A} e^{-E_d/RT} \quad (4.8-15)$$

式中：

$$E_d = U_o^* - U_{os}$$

C_s 为单位面积上被吸附的分子数 (N_s/A)；

$$N_s = n_\Sigma \theta;$$

θ 是占位分数。

整理 (4.8-15) 式得：

$$C^* = C_s \frac{Q'^*}{Q'_s} e^{-E_d/RT} = C_s \frac{Q''^* kT/h\nu}{Q'_s} e^{-E_d/RT}$$

于是

$$r_d = \nu C^* = \left(\frac{n_\Sigma}{A} \right) \theta \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{Q''^*}{Q'_s} e^{-E_d/RT} \quad (4.8-16)$$

式中 Q''^* —— 活化络合物分离沿吸附键振动配分函数后的配分函数；

Q'_s —— 被吸附 A 分子分离零点能后的配分函数。

如果活化络合物和吸附的 A 分子定位而不移动时， Q''^*/Q'_s 比值接近于 1。将 (4.8-16) 式与 (4.5-2) 式比较可得：

$$k_d = \left(\frac{n_\Sigma}{A} \right) \left(\frac{hT}{h} \right) \left(\frac{Q''^*}{Q'_s} \right) \approx \left(\frac{n_\Sigma}{A} \right) \left(\frac{kT}{h} \right) \quad (4.8-17)$$

根据以上的讨论，对 CO 从 Pt 表面上和 O₂ 从 W 表面上的脱附速率分别进行计算，其计算值与实验测定值相符合得很好。

4.9 吸附的前身态理论

当今世界上特别是发达国家，已从分子水平上来研究吸附反

应。常用的方法是将气体的工作压力降低至 10^{-8} — 10^{-6} 托 (torr) 是真空压强单位, 1 托相当于 1 毫米水银柱的压强) 范围内, 使吸附反应速率降低至质谱能够跟踪测定的程度。这样的吸附反应速率与如此低的气体压力是一级正比关系, 且它能随所吸附的气体量的变化, 吸附的实验结果常以粘附系数 S 与覆盖度 θ 的函数关系图来表示。

4.9.1 粘附系数与复盖度的关系曲线

4.5 中提出的粘附系数 S 就是吸附几率, 它的定义是:

$S = \text{气体吸附速率} / \text{气体与表面碰撞速率}$

吸附实验结果表明, 大多数吸附不是单分子层的, 于是在可能有多层吸附的情况下, 将覆盖度定义为:

$\theta = \text{吸附气体量} / \text{最大吸附量}$

在此采用的最大吸附量必须与单分子层的饱和吸附量严格地区分。测绘粘附系数随覆盖度等变化的曲线, 是一种广泛用于表征气体分子与金属表面间吸附反应的方法。显然对该曲线形状讨论的必要性是不言而喻的。

通常见到的 S 对 θ 所作的曲线中, 在一定条件下其曲线起始一段示出粘附系数 S 几乎不变, 继而 S 光滑地下降, 然后, 急速地降低, 当 $\theta = 1$ 时, 其 S 则为零。图 4.7 是这类典型的粘附系数

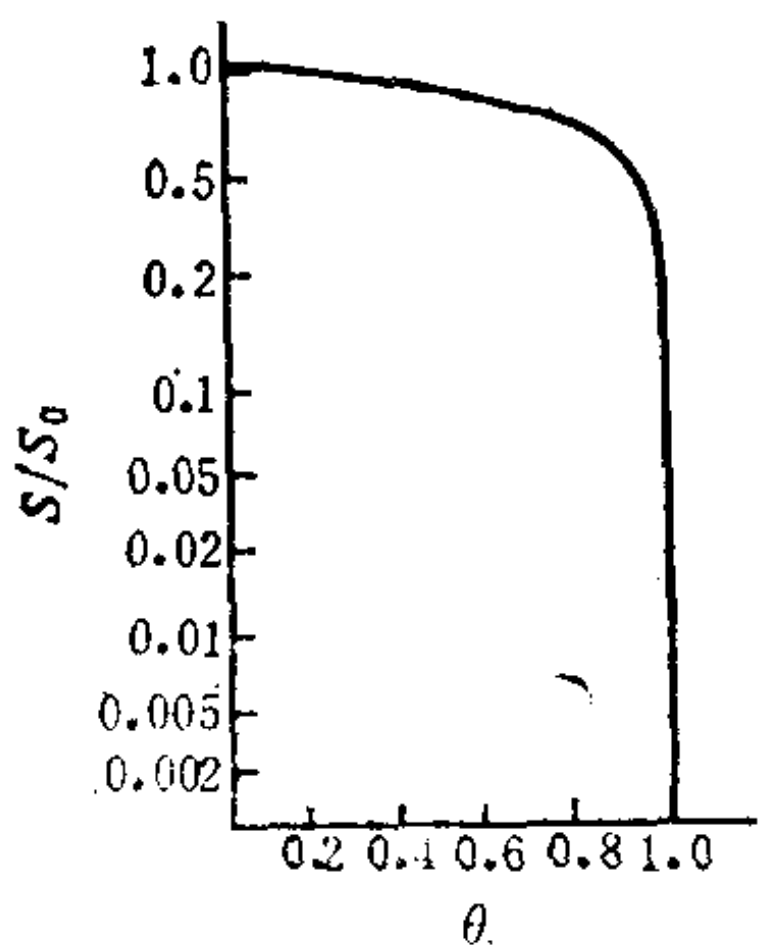


图 4.7 氢在铌上 160K 时的粘附系数曲线

S 与覆盖度 θ 间的关系曲线。将 $\theta \rightarrow 0$ 时的 S 值称为起始粘附系数 S_0 , 考察许多体系的 S_0 与温度之关系, 通常所见的 S_0 或随温度的变化很小, 或随温度的升高而减小, 即前者是 $dS_0/dT \approx 0$, 后者是 $dS_0/dT < 0$ 。许多表面化学工作者试图解释上述 S 对 θ 关系的典型曲线和 S_0

随温度升高而减少的现象。如果在 $\theta \rightarrow 0$ 时对 S_0 值与温度的关系

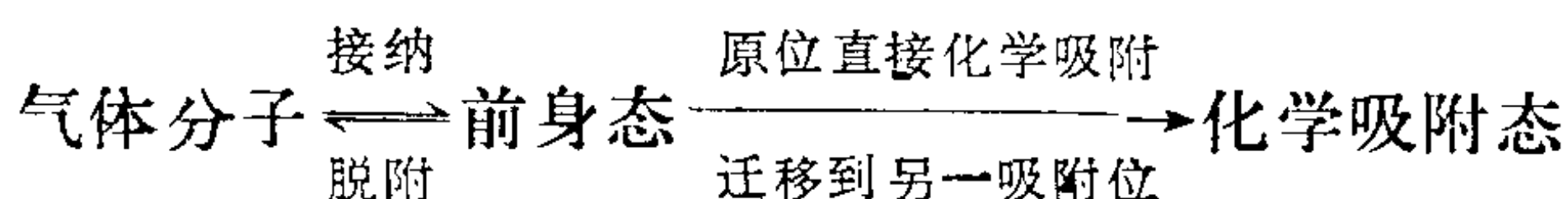
进行讨论，则不必考虑 θ 变化对气体分子在固体表面上 S 的影响，正如化学动力学中讨论反应速率常数 k_0 值时无需斟酌浓度的影响一样。同时，有关 S_0 值随温度变化，也可以采纳类似于化学反应动力学中常用的预平衡(Pre-equilibria)假定来解释。在均相气体化学反应中，存在反应速率随温度升高而降低的现象。例如： $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ 反应，可以假设存在着二个反应步骤，首先是预平衡 $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$ ，继而进行的反应是 $(\text{NO})_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ ，倘若温度升高，预平衡就向左方移动，导致总的反应速率常数降低。由此提出了类似预平衡形式的吸附前身态(或称先驱态)理论。

在前身态理论的动力学处理中又提出了一个捕获(trapping)系数 α ，它可以随温度升高而降低。若捕获是吸附反应速率的控制步骤，则由此将引起粘附系数的减小。必须注意，粘附和捕获是两个不同的概念，前者是进入强键合的化学吸附态的吸附概念，后者则是进入只产生能量变换的物理吸附态的吸附概念。实际上， S_0 随温度升高而减小的原因究竟是温度影响预平衡还是捕获系数，目前尚难于区别。

4.9.2 化学吸附的前身态理论

(1) 表面吸附过程的统计方法讨论

现在，对粘附系数曲线特有形状的解释，一般均采纳吸附的前身态理论。吸附前身态(即Precursor)是指形成一种很弱的化学吸附态。它是在表面上可移动的化学吸附过渡态物种，但不能与物理吸附态等同。例如， $\text{O}_2(\text{气}) \xrightarrow{\text{Ag}} \text{O}_2\text{吸}(\text{前身态，部分电荷由}\text{O}_2\text{向Ag转移，形成}\text{O}_2^{\delta+} \text{Ag}^{\delta-}\text{在表面上可移动的物种}) \rightarrow 2\text{O吸}$ 。所以，前身态理论模型可以下式表示：



它表示气体分子撞到吸附剂表面时被捕获而接纳为前身态，它又

可以与脱附建立平衡，形成前身态物种后，则由弱的吸附直接变成化学吸附，或者迁移到另一吸附位上形成化学吸附。

根据上述的模型，前身态分子所进行的各过程有两类。第一类是在空的化学吸附位上发生(归为类型1)，第二类是在已被吸附而形成前身态物种占据的化学吸附位上发生(归为类型2)。那么，前身态物种进行有效的各种步骤几率可以表示如下：

各种步骤的几率	类型1(在空位上)	类型2(在占位上)
化学吸附几率	P_a	P'_a
脱附几率	P_d	P'_d
迁移几率	P_m	P'_m

在空位上各种步骤的几率关系是： $P_a + P_d + P_m = 1$ 。由于占位上已经有了化学吸附的前身态物种，则该位上不可能再进行化学吸附，即 $P'_a = 0$ ，于是 $P'_d + P'_m = 1$ 。

倘若化学吸附过程中一个气体分子在表面上仅占据一个吸附位(adsorption of single site，单位吸附)，设此时的吸附覆盖度为 θ ，那么，一个前身态物种在已知化学吸附位上的脱附几率即是 θ ，而在空位上的吸附几率应为 $1 - \theta$ 。在这种情况下，第一个吸附空位开始吸附成为前身态物种或第一个前身态物种脱附和迁移，其各种步骤的几率分别以 $(P_a)_1$ 、 $(P_d)_1$ 和 $(P_m)_1$ 表示，则它们分别为：

$$\text{化学吸附几率 } (P_a)_1 = P_a(1 - \theta)$$

$$\text{脱附几率 } (P_d)_1 = P'_d\theta + P_d(1 - \theta)$$

$$\begin{aligned} \text{迁移几率 } (P_m)_1 &= 1 - (P_a)_1 - (P_d)_1 \\ &= 1 - P_d - P_a + \theta(P_a + P_d - P'_d) \end{aligned}$$

在第二个吸附空位上，前身态物种的吸附过程或第二个前身态物种的脱附与迁移等各种步骤几率，可以简单地假定它们分别与第一吸附位上的第一个前身态物种所发生的各种步骤几率相同，但它与前身态物种由第一吸附位向第二吸附位迁移的几率有关，则

$$\text{化学吸附几率}(P_a)_2 = (P_m)_1 P_a (1 - \theta)$$

$$\text{脱附几率}(P_d)_2 = (P_m)_1 \{P_d' \theta + P_d (1 - \theta)\}$$

$$\begin{aligned} \text{迁移几率}(P_m)_2 &= (P_m)_1 \{1 - P_a - P_d + \theta(P_a + P_d - P_d')\} \\ &= (P_m)_1^2 \end{aligned}$$

对于第三个吸附位和其它吸附位的前身态吸附过程，脱附或迁移等各种步骤几率各自均有类似的表达式。于是所测粘附系数可表示如下：

$$\begin{aligned} S = \sum_i (P_a)_i &= P_a (1 - \theta) \{1 + (P_m)_1 + (P_m)_1^2 + \dots\} \\ &= P_a (1 - \theta) [1 - (P_m)_1]^{-1} \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} S &= P_a (1 - \theta) / 1 - (P_m)_1 \\ &= P_a (1 - \theta) / [P_a + P_d - \theta(P_a + P_d - P_d')] \end{aligned} \quad (4.9-1)$$

当 $\theta = 0$ 和 $S \rightarrow S_0$ 时，则

$$S_0 = P_a / (P_a + P_d) \quad (4.9-2)$$

上式具有统计意义。将(4.9-1)式等号二边除以 S_0 ，即

$$\begin{aligned} S/S_0 &= \frac{P_a (1 - \theta) / P_a (1 - \theta)}{S_0 [P_a + P_d - \theta(P_a + P_d - P_d')] / P_a (1 - \theta)} \\ &= \frac{1}{S_0 [P_a + P_d - \theta(P_a + P_d - P_d')] / P_a (1 - \theta)} \\ &= \{S_0 [(1 - \theta)(P_a + P_d) + \theta P_d'] / P_a (1 - \theta)\}^{-1} \\ &= [P_a (1 - \theta) + S_0 \theta P_d' / P_a (1 - \theta)]^{-1} \\ &= [1 + S_0 \theta P_d' / P_a (1 - \theta)]^{-1} \\ &= \left[1 + \frac{\theta K}{1 - \theta} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (4.9-3)$$

上式称为Kislink理论公式。该理论公式只有一个可调参数 K ，而

$$K = S_0 P_d' / P_a = P_d' / (P_a + P_d)$$

对于指定的 θ 值，任意给定一 K 值就能得到一粘附系数比值 S/S_0 。它随 θ 变化而改变，由作图而得的 S/S_0 与 θ 的依赖关系曲线可见

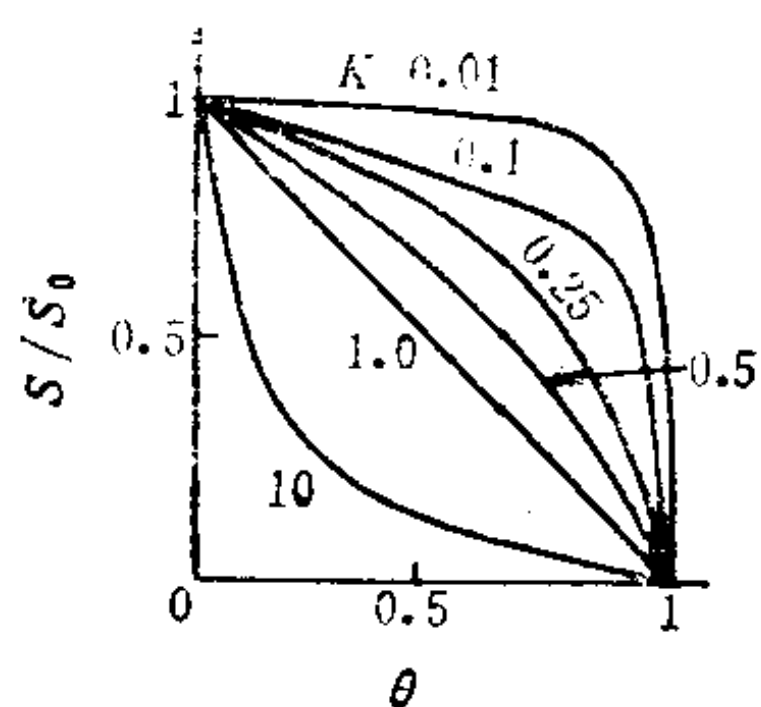


图 4.8 在不同 K 值下，自(4.9-3)式算得单位吸附的粘附系数理论值曲线

图4.8。当 K 值变小时，粘附系数比值就增大。该图中曲线的形态与 H_2 在铯上吸附的实验曲线一致。所以，从前身态理论出发，根据几率计算，可以得到形态与实验相符的曲线，这是该理论成功之处。

(2) 表面吸附过程的动力学讨论方法

若以类似于气相反应动力学的方法来讨论前身态理论在表面吸附反应过程中的应用，也可以提出以下的模型：



这里 α ——进入前身态的捕获系数；

f —— A 分子流向表面的流量；

A_a ——化学吸附的 A 分子；

k_d^* 、 k_a ——分别为从前身态 (A^*) 脱附和转化为化学吸附的速率常数。

该模型认为， A^* 分子转化为化学吸附与 A^* 分子找到化学吸附的活性空位几率有关，即与 $(1 - \theta)$ 成正比关系。

根据化学动力学中常用的稳态处理法， A 分子的吸附前身态生成速度是：

$$d[A^*]/dt = \alpha f - k_d^*[A^*] - k_a[A^*]g(\theta) = 0 \quad (4.9-4)$$

对于单位吸附 $g(\theta)$ 就是 $(1 - \theta)$ ，而双位（离解）吸附 $g(\theta)$ 取 $(1 - \theta)^2$ 。按上述实验测量的粘附系数定义，则

$$\begin{aligned} S &= \text{化学吸附速率} / \text{气体分子与表面碰撞速率} \\ &= k_a[A^*]g(\theta) / f \end{aligned}$$

由(4.9-4)式所得的

$$[A^*] = \alpha f / [k_d^* + k_a g(\theta)]$$

代入上式，于是

$$S = k_a \alpha g(\theta) / [k_d^* + k_a g(\theta)] = \alpha / 1 + [k_d^* / k_a g(\theta)] \quad (4.9-5)$$

设 $K' = k_d^* / k_a$ ，当 $\theta \rightarrow 0$ 时， $g(\theta)$ 无论采用哪种具体形式都趋于 1。因此，起始粘附系数应是：

$$S_0 = \frac{\alpha}{1 + K'} \quad (4.9-6)$$

所以，粘附系数与 θ 关系的曲线方程为：

$$S/S_0 = 1 + K' / 1 + [K' / g(\theta)] \quad (4.9-7)$$

此式对氢在钨单晶(100)面上和多晶钨上吸附的描述与实验结果一致(见图4.7)。在这两种情况下，氢为解离吸附，此时 $g(\theta) = (1 - \theta)^2$ 。从统计原理和化学动力学方法分别处理吸附的前身态理论所得结果基本吻合，说明前身态理论是可以接受的。

4.9.3 粘附曲线和 S_0 及温度的关系

依据吸附的前身态理论，进一步讨论温度对起始粘附系数 S_0 值和粘附系数曲线形状的影响，并探求 S_0 和粘附系数曲线与温度的关系式。

统计力学原理指出，反应速率与反应几率呈现正比关系。于是

$$S_0 = P_a / (P_a + P_d)$$

中的 P_a 和 P_d 可分别以前身态的化学吸附速率常数 k_a 和其脱附速率常数 k_d 表示，则

$$k_d / k_a = (1 - S_0) / S_0 \quad (4.9-8)$$

而 k_d 和 k_a 以 Arrhenius 公式

$$k = \nu \exp(-E/RT)$$

代入，取其对数整理得：

$$\ln(\nu_d / \nu_a) + \frac{E_a - E_d}{RT} = \ln(1 - S_0 / S_0) \quad (4.9-9)$$

因Arrhenius公式中指前频率因子 ν 与 T 无关，所以，(4.9-9)式对 $(1/RT)$ 微分后变为：

$$\partial \ln[(1 - S_0)/S_0] / \partial (1/RT) = E_a - E_d \quad (4.9-10)$$

上式说明 S_0 与温度依赖关系的大小与化学吸附活化能 E_a 和脱附活化能 E_d 之差值相关。通常 $E_a < E_d$ ，于是 $1 - S_0/S_0$ 随 $\frac{1}{T}$ 增加而减少，亦就是 S_0 随温度增加而减少。例如，氮在钨上的吸附，高温时 S_0 的减少，不仅是由于气相分子与前身态的预平衡向有利于气相的方向移动，且因捕获系数的减少所致。

在个别 $E_a > E_d$ 的情况下， S_0 将随温度增加而变大。

关于温度对粘附系数曲线形状的影响，可将(4.9-7)式中的

$$K' = k_d^*/k_a$$

变为：

$$K' = \frac{\nu_d}{\nu_a} e^{(E_a - E_d)/RT}$$

然后取其对数，且对 $(1/RT)$ 进行微分，即

$$\partial \ln K' / \partial (1/RT) = E_a - E_d \quad (4.9-11)$$

在 $E_a < E_d$ 的情况下， K' 随温度升高而增大。这与(4.9-7)式联系可知，当 $g(\theta)$ 一定时，因 $g(\theta)$ 小于1，意味着 S/S_0 随温度升高而降低。这是由于温度的升高引起弱束缚的前身态加速地趋向于脱附而不进入化学吸附态所致。

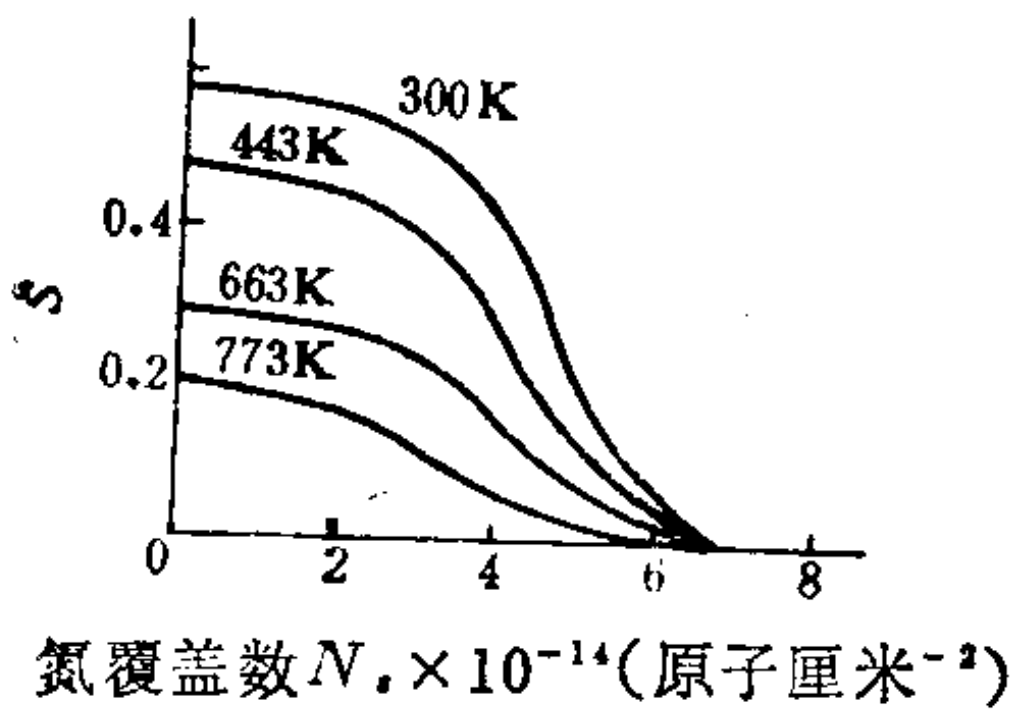


图 4.9 氮在钨(100)上的粘附系数曲线($n_T = 9.8 \times 10^{14}/\text{厘米}^2$, $B = 0.98$)的计算结果

前身态理论可对通常见到的 S 值随温度升高而减少，致使 S/S_0 降低的现象作出满意的解释。但一般实验测得的粘附系数曲线末端有时产生拖尾而呈现“ \searrow ”状(见图4.9)。由此认为，离解吸附会引起相邻化学吸附原子间的成对作用而

存在相互作用能 ω 值，于是以统计方法将 $g(\theta)$ 的具体形式修

正为:

$$g(\theta) = 1 - \theta - \frac{2\theta(1-\theta)}{[1 - 4\theta(1-\theta)B]^{1/2} + 1}$$

式中:

$$B = 1 - \exp(-\omega/kT);$$

$$\theta = N_s/N_s;$$

N_s ——已有吸附质的吸附位数;

N_s ——吸附剂表面总吸附位数。

所以

$$S/S_0 = \left[1 + K \left(\frac{1}{g(\theta)} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (4.9-12)$$

式中 $K = P_s'/(P_s + P_d)$, 其理论计算结果与实验值基本一致。

4.9.4 特殊情况的前身态理论处理

尽管许多吸附反应体系符合以上讨论的一般原理, 但实际的吸附表现行为要比设想的复杂得多。现已观察到例外的情况, 这是由于与覆盖度有关的邻位相互作用引起的。这种作用在以上讨论的模型中未估计其内。例如, 氮在钨(110)面上的吸附, 在 85K 时粘附系数与覆盖度的关系曲线上出现了极大值(见图 4.10)。通常在室温时, 钨(110)面的吸附反应性比(100)面的

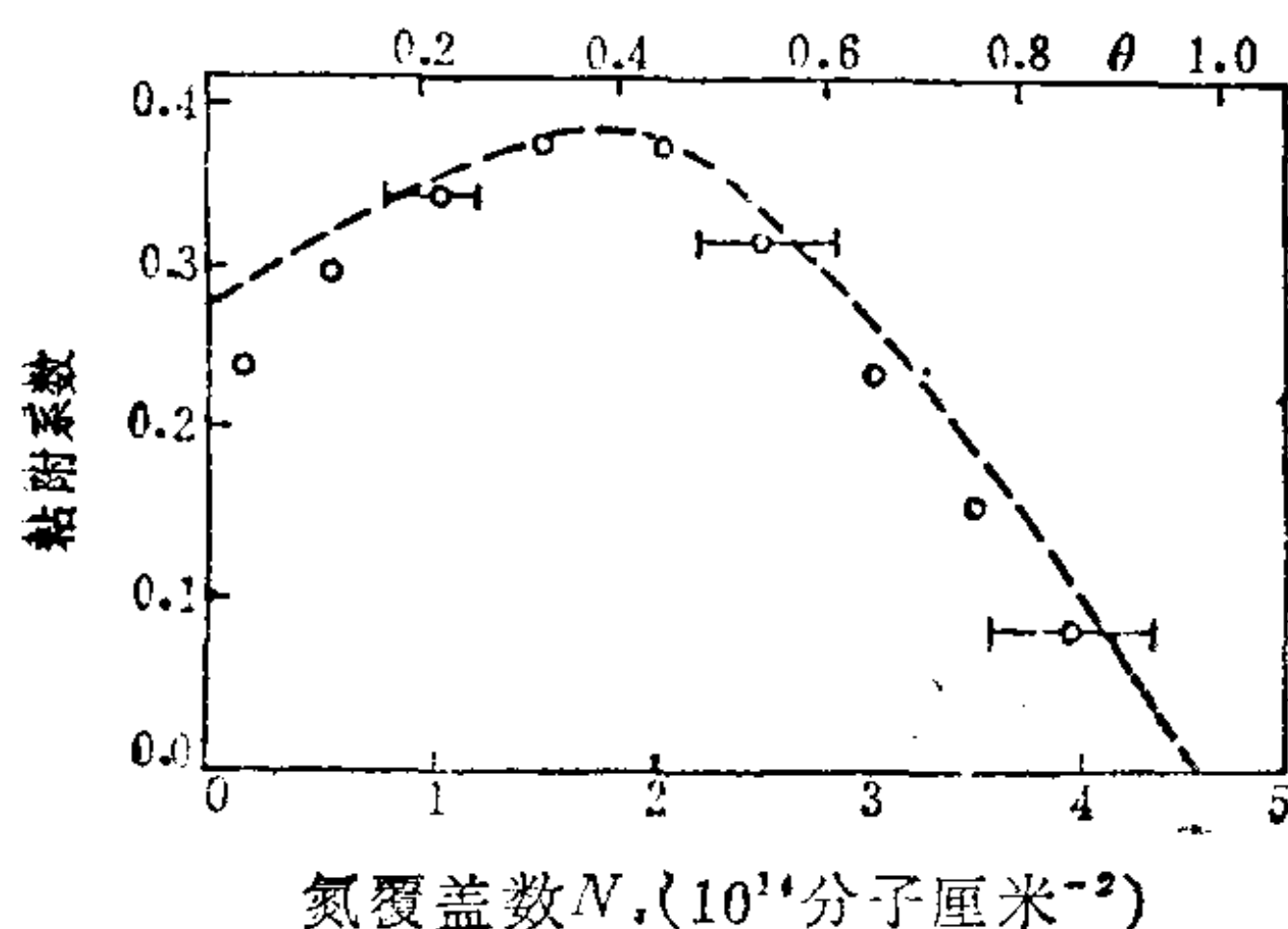


图 4.10 85K 时氮在钨(110)面上的粘附系数曲线实验值 (O 标记) 与侧向相互作用模型计算值(---线)比较

差, 起始粘附系数 S_0 最高达 0.05, 最大吸附量约 1×10^{13} 分子厘米⁻²。但在低温 120K 以下, 钨 (110) 面的吸附反应性得到了改善。氮在其上直立吸附而不解离, 形成一种微弱的束缚态, 科学家将这种表面物种标记为 ν , 称 ν 态。它在 (110) 面上不发生强键合解离态的转化。为了说明这种现象提出了以下模型:

表面吸附形成一种不解离的微弱束缚态, 这种表面物种称 ν 态。

当吸附位最邻近的空位被吸附质占有时, 会促进该位吸附从前身态向 ν 态的转移, 这就导致粘附系数的增大。

邻位侧向的相互作用, 使由前身态转移成 ν 态时所需的能垒呈线性减小。即

$$E_a = E_a^0 - b\theta$$

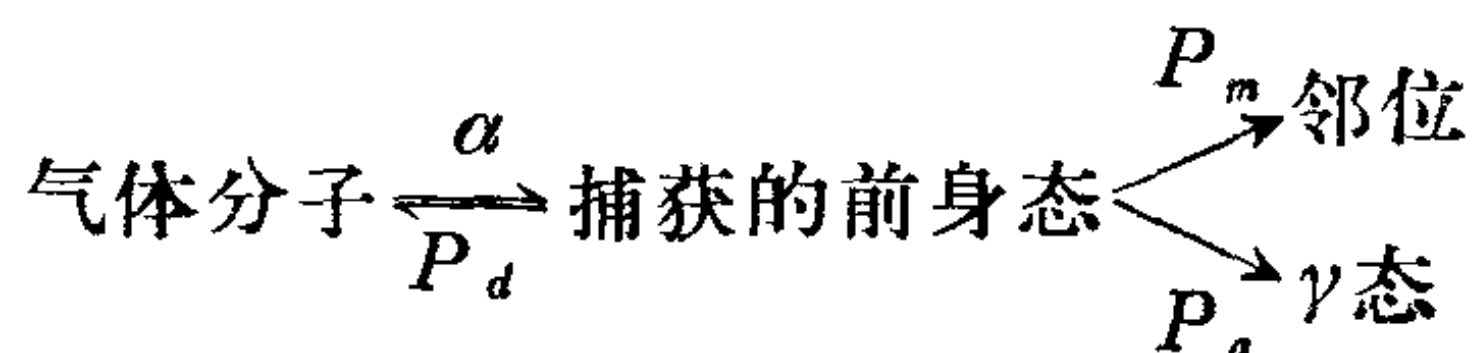
假定 P_d 与 P_a 的几率分别正比于它们的速率常数, 即

$$\frac{P_d}{P_a} = \frac{v_d}{v_a} \exp\left(\frac{-E_d}{RT} + \frac{E_a}{RT}\right) = \frac{v_d}{v_a} \exp\left(-\frac{\Delta E^0 + b\theta}{RT}\right)$$

$$\Delta E^0 = E_d - E_a^0$$

进入前身态的捕获几率与温度及表面吸附状态无关。

其动力学模型表达式为:



引用 (4.9-3) 式

$$S/S_0 = \left[1 + \frac{\theta K}{1 - \theta}\right]^{-1}$$

且又在起始粘附系数的定义式 (4.9-2) 中引入捕获系数 α , 亦就是等于 (4.9-6) 式

$$S_0 = \frac{\alpha P_a}{P_a + P_d} = \alpha k_a / (k_a + k_d) = \alpha / \left(1 + \frac{k_d}{k_a}\right)$$

则

$$\begin{aligned}
 S &= \alpha \left(1 + \frac{k_d}{k_a} \right)^{-1} \left(1 + \frac{\theta K}{1 - \theta} \right)^{-1} \\
 &= \alpha \left[1 + \frac{v_d}{v_a} e^{-(\Delta E^0 + b\theta)/RT} \right]^{-1} \left[1 + \frac{\theta K}{1 - \theta} \right]^{-1} \\
 &= \frac{\alpha}{1 + D e^{-c\theta}} \left(1 + \frac{\theta K}{1 - \theta} \right)^{-1} \quad (4.9-13)
 \end{aligned}$$

式中:

$$D = \frac{v_d}{v_a} \exp(-\Delta E^0/RT)$$

$$C = \frac{b}{RT}$$

N_2 分子在钨(110)面上的捕获系数为0.9, 如果选取 $D = 2.8$, $C = 5$ 和 $K = 0.9$, 就能得到解释 N_2 在钨(110)面上粘附系数曲线的满意结果。由图4.10看到, 在氮覆盖数很低的情况下, 侧向相互作用模型的粘附系数计算值偏高, 这可能是由于覆盖数稀疏时, 实际的侧向相互作用并非像该模型估计的那样大所致。

以上介绍了吸附的前身态理论解释粘附系数曲线的基本内容和方法, 至于有关应用前身态理论模型来分析粘附系数曲线的其它方法, 在此不再一一讨论了。

4.10 测定粘附系数及其曲线的方法

4.10.1 吸附气体压力随时间变化的测定法

测定粘附系数及其曲线, 通常是在超高真空(UHV)系统中, 测定被吸附气体在气相中的压力随时间变化而求得。现简单介绍一种实验装置于图4.11。

吸附剂样品表面经清洁处

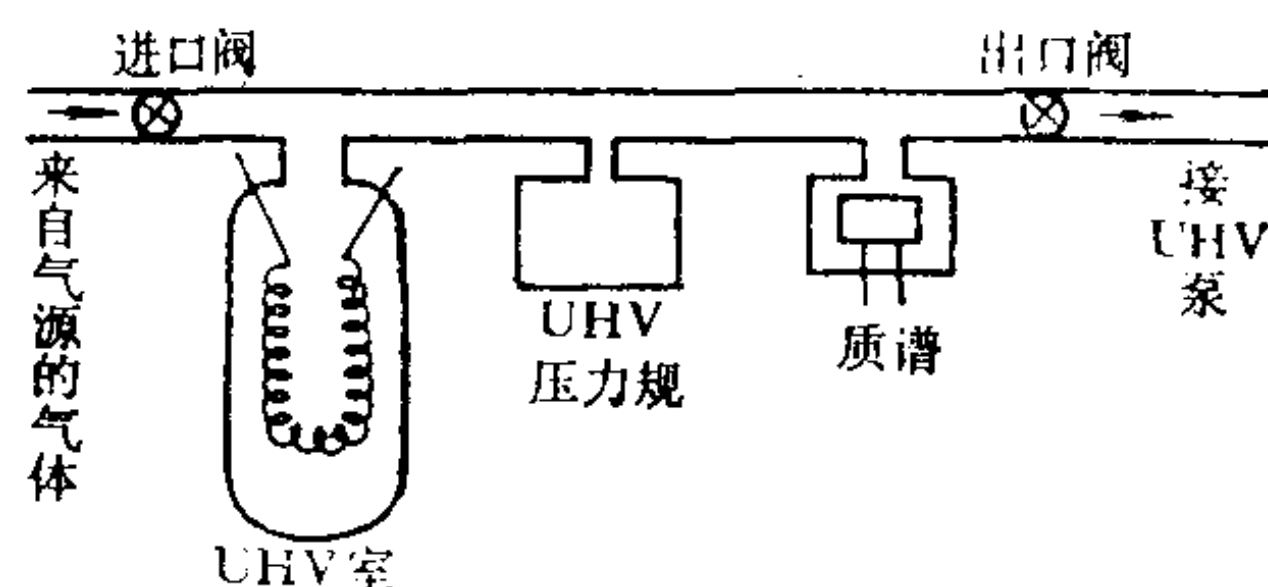


图 4.11 测定粘附系数曲线的UHV装置简图

理后，放入真空室中抽真空；由进气阀放入要吸附的样品气体，使吸附达到平衡，此时进气与出气速率相等，真空室内的气体压力为吸附剂的平衡压力 $P_{e.g}$ 。然后，加热吸附样品(1000—2000K)而脱去吸附层。从吸附剂表面放出的吸附气体会使系统压力升高，通过出气阀抽去，使压力回到原来的平衡值。冷却吸附剂样品使其开始吸附，从而引起压力下降。当覆盖饱和后，系统内的气体压力重新达到平衡值，粘附系数应变为零。整个过程可用图4.12表示。

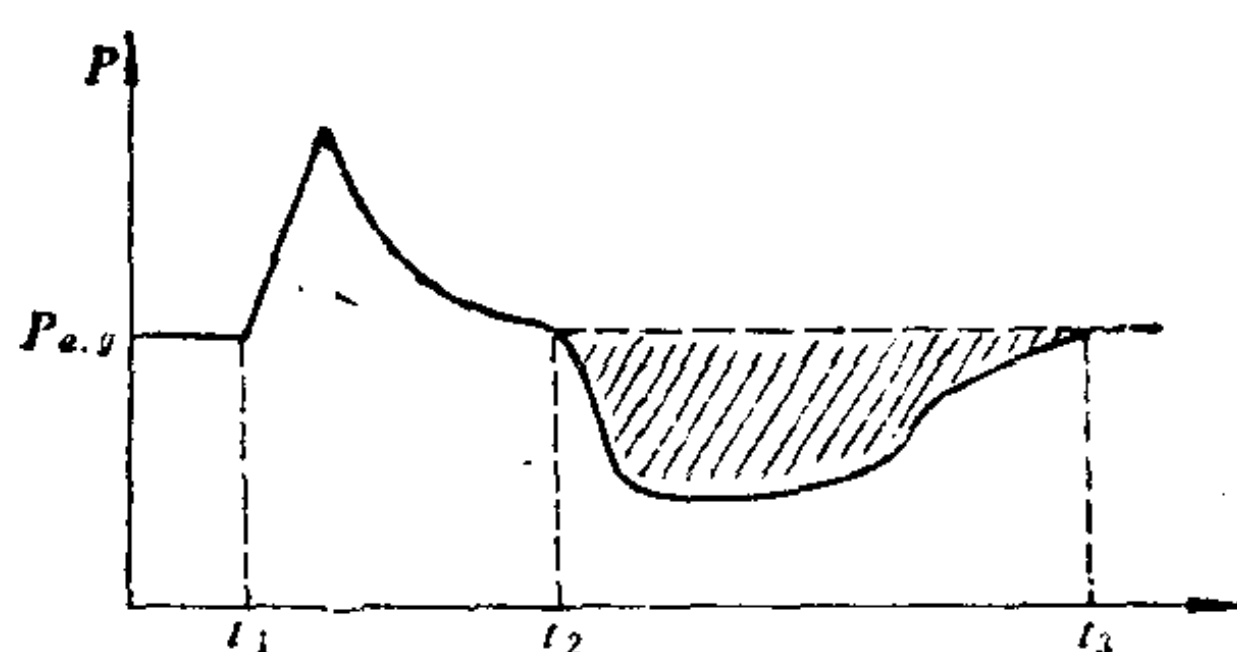


图 4.12 气体吸附前后过程压力变化的典型曲线

t_1 : 加热样品引起脱附清除表面的起点时间; t_2 : 停止加热, 开始吸附的起点时间; t_3 : 吸附达饱和, 压力回到平衡值的终点时间。

吸附前后过程中, 气体压力变化曲线上的任一点, 其压力随时间变化的速率可以写成:

$$dP/dt = (dP/dt)_{\text{泵}} + (dP/dt)_{\lambda} + (dP/dt)_{\text{样品}} \quad (4.10-1)$$

式中 $(dP/dt)_{\text{泵}}$ ——连接系统超高真空室与泵的小孔处之抽速;

$(dP/dt)_{\lambda}$ ——气体进入UHV室的速率;

$(dP/dt)_{\text{样品}}$ ——样品吸附与压力的依赖关系。

现依次讨论上述(4.10-1)式等号右边的各项:

$(dP/dt)_{\text{泵}}$ 预先由实验测得。测定时先放进一非活性的样品, 继而调节进气和抽气速度, 使UHV室内预先形成一适当压力($10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr), 然后, 快速关闭进气阀, 记下气体抽去时的压力与时间关系数据, 其结果见图4.13。它符合一级衰减方

程，即

$$(dP/dt)_{\text{泵}} = -kP \quad (4.10-2)$$

式中 k ——出口阀小孔的抽速常数。

k 以 $(\text{时间})^{-1}$ 表示，它与孔抽速 $r_{\text{孔}}$ 的关系为：

$$k = r_{\text{孔}}/V_{\text{孔}}$$

式中 $V_{\text{孔}}$ ——孔的体积。

由于气源储器中的气体压力足够高(一般有几个毛)，在实验过程中则 $(dP/dt)_{\lambda}$ 不会发生测量感度的变化，所以基本是一常数。当样品(气体和固体)吸附达到饱和而系统处于平衡气体压力 $P_{\text{平}}$ 时，气体进入速率等于抽出速率。由于后者为 $-kP_{\text{平}}$ ，因此

$$(dP/dt)_{\lambda} = kP_{\text{平}} \quad (4.10-3)$$

在体积为 V 升的UHV室中，气体分子数 $N_g = PV\tilde{N}/RT = CPV$ ($C = \tilde{N}/RT$ ，在一定温度时是一常数，它在 298K 时等于 $3.24 \times 10^{19} \text{升}^{-1} \text{毛}^{-1}$)。从质量守恒得知，表面分子数增加的吸附速率等于气相分子数的损失速率，即

$$\frac{dN_{\sigma}}{dt} = -\frac{dN_g}{dt} = -CV \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\text{样品}} \quad (4.10-4)$$

根据分子运动力学的碰撞概念，对面积为 A 的固体样品，吸附速率也可写为：

$$\frac{dN_{\sigma}}{dt} = S A P Z \quad (4.10-5)$$

式中 Z ——气体在1毛压力和单位面积上的碰撞速率 [1毛(Torr) = 1mmHg柱压强 = 133.32牛顿/米²(帕)]；

S ——粘附系数。

在298K时，一般， $Z = 2 \times 10^{21}/M^{1/2} \text{厘米}^{-2} \text{秒}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ 。因此

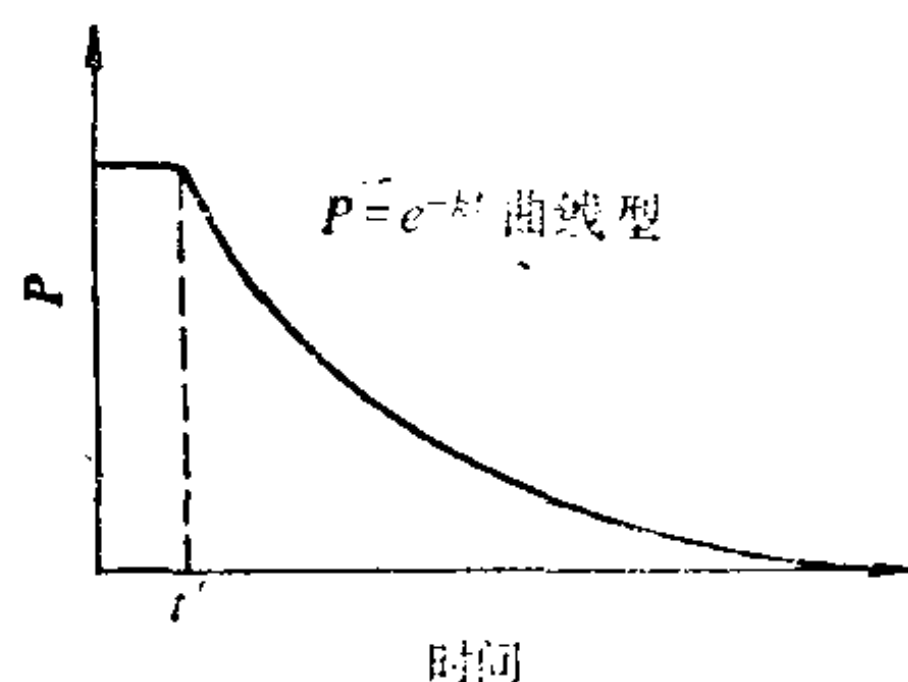


图 4.13 泵抽速的压力与时间关系曲线
 t' 是进气阀迅速关闭的起点时间

$$(dP/dt)_{\text{样品}} = - \frac{SAPZ}{CV} \quad (4.10-6)$$

所以

$$dP/dt = -kP + kP_{\text{平}} - \frac{SAPZ}{CV} \quad (4.10-7)$$

从图4.12的压力与时间关系曲线可知，在曲线突变后平坦段的 t_2 处，其 $dP/dt = 0$ ，此时的粘附系数就是 $\theta \rightarrow 0$ 的起始值 S_0 ，它的计算公式如下：

$$S_0 = \frac{CVk}{AZ} \left(\frac{P_{\text{平}}}{P} - 1 \right) \quad (4.10-8)$$

通常是由实验测得 V 、 A 和 k ，则起始粘附系数 S_0 即可按(4.10-8)式算得。还可以通过图4.12中吸附曲线段和(4.10-7)公式，从该曲线上任一点斜率 dP/dt ，算出此时对应的粘附系数 S 。

4.10.2 闪脱法

另一测量粘附系数的方法是通过不同时间的表面吸附进行闪脱，记下压力增加与吸附时间的函数关系。某时间的表面吸附气体量，可根据实验条件下以多种方法由压力增值算得。

若气体脱附速率与出口孔抽速相比要快得多，则闪脱时的损失量很少，如图4.14(a)所示。于是应用(4.10-4)式，从 N_0 到0积分，即

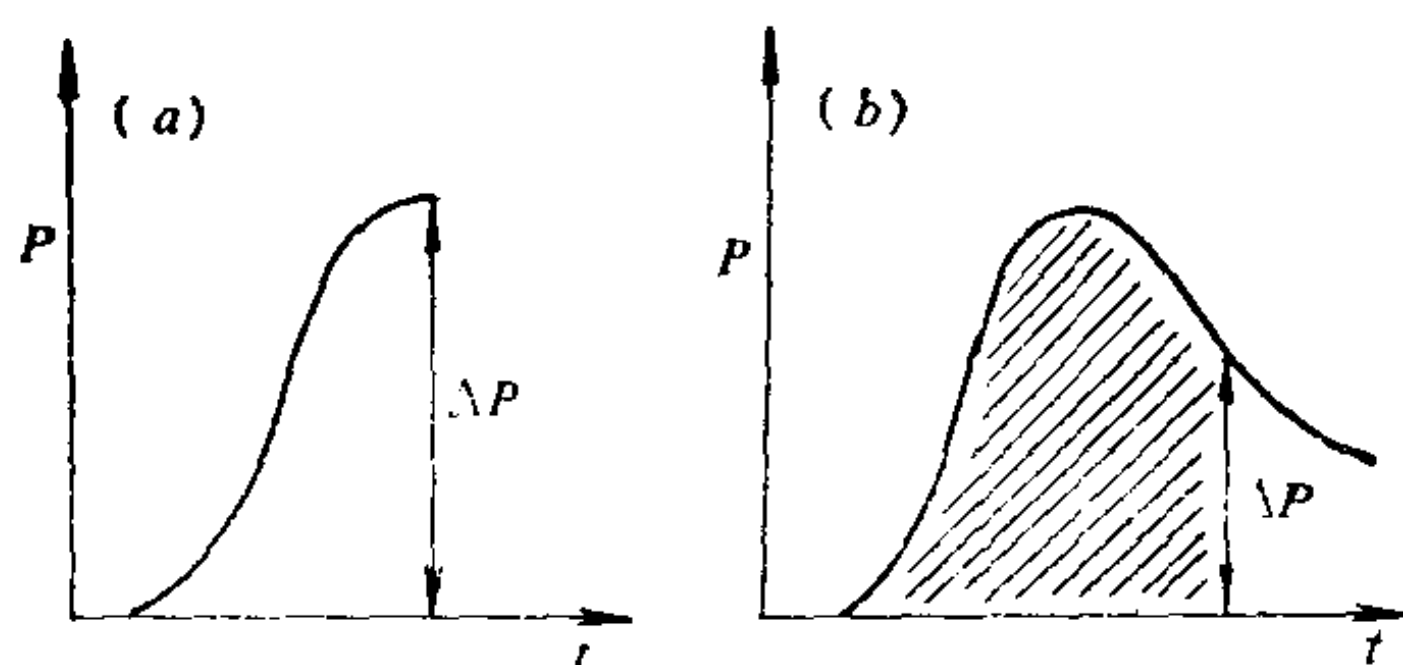


图 4.14 钨丝上闪脱气体时系统压力的变化曲线

(a) 抽速小，闪脱时损失量可略；

(b) 抽速较大，对闪脱时压力的变化有影响

$$N_{\sigma} = CV \int_{P_i}^{P_f} dP = CV \Delta P \quad (4.10-9)$$

式中 P_i —— 表面吸附 N_{σ} 的起始压力；

P_f —— 表面全面闪脱使系统达到的最大压力。

因此，由压力的增加值可算出表面覆盖粒子数 N_{σ} 。

泵抽速较大时，气体抽走的量显著，系统的压力变化曲线形状如图4.14(b)所示。由此曲线选用了(4.10-1)式，且改为：

$$(dP/dt)_{\text{样品}} = dP/dt + kP - kP_{\text{平}} \quad (4.10-10)$$

积分

$$(\Delta P)_{\text{样品}} = \Delta P + k \int_0^t (P - P_{\text{平}}) dt \quad (4.10-11)$$

于是， $(\Delta P)_{\text{样品}}$ 将由压力增值 ΔP 和脱附曲线下的面积〔例如图4.14(b)中阴影区面积〕算得（起始闪脱时间可当作0），再利用(4.10-4)式的积分公式，即 $\Delta P_{\text{样品}}$ 乘以 CV 而得到某时间的吸附量 $(N_{\sigma})_t$ 。

以上两种方法都能测得 $(N_{\sigma})_t$ ，然后，以 $(N_{\sigma})_t$ 对 t 作图（见图4.15）。曲线上任一点的斜率代表该点的吸附速率。气体分子对表面的碰撞速率是 AZP ，因此，得到粘附系数

$$S = (dN_{\sigma}/dt) / AZP$$

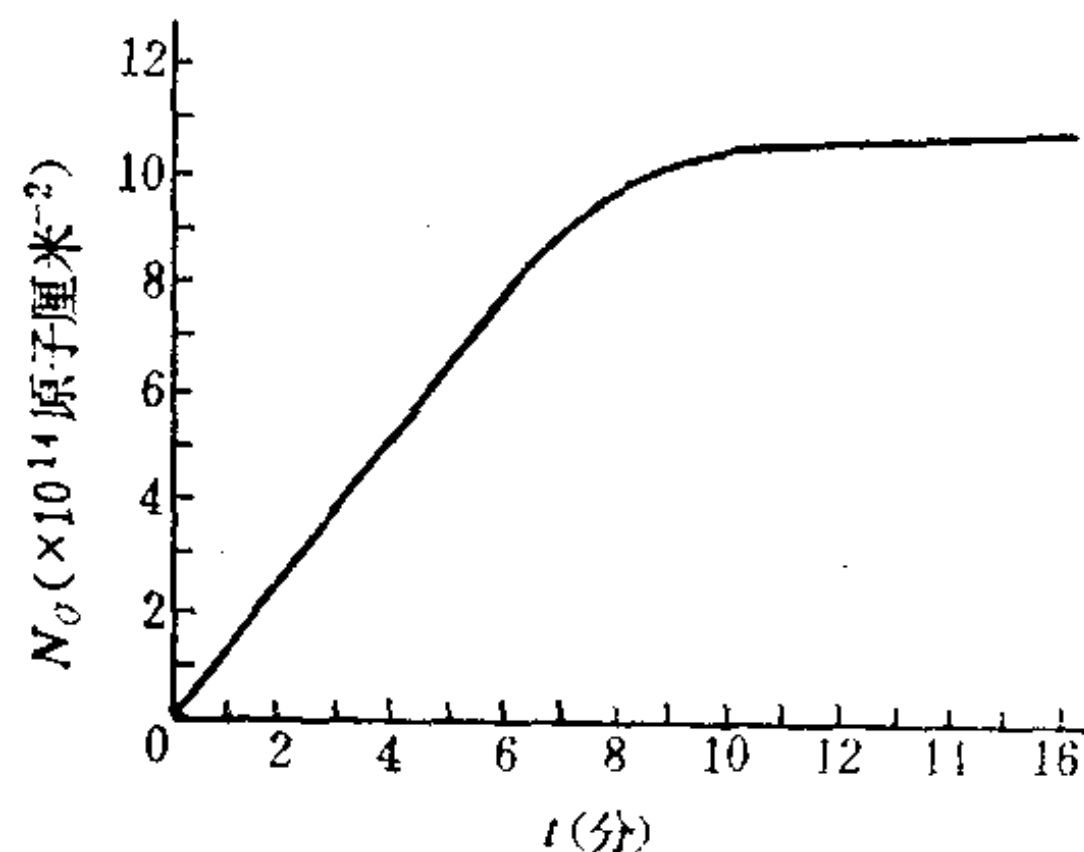


图 4.15 氢在钨丝上的吸附量与吸附时间的关系

4.11 前身态对脱附的影响

科技工作者通过对吸附曲线的探讨，逐渐认识了前身态对吸附的影响，但长期以来忽略了前身态对脱附的影响。现先对热脱附的基本内容进行介绍，且以对比的方法讨论前身态理论在脱附中的应用。

4.11.1 热脱附动力学公式的讨论

通常, 吸附质自吸附剂表面层的脱附, 在一定条件下可用 Arrhenius 方程的如下形式来描述, 即

$$-\frac{dN_{\sigma}}{dt} = \nu N_{\sigma}^{\circ} \exp(-E_d/RT) = k_d N_{\sigma}^{\circ} \quad (4.11-1)$$

式中 N_{σ} ——单位面积表面覆盖粒子数(粒子数/厘米²);

α ——动力学级数;

E_d ——脱附活化能;

ν ——指前频率因子。

所需的条件是假设:

吸附剂表面均匀, 所以吸附位是相同的;

吸附质粒子无相互作用;

不考虑再吸附。

测定 $\frac{dN_{\sigma}}{dt}$ 的方法, 往往选用上节测定粘附系数的闪脱方法

(因 $dN_{\sigma}/dt = -\frac{dN_{\sigma}}{dt}$, 所以无需直接测量表面层吸附量变化),

加热固体样品要在几秒内完成, 记下压力随时间变化的相应数据即可以求得。不过, 它与许多因素有关, 所以, 要使这些因素与吸附时相同, 则

气体要以恒定速率 $kP_{\text{平}}$ 进入体系;

气体通过出口小孔的抽速应为 kP ;

气体由面积 A 的固体样品表面析出的速率能以 $A\frac{dN_{\sigma}}{dt}$ 表示,

于是(4.10-4)式变为:

$$(dP/dt)_{\text{样品}} = -\frac{A}{CV} \frac{dN_{\sigma}}{dt}$$

因此, 可将(4.10-10)式整理为:

$$dP/dt = k(P_{\text{平}} - P) - \frac{A}{CV} \frac{dN_{\sigma}}{dt} \quad (4.11-12)$$

其它各种因素如器壁效应，即气体与器壁表面间的作用(尤其是气体极性分子会影响其结果的准确性)不予考虑。

若泵速 \ll 气体脱附的速率，此时 $k(P_{\text{平}} - P)$ 由于 k 非常小而可以忽略不计，系统的 $\frac{dP}{dt}$ 与气体脱附的速率成正比关系，即

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{A}{CV} \frac{dN_{\sigma}}{dt}$$

由此可得 $\frac{dN_{\sigma}}{dt}$ 值。

若使用的泵速 \gg 气体脱附速率，可以采用令系统保持压力不变的方法，此时 $dP/dt \approx 0$ ，则

$$\frac{dN_{\sigma}}{dt} = CV / Ak(P_{\text{平}} - P)$$

可由上述脱附速率 dN_{σ}/dt 与压力成正比的公式而求得 dN_{σ}/dt 值。

4.11.2 动力学参数 E_d 、 ν 和 a 的求算

脱附动力学公式中 a 、 E_d 和 ν (或 k_d)的测定仍然可应用化学动力学中的同样方法。先对(4.11-1)式取对数，即

$$\ln \left(- \frac{1}{N_{\sigma}} \frac{dN_{\sigma}}{dt} \right) = - \frac{E_d}{RT} + \ln \nu \quad (4.11-3)$$

当表面脱附是一级反应时， $a = 1$ ，则

$$\ln \left(- \frac{1}{N_{\sigma}} \frac{dN_{\sigma}}{dt} \right) = - \frac{E_d}{RT} + \ln \nu \quad (4.11-4)$$

$\ln \left(- \frac{1}{N_{\sigma}} \frac{dN_{\sigma}}{dt} \right)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图为直线。从该直线的斜率和直线外延至纵坐标上的截距分别算出 E_d 和 ν ，由此也能求得 k_d 值。同理，藉此作图也可得一直线，从而判断该脱附为一级反应。

当表面脱附是二级反应时， $a = 2$ ，则

$$\ln \left(- \frac{1}{N_{\sigma}^2} \frac{dN_{\sigma}}{dt} \right) = - \frac{E_d}{R} \frac{1}{T} + \ln \nu \quad (4.11-5)$$

同样, $\ln\left(-\frac{1}{N_\sigma^2} \frac{dN_\sigma}{dt}\right)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得一直线, 由此直线斜率与截距求算 E_d 、 ν 和 k_d 值, 且可推定该脱附为二级反应。

若从升温过程中的脱附曲线峰位来判断脱附级数, 必须考虑样品脱附时由起始温度 T_0 升温至指定 T 与其所花的时间必成函数关系。倘若是线性的, 则

$$T = T_0 + \beta t$$

对 t 微分得:

$$\frac{dT}{dt} = \beta$$

即 β 是温度随时间的变化系数。于是, 经过变换使

$$dN/dt = \beta \frac{dN}{dT}$$

因此, (4.11-1) 式可以化为:

$$-\frac{dN_\sigma}{dT} = \frac{\nu}{\beta} N_\sigma^2 \exp(-E_d/RT) \quad (4.11-6)$$

将上式对 T 微分, 令

$$-\frac{d^2N_\sigma}{dT^2} = 0$$

求脱附曲线的 dN_σ/dT 极大值, 即

$$-\frac{d^2N_\sigma}{dT^2} = 0 = \frac{\nu}{\beta} \left[a N_\sigma^{2-1} \frac{dN_\sigma}{dT} e^{-E_d/RT}, \right. \\ \left. + N_\sigma^2 \frac{E_d}{RT^2} e^{-E_d/RT} \right]$$

或

$$dN_\sigma/dT = -N_\sigma^2 E_d/RT^2; a N_\sigma^{-1} = -N_\sigma E_d/aRT^2 \quad (4.11-7)$$

将 (4.11-7) 式代入 (4.11-6) 式得:

$$E_d/RT_p^2 = \frac{\nu}{\beta} a N_\sigma^{-1} e^{-E_d/RT_p} \quad (4.11-8)$$

式中 T_p ——代表 $d^2N_\sigma/dT^2 = 0$ 时, 脱附曲线有一峰顶 dN_σ/dT

最大值所处的温度即峰温。

当 $a = 1$ (一级脱附) 时, 则

$$E_d/RT_P^2 = \frac{v}{\beta} \exp(-E_d/RT_P) \quad (4.11-9)$$

由上式得知, T_P 与原覆盖量 N_σ (或 θ) 无关。因此, 当改变原覆盖量 (即用不同的吸附量) 而测得一系列脱附峰时, 其峰温 T_P 不变, 但曲线形状不对称。表明该脱附过程符合一级动力学, 图 4.16(a) 显示了这种结果。

必须指出, 吸附量的表征可用多种方法, 通常所用的覆盖率 $\theta \left(= \frac{N_\sigma}{N_m} \right)$ 也可以吸附的暴露量 L 来表示, 或用 L/L_m 代替。在真空中保持 10^{-6} 托时, 暴露吸附 1 秒钟就称为 1L (langmuir), 10L 即在 10^{-6} 托时暴露了 10 秒钟。 L_m 为暴露至不再吸附所需的时间。图 4.16(b) 中的脱附曲线是以 L 来表示各曲线的原始吸附量。

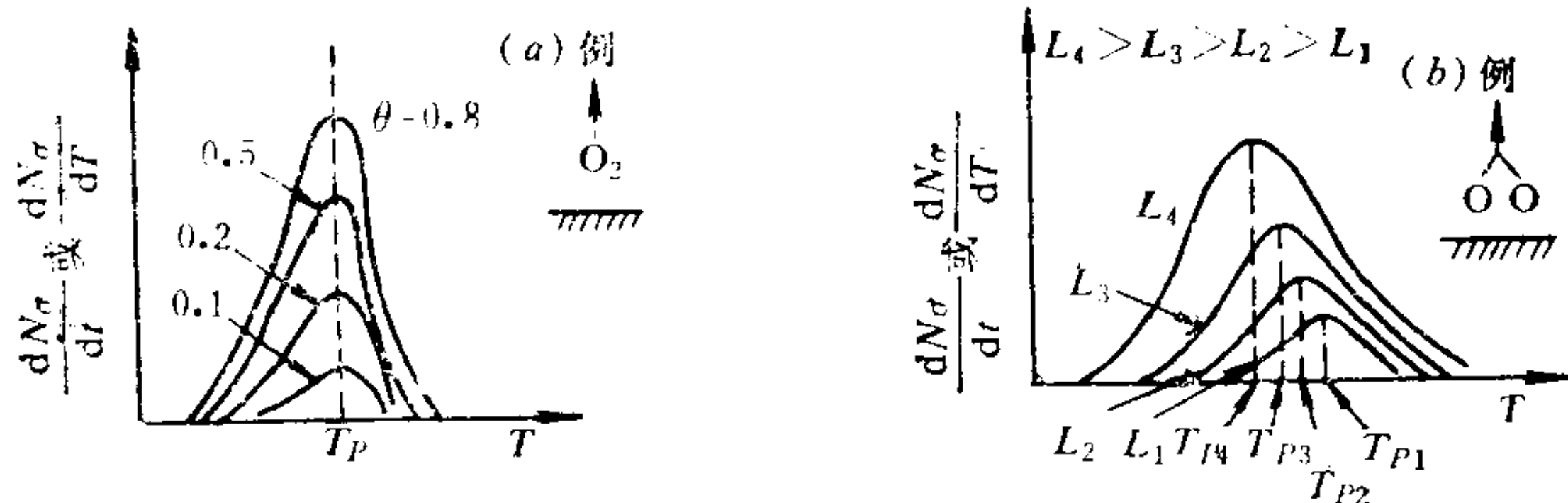


图 4.16 不同覆盖率时 $\frac{dN_\sigma}{dt}$ 对 T 的曲线

对于 $a = 2$ 的脱附过程, 令峰顶点 (T_P 时) 的脱附量为 N_P [即图 4.16(b) 中 T_P 垂线左侧曲线所包含的面积]。由于其脱附曲线对称, $N_P = \frac{N_\sigma}{2}$ (原覆盖量 N_σ 等于整个脱附曲线所包含的面积)。二级脱附曲线求极大值的表达式为:

$$E_d/RT_P^2 = \frac{2v}{\beta} N_P \exp \left(-\frac{E_d}{RT_P} \right)$$

$$= \frac{\nu}{\beta} N_{\sigma} \exp \left(- \frac{E_d}{RT_P} \right) \quad (4.11-10)$$

对其对数，即

$$\ln(\beta E_d / R \nu N_{\sigma}) = 2 \ln T_P - E_d / RT_P \quad (4.11-11)$$

从(4.11-11)式不难看出，脱附曲线的 T_P 值随原覆盖量的增加而减少。图4.16(b)中的一系列脱附峰温 T_P 将向低温方向移动，但仍保持曲线的对称性，表明这是二级脱附动力学。

有时一级脱附的活化能因随覆盖度的增加而减少，导致峰温也有随原覆盖度的增加而向低温方向移动的情况。此时尚可依靠曲线的形状来区别一级还是二级脱附。

由(4.11-9)和(4.11-11)式也可分别估算一级与二级脱附过程的 E_d 。对于一级脱附过程，可将(4.11-9)式取对数且整理为：

$$2 \ln T_P - \ln \beta = E_d / RT_P + \ln E_d / \nu R$$

或

$$2 \log T_P - \log \beta = E_d / 2.303 RT_P + \log E_d / \nu R \quad (4.11-12)$$

实验时以不同的升温速率(β)进行脱附，测出相应的 T_P 值。且以 $2 \ln T_P - \ln \beta$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，在所得直线的斜率中算得 E_d 。然后，从直线在纵坐标上的截距值算出频率因子 ν 。应用这种方法时要求 β 有两个数量级的变化，方能使 T_P 有明显变化的效果，从而能取得较准确的数据。

按照化学反应过渡态理论的解释， $\nu = kT/h$ ，在300K时约为 $0.6 \times 10^{13} \text{秒}^{-1}$ ，即一级脱附过程中表面键的每次振动时间(寿命)为 $1.6 \times 10^{-13} \text{秒}$ 。已知的脱附振动频率也都接近于 10^{13}秒^{-1} ，所以，可以假定一般情况下的脱附频率因子 ν 为 10^{13}秒^{-1} （某些情况下， ν 也有相差几个数量级的）。

对于二级脱附过程，将(4.11-11)式整理而得：

$$\ln(T_P^2 / \beta) = E_d / RT_P + \ln E_d / \nu R N_{\sigma} \quad (4.11-13)$$

在固定的 N_{σ} 条件下，也按一系列升温速率(β)值脱附，即可得

到相应系列的 T_p 值。以 $\ln(T_p^2/\beta)$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 作图，如果是得一直线，则此脱附符合二级动力学。由该直线斜率便可求得 E_d 值。又可从直线在纵坐标上的截距算得 ν 。

4.11.3 非均匀表面的脱附动力学

基于吸附发生在非均匀的表面，所以，其脱附速率不仅与温度 T 有关，且也必然与非均匀表面上的覆盖度 θ 呈函数关系。因此，将脱附速率公式改写为：

$$r_d = -\frac{dN_\sigma}{dt} = -N_m \frac{d\theta}{dt} = k_d N_\sigma^a = \nu e^{-E_d(\theta)/RT} N_m^a \theta^a \quad (4.11-14)$$

式中 $E_d(\theta)$ ——代表非均匀表面上与 θ 有函数关系的脱附活化能；

$$\theta = N_\sigma / N_m$$

对上式取对数，即

$$\log r_d = a \log \theta + \log N_m^a \nu - E_d(\theta)/2.303RT \quad (4.11-15)$$

在一定的原覆盖度 θ 条件下，根据 T 和 dN_σ/dt 或 $d\theta/dt$ 的实验数据，作 $d\theta/dt$ 对 T 的曲线〔见图4.17(a)〕，求得一定温度 T 和不同原覆盖度 θ_i 条件下 ($i=1, 2, 3 \dots$) 的相应各脱附速率 r_d 。然后，作如图4.17(b)所示的 $\log r_d \sim \log \theta$ 等温线。于是得到一定 T

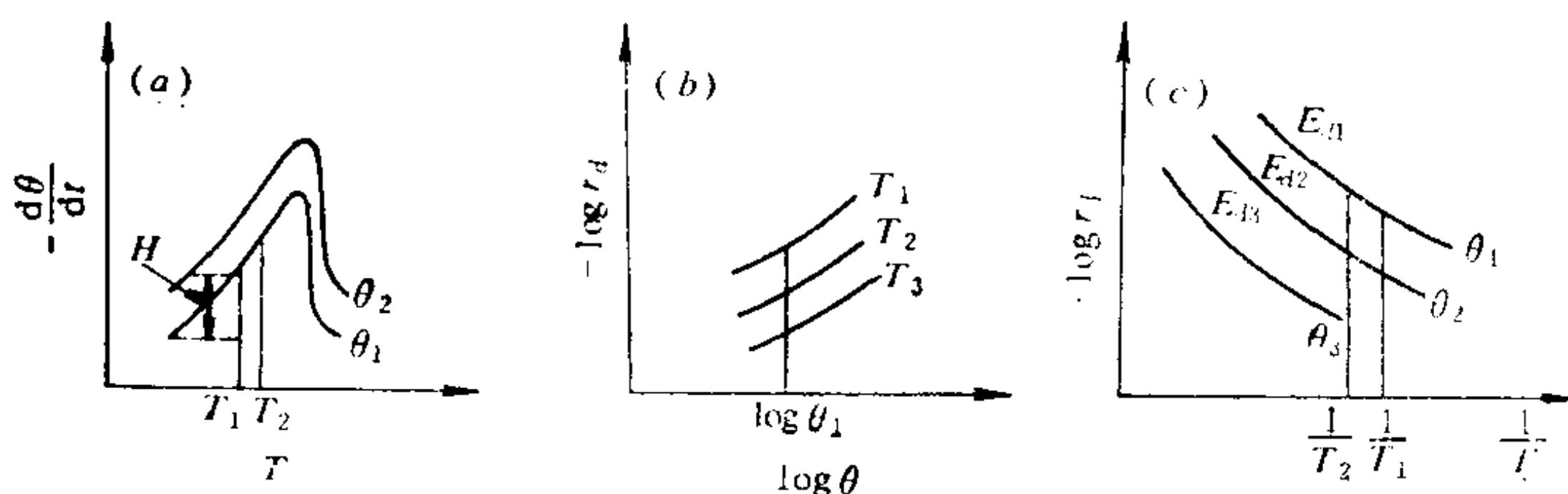


图 4.17 $r_d \sim \theta \sim T$ 的脱附动力学关系曲线

- (a) 从 H 可得出 T_1 和 θ_1 条件下的 r_d ；
- (b) 由指定 $\log \theta_1$ 值，从 T_1 和 T_2 两条等温线上的点求 E_d 值；
- (c) 自 $\frac{1}{T_1}$ 和 $\frac{1}{T_2}$ 分别在 θ_1 曲线上两点求 E_d 值。

时的 E_d 与 θ 的关系式, 解方程可得 $E_d(\theta)$ 。或者由图4.17(c)的 $\log r_d \sim \frac{1}{T}$ 等覆盖度线, 也能求得 $E_d(\theta)$ 。最后可算出级数 α 值。

此外, 从热脱附曲线上发现了多种吸附结合状态同时存在。图4.18是室温时CO吸附在多晶钨上的闪脱曲线, 由此不难看出 α 峰的峰温与原覆盖度无关。较有理的一种解释是 α 峰为分子状态吸附的闪脱表现; 而另一复杂的 β 峰属于解离吸附的二级闪脱, 且吸附物种间有侧向的相互作用。这类多重脱附峰普遍存在, 所以, 对吸附状态的推论务必谨慎为是。

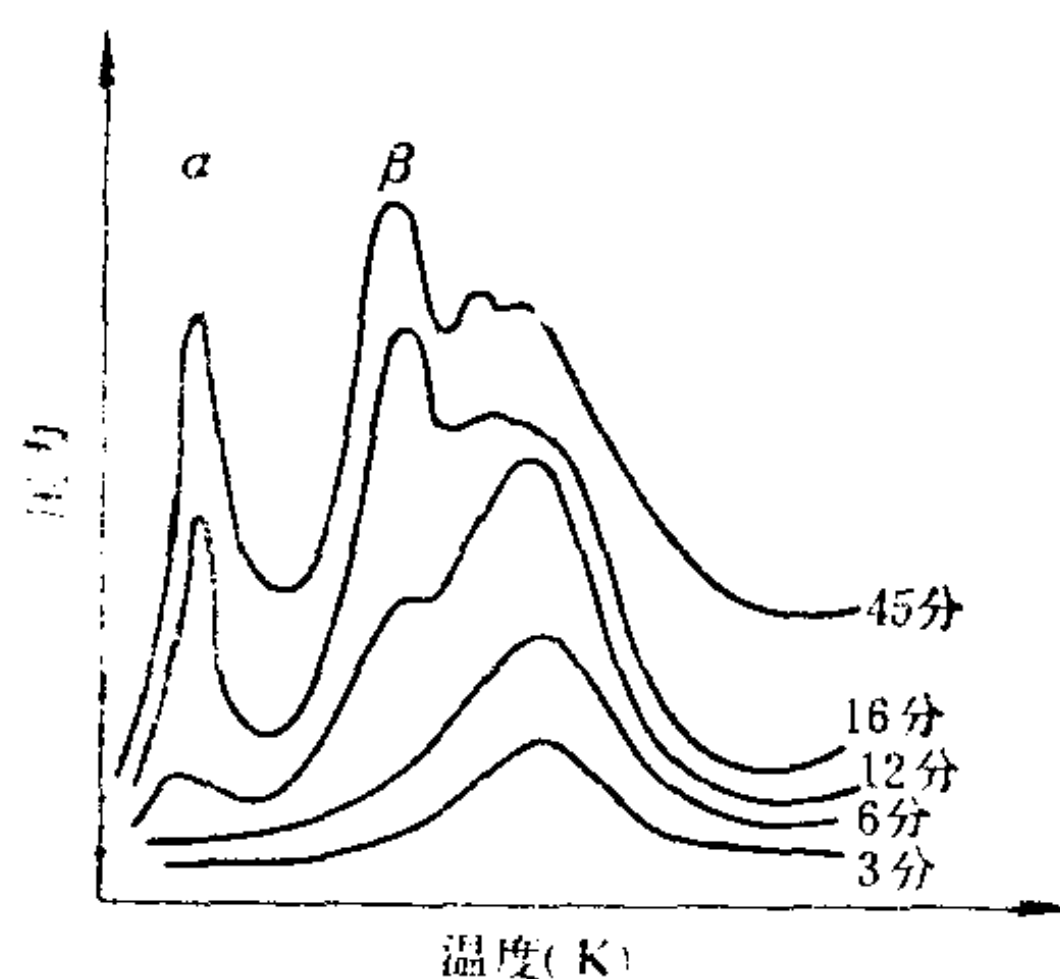


图 4.18 不同暴露量的CO从多晶钨上的脱附

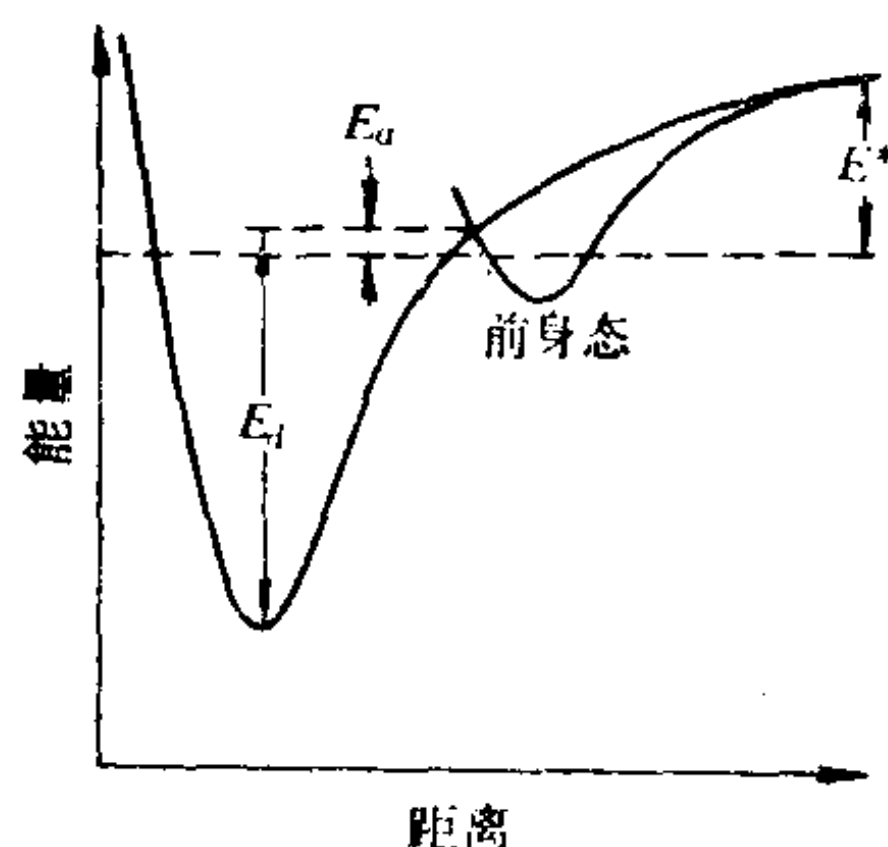


图 4.19 包含前身态的非解离吸附的脱附位能图

4.11.4 前身态理论在脱附过程中的应用

从不可逆动力学图式



与图4.19表示的位能图可知, 在任一覆盖度时, 下式的关系总是存在:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A_{\text{表}}] - k_d[A^*](1 - \theta) - k^*[A^*]$$

式中 $[A_{\text{表}}]$ 可以 θ 表示。应用化学动力学的稳态法近似处理

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0$$

则

$$[A^*] = \frac{k_d[A_{\text{表}}]}{k^* + k_a[1 - \theta]}$$

于是

$$r_d = k^*[A^*] = k^*k_d\theta/[k^* + k_a(1 - \theta)] \quad (4.11-16)$$

当 $k^* \gg k_a$ 时, (4.11-16) 式可以简化为:

$$r_d = k_d\theta$$

这是正常的一级脱附过程。若 $k^* \ll k_a$, (4.11-6) 式可变为

$$\begin{aligned} r_d &= \frac{k^*k_d}{k_a} \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \\ &= v^*v_d/v_a (\theta/1 - \theta) e^{-(E_d + E^* - E_a)/RT} \end{aligned} \quad (4.11-17)$$

上式的 $E_d + E^* - E_a$ 在数值上等于 $A_{\text{表}}$ 和 $A_{\text{气}}$ 之间的能量差, 即为气体 A 的化学吸附热 $q_{\text{吸}}$ 。在一般情况下

$$E^* \approx E_a$$

$$q_{\text{吸}} = E_d + E^* - E_a \approx E_d$$

令

$$v' = v^*v_d/v_a$$

则 (4.11-17) 式可简化为:

$$r_d = -d\theta/dt = v'(\theta/1 - \theta) e^{-E_d/RT} \quad (4.11-18)$$

对于线性程序升温

$$d\theta/dt = \beta d\theta/dT$$

所以

$$-d\theta/dT = v'/\beta (\theta/1 - \theta) \exp(-E_d/RT) \quad (4.11-19)$$

若将 (4.11-19) 式对温度求微分, 在峰值时

$$d^2\theta/dT^2 = 0$$

则可得:

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{1}{(1 - \theta_p)^2} \cdot \frac{v'}{\beta} e^{-E_d/RT_p} \quad (4.11-20)$$

现以上式为例进行讨论，它是受前身态影响的一级脱附过程之峰温公式。若将此式与前述的(4.11-9)一级脱附公式比较，不难看出，如果考虑了前身态，公式中就会多一项 $(1 - \theta_P)^{-2}$ 。

倘若脱附是在低覆盖度下进行， θ_P 与1相比可以忽略不计，即 $(1 - \theta_P)^{-2} \approx 1$ ，就可不考虑前身态的影响。因此，根据峰温所算得的 E_d 值不会由于前身态的存在而发生多大变化。

θ 较大时，前身态的存在对脱附曲线的形状会有影响（参见图4.20），这是由于脱附曲线峰顶时的覆盖度 θ_P 与脱附前的原覆盖度有关。当 θ 越趋近于1，脱附曲线则越明显地扩大，说明前身态的存在对脱附曲线形状的影响越来越大。但对 T_P 的影响仅移动了12K，而对 E_d 的影响却只增加 $3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所以，可以认为前身态的存在对 T_P 和 E_d 二者的影响较小。

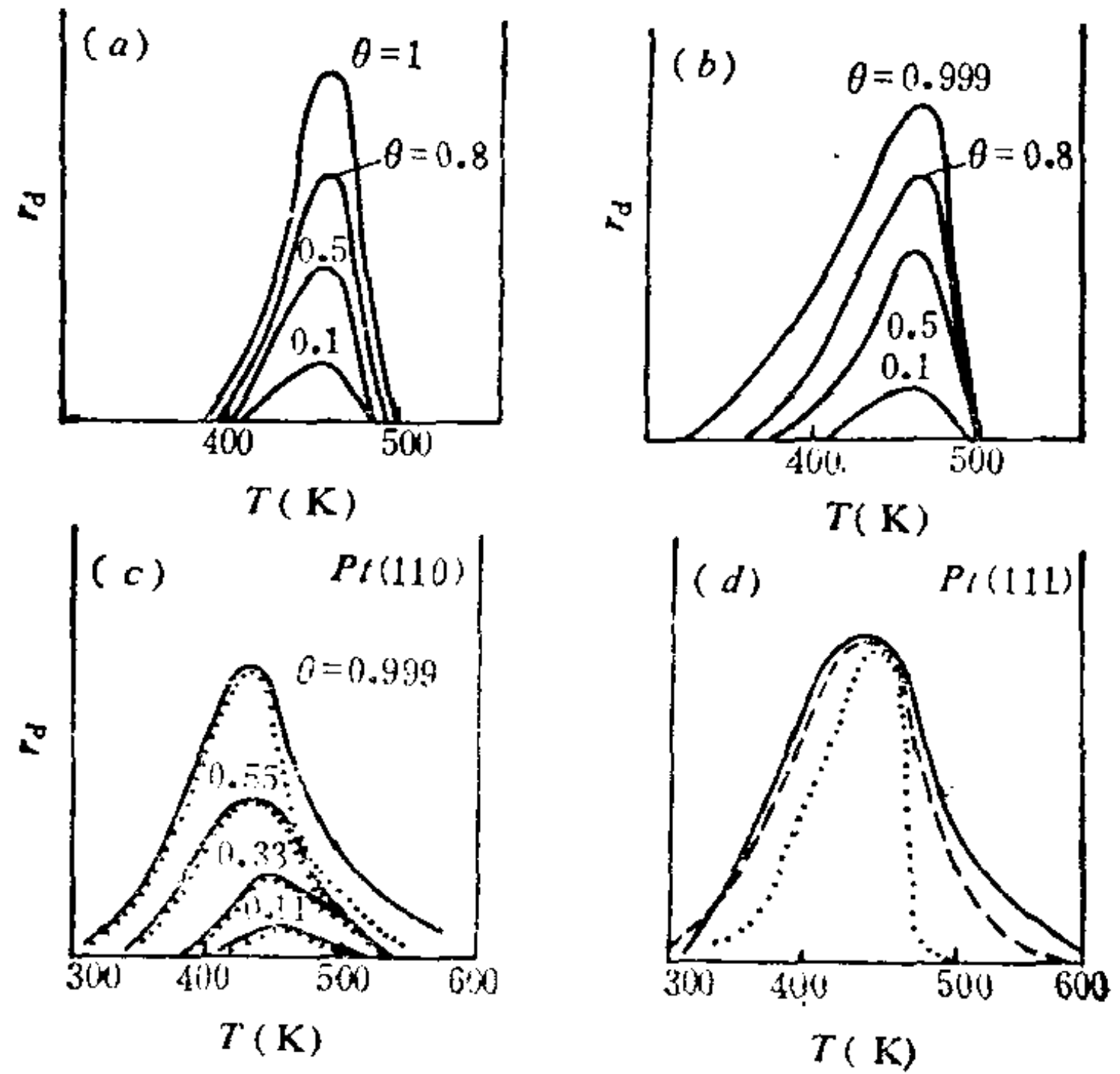


图 4.20 闪脱曲线

- (a) 未考虑前身态的正常一级脱附理论曲线；
- (b) 考虑前身态的计算曲线；
- (c) ——实验曲线，……考虑前身态的计算曲线；
- (d) ——实验曲线、----考虑前身态的计算曲线，-----不考虑前身态的计算曲线

图4.20(b)是考虑了前身态的存在且以 $E_d = 109\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\beta = 100\text{Ks}^{-1}$ 和 $\nu' = 10^{13}\text{s}^{-1}$ 代入(4.11-18)式计算所得不同原覆盖度 θ 的系列曲线。它与图4.20(a)未考虑前身态的曲线形状比较, 显然图4.20(b)曲线向左变宽, 说明脱附提前了。对于CO分别在 P_1 的(110)和(111)面上脱附的实验数据和计算结果各自如图4.20的(c)和(d)所示。现选用考虑前身态的计算公式为:

$$r_d = -d\theta/dt = \frac{\nu' \theta^2}{1 - \theta} \exp(-E_d/RT) \quad (4.11-21)$$

计算时取 $\nu' = 10^{13}\text{s}^{-1}$ 、 $\beta = 100\text{Ks}^{-1}$ 和 $E_d = 100\text{kJmol}^{-1}$ 。图中曲线的一致性虽不完美, 然而却发现前身态理论应用于脱附过程的解释是有关脱附理论的一种改进。当覆盖度较高时, E_d 值确实降低了, 于是出现了较早的脱附, 致使脱附曲线向左位移而峰形变宽, 表明前身态理论可以解释高覆盖度时的实验曲线形状。不过, 其理论计算曲线尚未达到实验曲线应有的峰宽, 即图4.20(c)和(d)的峰右边宽度与实验的尚未得到较好的吻合, 这还在继续探讨之中。

第五章 固体表面催化

18世纪末，科学家发现固体表面不仅能吸附某些吸附质，而且可使它们在表面上的化学反应速度大大加快，于是掀起了寻找具有催化作用的固体吸附剂材料和研究催化基础理论的热潮，促进了许多化学反应实现工业化。固体催化剂还具有寿命长，容易活化、再生和回收等特色，致使化工过程能采用自控操作。所以，固体催化剂的开发和应用，在促进技术革新、利用自然资源、保护环境和建立现代化工业中起着越来越重要的作用。

自从开发钒催化剂代替早期的 NO_2 均相催化剂制造硫酸以来，硫酸工业的面貌焕然一新。合成氨所用的铁催化剂等系列之研究成功和应用，不仅实现从空气中固定氮而廉价地制得氨，且建立了能耗低、自动化程度高和综合利用好的完整工业流程体系。丙烯氨氧化的磷钼催化剂之发现，使丙烯腈纤维的生产摆脱了剧毒的氢氰酸，即由乙炔氢氰酸法转变为成本低，安全捷径的生产工艺。

5.1 固相表面催化的基础

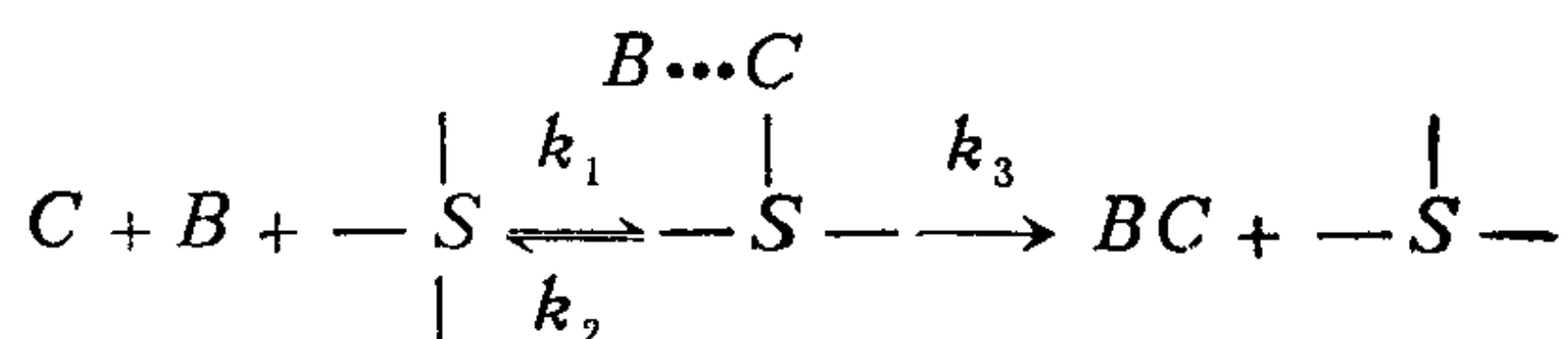
5.1.1 催化剂作用的基本知识

固体表面的化学吸附只是可能发生催化作用的前提，并非是其充分的条件。催化剂是一种能参与反应的中间过程而产生产物后又能恢复原化学状态的物质。固体催化剂表面具有由化学吸附位组成的活性中心，反应分子在它的参与下变成活化体（强的化学吸附往往形成牢固的化学吸附键而失去催化作用）。其能量与反应物分子平均能量之差，大于新反应途径所需活化能，然此差值

比进行原化学反应所务必提供的活化能量低，所以可以改变具体的反应途径。不过，催化剂仅改变热力学上可能进行的化学反应速度，却不能改变它的化学平衡位置，即对该反应正反两方向的反应速度具有同等的催化效应。催化剂对反应类型、反应方向和产物的结构具有选择性的催化作用。因此，催化剂的表面组成、性质、结构、状态和形貌直接影响其催化效应。

根据一般规律，若有 C 和 B 两种物质在固体催化剂表面的化学活性吸附位 S 上发生双分子反应时，则其可能有两种反应方式：

其一是在 C 和 B 两种分子中，只有其中之一被催化剂表面的化学活性吸附位 S 实现化学吸附，另一种分子与吸附着的分子发生相互作用，形成活化络合物，最后转变为产物（通称为Eley-Rideal历程），即



由于

$$V_1 = k_1 [C][B][S]$$

$$V_2 = k_2 [B \cdots CS]$$

$$V_3 = k_3 [B \cdots CS]$$

所以，采用动力学中的平衡态处理法，即

$$V_1 = V_2$$

$$[B \cdots CS] = \frac{k_1}{k_2} [C][B][S]$$

因此

$$V_3 = k_3 \frac{k_1}{k_2} [S][B][C] = k_{\text{催}} [B][C] \quad (5.1-1)$$

式中

$$k_{\text{催}} = k_3 \frac{k_1}{k_2} [S] = \left(A_3 \frac{A_1}{A_2} [S] \right) e^{-(E_3 + E_1 - E_2)/RT} \quad (5.1-2)$$

当 $C + B \rightarrow CB$ 是在无催化剂的情况下进行时, 则

$$V_{\text{无催化}} = k[C][B]$$

$$k = Ae^{-E_{\text{无催化}}/RT}$$

如果上述的反应是在有催化剂情况下进行, 则

$$E_{\text{催}} = E_3 + E_1 - E_2 < E_{\text{无催化}}$$

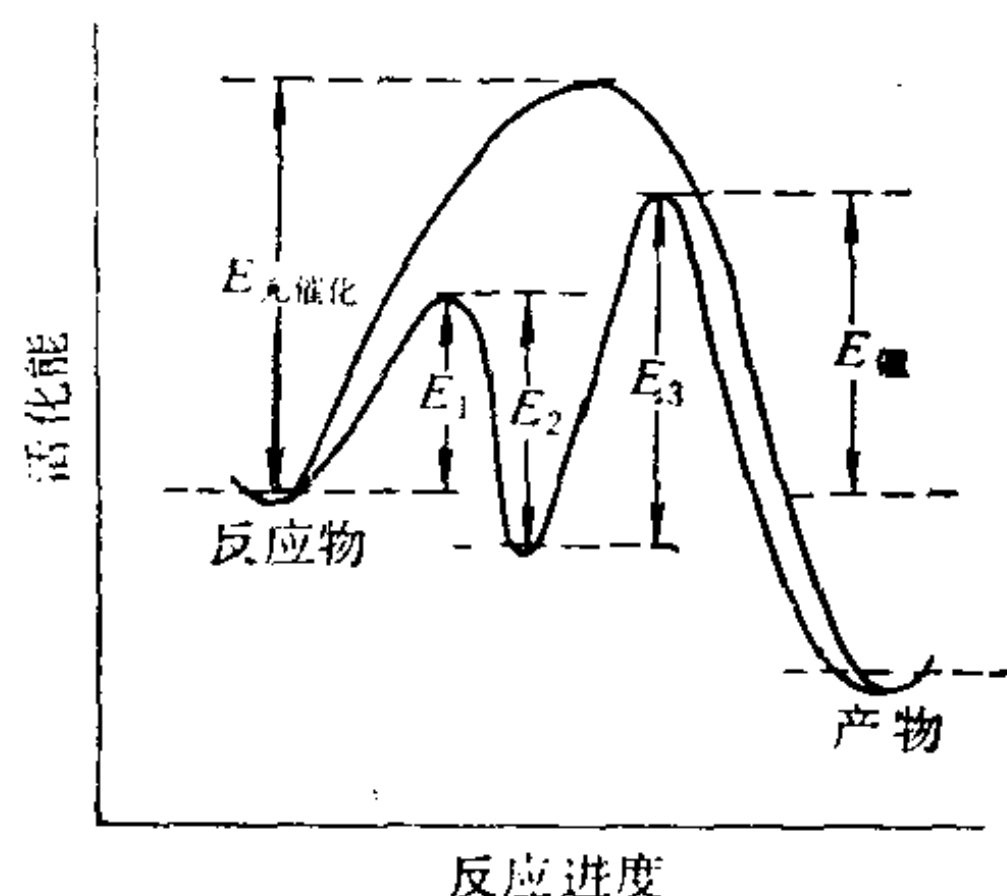
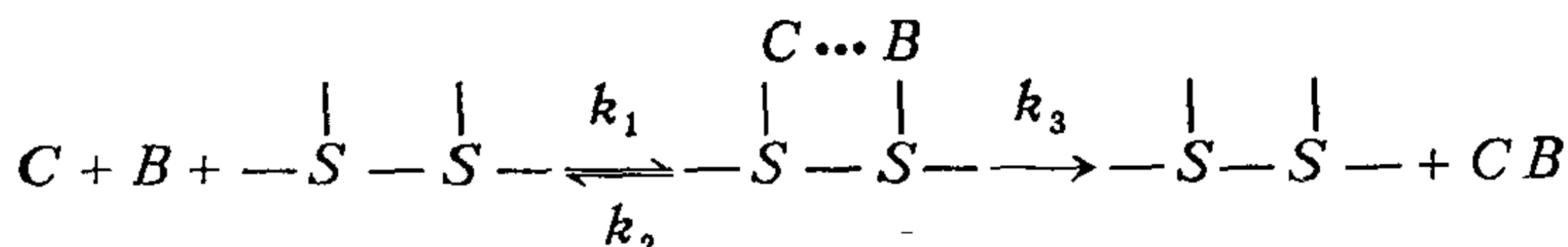


图 5.1 途径的活化能与反应进度

相互作用形成活化络合物, 再转变为产物 (此类通称 Langmuir-Hinshelwood 历程), 即



这同样可以得到 $E_{\text{催}} < E_{\text{无催化}}$ 的总效果。倘若根据绝对反应速率理论, 比较两种反应物分子 C 和 B 在固体催化剂作用下的反应速度及其在气相中无催化剂的均相反应速度得知:

$$V_{\text{催}} = [C][B][S] \frac{kT}{h} \frac{1}{Q_C Q_B} \exp \left\{ -\frac{(\Delta E_0^\circ)_{\text{催}}}{RT} \right\} \quad (5.1-3)$$

$$V_{\text{无}} = [C][B] \frac{kT}{h} \times \frac{Q_*}{Q'_C Q'_B} \exp \left\{ -\frac{(\Delta E_0^\circ)_{\text{无}}}{RT} \right\} \quad (5.1-4)$$

式中 $[C]$ 、 $[B]$ 、 $[S]$ ——分别为 C 和 B 的气相浓度及表面吸附位浓度;

Q'_0 、 Q'_B 、 Q —— 分别为 C 、 B 和活化络合物在单位体积中分离零点能后的配分函数；

ΔE_0° —— 以 OK 分子基态能级的能量为基点计算的活化能。

可以假设定位的过渡态活化络合物和空的表面吸附位等配分函数皆为1。于是

$$\begin{aligned} V_{\text{催}}/V_{\text{无}} &= \frac{[S]}{Q'_*} \exp \{ [(\Delta E_0^\circ)_{\text{无}} - (\Delta E_0^\circ)_{\text{催}}] / RT \} \\ &= \frac{[S]}{Q'_*} \exp \{ (\Delta E_0^\circ)' / RT \} \end{aligned} \quad (5.1-5)$$

例如：503K 时 HI 的分解在无催化剂情况下的 $(\Delta E_0^\circ)_{\text{无}} = 184.1$ 千焦/摩，而以 Au 为催化剂时的活化能 $(\Delta E_0^\circ)_{\text{催}} = 104.6$ 千焦/摩。设表面光洁的催化剂，其 $[S]$ 约为 10^{15} /厘米²，而对于一毫升气体，假定 $Q_* \approx Q_{*平} \times Q_{*转} \approx 10^{18}$ ，代入(5.1-5)式，可以得：

$V_{\text{催}}/V_{\text{无}} \approx 10^{-3} \exp \{ [184.1 - 104.6] \times 1000 / 8.314 \times 503 \} \approx 10^5$ (约10万倍) 这说明催化剂改变反应途径而降低了活化能，致使反应速度受到了很大的影响。

5.1.2 固体催化剂性能的基本要求

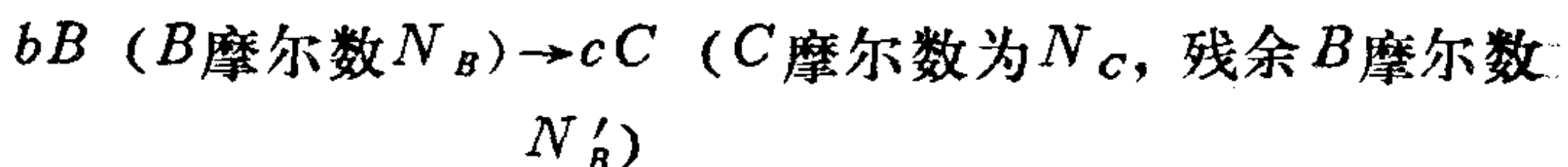
一个好的催化剂必须具备高活性、高稳定性和高选择性，这是衡量固体催化剂质量的最具有现实意义的三个主要参量。它们表征固体催化剂的寿命长，催化、耐毒和耐热的性能好，有足够的机械强度及其合理的表面形貌，还有易于反复使用的再生性。此外，希望价格低，便于制造和成型。

催化剂的催化活性是衡量催化效能的重要指标。它关系到催化剂的选择、制备方法和使用的工艺条件。倘若以催化反应的比速度常数来表示，即称为比活性，具体地说，若是以单位面积表面催化剂上的速度常数（催化剂衰变前起始的催化反应速率常数除以催化剂表面积）表示，称表面比速度常数；如果以单位体积

催化剂的速度常数来表示，就称作体积比速度常数；而以单位重量催化剂的速度常数表示时，则称质量比速度常数。在可忽略温度梯度、浓度梯度和微孔通道结构之影响等的一定条件下，比活性仅取决于催化剂的化学本性，所以，采用比活性来评价催化剂较为合理。但使用时必须注意，速度常数的数值与不同形式的速度表达式有关，于是工业上常用催化剂的生产率来表示其活性。

催化剂生产率也称时空得率，它是指在一定条件下，单位时间内单位体积催化剂生成指定产物的重量（如公斤米⁻³时⁻¹，是时间平均值）。它要求严格地在相同的反应条件下，否则不能进行比较，这对于催化反应过程是很难控制好的。应该指出，催化剂的时空得率相同时，它们的比活性却不一定相同。

人们常以某一反应物在给定的反应条件下，通过催化剂后的转化百分率（简称转化率）或单程产率（即该反应物总量中变成指定产物的百分率）来表示催化活性。例如，对于某一反应，即：



则 B 的转化率 (α_B) 和 C 的单程产率 (y) 分别为：

$$\begin{aligned} \alpha_B &= (\text{已转化的 } B \text{ 量} / \text{加入的 } B \text{ 总量}) \times 100\% \\ &= \frac{N_B - N'_B}{N_B} \times 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y &= (\text{指定产物量} / \text{加入的 } B \text{ 总量所折算之产物量}) \times 100\% \\ &= \frac{N_C}{(c/b) N_B} \times 100\% \end{aligned}$$

此外，还有一些表达催化剂活性的方法，由于篇幅所限，这里不一一介绍了。

催化剂的选择性是指催化剂并非对热力学角度允许的所有化学反应均能起加快反应速度的催化作用，而是有选择地对这些平行反应或串联反应中某一反应的催化特别有效。对于催化剂的选

择性有两种量度方法，一是以主产物的产率 Y_c 为选择率，它是某种反应物（如 B ）的转化总产量中变为某主产物（如 C ）所需该反应物量的百分率，即

$$Y_c = \frac{b/c N_c}{N_B - N'_B} \times 100\%$$

二是以主副反应的速度常数比为选择度（或称选择因子 S ），也就是

$$S = k_{\text{主}}/k_{\text{副}}$$

例如：乙醇在 Al_2O_3 催化剂上的脱水反应，它在一定温度等条件下成为主要的反应，而其它反应（如生成乙醛等）变为极次要的副反应。但在铜的催化剂上生成乙醛的脱氢反应则为主反应。

催化剂的稳定性通常是以其寿命来表示，即以催化剂在使用条件下维持一定活性水平的使用时间或使用一再生循环中恢复到许可活性水平的累计时间表示。前者称为单程寿命，后者称为总寿命。另外也可用活性随时间变化的寿命曲线来描述。在一般情况下，寿命曲线可分为三个阶段：催化剂使用一段时间后，其活性达到一稳定值（许多催化剂的活性会增至最大后稍有下降），这段曲线所经历的时间为成熟期；催化活性能维持相当长的时间内稳定不变，此段时间为活性不变期，这段时间越长对生产越有利，也就是催化剂的寿命越长；催化剂活性开始下降至不能使用的时间称为衰老期。此时催化剂必须再生。

催化剂的稳定性，包括对高温的耐热稳定性，对摩擦与冲击等的机械稳定性和对毒物的抗中毒稳定性及表面化学组分的稳定性。大多数催化剂均有极限使用温度，因为高温容易使催化剂表面的活性组分微晶烧结长大，改变催化剂表面的形貌而使比表面和活性晶面或活性中心减少。因此，会使催化活性降低甚至完全失去。所以，通常要加适量的高熔点难还原的氧化物，它起着分散间隔表面活性组分微晶的作用。衡量催化剂的耐热稳定性，是测定其能忍受多高的温度和维持多长的使用时间而使活性不变。

固体催化剂应能经受得住颗粒间、颗粒与一定流量的流体间、颗粒与器壁间的摩擦，装填入反应器等时的冲击，催化剂本身的重量负荷和预处理（活化等）的温度突变或相变所产生的应力，要求粉化或破碎（包括活性组分脱落和载体的龟裂等）不明显。对于流化床或移动床中所采用的催化剂，其机械稳定性的要求特别高。

催化剂的抗中毒稳定性是指固体催化剂应具有对有害杂质毒化作用的抵制能力。有害杂质（通称毒物）会使固体催化剂表面的活性、选择性或稳定性降低，寿命缩短。这种现象称为毒物的毒化或催化剂中毒。这些毒物往往是含硫化合物（如 H_2S 、氧硫化碳 COS 、 SO_2 、 CS_2 、硫醇 RSH 、硫醚 R_1SR_2 、噻吩等）、磺酸化合物 RSO_3H 、 H_2SO_4 等），含磷化合物（如 PH_3 等），含砷化合物，卤素化合物，含氧化合物（如 CO 、 CO_2 、 H_2O ，甚至 O_2 等），重金属化合物（如铅、铋、汞等），以及一些金属（如铈等）有机化合物等。它们各自对某些催化剂具有不同的毒化作用，有的催化剂属于暂时性（可逆）中毒，可经再生处理而恢复原有的催化活性，有的属永久性（不可逆）中毒，需重新制备和更换新催化剂，还可能只是起局部毒化作用或甚至均匀地深度中毒。可以认为，毒化作用是由于毒物在固体催化剂表面的化学吸附活性位上以优先吸附或生成表面稳定化合物，从而遮盖或破坏了这些活性位组成的化学催化中心或活性晶面结构。因此，人们需要设法制取某些能在反应条件下具有一定抗中毒性能的催化剂。

5.1.3 固体催化剂的组成

在一般情况下，固体催化剂是由具有催化活性的物质、助剂和载体三部分组成的。

催化活性物质是指催化剂中扮演催化活性的主角部分，常称主催化剂。例如： SO_2 氧化制造硫酸，工业上一般采用 V_2O_5 载于硅藻土而制成催化剂。 V_2O_5 是可将 SO_2 与 O_2 生成 SO_3 的催化活性物质，没有 V_2O_5 而仅有硅藻土时，此工业生产就不能实现。其它

之例归纳于表5-1。

表 5-1 催化反应及其主催化剂的部分举例

催化反应	主催化剂例	毒 物
加氢反应 脱氢反应	Ni, Pd, Pt, Fe Fe ₂ O ₃ , ZnO, Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Zn, 卤化物, Hg, Pb, NH ₃ , 吡啶, O ₂ , CO
氧化反应	Ag, Pt, MoO ₃ , V ₂ O ₅ , V ₂ O ₃	H ₂ S, PH ₃ , 银化物, 砷化物, 铁的氧化物, CH ₄
脱水或水解 反应裂解反应	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	重金属化合物, 吡啶, 喹啉
聚合反应	Cu ²⁺ , Pd ²⁺ , Ti ³⁺	硫化物, 碱
合成氨	Fe	PH ₃ , 硫化物, O ₂ , H ₂ O, CO, 乙炔

催化剂可由主催化剂单一组分构成，如氨氧化制硝酸所用的Pt，环乙烷脱氢或苯加氢所用的Ni，乙醇脱水制乙烯的主催化剂Al₂O₃等。但更多的是由多组分组成的。由于多组分固体催化剂的表面更易显示其不均匀性，导致表面各部分的物理化学性质和催化性能不尽一致，这就要求人们采用合理的制备方法和恰当的活化技术及正确的使用工艺条件。

助剂是催化剂中的辅助成分，它本身一般没有或很少有独自の催化活性，但加入少量的助剂却能改变主催化剂的化合和分布形态及物理结构。因此，可以改善催化剂的性能，从而提高催化活性、选择性、寿命和稳定性等。

一种被称为结构性助催化剂的作用是将主催化剂分散以增大其表面积，且能分隔活性组分的微晶和增加活性中心，避免它们烧结而使晶粒长大，从而维持催化剂的高活性中心不减少。例如：在高温高压下合成氨，仅用Fe₃O₄还原而制得的纯α-Fe作催化剂，虽然有催化活性，但寿命只有几小时。若在熔融的Fe₃O₄中加入适量的Al₂O₃，且还原成α-Fe-Al₂O₃催化剂，使α-Fe的多孔性微晶镶嵌在催化剂表面上，抑制了晶粒之间的相互结合而不致于

生长变大,从而使铁的比表面和比活性增大,抗中毒性提高,因此可使其寿命延长至数年。 CO 中温变换 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) 的 Fe_3O_4 主催化剂中含 Cr_2O_3 , 也会产生同样的效能。

电子性助剂是可以改善催化剂给予或接受电子性能的一种添加剂。它的加入会改变催化剂的化学组成,因此,引起了如化学吸附强度的变化和反应活化能降低及催化活性增加等许多物理化学效应。例如,在合成氨的 $\alpha\text{-Fe-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中所加入的第三组分 K_2O ,它起着电子给予体的助剂作用,这可从助剂所引起的催化剂电子脱出功(功函数)或电导率变化而得到证实。 Fe 是过渡元素,其空轨道可以接受电子而成为电子接受体。 K_2O 即将部分负电荷转移给 Fe 后,增加了铁的电子密度,提高了对氮的活化程度。

实验结果表明,将金属钉附载于电子接受体的活性炭上,就失去了钉对氨合成反应的活性,如将碱金属蒸发至钉-碳上,则催化活性猛然增加。碱金属的电离电位越小,给电子能力越强,催化剂对于氨合成的催化活性就越高,其顺序是 $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ 。

改善流动性的助剂是一种增加主催化剂在表面上的流动性,促使不断地更新活性中心的添加剂。例如,在 SO_2 氧化制硫酸和萘氧化生产苯酐的氧化钒催化剂中,添加适量的 K_2SO_4 ,由于它与 V_2O_5 生成新的化合物(即 $\text{VOSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 烧结而成),因而降低了 V_2O_5 的熔点,促进了催化剂在其表面反应过程中形成流动性熔融状态,提高了催化活性和使用寿命。

此外,还有能消除催化剂中一些对副反应有利的活性中心而提高催化剂选择性的助剂;某些助剂能将催化剂变成多孔性而有利于反应物或产物的扩散;有些助剂也会造成主催化剂的缺陷,因而改善了催化剂的性能等等。

载体是主要起承载和分散催化活性物质的固体。它能提高催化剂的机械强度,为活性组分提供有效的表面积与合适的孔结构,抑制了活性组分晶粒的长大,改善催化剂的耐热和导电性

能，节约催化活性物质的用量。不过，对于某些反应，载体也具有活性，且载体可与活性组分间发生化学作用，形成具有催化性能的新表面物种。例如，载体的酸碱性会影响催化活性组分的选择性，将钨负载在碱性载体上可催化CO和H₂反应生成甲醇，而把它负载在酸性载体上则生成甲烷。

近代发现，载体上负载了催化活性组分，往往构成一个新的催化剂系统。它既不同于载体，也与原催化活性组分的性质（活性、选择性和稳定性等）不同，载体与催化活性组分之间会产生正或负的协同效应。裂化催化剂的催化活性组分是沸石分子筛 $M_{j/n} (AlO_2)_j (SiO_2)_y \cdot xH_2O$ ，所用的载体是无定形 $SiO_2-Al_2O_3$ 酸性物质，在800~1000K时使裂化转化率和汽油产率比单用沸石分子筛增加十余倍。这是沸石与载体在孔结构和酸的性质匹配协同而产生正效果之一例。又如重整催化剂 Pt/Al_2O_3 ， Al_2O_3 除了起着分散、支撑和稳定催化活性组分Pt的作用外，还提供酸性活性中心，提高了异构化反应的选择性。

总之，催化剂性能是与主催化剂、助剂和载体的物质种类及它们之间的数量比密切相关，而且它的不同制造方法和使用条件也会直接影响催化剂的催化功能。

5.2 固体催化剂的表面结构及其参量

固体催化剂的表面结构是影响活性、选择性和稳定性的重要因素。表征其表面结构的一些参量是催化活性组分的晶态、晶格常数、晶粒大小及其分布、表面积、孔隙率和孔分布等。

5.2.1 晶态结构

固体物质可以分为晶态和无定形态两种。晶态物质又按其对称性分为七个晶系和14种空间点阵（称晶格）。晶体的表面上可裸露出各种晶面，根据氨合成催化剂的催化活性组分 $\alpha-Fe$ 在室温至770℃间表面上的晶态属于立方体心晶格，晶格常数为2.867 Å，

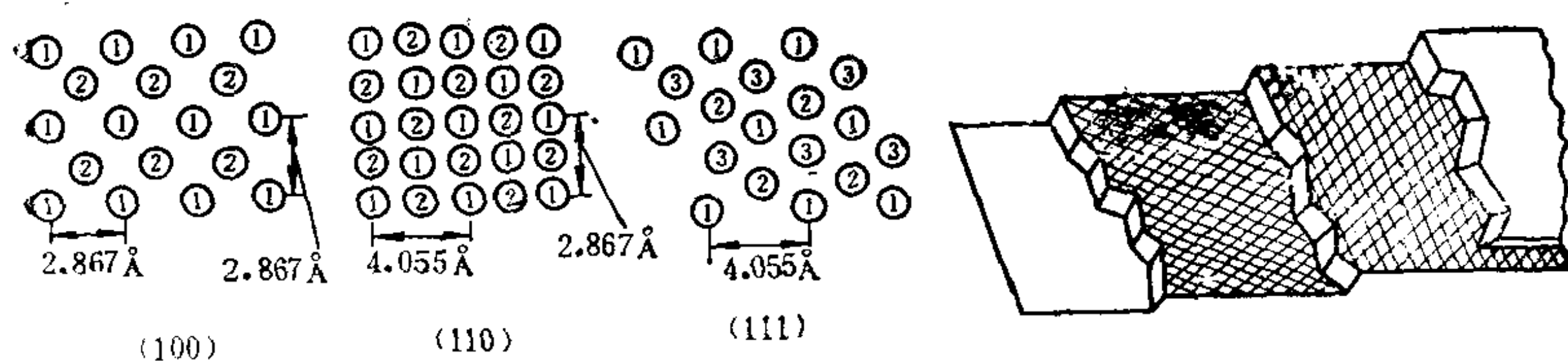


图 5.2 体心立方的 α -Fe晶体的几个晶面 图 5.3 催化剂表面晶阶形貌

现列举其几个晶面于图5.2以便进行比较。由于不同晶面上Fe原子的排布和原子间距不同，所以对于特定反应的催化活性也可能会有不同。图中①表示表面的第一层Fe原子，②表示露于表面的第二层Fe原子，③表示露于表面的第三层Fe原子。在(110)晶面，Fe原子堆积最密，表面原子具有六配位数(C_6 是第一层四个加上第二层最近的二个)，若将第二层较远的二个也加上就是 C_8 。(100)晶面的表面原子具有四配位数(C_4)，加上第二层邻近的原子共为 C_8 。(111)晶面是三种晶面中最开敞的表面，原子松弛排列，第三层原子也能露于表面而成为 C_7 ，因而能量最高，稳定性最低。在一般情况下，具有高表面势能的(111)面对氨合成的催化活性也高。又发现中温变换($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$)所用铁-铬体系催化剂的活性组分 Fe_3O_4 ，它由 γ - Fe_2O_3 (立方晶系)制得的活性比 α - Fe_2O_3 (六方晶系)制得的高，且因 Fe_3O_4 晶形亦是立方晶系，故以 γ - Fe_2O_3 为原料制得的催化剂晶格转变不大，活性组分在载体上之粘附应力于还原前后的变化不会影响催化剂的机械强度。

固体催化剂，特别是金属催化剂，其不同晶面的催化活性是不同的。Somorjai等发现， H_2 与 D_2 的交换反应，由于它们在Pt单晶高Miller指数(997)表面上的解离吸附而容易进行。一般的规律是：具有催化活性的固体表面在结构上是不均一的，它呈现出不同晶面所造成的不规则阶梯形貌(或台阶似的晶面)，其图象如图5.3所示。晶面台阶可以是整齐的，也可以出现多处曲折扭错，在台阶形貌不同的表面上其原子电荷密度各不同于平台位上的原子，它们对催化活性和脱附的性能也由此而不同。有人提

出，用于丙烯定向聚合的 $\text{TiCl}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 结构选择性催化剂，它的催化活性中心是 $(\alpha、\gamma、\delta)-\text{TiCl}_3$ 片晶侧面一些具有 Cl^- 空位的 Ti^{3+} 。据报道， H_2 和 O_2 在高Miller指数表面上晶阶处容易发生化学吸附而解离，正庚烷脱氢环化而形成甲苯的初速度在高指数(或有台阶)的Pt晶面上会被加快。

经X-射线分析表明，含不同种类和数量助剂的催化剂，其活性组分的晶格常数不同程度地偏离原有值。取代离子的半径大小和数量多少，会使活性组分的固溶体晶格常数变大或缩小。例如，离子半径较小的 Al^{3+} 取代 Fe_3O_4 中的Fe离子时，会使固溶体 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeAl}_2\text{O}_4$ 的晶格常数变小，离子半径较大的 Ca^{2+} 取代铁离子会使固溶体 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{CaFe}_2\text{O}_4$ 的晶格常数变大，这些均会或多或少地使化学活性吸附与所组成催化活性中心的尺寸变化而影响结构敏感性催化剂对某些反应的选择性和催化活性。

按照一般原则，将活性组分尽量地分散可获得更大的表面积，对多数催化剂而言，活性组分微晶粒子越细，活性就越高。然而，一些结构敏感性的催化剂，需要有最合适的晶粒度，如果晶粒过大会导致表面没有充分展开而使活性低，但是晶粒过小则不能满足化学活性吸附位组成的催化活性中心在构造上的要求，或者造成表面能过大而电子逸出功太高(妨碍催化剂作为电子授予体作用)，也会使催化活性下降。例如，氨合成反应使用Fe/MgO的电子授受附载型催化剂，金属铁晶粒度在1~10nm时，(111)晶面及其面上的催化活性中心相对分数随晶粒度增大而在一个数量级内变化，同时呈现出反应转化数(单位时间内每个活性中心上生成指定产物的分子个数)随晶粒度增大而增多的现象。微晶远大于100 Å则将降低铁的表面积，因而也相对地减少了(111)晶面；较小微晶不利于化学活性吸附位构成的 N_2 离解吸附和催化活性中心的形成。对于氨合成所用的熔铁催化剂中 $\alpha\text{-Fe}$ 微晶较合适晶粒度，一般是在10~30nm范围内。从乙烯气相合成醋酸乙烯所用的2%Pd/SiO₂催化剂中，Pd晶粒大小也有一最佳

值。环己烷脱氢反应所使用的镍催化剂，晶粒大小在 6~8nm 间活性最好，晶粒越大，抗毒性越差。

事实上，一些高分散附载型金属催化剂(例如重整过程所用的Pt/Al₂O₃)中的金属晶粒大小分布范围是较宽的，反映了晶粒大小的直径只是其统计平均值。根据实际可测的参量而采用不同平均值的定义，且列于表5-2中。表中*n_i*表示第*i*种晶粒的数目，*d_i*表示第*i*种晶粒的球直径或立方体棱长。*α*是与晶粒几何构型有关的无因次常数，球形时的*α_{SN}* = *π*；立方体时则*α_{SN}* = 6。在此所述的表面积都指无孔的外表面。一般的规律是：*d_{VN}* > *d_{SN}* > *d_{LN}*，它们的差异越大，晶粒大小的发散程度就越严重。

表 5-2 几种表示晶粒大小的平均直径

平均直径类型	定 义	晶粒的 <i>α</i>
长度平均直径	$\overline{d}_{LN} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i}$	<i>α_{SN}</i> = <i>π</i>
面积平均直径	$\overline{d}_{SN} = \sqrt{\frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i}}$ $= \alpha_{SN}^{-1/2} \sqrt{\frac{\sum_i S_i}{\sum_i n_i}}$	
体积平均直径	$\overline{d}_{VN} = \sqrt[3]{\frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i}}$ $= \alpha_{VN}^{-1/3} \sqrt[3]{\frac{\sum_i V_i}{\sum_i n_i}}$	<i>α_{VN}</i> = $\frac{\pi}{6}$
体积/面积平均直径	$\overline{d}_{VS} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}$ $= \left(\frac{\alpha_{SN}}{\alpha_{VN}}\right) \left(\frac{\sum_i V_i}{\sum_i S_i}\right)$	$\frac{\alpha_{SN}}{\alpha_{VN}} = 6$

金属的分散度*D_M*是表征晶粒大小的另一参量，它被定义为表面上金属原子数目与总的金属原子数目之比，分散度越高，晶粒越小。金属晶粒在载体上的分布及大小强烈地影响金属组分的催化性能（活性与选择性）。例如，2,3-二甲基丁烷脱氢生成2,3-二甲基丁烯-1的催化剂(铂/炭体系)，其起始活性随铂晶粒增大按指数方式下降，而选择性随铂晶粒增大而增高。对于脱氢

环化、异构化和加氢裂解等铂重整反应，它们的催化活性和选择性都随铂晶粒的增大而下降。只有使铂金属处于高度分散状态，才能提高脱氢环化活性。然更需防熔结。

5.2.2 比表面和孔隙结构

通常，都是设法将催化剂制成高度分散的多孔性颗粒，由微孔的孔壁提供巨大的表面积和尽可能多的催化活性中心，以获得高催化活性。

(1) 比表面

催化剂的总表面是催化活性组分、助剂、载体和杂质的各表面总和。1克催化剂所暴露的总表面积称为该催化剂的比表面。一般，催化剂的比表面增加，其催化活性也会或多或少地增高。其中虽然呈现直接正比关系的并不普遍，但丁烷在铬-铝催化剂表面上脱氢的反应速度与其比表面几乎成直线关系；正己烷在Pt/ γ -Al₂O₃催化剂上的环化反应速度却与其催化活性组分的比表面(催化剂中1克活性组分所暴露的表面积)成正比。所以，比表面是固体催化剂的重要参量，它可以通过在低温下吸附N₂的BET实验及其公式计算而求得。此外，通过催化剂参与催化反应前后的比表面测定，能了解催化活性衰退的可能原因是中毒还是过热烧结，或分析催化活性组分中添加剂的作用是扩大表面积(载体)还是提高比活性(电子性助剂)。

(2) 孔隙结构

固体多孔隙结构可由微晶或胶粒凝集而成，要使孔壁也参与催化反应，必须让反应物与产物分子以扩散方式顺利地进出微孔。因此，催化性能与孔隙结构的一些参量密切相关。

(A) 孔容

孔容(即孔体积 $V_{\text{孔}}$)是催化剂内所有孔隙体积的加和。它是表征催化剂孔隙结构的参量之一。比孔容 $V_{\text{比孔}}$ 为1克催化剂所具有的孔体积，一定的催化反应要求催化剂应有一定范围的比孔容。

$$V_{\text{比孔}} = \frac{1}{\rho_{\text{粒}}} - \frac{1}{\rho_{\text{实}}} = V_{\text{孔}}/m \quad (5.2-1)$$

通常是在一定的四氯化碳蒸气压力(添加正十六烷, 使四氯化碳与正十六烷的体积比 = 86.9:13.1, 以调整四氯化碳的相对压力于0.95)下测定孔容。四氯化碳蒸气只在催化剂孔隙(半径在40nm以下)内凝聚, 待其充满后测定这部分四氯化碳的质量, 然后按下式计算比孔容, 即

$$V_{\text{比孔}} = (W_2 - W_1)/W_1 d \quad (5.2-2)$$

式中 W_1 、 W_2 ——分别是催化剂及其孔内充满凝聚的 CCl_4 液体之质量;

d —— CCl_4 在实验条件下的密度。

丙酮、乙醇等其它液体也可作为填充剂使用。

(B) 孔隙率

它是催化剂的孔体积 $V_{\text{孔}}$ 与整个颗粒体积($V_{\text{孔}} + V_{\text{实}}$)之比, 且以 θ 表示, 则

$$\theta = V_{\text{孔}}/(V_{\text{孔}} + V_{\text{实}}) = \left(\frac{1}{\rho_{\text{粒}}} - \frac{1}{\rho_{\text{实}}} \right) / \left(\frac{1}{\rho_{\text{粒}}} \right) \quad (5.2-3)$$

催化剂的比表面是随孔隙率的增大而变大, 在一般情况下, 催化活性亦随孔隙率的增大而升高, 但催化剂的机械强度会下降。因此, 通常控制孔隙率的大多数在0.4~0.6之间。

(C) 孔径分布

孔容对孔半径的分布俗称孔径分布。绝大多数固体催化剂的孔隙结构很复杂, 孔径大小不一, 孔形不规整, 其孔径分布范围很宽, 各个孔径的微小间隔内所对应的孔体积也不相同。若以孔容对孔径的平均变化率(或微孔分布函数)对孔半径作图, 可以得一孔容按孔径的分布曲线。此关系曲线可能出现若干高峰如图5.4所示。曲线下方处于任意两半径之间的面积正比于该孔径范围内占有的孔体积。孔径大小的分布, 对于那些容易受内扩散影

响的反应速度，会影响其催化剂的活性与选择性。

(D) 平均孔径

如果固体催化剂的孔径分布曲线是较窄的，大部分孔径就离峰的中央平均值不远。可以认为这只是一孔径大小相近和孔形规整的微孔体系，因此可用平均孔半径 \bar{r} 来表示孔

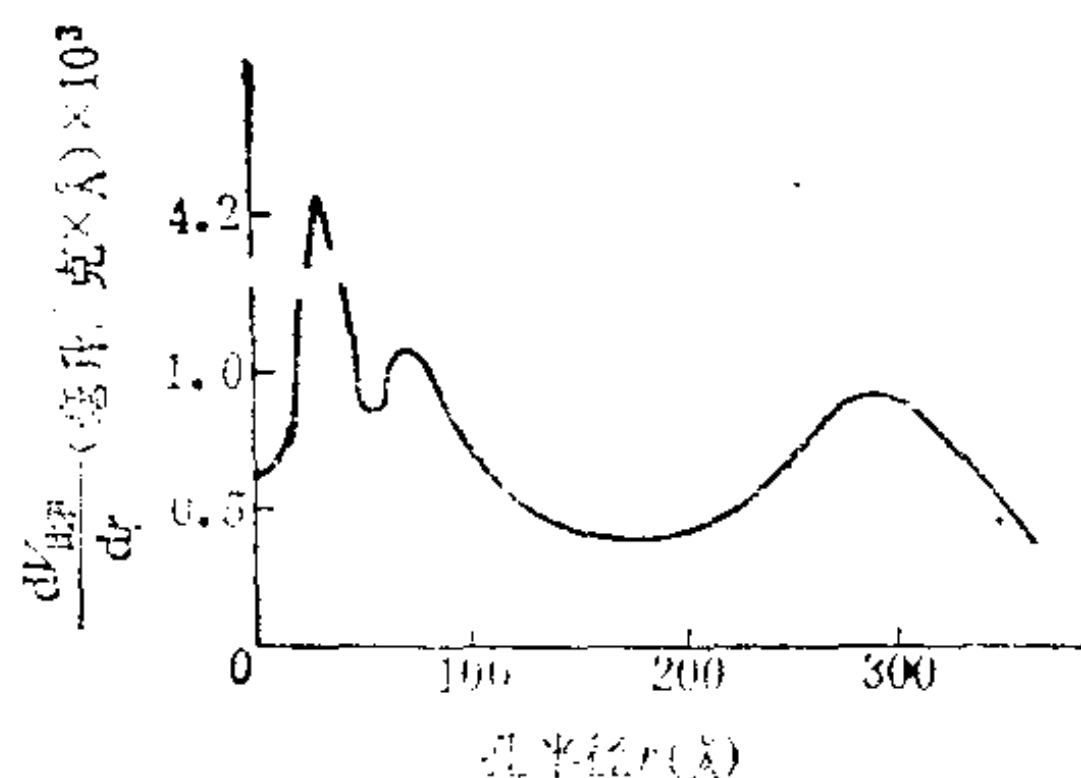


图 5.4 合成甲醇 $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂微孔分布

径大小。分子筛、硅胶和裂化催化剂等常用这种统计参量粗略地来描写它们的孔隙结构。假设能用一种理想的平均圆柱孔形近似地来表达这些实际的孔结构，而此种内壁光滑的平均孔长度为 $\bar{l}_{\text{孔}}$ ，半径为 $\bar{r}_{\text{孔}}$ ，单位外表面积上的孔数目为 $n_{\text{孔}}$ 。倘若催化剂颗粒的外表面积为 $S_{\text{外表}}$ ，则颗粒内表面的总理论值是一个孔的内表面 $2\pi\bar{r}_{\text{孔}}\bar{l}_{\text{孔}}$ 乘以外表面积上之孔数目，即

$$S_{\text{外表}} \times n_{\text{孔}} \times 2\pi\bar{r}_{\text{孔}}\bar{l}_{\text{孔}} \quad (5.2-4)$$

多孔性颗粒的表面积主要是内表面的贡献，其实验值为：

$$V_{\text{粒}}\rho_{\text{粒}} \times S_{\text{比孔}} = S_{\text{外表}} \times n_{\text{孔}} \times 2\pi\bar{r}_{\text{孔}}\bar{l}_{\text{孔}} \quad (5.2-5)$$

由于理论值与实验值均表示同一物理量，所以，每个颗粒的含孔体积也应如此，则

$$V_{\text{粒}}\rho_{\text{粒}}V_{\text{比孔}} = S_{\text{外表}} \times n_{\text{孔}} \times \pi\bar{r}_{\text{孔}}^2\bar{l}_{\text{孔}} \quad (5.2-6)$$

将(5.2-6)式除以(5.2-5)式可得：

$$\bar{r}_{\text{孔}} = 2V_{\text{比孔}}/S_{\text{比孔}} \quad (5.2-7)$$

当 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NH}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + 3\text{H}_2\text{O}$ 之反应中催化剂钼-硒-铁体系的载体 SiO_2 孔径为 11.4nm 时，对生产丙烯腈的选择性最高，得率在 80% 以上。孔径过大或过小都会使丙烯腈的得率下降。由此可知，孔径及其分布对催化剂性能的影响十分显著。

(E)堆(积)密度、颗粒密度与骨架密度

对于多孔性固体颗粒,堆积体积包含了颗粒内部的微孔体积 $V_{孔}$ 、颗粒本身真实骨架所占体积 $V_{骨}$ 和颗粒间空隙的体积 $V_{隙}$,即

$$V_{堆} = V_{孔} + V_{骨} + V_{隙}$$

其密度也由于所含体积除质量的内容不同而有不同的概念,因此可以分为堆密度、颗粒密度和骨架密度。

单位堆积体积具有的质量称为堆密度 $\rho_{堆}$,即

$$\rho_{堆} = \frac{m}{V_{堆}} = m / (V_{孔} + V_{骨} + V_{隙}) \quad (5.2-8)$$

单位颗粒体积所具有的质量称颗粒密度(假密度) $\rho_{粒}$,也就是:

$$\rho_{粒} = m / (V_{孔} + V_{骨}) \quad (5.2-9)$$

单位骨架体积所具有的质量称骨架密度 $\rho_{骨}$ (真密度),即

$$\rho_{骨} = m / V_{骨} \quad (5.2-10)$$

在常压下,汞只能填入颗粒间的空隙,所以,根据上述的方法可以求出 $V_{隙}$ 。从 $V_{粒} = V_{堆} - V_{隙}$ 即可知 $V_{粒}$ 。将一定体积的容器装满催化剂,此时就等于催化剂的堆体积 $V_{堆}$ 。一般是采用这种作法,即可由容器的体积得知 $V_{堆}$ 。若对填满催化剂的容器抽真空,然后放入氦气,充满所需要的氦量可以算出 $(V_{隙} + V_{孔})$,于是又可求出 $V_{骨}$,也就是 $V_{骨} = V_{堆} - (V_{隙} + V_{孔})$ 。

以上三种密度与催化剂的 $V_{隙}$ 、 $V_{孔}$ 与孔隙率的计算关系式为:

$$1/\rho_{堆} - 1/\rho_{粒} = V_{隙}/m \quad (5.2-11)$$

$$1/\rho_{粒} - 1/\rho_{骨} = V_{孔}/m = V_{比孔} \quad (5.2-12)$$

$$1 - (\rho_{粒}/\rho_{骨}) = \theta \quad (5.2-13)$$

5.3 孔径分布的测定和计算

吸附等温线的类型与固体催化剂孔结构有一定关系。类型 I 等温线相当于孔径 $< 2.5\text{nm}$ 的微孔催化剂上的吸附，其曲线水平段说明仅形成了单分子吸附层。类型 II 和类型 III 相当于孔径 $> 25\text{nm}$ 催化剂上的吸附。前者先形成单分子层，在高压时又相当于多分子层的毛细管凝聚，后者一开始就形成多分子层吸附。类型 IV 和 V 等温线相当于孔径在 $2.5 \sim 20\text{nm}$ 范围之物质上的吸附，高压时孔隙中发生了毛细管凝聚。由此可见，孔结构对催化剂吸附性能的影响十分明显。因此，要想制造一种高活性和高选择性所适宜的多孔结构催化剂，显然，对其孔结构的测定是十分重要的组成部分。大于 25nm 范围的大孔（如 Fe_3O_4 、硅藻土等）经常采用汞孔度计法测定其孔分布。对于多数催化剂孔径在 $1 \sim 25\text{nm}$ 范围的孔分布，目前是以气体吸附法进行测定。

5.3.1 气体吸附法测定细孔半径及其分布

细孔半径及其分布测定的气体吸附法是以毛细管凝聚理论为基础，通过 Kelvin 公式

$$\ln P/P_0 = -2\gamma \tilde{V}_l / r_k RT = - \frac{2\gamma M}{r_k \rho_l RT} \quad (1.8-1)$$

来进行计算。式中：

r_k ——液体弯月面的平均曲率半径；

P ——孔中曲率半径为 r_k 的液体弯月面平衡蒸气压。

上述的液体弯月面可以是半球形、圆柱形或其它形状。当孔隙中刚发生毛细管凝聚时，与 P 对应的正好是孔半径 $r_{\text{孔}}$ 。

(1) 吸附和脱附等温线中的滞后环现象

从实验中发现，当催化剂的孔隙结构发生物理吸附时，吸附等温线和脱附等温线在高压部分常不相重合，从而形成环状回路的滞后环现象，对此有各种解释。

以两端开口的圆柱孔结构作为模型，如图 5.5 所示。圆柱孔半径 r 的截面有一厚度为 t 的吸附膜，因此，内蕊半径 $r_c = r - t$ ，若气体在毛细管中凝聚成弯月面，则其曲率半径为：

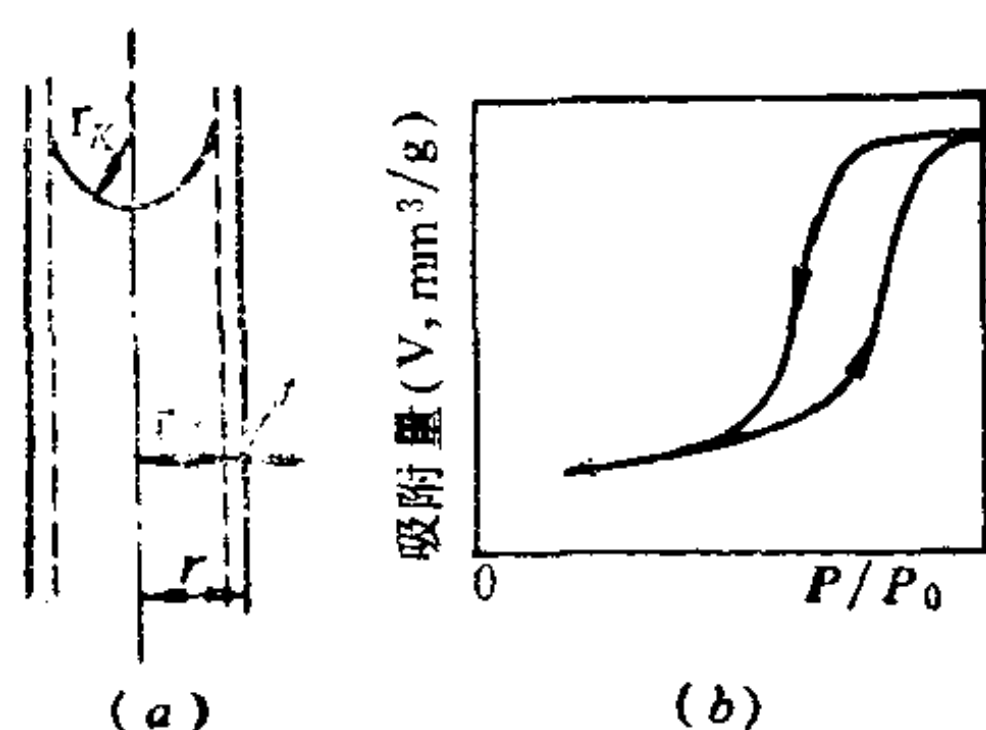


图 5.5 圆柱形孔模型及其相应等温线

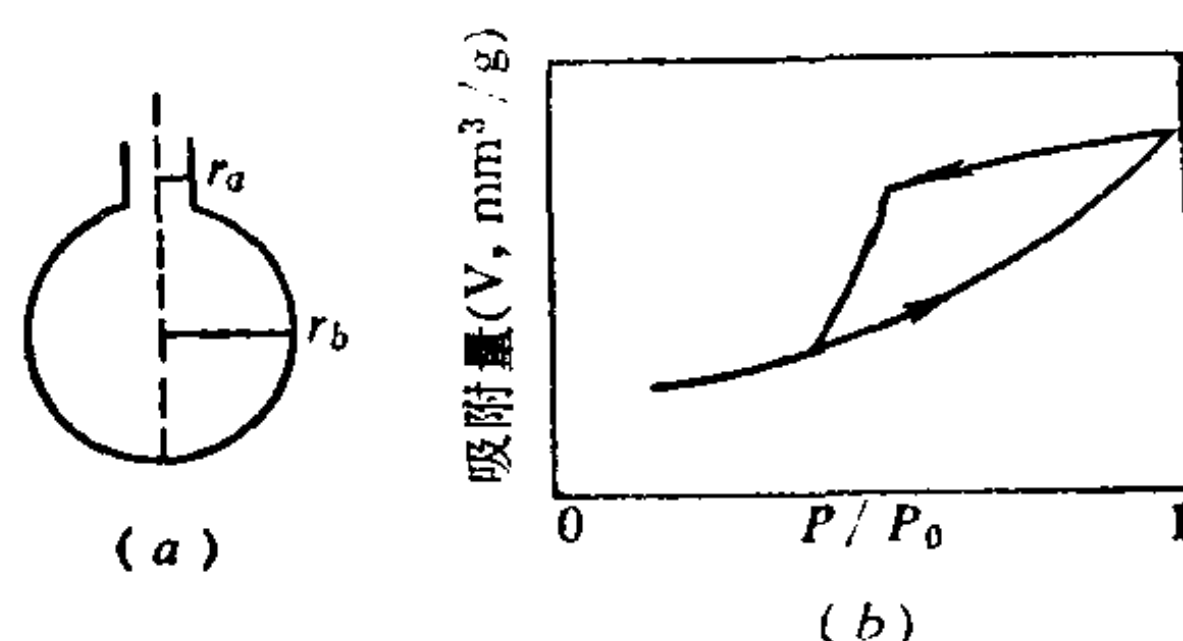


图 5.6 瓶颈孔模型及其相应等温线

$$r_K = r_c / \cos \theta$$

此时

$$r = r_K \cos \theta + t \quad (5.3-1)$$

当弯月面为半球形时， $\cos \theta = 1$ ， $r_c = r_K$ 。若圆柱形孔开始吸附，其吸附层厚度应随压力的增加而变厚。在孔中未形成凹形弯月面前，气-液界面是一个圆筒面，所以有一个由各 P/P_0 决定不同 t 厚度的关系，即

$$(P/P_0)_{\text{吸}} = e^{-\gamma V_l / r_c RT}$$

孔中发生毛细管凝聚作用而在孔口形成凹形弯月面后，脱附由此气-液界面（假设是一个半球形凹弯月面）开始，则应按

$$(P/P_0)_{\text{脱}} = e^{-2\gamma V_l / r_c RT}$$

来考虑。于是

$$(P/P_0)^2_{\text{吸}} = (P/P_0)_{\text{脱}}$$

由于 $P/P_0 < 1$ ，所以吸附量相同时，其吸附时的相对压力比脱附所需的大。由此可知，在较高压力时出现滞后环是由于凝聚与蒸发发生在不同的相对压力下所致。只有在孔中未形成凝聚液弯月面前，两者的相对压力均对应于液体的同一 r_c 圆筒面而呈现一致

性。所以，采用脱附压力值通过Kelvin公式算出的孔半径与实验值是一致的。

倘若以瓶形孔结构作为模型，如图5.6所示。瓶身的曲率半径 r_b 比瓶颈 r_a 大，吸附时如果从瓶身开始，则

$$(P/P_0)_{\text{吸}} = e^{-2\gamma V_l/r_b RT}$$

蒸气需要较高的压力才能发生凝聚。但脱附是由瓶颈开始，于是

$$(P/P_0)_{\text{脱}} = e^{-2\gamma V_l/r_a RT}$$

因此，在吸附的较高压力时，因

$$(P/P_0)_{\text{脱}} < (P/P_0)_{\text{吸}}$$

所以，在较低压力下即可发生脱附。换言之，当相对压力增至与瓶颈半径相对应之值时，瓶口则发生凝聚而瓶身是空的，只有相对压力继续升至较高而与瓶身半径相对应之值后，瓶身也会发生凝聚，随后瓶形孔逐步被液体充满。脱附时由于瓶颈上的液体将瓶身内的液体封住，仅有相对压力一直下降至与瓶颈半径相对应的值，才能发生突然地蒸发孔中全部凝聚液，因此，脱附等温线上呈现出突降线段。

(2) 孔径分布曲线

根据圆筒模型，在孔中有厚度为 t 的吸附膜时，Kelvin公式中的孔半径应以 r_c 代替，由相应的相对压力求出 r_c 。同时以 t 和 P/P_0 之常用经验关系式

$$t = 4.3[5/\ln(P/P_0)]^{1/3} \quad (5.3-2)$$

计算出 t ，从而由 $r = r_c + t$ 而得孔半径 r 。与各种 P/P_0 值对应的 r 标准数据也已算出，并列于表5-3。计算孔径分布的具体步骤为：

首先，测定和作出吸附、脱附等温线，一般是从脱附等温线上找出相对压力 P/P_0 所对应的 $V_{\text{脱}}(\text{ml} \times \text{g}^{-1})$ ；

再将氮气的 $V_{\text{脱}}$ 按以下公式

表 5-3 计算孔径分布的标准数据*

P/P_0	$r_{\text{孔}}(\text{nm})$	$\bar{r}_{\text{孔}}$	P/P_0	$r_{\text{孔}}(\text{nm})$	$\bar{r}_{\text{孔}}$
0.112	1.0	1.25	0.904	11.0	11.5
0.306	1.5	1.75	0.912	12.0	12.5
0.453	2.0	2.25	0.919	13.0	13.5
0.555	2.5	2.75	0.925	14.0	14.5
0.628	3.0	3.25	0.930	15.0	15.5
0.682	3.5	3.75	0.935	16.0	16.5
0.722	4.0	4.25	0.939	17.0	17.5
0.754	4.5	4.75	0.943	18.0	18.5
0.780	5.0	5.25	0.946	19.0	19.5
0.800	5.5	5.75	0.949	20.0	20.5
0.818	6.0	6.25	0.951	21.0	21.5
0.833	6.5	6.75	0.954	22.0	22.5
0.845	7.0	7.25	0.956	23.0	23.5
0.856	7.5	7.75	0.958	24.0	24.5
0.866	8.0	8.25	0.959	25.0	25.5
0.874	8.5	8.75	0.961	26.0	26.5
0.881	9.0	9.25			
0.888	9.5	9.75			
0.894	10.0	10.5			

* 按圆筒模型所得

$$\begin{aligned}
 V_l (\text{ml} \times \text{g}^{-1}) &= \frac{V_{\text{脱}}}{22400} \times 28 \times \frac{1}{0.808} \\
 &= 1.55 \times 10^{-3} \times V_{\text{脱}} \quad (5.3-3)
 \end{aligned}$$

计算出液氮体积 V_l 。式中 $0.808\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 是液氮在 77.36K (-195.8°C) 时的密度。

然后, 计算 $V_{\text{孔}}$, 它等于 P/P_0 为 0.95 时的 V_l , 这是认为吸附剂内孔已全部填满吸附液体的总吸附量。

将 $V_l/V_{\text{孔}}(\%)$ 对 $r_{\text{孔}}$ 作图, 得到了孔分布的积分图如图 5.7 所示。由图中相邻孔径 $r_2 \sim r_1$ 区间可以得到相对应的 $V_l/V_{\text{孔}}\%$ 区间, 即可算出孔半径自 r_1 到 r_2 的所有孔对总孔体积占有的体积百

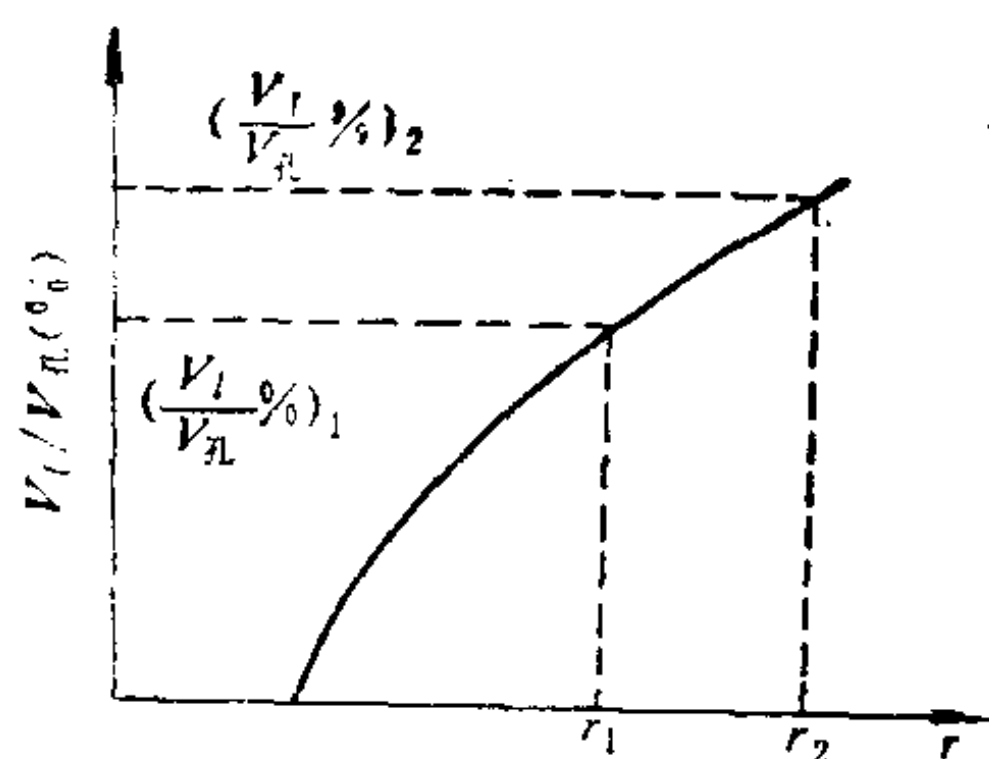


图 5.7 孔分布积分曲线

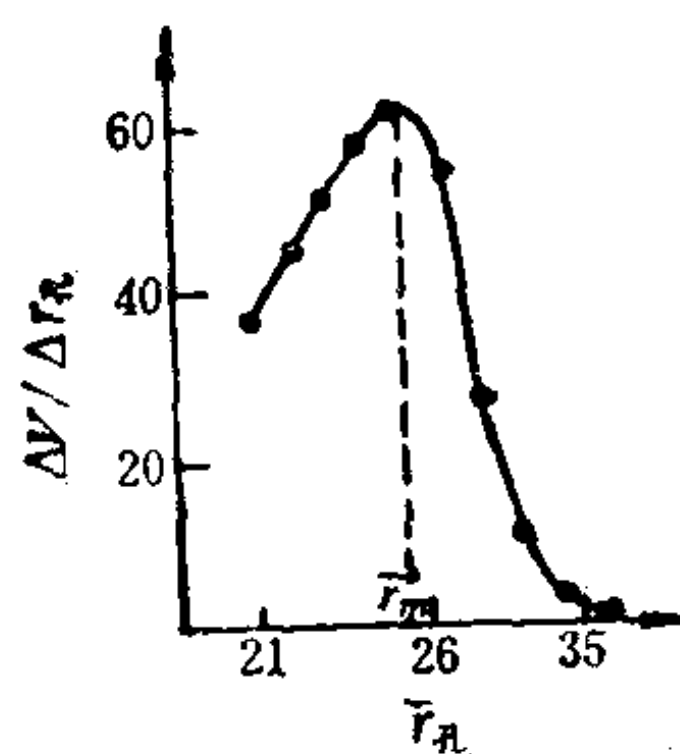


图 5.8 硅酸铝催化剂的孔分布微分曲线

分数为 $(V_i/V_{\text{孔}}\%)_2 - (V_i/V_{\text{孔}}\%)_1$ ，即 $\Delta V/\Delta r_{\text{孔}}$ 。

又将上述方法所算得的 $\Delta V/\Delta r_{\text{孔}}$ 对 $\bar{r}_{\text{孔}}$ 作图，得到了如图 5.8 那样的孔分布微分曲线。峰顶处的 \bar{r} 值称为最可几孔半径 \bar{r}_m ，这种以 \bar{r}_m 为半径的孔在孔分布中所占最多。对孔径分布曲线积分（即曲线包含的面积）还可以算出总孔体积。

测定和计算孔径分布的方法较多，可参见专著。以上所计算的孔径分布只是其中的一种近似方法，但它足以应用于描述催化剂的孔径分布情况。

5.3.2 压汞法测定粗孔半径及其分布

由于表面张力所致，汞不能湿润如氧化物和负载型金属催化剂等大多数的催化剂，故它不能自动地进入这些催化剂的孔中。因此，必须适当地加压才会使汞进入相应孔径的孔中。利用此法可测得 7.5~7500nm 的孔分布，弥补了气体吸附法不能测定较大孔隙的不足。

假定孔为圆柱形，汞的表面张力为 γ (0.48N/m)，汞和固体催化剂之间的接触角为 θ ($>90^\circ$)。由于表面张力的作用，在孔半径为 $r_{\text{孔}}$ 的孔隙口周围阻止了汞进入孔内的作用力 $-2\pi r_{\text{孔}} \gamma \cos \theta$ 。汞以外加压力 P 作用于孔横截面上的力为 $\pi r_{\text{孔}}^2 P$ 。平衡时这两个对抗的力相等，由此得知汞在压力 P 作用下可进入相应孔的半径为：

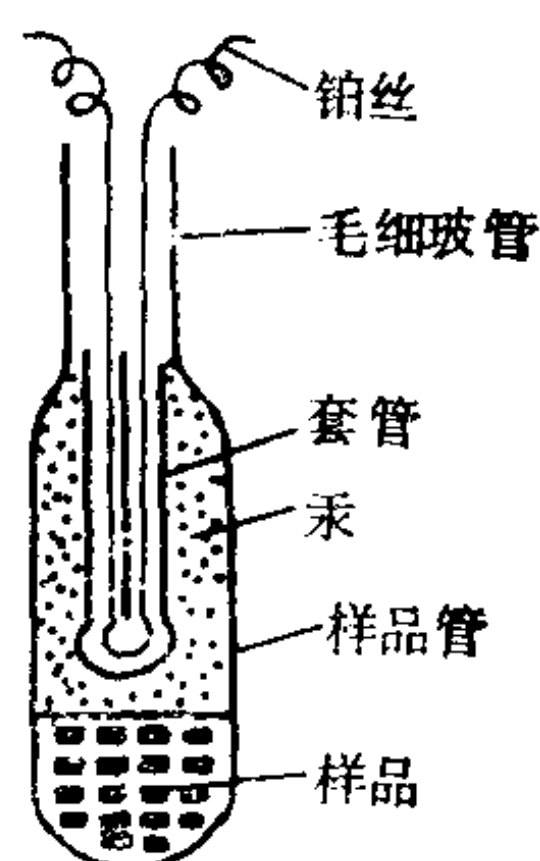
$$r_{\text{孔}} = -2\gamma \cos\theta / P \quad (5.3-4)$$

汞与一般固体(如金属氧化物、木炭等)的 θ 常取 140° 。式中的 P 、 $r_{\text{孔}}$ 分别以 kg/cm^2 、 nm 为单位, 于是

$$r_{\text{孔}} = 7500/P \quad (5.3-5)$$

由此可见, 当压力 $P = 1\text{kgcm}^{-2}$ 时, 汞进入的孔半径 $r_{\text{孔}} = 7500\text{nm}$, 压力加至 1000kgcm^{-2} , 汞才能进入 $r = 7.5\text{nm}$ 的孔。因此, 根据压力的增加可求得 $7.5 \sim 7500\text{nm}$ 的孔分布。

如图5.9所示, 将催化剂或待测孔分布的固体置于样品管底部, 汞放其上且浸没样品, 然后对汞加压, 随着压力的增加, 汞按照孔径从大到小的顺序不断地填充入固体微孔, 同时汞面不断下降。设法使汞面的高度变化转为讯号输出(例如, 被压入孔内的汞体积可由露出汞面的铂丝电阻变化来标出), 也可以毛细管面积和汞下降的高度变化算出某一压力下压入孔内的汞体积。



于是利用(5.3-5)公式能得到不同压力 P 下汞压入孔中的孔半径 $r_{\text{孔}}$, 且将此一系列的 $r-V_{\text{汞}}$ 数据绘成曲线(积分曲线图), 再由图解微分法算得 dV/dr 值, 最后将 dV/dr 对 r 作图, 即可得到孔径分布的微分曲线。

图 5.9 汞孔度计示意

图, 即可得到孔径分布的微分曲线。

5.4 表面结构与形貌对催化活性的影响及多位理论

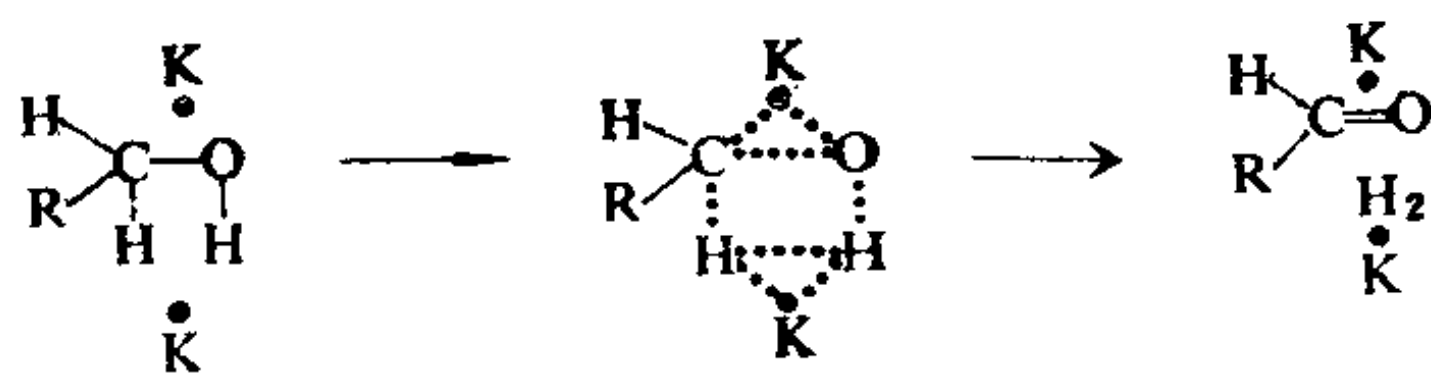
在多相催化反应中, 固体的表面结构与形貌常影响一些反应的催化剂活性和选择性, 这是由于它们与催化剂化学活性吸附位所组成的催化活性中心的数量、尺寸和形状密切相关。催化活性中心往往是化学活性吸附位(或由某几个原子)所组成的“多位体”。

这种“多位体”与反应物分子之间的相互作用，致使反应物分子中部分价键或原子发生变形和活化（条件合适时也会促进生成新键），从而引起催化反应。因此，有人提出了几何对应原则。

5.4.1 几何对应原则

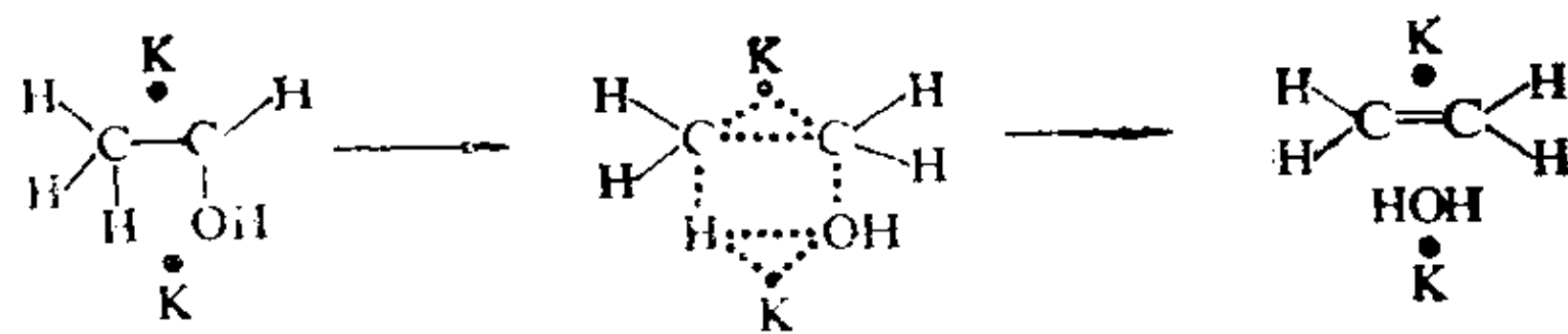
Баландин曾提出多位理论，且较好地解释了一些类型催化剂对某些类型反应的催化现象。按照催化反应的过程，常见的“多位体”有二位体、四位体和六位体等。此外，还有三位体或七位体。

“二位体”活性中心是由两个化学活性吸附原子组成。其催化反应过程以下列模式表达。例如醇类脱氢，即



其中 $\overset{\bullet}{K}$ ——代表分布在催化剂表面上直接参加催化反应的二位体中化学活性吸附原子。

它们分别同C—H和C—O相互作用形成不稳定的中间络合物，然后使醇转化为醛和氢。又如乙醇脱水催化反应亦是按此机理进行。



无论是醇脱氢还是脱水，催化剂表面上二位体中两个化学活性吸附原子的距离应与反应分子中发生键变化的基团几何构型有对应关系。

实验结果表明，乙烯加氢反应所使用的金属镍催化剂，它的暴露(110)面取向薄膜的催化活性比非取向薄膜〔(110)、(100)和

(111) 面各占1/3的大5倍。它表征催化活性与催化剂表面原子的几何构型和原子间距有很大关系。从图5.10镍的面心立方中三

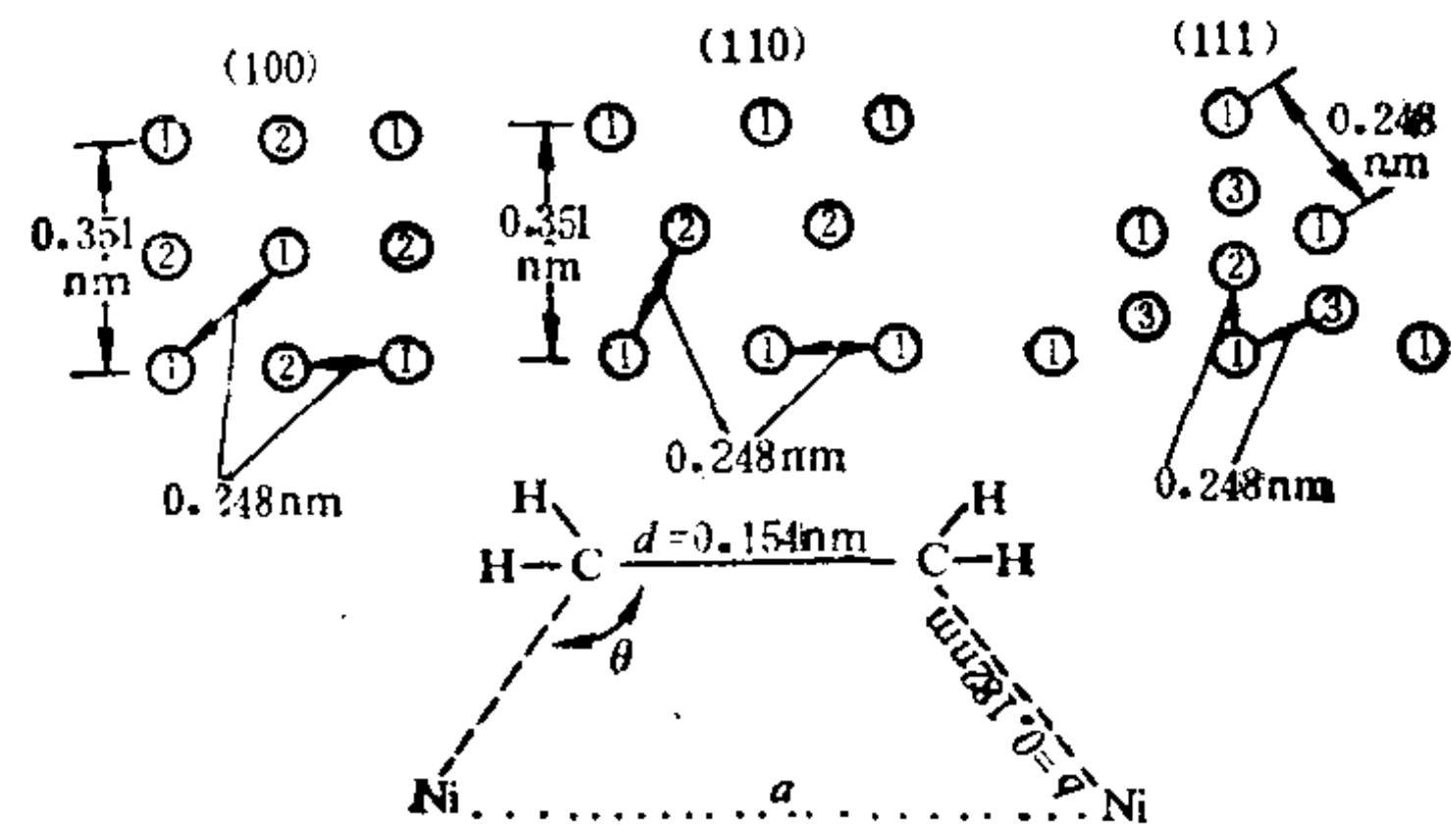


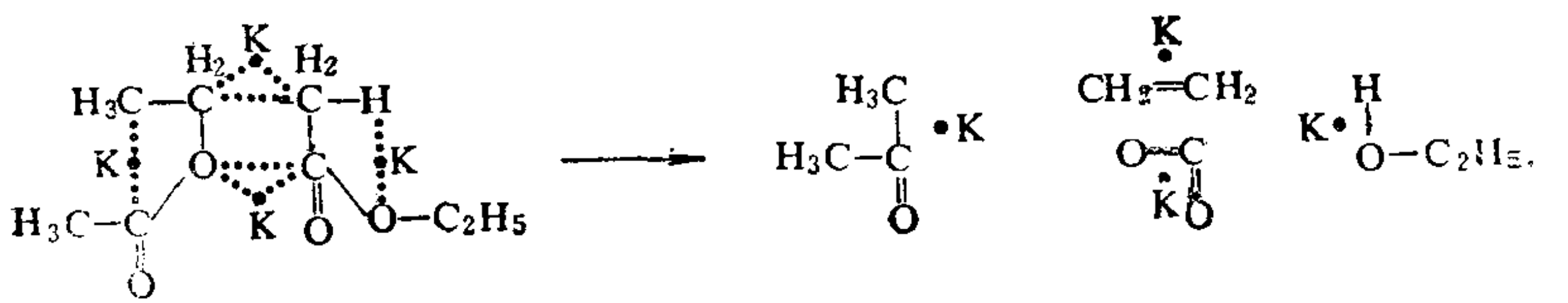
图 5.10 金属镍的简单晶面与乙烯吸附示意

种不同晶面的原子分布和表面构型，不难看出 Ni-Ni 间的距离有0.248nm和0.351nm两种，而(110)面上的镍间距为0.351nm的数目较多。乙烯在镍表面上吸附时可得：

$$b \cos(180^\circ - \theta) = \frac{a - d}{2} \quad \text{或} \quad \theta = \arccos \left(\frac{d - a}{2b} \right) \quad (5.4-1)$$

如以 $a = 0.248\text{nm}$ 代入上式得 $\theta = 105^\circ 40'$ ，而以 $a = 0.351\text{nm}$ 代入，则 $\theta = 122^\circ 57'$ ，此时碳原子C位于正四面体的顶点，其键角为 $109^\circ 28'$ 。由此可知，因应力效应，乙烯在间距为0.351nm的两镍原子上的吸附远比间距为0.248nm两镍原子上的吸附不稳定得多，其吸附热也较小。于是(110)面对乙烯的催化加氢反应理应比其它晶面高。

四位体催化活性中心由催化剂表面上具有化学吸附活性的四个原子构成。乙酸乙酯的分解反应是以四位体活性中心催化机理来解释的：



六位体催化活性中心由催化剂表面上具有化学吸附活性的六个原子组成，对于环己烷脱氢和苯加氢常用六位体催化模型。根据实验和推理，催化剂表面上排布的原子间距在 $0.24 \sim 0.28 \text{ nm}$ 的面心立方晶体(111)面和六方晶格(001)面的金属均具有催化环己烷脱氢的活性，见表5-4。但金属铜($a = 0.256 \text{ nm}$)无此活性是例外。图5.11示出，这些金属的合适晶格面上原子均以等边三角形排布，它们构成三个共顶点的三角形“六位体”活性中心与环己烷的正六边形有着对应关系。当环己烷平铺地吸附在这种活性中心上，三个三角形顶点上的原子各拉2个氢原子，使碳氢键遭到

表 5-4 有关金属的晶体结构与原子间距

面心立方晶格		六方晶格	
金属名称	原子间距(nm)	金属名称	原子间距(nm)
Pt	0.277	Re	0.274
Pd	0.255	Tc	0.274
Ir	0.271	Os	0.270
Rh	0.269	Zn	0.268
α -Co	0.256	Ru	0.265
Ni	0.249	β -Co	0.252
Cu例外	0.256		

破坏而组成氢分子，另外三个共顶点的原子各拉2个碳原子互相接近而形成键长较短的双键。根据以上的论点得知，具有体心立方晶格的金属，如Fe、Mo、V等无使环己烷脱氢的催化活性，这些均已得到了实验证实。

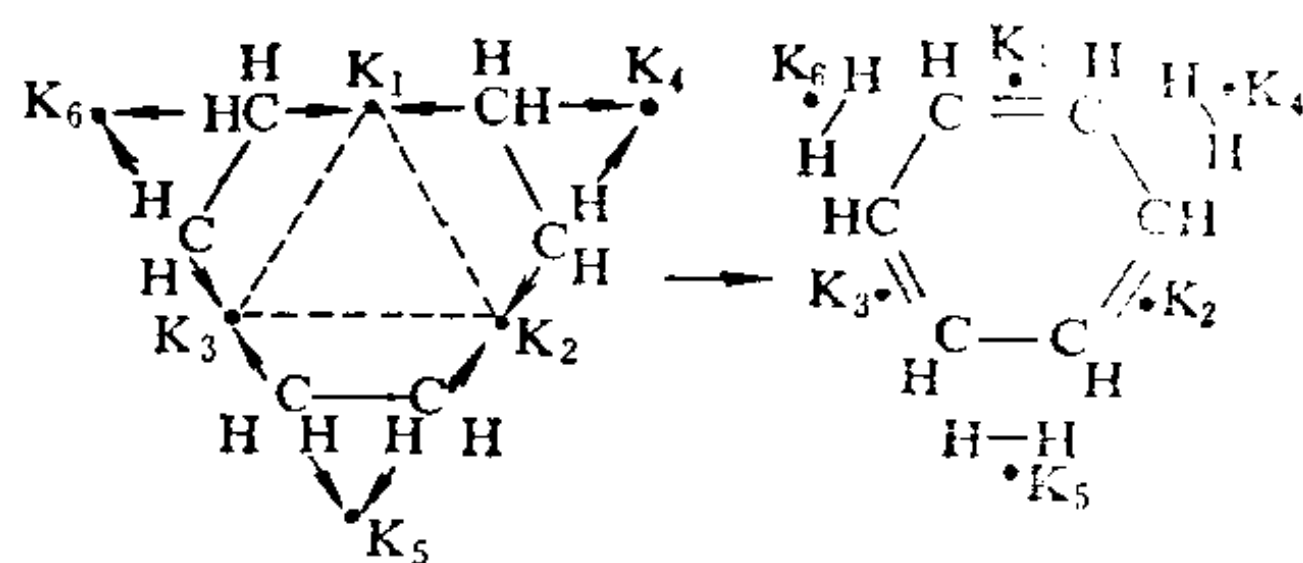


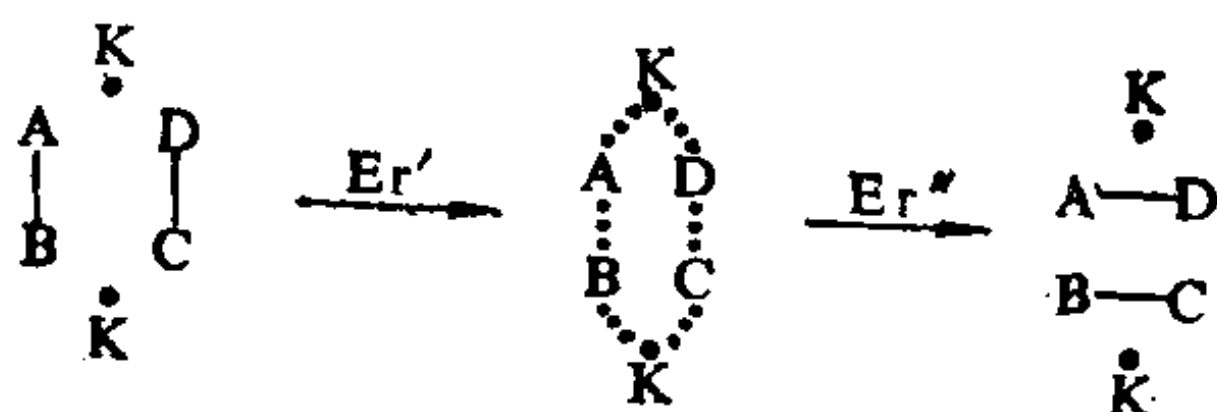
图 5.11 环己烷脱氢的六位吸附催化

从以上的例子不难看出，催化剂表面上的原子间距和几何排布不仅是与催化活性有关的重要因素，同时也与反应的能量因素

密切相关。所以，多位理论还需考虑催化反应的能量对应原则。

5.4.2 能量对应原则

若反应物分子中被吸附的有关原子及其所涉及的化学键与催化剂表面一定排布的多位体活性中心有某种能量上的对应关系，则催化反应就容易发生。为了简要地说明此能量对应原则，列举上述二位体上进行的催化反应如下：



反应的第一步是吸附后生成表面络合物，它放出的能量为 E'_r (放热为正)，此多位络合物的生成热是有关分子中所有断裂和新生成的化学键键能 Q 的代数 and，即

$$E'_r = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} \quad (5.4-2)$$

反应的第二步即该过渡态络合物分解成产物，它放出能量 E''_r ，这是断裂过渡态络合物和生成产物的有关化学键键能之代数 and，也就是

$$E''_r = Q_{AD} + Q_{BC} - Q_{AK} - Q_{BK} - Q_{CK} - Q_{DK} \quad (5.4-3)$$

令反应物和产物的有关键能总和 S 为

$$S = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

令反应 $AB + CD \rightarrow AD + BC$ 的能量变化为 u ，即产物和反应物的有关化学键之键能差为：

$$u = Q_{AD} + Q_{BC} - Q_{AB} - Q_{CD}$$

令吸附键形成的能量为：

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$$

所以

$$E'_r = q - \frac{S}{2} + \frac{u}{2} = -Q_{AB} - Q_{CD} + q \quad (5.4-4)$$

$$E_r'' = -q + \frac{S}{2} + \frac{u}{2} = Q_{AD} + Q_{BC} - q \quad (5.4-5)$$

对于一定的反应, S 和 u 是确定的, 但使用不同的催化剂就有不同之 q 。若将 E_r' 和 E_r'' 分别对 q 作图得相交的两直线 (见图 5.12), 其斜率分别为 $+1$ 和 -1 。 E_r' 和 E_r'' 中任何一个的负值较大, 都会成为该反应的控制步骤而影响其反应速度的加快。只有 $E_r' = E_r''$ 时才更有利于此催化反应的进行, 这相当于选择到合适的

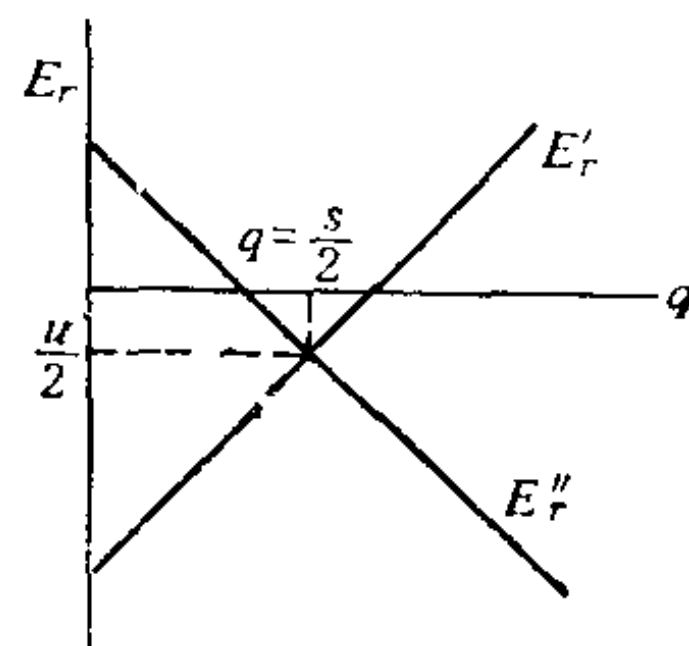


图 5.12 E_r - q 关系曲线

的催化剂组成。由 (5.4-4) 和 (5.4-5) 两式解得 $E_r' = E_r''$ 相关点上的坐标值为:

$$q = S/2, \quad E_r = u/2 \quad (5.4-6)$$

说明形成最适宜的催化剂吸附键之能量大致上是此反应的反应物和产物有关键能总和的二分之一。活化能最好约等于 $AB + CD \rightarrow AD + BC$ 反应热的一半。换言之, 达到上述的条件, 则所选择的催化剂组成即符合能量对应原则, 剩下的问题是探讨如何得到合适的分散度、几何排布和晶格参数等的催化剂制备和处理方法。

显然, 应用能量对应和几何对应原则可在理论上预言若干催化反应如烃类脱氢和开环等的产物, 且与实验结果基本相符合。但多位理论只从催化反应的某些重要影响因素来进行探讨, 没有很好地考虑具有催化活性的吸附位原子的电子性质与反应物分子的对应关系, 因此, 无法全面地阐明催化反应的复杂性。另外, 能量对应原则中所考虑的反应分子有关化学键是完全断裂的情况, 而反应分子与催化活性吸附位原子在形成吸附键时, 反应分子内的有关化学键并不一定完全断裂, 它们也可以是由于变形而减弱。所以, 有人提出活化能与反应前后能量变化的近似关系为:

$$E_a = A - rE_r \quad (5.4-7)$$

当反应是吸热时, $A = 0$, $r = 3/4$, 而反应放热时, $A = 46 \text{ kJ/mol}$, $r = 1/4$ 。 E_a 可由动力学实验求得, 且按 (5.4-7) 式能算出 E_a 。 如果与从 Q_{AB} 、 Q_{CD} 、 Q_{AD} 和 Q_{BC} 求出的 $u/2$ 接近, 则通过 (5.4-4) 式同样可以看出 q 与 $S/2$ 也是接近的。

5.4.3 结构缺陷

催化剂表面暴露的大量缺陷, 它一方面会影响前述的整体表面几何排布, 另一方面又可形成其它的几何结构。由此可知, 结构缺陷增加了催化现象包括活性、稳定性和选择性的复杂性。

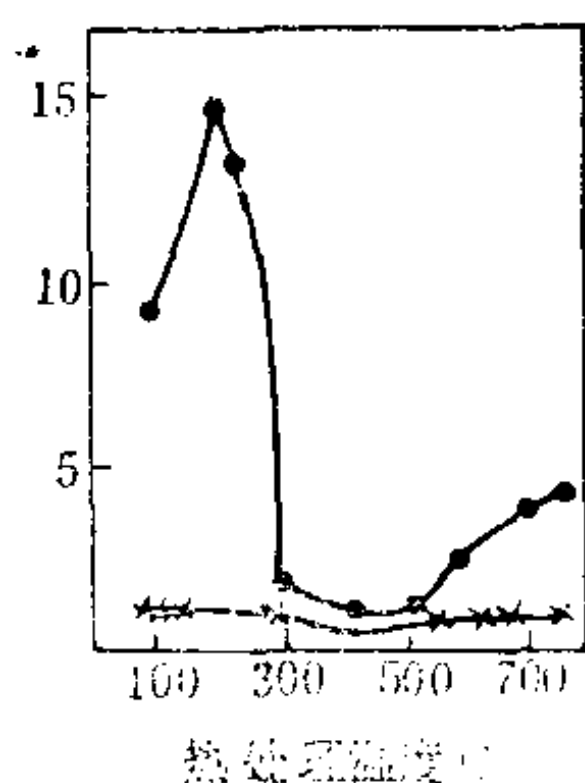
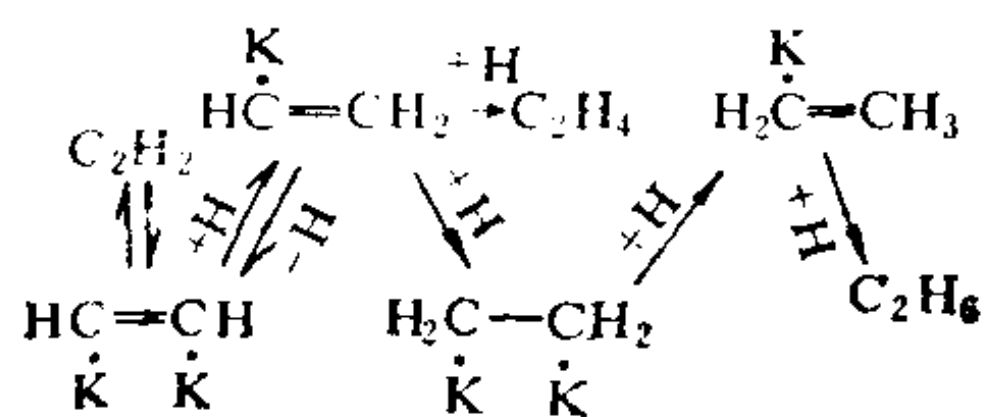
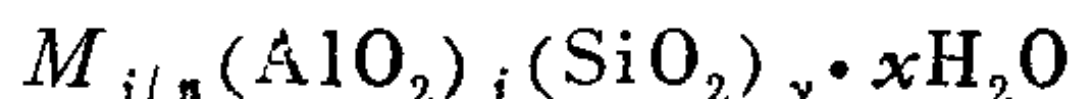


图 5.13 乙炔在Pd箔上加氢反应的催化效果与热处理温度关系(•和×分别是生成乙烯和乙烷的速度曲线)

很难用活性(111)晶面增加或减少来解释, 不过, 可以认为催化剂表面的无序晶格缺陷经热处理后发生了变化, 致使其催化活性和选择性也产生改变。

5.4.4 沸石分子筛和择形性催化

沸石是一种多微孔性晶态的氧化硅-氧化铝化合物, 它形成分子筛的化学组成为:



其中 M ——可交换的阳离子(即它是 M^{2+} 或 M^+ , n 分别等于2或1)

j ——铝氧四面体的个数;

于同一个反应, 使用同一种组成的催化剂, 由于其制备和处理方法的不同, 所得催化剂的表面状态也会有差异, 由此可导致其催化活性的不同。例如, 乙炔加氢所用的Pd箔催化剂, 以压沿加工成箔, 在 300°C 下进行热处理, 则产物乙烯的生成速度急速地下降, 而在 500°C 以上进行热处理后, 催化剂的活性又逐渐上升(参见图5.13)。这种变化的原因

y ——硅氧四面体的个数；

x ——硅酸盐大分子中所含水的分子数。

氧桥将硅氧四面体和铝氧四面体按一定方式连接，4个四面体一组可形成四元环(孔直径0.1~0.155nm)，6个四面体一组可形成六元环(孔直径0.22~0.28nm)，并可按类似方式形成八元环(孔直径0.42~0.45nm)、十元环(最大孔直径0.63nm)或十二元环(最大孔直径0.8nm左右)等。各种环能围成几何形状不同的笼，如立方体笼、六方柱笼、 β 笼等，它们又组成晶体几何结构。于是分子筛是一种具有孔直径大小均匀而有规则的晶体空间几何结构。按微孔大小可分为不同规格的分子水平筛选性能的催化剂(参见图5.14)，这通称分子筛。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值在2.2~3.0(Si/Al比为1.0~1.5)称X型沸石； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值在3.1~5.0(Si/Al比值为1.5~3.0)称Y型沸石。它们都是由 β 笼和六方柱笼结合成八面沸石型结构而组成的，其平均有效孔直径为0.8~0.9nm。此外，相邻两 β 笼通过四元环以4个氧桥连接(即由立方体笼结合)形成含8个 β 笼的A型沸石，然后又组成大笼，其有效直径为1.14nm，称 α 笼。还有一种由大量成对的五元环通过四元环连接而组成丝光沸石，它是层形结构，层中有八元环和椭圆形十二元环，平均孔径为0.66nm。

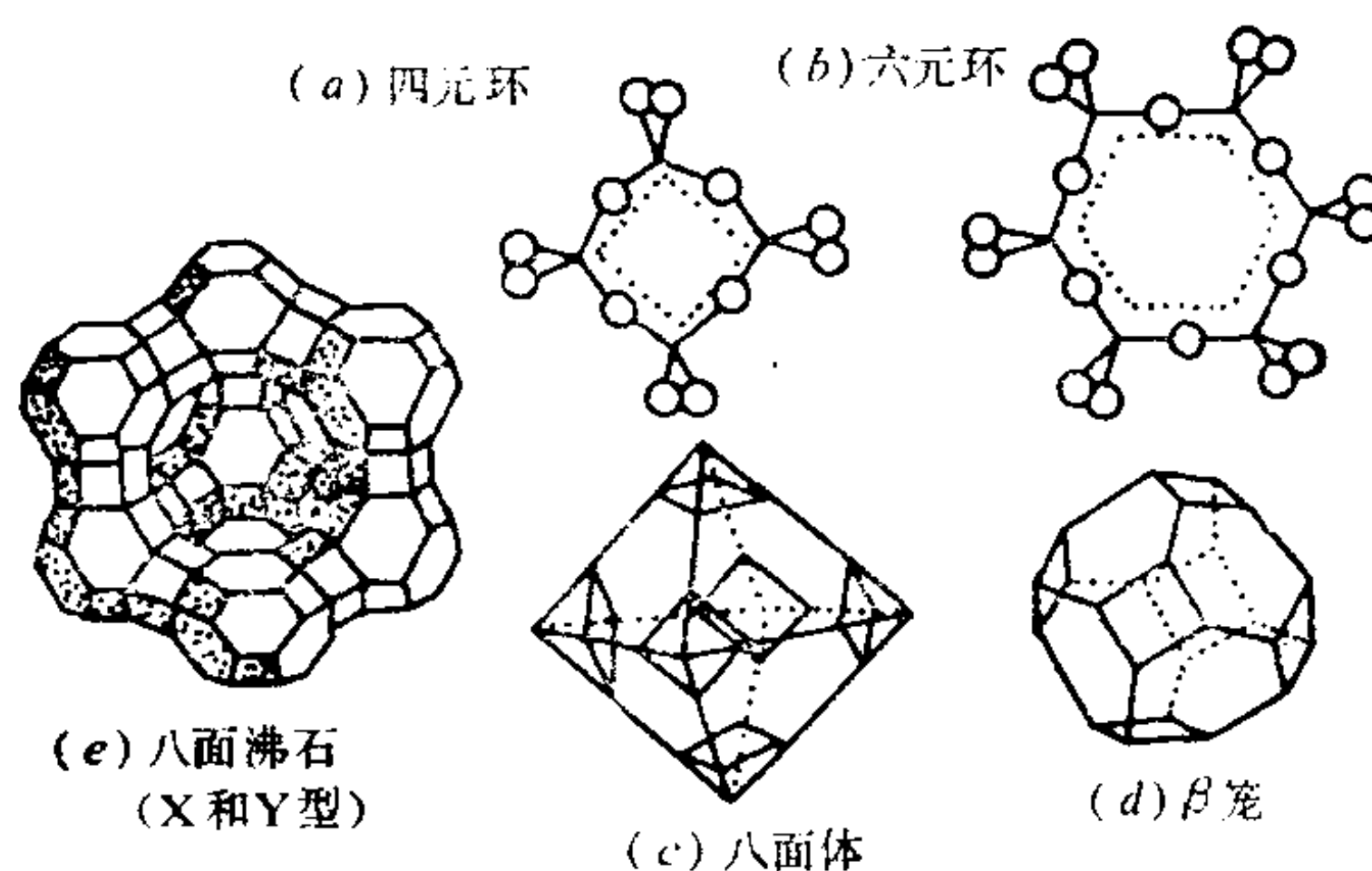


图 5.14 沸石的各种基本结构部分示意

由上述沸石组成的分子筛具有很规整的孔结构，环所形成的晶孔和笼产生的空间晶穴串连而成孔道结构，它的空间几何构形大小是随分子筛类型的不同而异，它也受到阳离子 M 的种类和位置的影响。凡是类似沸石的物质，因具有如此特殊的几何构型，于是对扩散和控制反应方向产生了择形性的催化效应。

利用催化剂特定的几何孔结构，只能使混合的反应物中具有一定形状和大小的分子进入孔道方可发生催化反应。譬如，正构石蜡烃可通过较小的直形孔道而裂解，芳烃或异构石蜡烃由于空间尺寸不适应而不能裂解。

利用特殊孔结构仅允许一定形状和大小的产物分子脱离催化剂孔穴，导致孔穴中的化学平衡向有利于该产物的方向移动。正如二甲苯异构化平衡中产物对二甲苯能顺利通过较小孔道而离开催化剂孔穴。

利用孔穴的特定空间限制，使某一中间过渡态不能生成，因而阻止了产生该中间过渡态所转变的产品（例如甲苯c1ccccc1和邻三甲苯c1cc(C)c(C)cc1），参见图5.15。

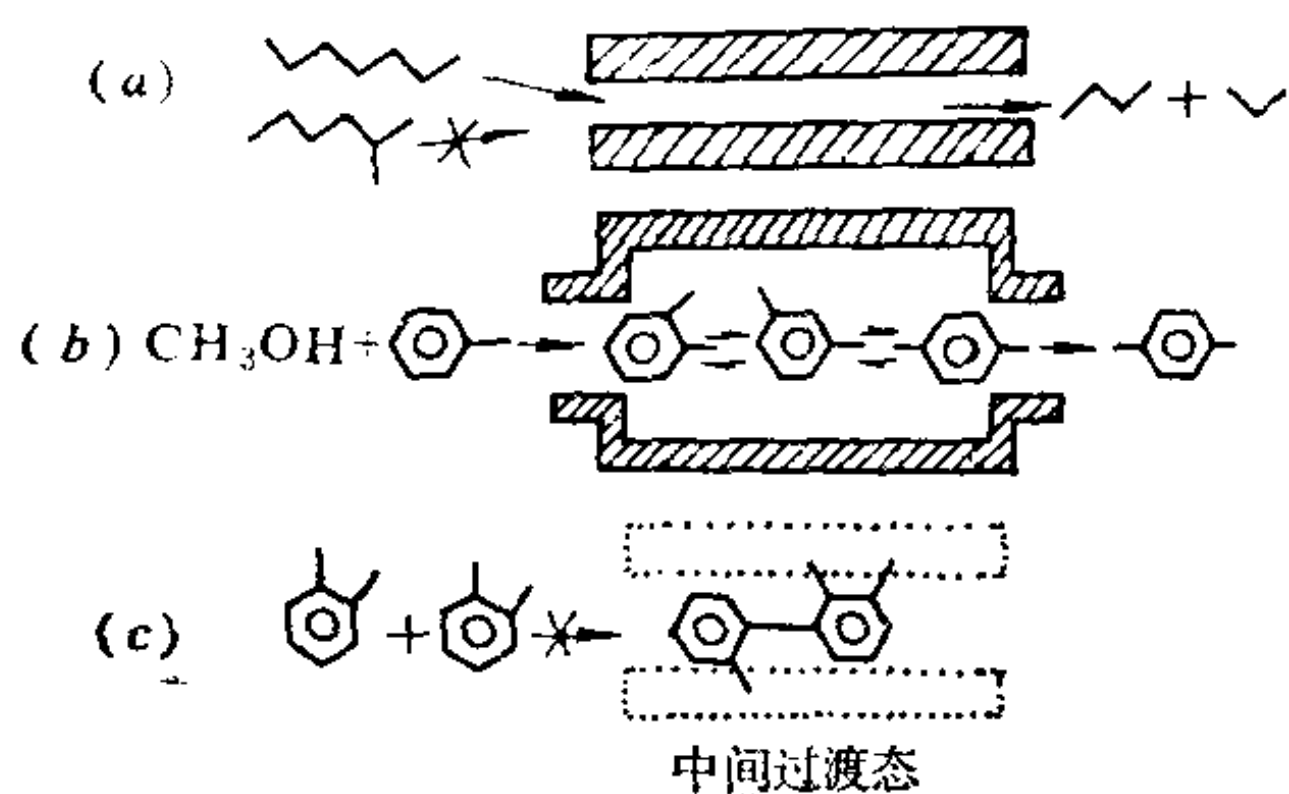


图 5.15 择形催化作用示意

可预先得知，扩散会对择形性催化反应产生重要的影响。目前，工业上已应用的有二甲苯异构，甲苯歧化及催化脱蜡等，还在开发的有甲醇制汽油，甲苯 + 甲醇制备对二甲苯等。

对于此类择形性催化剂，有一个值得注意的问题，即扩散系

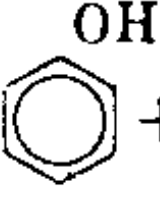





沸石的外表面上其活性中心不显择形性催化，对于不能进入具有一定几何构型和大小的孔穴道之分子，有可能在沸石外部进行非择形性反应。因此，沸石的晶粒分散度越大，外表面越多，反而显出较低的择形性催化活性。另一方面也

数小的分子会继续留在孔穴内转化，或者分解为较小的分子进行扩散，或变成积炭而使催化剂失活。

5.5 固体表面组成原子的电子结构与性质及能带理论

事实表明，催化剂活性与其表面所含金属原子的电子结构和

表 5-5 一些重要催化反应及所用金属催化剂

反应类型	具有催化活性的金属	高活性金属	实 例
烯烃加氢	大多数过渡金属	Ru, Rh, Pd, Pt, Ni	
炔烃加氢	大部分Ⅷ族金属, Cu	Pd	$RC\equiv H + H_2 \xrightarrow{Pd-Ag-Al_2O_3} RCH=CH_2$
芳烃加氢	大部分Ⅷ族金属, Ag, W	Pt, Rh, Ru, W, Ni	 + 3H ₂ $\xrightarrow[Al_2O_3]{\text{骨架Ni}}$ 
C-C键氢解	大多数过渡金属	Os, Ru, Ni	
C-O键氢解	同上	Pt, Pd	
羰基加氢	Pt, Pd, Fe, Ni, W, Au	Pt	
CO加氢	大部分Ⅷ族金属, Cu, Ag	Fe, Co, Ru, Ni	$CO + 3H_2 \xrightarrow{Ni-Al_2O_3} CH_4 + H_2O$
N ₂ + H ₂	Fe, Ru, Os, Re, Pt, Rh	Fe	$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{\alpha Fe-Al_2O_3-K_2O} 2NH_3$
脱氢, 环化	大部分Ⅷ族金属	Pt	 $\xrightarrow{Pt-\eta Al_2O_3}$  + 3H ₂ 7碳烃 \xrightarrow{Pt}  \rightarrow  + 3H ₂
乙烯环氧	Ag, 铂族	Ag	$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Ag-\alpha Al_2O_3} \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \quad \diagup \\ O \end{array}$
氨的氧化	铂族	Pt	$2NH_3 + \frac{5}{2} O_2 \xrightarrow{Pt-Rh-Pd} 2NO + 3H_2O$
醇、醛氧化	铂族, Ag, Au	Ag, Pt	$CH_3OH + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{\text{电解银}} HCHO + H_2O$
烃骨架异构	Pt, In, Au	Pt	

性质有着更加密切的关系。过渡金属和周期表中靠近过渡元素的某些金属是工业上常用的催化剂，尤其是Ⅷ族金属可用于加氢、脱氢、氧化、异构、环化、氢解或裂解等反应。这些金属元素的催化活性与其具有的 d 电子结构和性质，也可以说与 d 轨道的电子填充情态密切相关。对于这些金属元素的电子结构与性质有多种描述方法。

5.5.1 金属的能带理论模型

在正常的金属晶体中，原子按一定的结构在空间呈现着有规则的排列。由于金属原子间相互靠近及各原子核与核外电子间的相互作用而结合在一起时，各原子中核外电子的运动能量发生了变化。原子中的内壳层电子虽然未跃出相应位能阱而仍保持定域，但这些电子层却从固有的各个分立能级(s 、 p 、 d 等)重新组合而形成相应能带。对于价电子能级重新组合而形成的能带常会有交盖重叠，于是各个价电子已经不属于某一个原子，而是整个晶体中

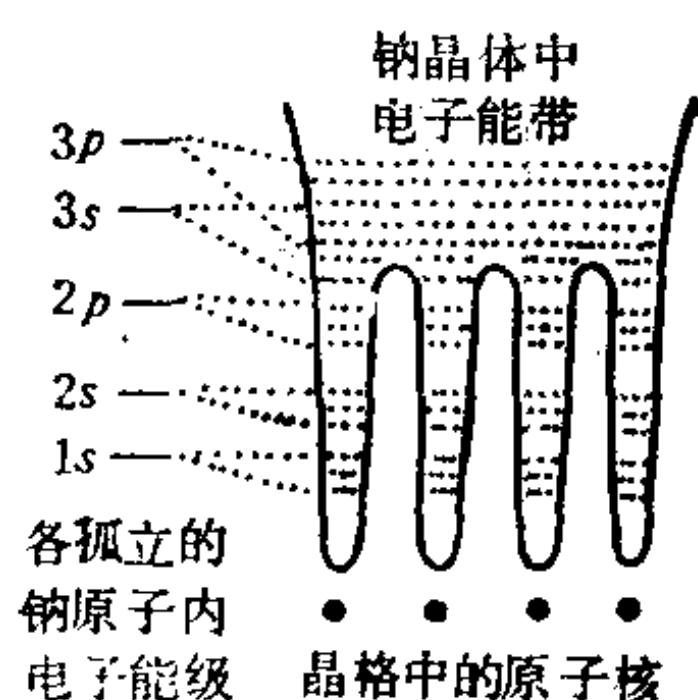


图 5.16 钠晶体核外电子能级
钠 $3s$ 能带的能级未填满。

所有原子共有。从图5.16不难看出，金属钠的 $3s$ 状态价电子可在整个晶体的各个原子间自由运动。如由 N 个钠原子组成金属钠，即能形成 N 个能级的 $3s$ 能带。能带中的每个能级可填充两个电子， N 个 $3s$ 电子共占有 $N/2$ 能级，因此，金属

对于过渡金属价电子能级所形成的 d 能带与 s 能带经常部分地重叠，因而 s 能带的一部分与 d 能带混杂，影响了 d 能带电子充填程度。例如，每个镍原子中 $3d$ 能级上有8个电子， $4s$ 能级上有2个电子($3d^8 4s^2$)，而在金属镍中部分 $4s$ 能带电子实际上会转移到了 $3d$ 能带上。通过对金属的磁性测定，可以证明金属镍中平均每一个镍原子有9.4个电子在 $3d$ 能带，有0.6个电子在 $4s$ 能带。原 $3d$

能带中平均每个原子可填充10个电子,而现在却只有9.4个电子,所以称为 d 能带有0.6个空穴(简称 d 带空穴值)。一些过渡金属的 d 带空穴值列于表5-6。这是能带理论模型表征金属电子结构和性质所使用的一个参量,讨论固体表面和表面吸附基团间的电子交换时,常用此模型。

表 5-6 一些过渡金属的 d 带空穴值

名 称	原子价电子层	能带电子分布	d 带空穴
Fe	$3d^6 4s^2$	$3d^{7.8} 4s^{0.2}$	2.2
Co	$3d^7 4s^2$	$3d^{8.3} 4s^{0.7}$	1.7
Ni	$3d^8 4s^2$	$3d^{9.4} 4s^{0.6}$	0.6
Cu	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^1$	0
Pd	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{9.6} 5s^{0.4}$	0.4

Ni金属 d 能带中,每个原子含有0.6 d 带空穴相当于有0.6不成对电子。 d 带空穴越多,则过渡金属原子未成对的 d 电子越多,这些不成对电子进行化学吸附时,可与被吸附分子(如 H_2 和烃类等)中的 s 电子或 p 电子相互作用而形成吸附键。 H_2 在Ni上的解离吸附,可以认为这是氢原子 $1s$ 电子与Ni金属的 d 带空穴作用而形成配对电子的结果。因此,可以说金属的加氢催化活性是与金属含适当的 d 带空穴值有关。但过多的 d 带空穴会引起吸附太强,这反而对催化活性不利。

有人根据上述原理研究了二元合金催化剂,将某些 d 带中具有空穴的过渡金属(Ni、Pt、Pd)和另一些 d 带已充满电子且含未成对 s 电子的过渡金属组成合金。例如, Ni-Cu、Pd-Ag和Pt-Au等,使Cu、Ag和Au的 s 电子部分地分别填充到Ni、Pd和Pt的 d 带空穴中,以调节金属催化剂的 d 带空穴。由于电子因素发生变化,致使催化剂的催化活性也随之改变。此结论对Pd-Ag放热合金而言,在不发生相分离的一定组成范围内是符合的。但对于Ni-Cu吸热合金,虽然苯乙烯或苯加氢的反应速度随Ni-Cu

合金中铜含量的增加而下降，与其说由于 d 带空穴减少，不如说因表面分凝，铜富集在镍表面的富铜相遮盖了富镍微晶核心(几何因素变化)而改变离解吸附氢分子的活性更为主要。Au-Pt合金的研究结果表明，在其含1%~14%Pt的范围内，催化剂的活性和选择性随Pt含量的增加由异构化经脱氢环化到氢解反应等催化性能变化，这是由于表面Pt原子簇的几何因素起了主要作用。因此，当合金催化剂中应用 d 带空穴概念来判断催化性能时，由于涉及相变化和几何因素等其它影响，所以要特别谨慎。

金属内价电子能级在晶体中组成能带后为全部原子所共有，因而呈现出如导电性和导热性等金属键所特有的性质。其晶体内部全部原子所共有能带中自由电子的电子性质也可用电子逸出功 ϕ 来描述。所谓电子逸出功，即金属以足够地加热或光照射使电子脱离该金属所需之最小能量值。如果电子逸出功小(参见表5-7)，当其吸附分子后，则易给出电子予吸附分子。倘若吸附分子对电子的亲合势用 ε 表示，设电子从金属自由电子能带转移给分子时放出热量 Q ，则

$$Q = \varepsilon - \phi \quad (5.5-1)$$

表 5-7 一些金属的电子逸出功 ϕ 值

金 属	ϕ (eV)	金 属	ϕ (eV)
钠	1.9	钽	4.2
铯	1.9	银	4.8
镍	4.6	铂	5.3
钨	4.5	铬	4.6

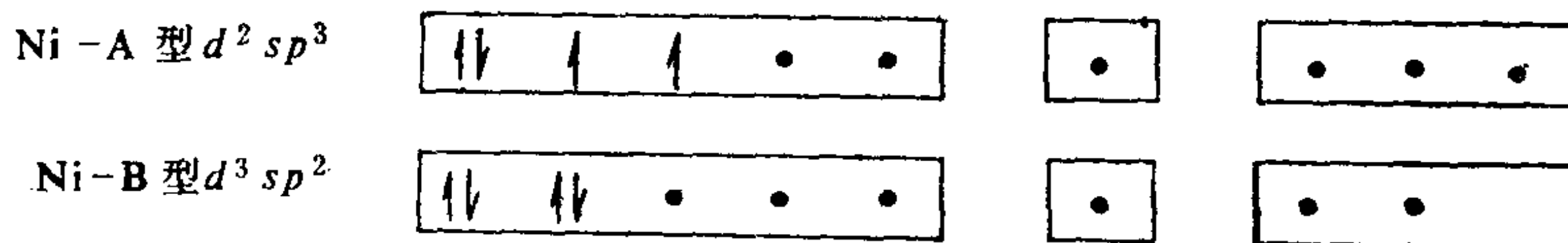
形成化学吸附键的必要条件是 $\varepsilon > \phi$ ，若 ϕ 较小的金属(钠和钙等)吸附 ε 较大的一类分子(例如烃类化合物)，就会形成稳定的化学键而不显示催化活性。另一方面，大多数 ϕ 较大的过渡金属均或多或少地吸附氢而它们的 d 带接受氢上电子，因此，有一定的加氢催化活性。

如果金属的电子逸出功在吸附后，发现测定值降低了，则说明其 d 带空穴接受了吸附分子的电子，参与形成了化学吸附键。

5.5.2 价键理论的 d 轨道百分数

描述过渡金属的电子结构与性质的另一方法是用 d 轨道百分数($d\%$)。价键理论认为过渡金属是以原子的 spd 杂化键相结合，而这些形成金属键的电子称为成键电子。此外，还存在与金属键形成无关的非键轨道即原子轨道，其中除了容纳未结合的电子外，尚有可能存在部分的空 d 轨道。对于组成 spd 杂化键中 d 轨道所占的百分数称为金属的 d 轨道百分数。

现以Ni为例，根据磁化率的测定，设想镍金属中可能有两种杂化轨道 d^2sp^3 和 d^3sp^2 ，分别称为Ni-A和Ni-B两种电子状态。



其中〔↑〕代表原子轨道的电子；

〔•〕表示成键的电子。

可以看出，在Ni-A型中，4个属于Ni原子的电子占据着3个未参与杂化的 d 轨道，因此， d^2sp^3 杂化轨道中， d 轨道的分数为 $2/6 = 0.33$ 。在Ni-B型中，4个属于原子的电子占据了2个 d 轨道， d^3sp^2 杂化轨道和1个空 p 轨道中成键的 d 轨道占有分数为 $3/7 = 0.43$ 。通常的镍含A型30%，含B型70%，所以，Ni的 $d\%$ 为：

$$0.33 \times 30\% + 0.43 \times 70\% = 40\%$$

金属键中含 $d\%$ 越大，表示存在于 d 能带中的电子越多，即 d 带空穴越少。现将某些过渡金属杂化键的 d 轨道百分数列于表5-8。

金属键中 $d\%$ 越大， d 能带中空穴越少，说明 d 能带中成键电子越多，则参与化学吸附的轨道就越少。在实践中发现， $d\%$ 在40~50%范围内(如Co、Ni、Pd、Pt和Rh等)是较好的离解吸

表 5-8 一些过渡金属的d%值

金 属	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
d%	20	27	35	39	40	39.5	40	40	36
金 属	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
d%	19	31	39	43	46	50	50	46	36
金 属	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
d%	19	29	39	43	46	49	49	44	

附氢的吸附剂和加氢催化剂。烃类化合物在这些金属上吸附后也会变成带正电。若d%较小，催化剂与氢能形成牢固的化学吸附键，因此，加氢催化活性反而下降。如果测定以不同金属膜作催化剂的乙烯加氢反应速度常数 k 和吸附热 q ，且以 $\log k$ 对金属d%值作图，即可得到一曲线如图5.17所示。由此发现，d%的增加会引起反应速度增大，d%为50的Rh活性较大而吸附热较小，但d%再增加(Cu、Ag、Au)，则对氢的吸附能力反而减少，导致加氢催化活性突然下降。

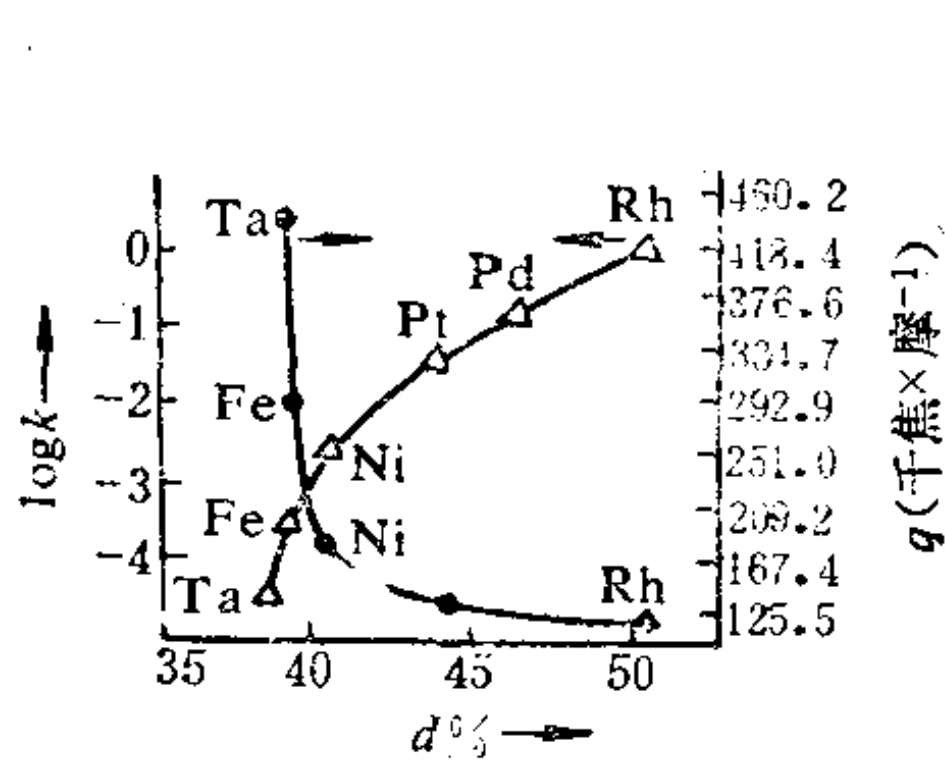


图 5.17 乙烯在各种金属膜上的加氢反应速度与吸附热

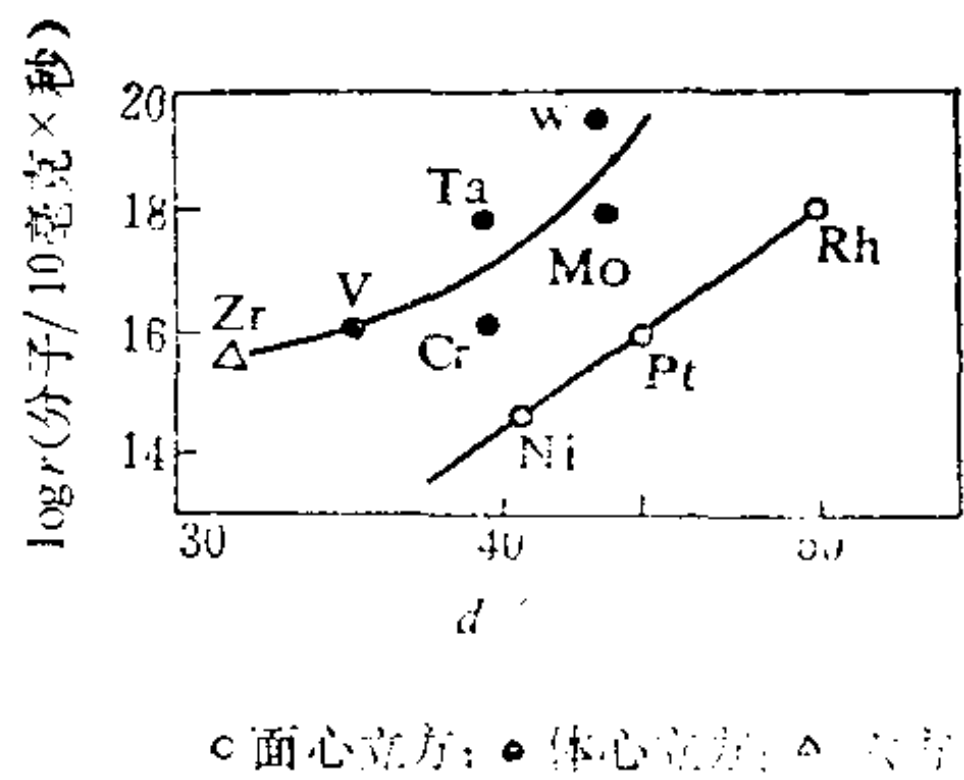


图 5.18 乙烷- D_2 交换反应速率 r 与d%的关系

无论是 d 带空穴还是 $d\%$ ，各自都只从某一侧面表征金属电子结构和性质，若将它们与催化剂表面的几何结构结合起来，对于加氢或脱氢反应的催化剂活性可以得出一些规律性的判断，图5.18的曲线显示了这种规律性。但诸如甲酸分解等反应未出现这

样好的关联性。

5.5.3 金属氧化物的能带结构与半导体催化电子理论

金属氧化物已广泛作为多种类型反应的催化剂，而很多金属氧化物都有半导体性质，因此，不少人试图利用半导体的能带结构和电子性质来解释金属氧化物表面的吸附和催化现象。

(1) 半导体的能带结构和类型

上述的金属能带理论模型介绍，挨得很近的原子间之价电子能级发生重叠而扩展，最外层价电子所形成的能带往往由于能级较高而没有完全被电子充满，在外电场作用下电子可从一个能级跃迁到另一个能级而引起导电，通常称为导带。但在金属氧化物中金属的价电子已部分或全部失去，于是可能使这类能级较高的导带没有填充电子而形成空带。由能级较低的或次外层电子能级所形成的能带完全充满了电子则称满带，它是不能导电的。导带与满带之间没有能级可填充电子，此区域叫作禁带。对于金属，满带与导带紧接在一起。绝缘体禁带区域较宽($5\sim 10\text{eV}$)，使满带中的价电子不易激发到空带而变成导带。半导体的特点是禁带很狭(只有 $0.2\sim 3\text{eV}$)，在有限的温度下，电子的热运动可促使它们从满带跃迁到空带而成为导带中的导电电子。因此，在满带中留下了带正电荷的空穴。由于邻近能级的其它电子一个接一个来补充，于是不断地出现空穴，即电子流动引起了空穴位置的跃迁，这就是原满带中的空穴也能导电的实质。

根据半导体能带中的电子性质，可以分成 n 型和 p 型半导体催化剂两个类型。常用的 n 型半导体催化剂主要是 ZnO 、 CeO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 UO_3 和 MoO_3 等；对于 p 型半导体催化剂，有 NiO 、 CoO 、 Cu_2O 、 MnO 、 Cr_2O_3 和 WO_2 等。

n 型半导体可分别含有过量金属的(例如氧化锌中含多余锌)、负离子缺位的(如 V_2O_5 中的 O^{2-} 缺位，使缺位附近的 V^{5+} 变为 V^{4+} ，相当于缺位处束缚了一电子)、高价离子同晶取代的(例 ZnO 中以部分 Al^{3+} 取代 Zn^{2+} ，则附近也束缚了一电子)、或氧化物中掺杂

(如ZnO晶格间隙内渗入电负性小的原子Li)非化学计量的化合物,其中正如Zn原子、 V^{4+} 离子、 Al^{3+} 及其束缚的电子或杂质Li原子都能在温度高时提供自由电子。它们在禁带区域挨近导带的位置处形成一施主能级,提高温度时,施主能级就越靠近导带能级。而导带中的电子全由此施主能级提供,但满带不产生空穴。

*p*型半导体可分别是正离子缺位的(例如NiO中 Ni^{2+} 缺位或 O^{2-} 过量,使附近 Ni^{2+} 束缚一正电荷空穴)、低价正离子取代晶格中正离子的(正如 Li^+ 取代了NiO中的 Ni^{2+} ,使附近的 Ni^{2+} 变为 Ni^{3+} ,相当于存在一正电荷空穴)或晶格间隙中掺入电负性大的原子杂质(例NiO中掺入F原子,相当于产生一 Ni^{3+})等的非计量化合物。于是如 Ni^{3+} 、 Li^+ 或F等都能在禁带区域挨近满带的位置处形成一受主能级,提高温度会使满带能级与受主能级更靠近,为满带中电子跃迁提供了空穴。当满带上跃迁出电子后,即引起满带形成新的空穴,从而使满带中的空穴导电。

除了上述之外,在计量化合物中也有半导体性质的,例如 Fe_3O_4 ($Fe^{2+}:Fe^{3+}$ 为1:2)、 Co_3O_4 等。这种计量化合物的能带中没有施主或受主能级,故导带中的自由电子或满带中的自由空穴不是由施主或受主提供的,而是它们的空带和满带挨近,所以升温时电子可直接从满带能级跃迁至导带能级。因此,导带的电子和满带空穴同时都能导电。这种既有*n*型导电又有*p*型导电性能的半导体通称为本征半导体。

(2) 半导体上化学吸附和催化的电子机理

现以氧分子和氢分子为例,介绍它们在*n*型或*p*型半导体氧化物表面上的吸附。

氧是电负性很强的气体分子,在半导体氧化物表面上吸附后,能夺取从施主能级跃迁到导带中的自由电子。于是随着氧压力的增大,氧在表面上的吸附量增加,显然会使导带中的自由电子数减少,因而导电率下降。同时,由于氧分子夺取了自由电子而形成 O_2^- 、 O^- 和 O^{2-} 等负电荷吸附层,致使半导体氧化物的电子

逸出功增大，这是经实验证实的 O_2 在 n 型半导体氧化物表面上的吸附现象。对于 p 型半导体表面上氧的化学吸附，相当于能带中增加了杂质的受主能级，可以接受满带中跃迁出来的电子，因而会引起满带中的空穴数增加，所以，随着氧压力的增加，氧化物的电导率和电子逸出功都增加。由于 p 型半导体氧化物的满带相应地有较多的电子可提供，所以，氧的化学吸附能达到较高的表面覆盖度。以上是 p 型氧化物和 n 型氧化物具有化学吸附氧分子和氧化催化活性等电子机理的差异。

氢分子是易给出电子的气体，可以推测 H_2 在 n 型或 p 型氧化物表面上的吸附现象正与氧分子相反，它是以 H^+ 正离子形式化学吸附于它们的表面而形成正电荷表面层。于是在 n 型氧化物中相当于增加施主杂质，导带所得自由电子增多，引起电导率增加和电子逸出功减少，而对于 p 型氧化物， H_2 分子将电子交给受主能级，减少了满带电子的跃迁，以致影响满带中的空穴更难于产生，从而引起其电导率减少。同时，由于能带中负电荷的增加也会使电子逸出功减少。这反映了不同类型氧化物在催化脱氢反应中的机理是不同的。

继而以CO氧化为 CO_2 所使用的 p 型半导体或 n 型半导体作催化剂为例，讨论该催化氧化的电子机理。

CO在掺入 Li^+ 受主杂质的NiO上的氧化，由于该氧化物是 p 型半导体， Li^+ 的掺入会增加NiO的空穴，有利于CO在催化剂上吸附而变成正离子，从而使该催化氧化反应的控制步骤加速，即相应地降低了CO氧化反应的活化能。

CO在掺入 Ga^{3+} 施主杂质的ZnO n 型半导体上的氧化反应，因施主 $[Ga^{3+} + \text{电子}]$ 能将电子提供给ZnO中的导带，有利于 O_2 的吸附而变成氧负离子，于是降低了 $CO + O_2$ 反应的活化能，使 $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ 的反应速度加快。

在一定条件下，半导体氧化物的导电性能可能成为影响其催化活性的主要因素，但它们之间的关系并不一定简单。这种半导

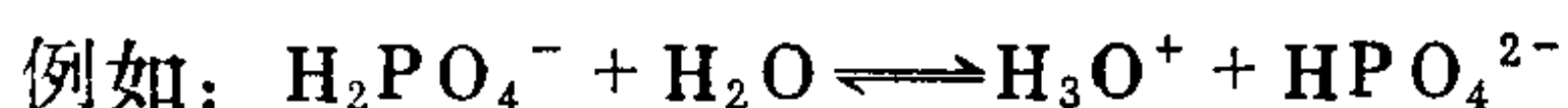
体催化的电子机理，只描写了半导体催化剂和反应分子间电子的传递能力影响事物的一方面。但催化反应中反应分子有关基团原子和催化剂表面上的局部原子间相互作用所形成的化学键性质，即过渡态中化学键形态是影响催化反应的更为重要的因素。

5.6 固体表面上的酸碱中心及其催化理论

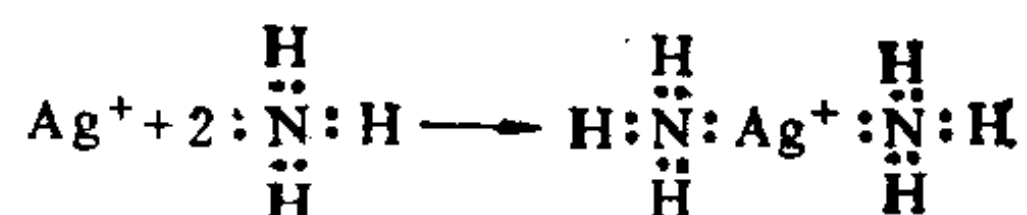
在石油化工中的一些重要反应如裂解、异构化、烷基化、聚合、水合和水解等，它们均与所用催化剂表面上的B酸或L酸活性中心的催化性质密切相关。

5.6.1 酸碱中心的定义

固体催化剂的酸碱中心是指具有Brönsted酸（或Lewis酸）和Brönsted碱（或Lewis碱）性质的活性中心。所谓Brönsted酸即是能给出质子的物质（简称B酸或质子酸）。Brönsted碱是能接受质子的物质（简称B碱）。Lewis酸系指能接受电子对的物质（简称L酸）；Lewis碱相应的是能给出电子对的物质（简称L碱）。



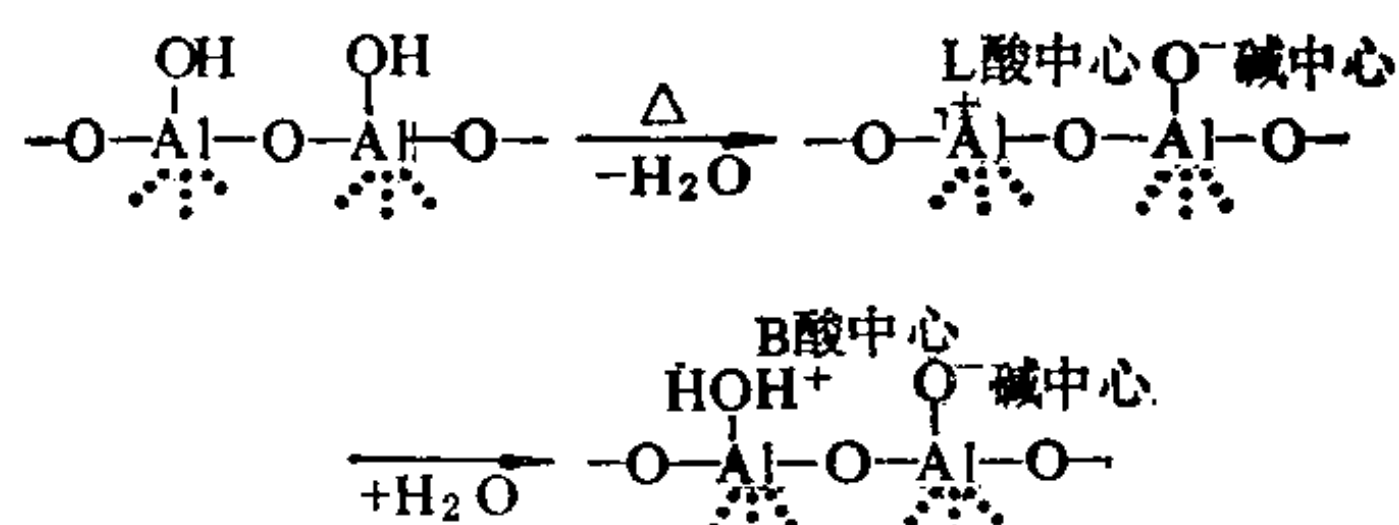
在正向反应中， H_2PO_4^- 给出质子是B酸， H_2O 接受了质子即为B碱。在逆向反应中， H_3O^+ 是B酸， HPO_4^{2-} 是B碱。 H_3O^+ 和 H_2O 或 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 在此反应中组成了相应的酸碱对。 H_3O^+ 和 H_2PO_4^- 分别是 H_2O 和 HPO_4^{2-} 的共轭酸，而 H_2O 和 HPO_4^{2-} 分别是 H_3O^+ 和 H_2PO_4^- 的共轭碱。又如：



该反应中的 Ag^+ 是L酸， NH_3 为L碱，L酸和L碱形成的产物称为酸碱络合物。

固体酸碱催化剂有附于载体（如硅胶、氧化铝或硅酸铝等）

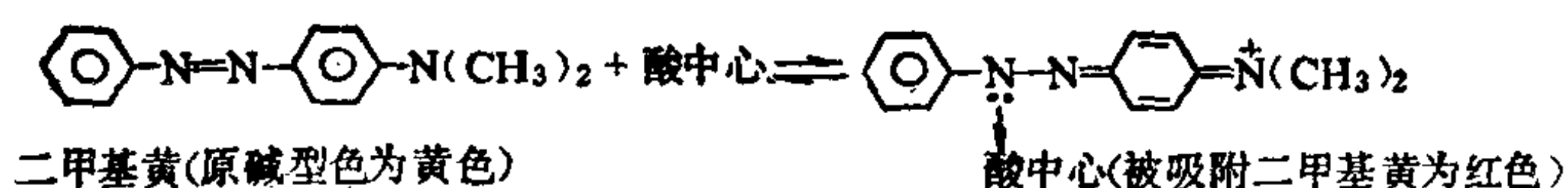
上的 H_3PO_4 或 H_2SO_4 ，有一些难于还原和不变价的氧化物(如 SiO_2 和 Al_2O_3 等)，还有常用的天然或人工合成的复合氧化物(例如 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、分子筛等)，阳离子交换树脂及金属盐(CuSO_4 、 MgSO_4 和 FePO_4 等)。由于固体酸碱催化剂表面往往是不均一的。表面上的酸碱活性中心之分布较复杂，它不仅具有不同强度的酸中心或碱中心，且能同时具有酸中心和碱中心。氧化铝水合物在焙烧脱水过程中形成了酸碱中心，即



从氨在氧化铝表面上进行化学吸附的实验结果得知，其表面上主要是L酸活性中心，它具有强烈地吸引孤对电子(亲核试剂)的能力。酸中心所属的种类还可用化学、光谱和色谱等方法测定。例如，以氨吸附于硅酸铝L酸中心或B酸中心形成 NH_4^+ 之时，其红外光谱所显示的吸收峰分别为 1620cm^{-1} 和 1432cm^{-1} ，而以吡啶的化学吸附吸收峰分别是 1450 (L酸) 和 1545 (B酸) cm^{-1} 的位置。

5.6.2 酸性质的量度

酸性质的一种参量是酸强度，它是一个相对量以表示酸与碱作用的强弱。对B酸系指给碱型色指示剂质子的能力，对L酸是指接受某碱型色指示剂电子对的能力。由于酸强度及其在表面上的分布会直接影响催化剂的活性和选择性，所以，固体酸强度的测量很有必要，它对于选用催化剂可以提供参考。通常表示酸强度的量是 H_0 (Hammett) 函数。测酸强度的一般方法即使用碱型色指示剂。例如，指示剂二甲基黄与酸中心反应而变为酸型色，即



现设 B 代表碱型色指示剂， H^+ 代表固体表面的 B 酸中心，当两者作用形成共轭酸 BH^+ 时所建立的解离平衡为：



其平衡常数 K_a 为：

$$K_a \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} = \frac{a_{H^+} C_B \gamma_B}{C_{BH^+} \gamma_{BH^+}} \quad (5.6-1)$$

式中 a —— 活度；

γ —— 活度系数；

BH^+ —— 指示剂与酸中心作用后的酸型色物种。

若对(5.6-1)式取对数即可得：

$$-\log \frac{\gamma_B a_{H^+}}{\gamma_{BH^+}} = \log \frac{1}{K_a} - \log \frac{C_{BH^+}}{C_B} \quad (5.6-2)$$

$$\text{定义 } H_0 = -\log \frac{\gamma_B a_{H^+}}{\gamma_{BH^+}} \quad (5.6-3)$$

则

$$H_0 = \log \frac{1}{K_a} - \log \frac{C_{BH^+}}{C_B} \quad (5.6-4)$$

当使用某一指示剂时， K_a 为一常数，则

$$pK_a = \log \frac{1}{K_a}$$

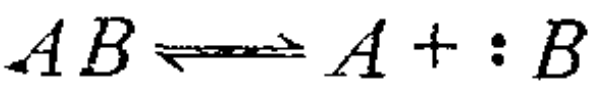
值不变。 H_0 与 C_{BH^+}/C_B 的比值有关，此比值大小表示 BH^+ 和 B 量的相对大小，即反映了碱型色指示剂的转化能力或酸中心的作用能力。从(5.6-4)和(5.6-3)两式可以看出， C_{BH^+}/C_B 越大，则 $a_{H^+} \gamma_B / \gamma_{BH^+}$ 也越大，而 H_0 却越小，亦就是固体表面酸中心给出质子越容易，使 B 转化为 BH^+ 的能力越强，因此，酸强度越强。所以 H_0 称为酸强度函数。同时，也说明 H_0 值的范围可借助于指示剂的颜色变化而求得。

倘若在某具有酸中心的催化剂中添加一指示剂($pK_a = \alpha_1$), 如 $C_{BH^+} < C_B$, 则指示剂主要以 B 形态存在(仍保持碱型色), 此时 $H_0 > \alpha_1$, 催化剂的酸中心对该指示剂的转化能力较小。若催化剂中加入下一个指示剂($pK_a = \alpha_2$), 恰好能使 $C_{BH^+} > C_B$, 指示剂则显酸型色, $H_0 \leq \alpha_2$, 说明催化剂的酸中心对该指示剂的转化能力较强。于是催化剂的酸强度(H_0 的取值范围)应该是 $\alpha_1 < H_0 \leq \alpha_2$ 。测定酸强度常用的指示剂列于表5-9。

表 5-9 测定酸强度的指示剂

指 示 剂	碱型色	酸型色	pK_a
中性红	黄	红	+6.8
甲基红	黄	红	+4.8
苯偶氮苯胺	黄	红	+4.0
二甲基黄	黄	红	+3.3
2-氨基-5-偶氮甲苯	黄	红	+2.0
苯偶氮二苯胺	黄	紫	+1.5
4-二甲基偶氮-1-萘	黄	红	+1.2
结晶紫	蓝	黄	+0.8
对硝基苯偶氮-对硝基二苯胺	橙	紫	+0.43
二肉桂丙酮	黄	红	-3.9
苯亚甲基苯乙酮	无色	黄	-5.6
蒽醌	无色	黄	-8.2

L酸同样可使碱型色指示剂变成酸型色, H_0 也能代表 L酸强度, 设



H_0 定义为:

$$H_0 = -\log(a_A \gamma_B / \gamma_{AB}) \tag{5.6-5}$$

则
$$H_0 = \log \frac{1}{K_a} - \log \frac{C_{AB}}{C_B} \tag{5.6-6}$$

式中 a_A ——L酸的活度;
 $:B$ ——指示剂;

AB——酸碱络合物。

于是不论B酸或L酸的酸强度，都可在指示剂存在下采用正丁胺容量滴定法测定。

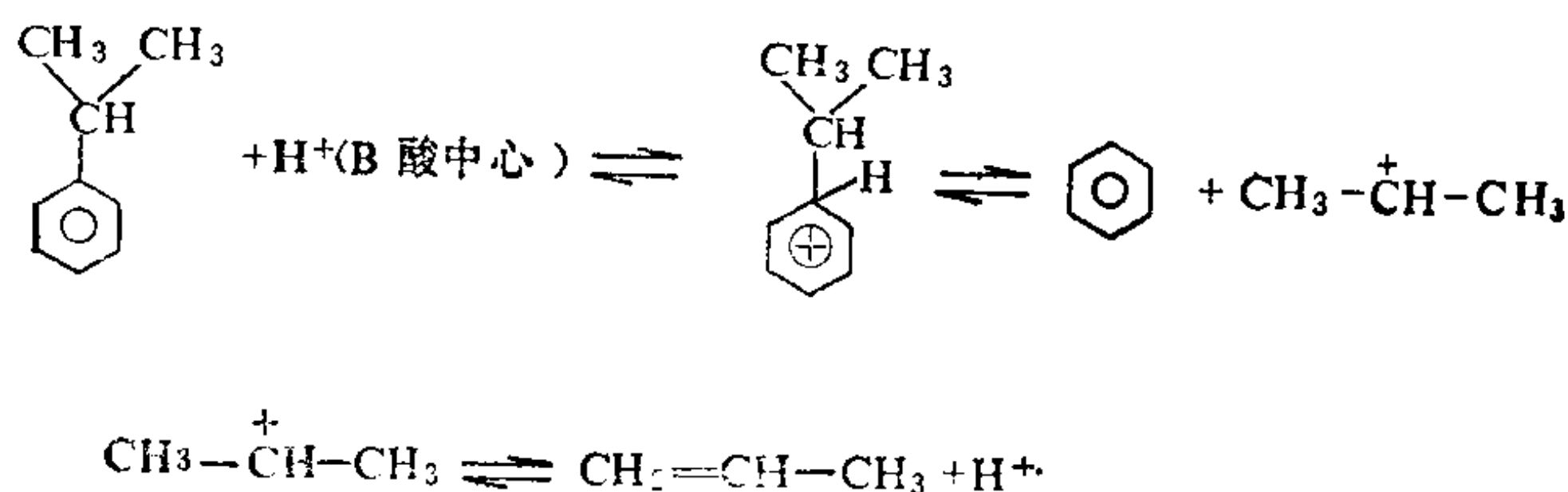
另一些表示酸强度的方法，是以碱性气体从固体酸中心上脱附的温度高低或脱附活化能大小来表征。

描述催化剂酸性质的另一参量是酸量（或酸浓度）。酸浓度是以单位催化剂（每克或每平方米）上酸的摩尔数来表示。其值通常也可用容量滴定法测定。在指示剂存在下，以正丁胺滴定悬浮在苯溶液中的固体酸。当某指示剂（ $pK_a = \alpha$ 一定值）吸附在固体酸上变成酸型色后即滴入正丁胺，根据指示剂刚恢复到碱型色所需正丁胺的量，借滴定度（即每毫升相当于固体表面上酸中心的数目）求出酸量。实际上所测得的酸量是具有酸强度 $H_0 \leq \alpha$ 那些酸中心的量。采用不同 pK_a 的指示剂，就能得到不同酸强度范围的酸量，因此，可以得到一种固体催化剂的酸量按不同酸强度的分布曲线。

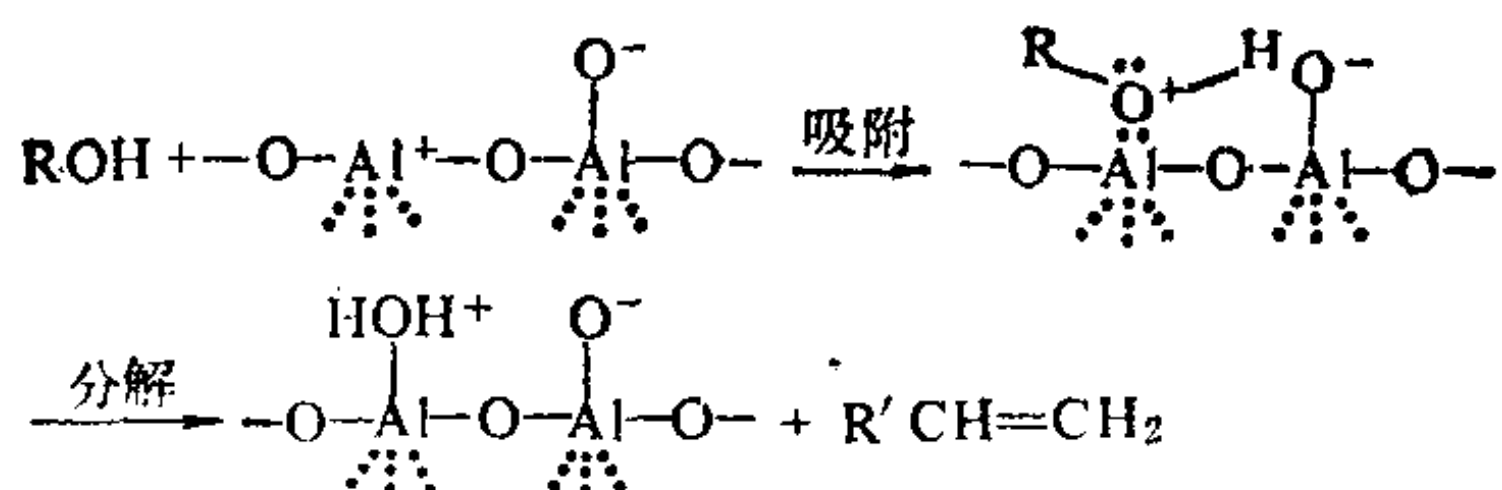
如果以碱性气体的脱附温度来表示酸强度，则该温度下的脱附峰面积即为此酸强度下的酸量。

5.6.3 固体酸的催化作用

不同类型的固体酸具有各自的催化反应选择性，但有的反应也可同时在B和L酸中心上催化，异丙苯裂解是一个典型的B酸催化反应。尽管 $SiO_2-Al_2O_3$ 固体表面上既有B酸中心，也有L酸中心，但是异丙苯裂解成丙烯和苯需要B酸催化，其机理如下：

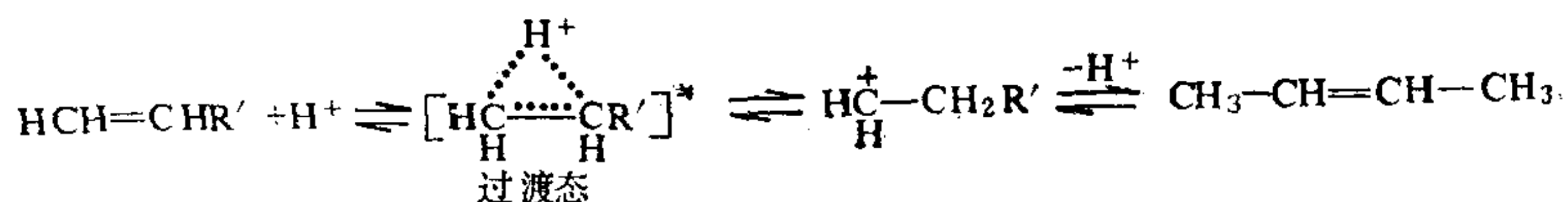


而醇在 Al_2O_3 上的脱水过程却需要L酸中心催化，即



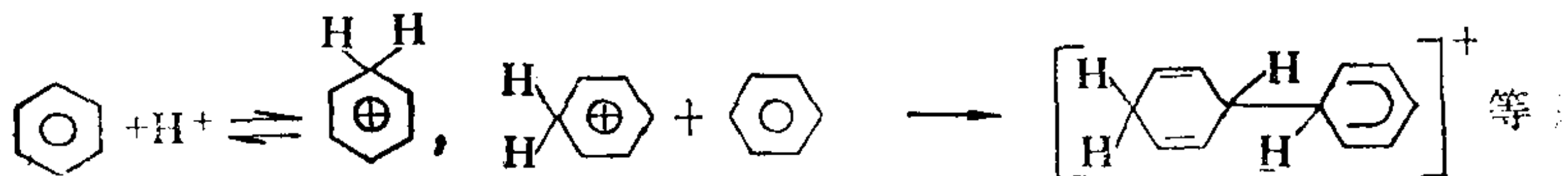
有人提出烃类分子与酸中心反应会形成各种正碳离子，进而促使它们发生多种反应：

(1) 烯烃与B酸作用产生异构化反应

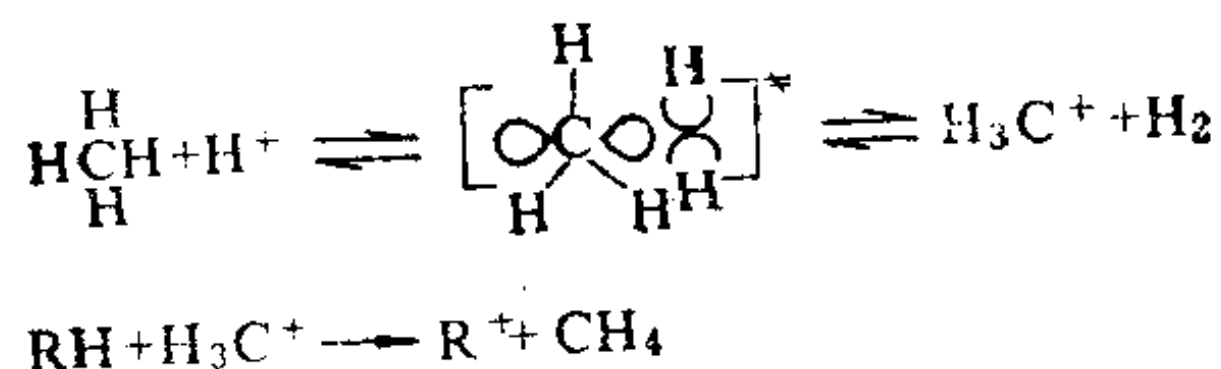


正碳离子是一个缺电子的 sp^2 杂化碳原子， $\text{---R}'$ 代表 $\text{---CH}_2\text{---CH}_3$ ，反应中得到的伯正碳离子可重排为仲正碳离子($\text{CH}_3^+ \text{---CHR}'$)，然后异构化为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 。

(2) 芳烃与B酸作用发生链增长反应



(3) 烷烃与B酸或L酸作用产生H转移或 β 断裂反应

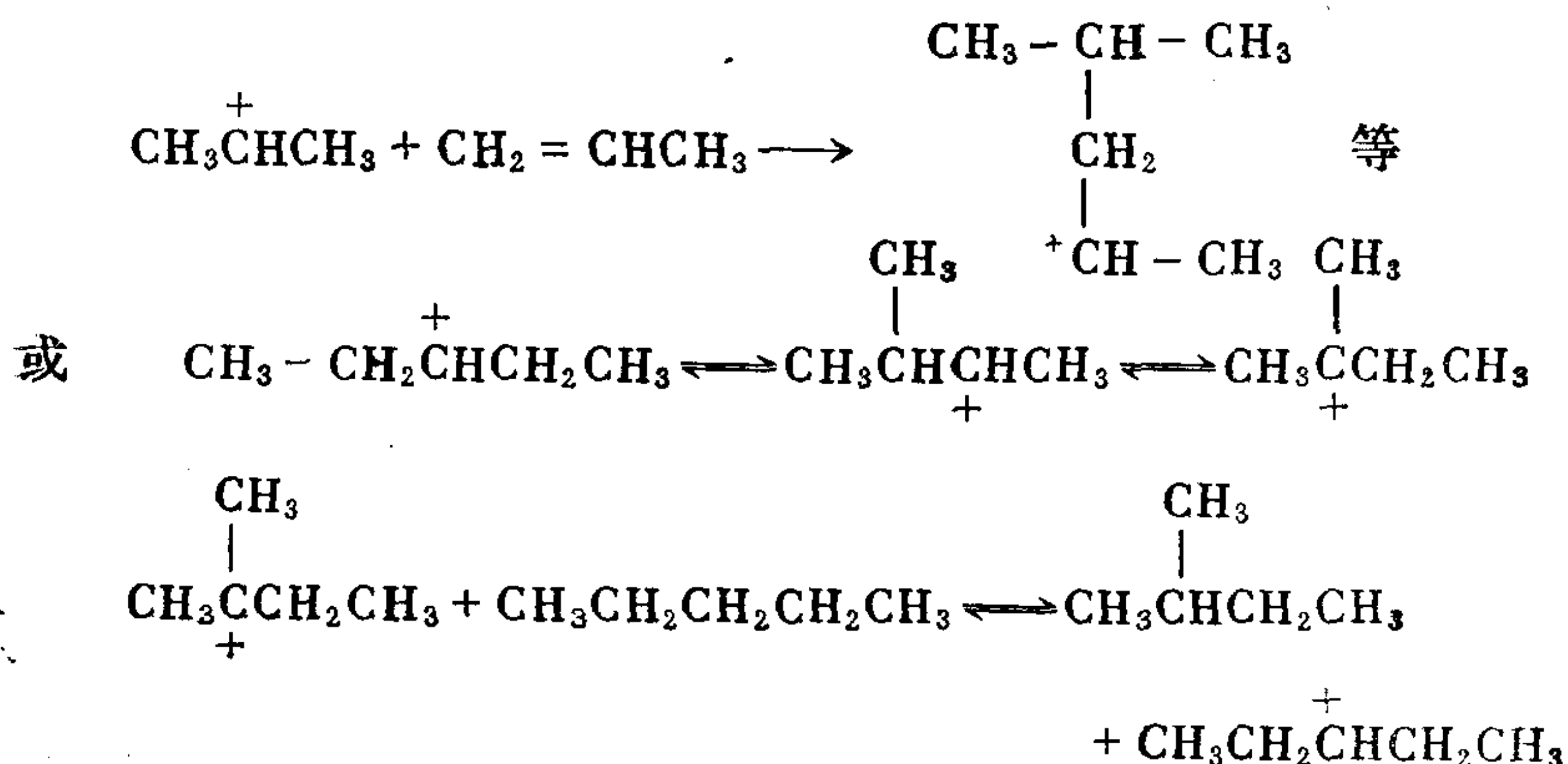


或 $\text{RH} + \text{L} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{L}:\text{H}^-$

$\text{R}^+ \longrightarrow \text{烯} + \text{R}_1^+$ (较小的正碳离子) 等

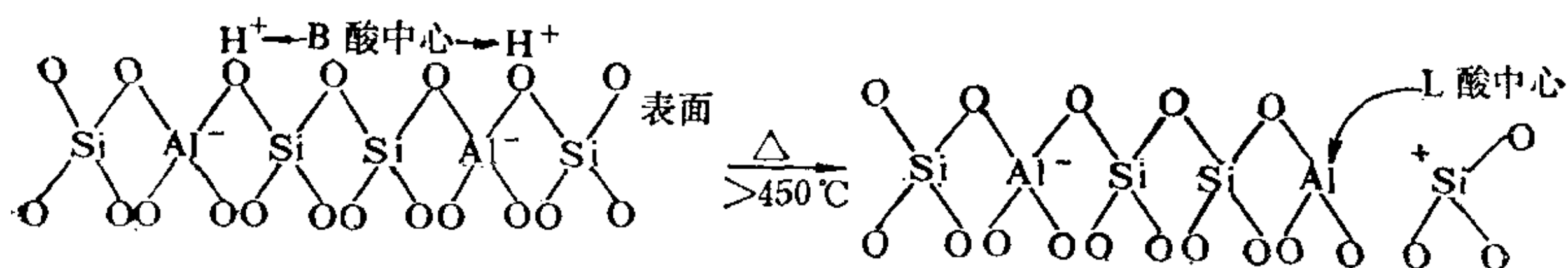
在一般情况下，正碳离子的稳定性是：叔正碳离子 > 仲正碳离子 > 伯正碳离子 > 甲基正离子，因此会发生H转移反应。所谓 β 断

裂规律即从正电荷中心数起，在第二和第三个碳之间的键发生断裂。以上是Haag等人所提出的蜡烃在酸性催化剂上发生裂解反应之机理模型。除此之外， R^+ 还可以参加聚合或歧化反应，例如：

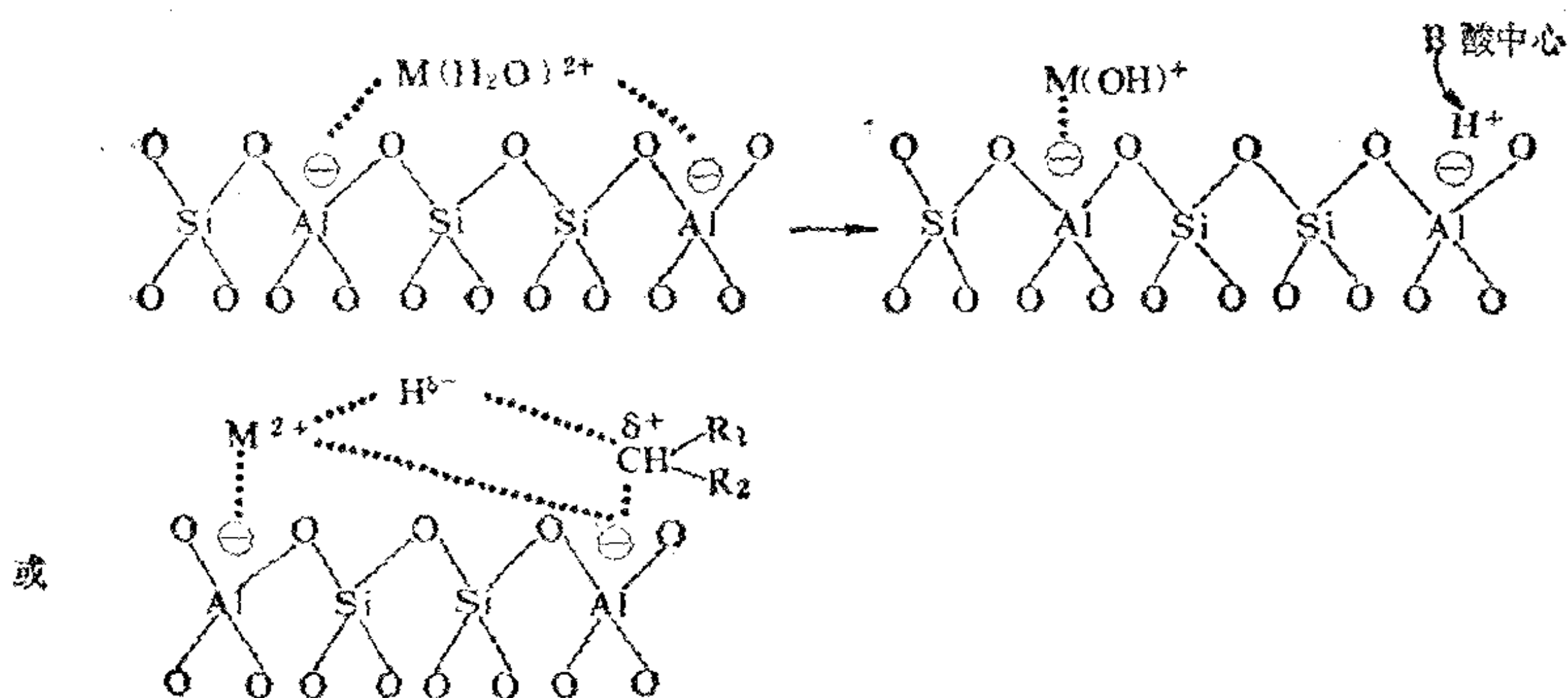


在一般的催化裂化中，沸石（分子筛）的催化活性比铝氧化物的高。对此所涉及的沸石催化理论也是以酸中心催化机理为基础。实验证明，脱金属阳离子和通过阳离子交换的X和Y沸石中均有B酸活性中心存在，而其脱羟基所形成的L酸中心也有活性，它对B酸中心具有协同作用。此外，沸石内 $[\text{AlO}_4]$ 的负电荷与阳离子间较强的静电场更有利于反应分子极化而促进正碳离子的形成。

(1) 脱金属阳离子Y型分子筛的酸中心



(2) 多价阳离子（例 M^{2+} ）交换分子筛中 Na^+ 所产生的B酸中心



5.7 多相界面的络合催化

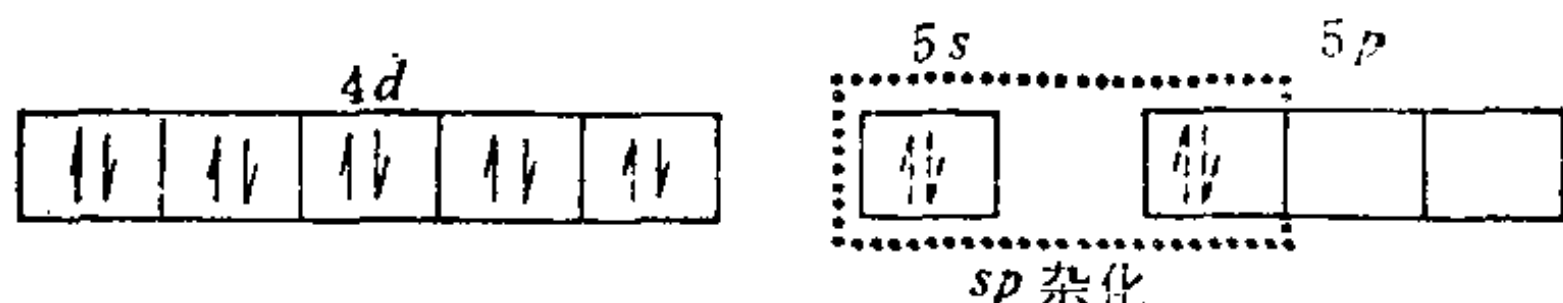
能带概念和半导体电性质描述了催化剂和反应分子间的电子传递在催化过程中所起的重要作用，但这只是事物探讨的一个方面，更主要的还应深入研究反应分子（或其中原子）和催化剂表面局部原子间相互作用所形成的化学吸附键性质、吸附过渡态物种和络合催化机理。络合催化和过渡金属的电子结构密切相关，因此，所使用的催化剂一般是过渡金属络合物或过渡金属有机络合物。它们往往具有高效、多功能和条件（低压和低温）易于满足等优点。如是固体络合催化剂，催化反应后它易于回收，且可以避免麻烦的产品清洗操作等，而其络合催化作用的机理仍与均相络合催化剂的配位活化机理相类似。

5.7.1 配位络合的基础理论

配位络合往往是以过渡金属为中心原子或离子，一些具有孤对电子的配位体（可以是离子、基团离子或中性分子）围绕在其周围。价键理论认为，配位体将孤对电子配位到中心原子或离子的空轨道（例如过渡金属的价电子层 $(n-1)d$ 、 ns 和 np 中能量最低空轨道）形成配位键。所以，配位体与中心原子或离子间是

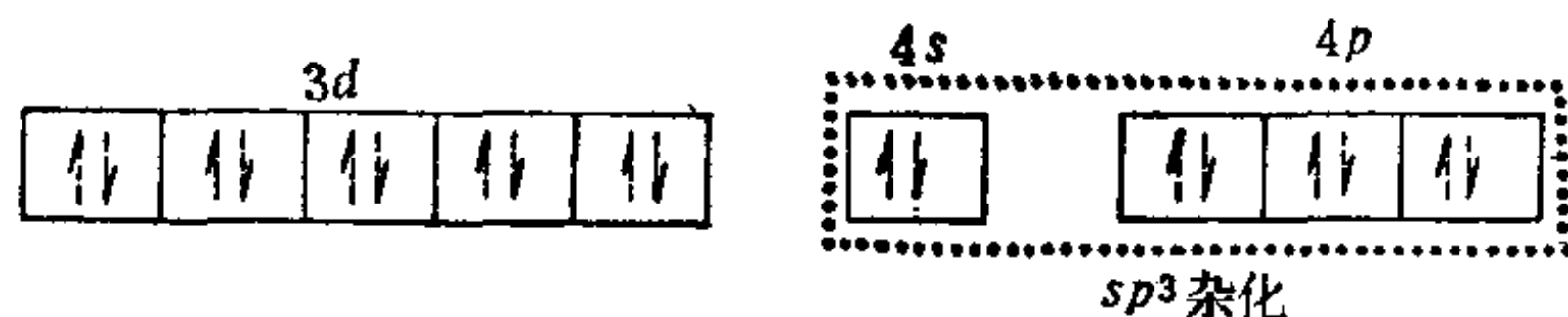
以一定几何构型结合成络合物。现将几个主要的空间构型列举如下：

配位数为2的直线构型，如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 等络离子，其中 Ag^+ 的价电子分布与杂化轨道为：



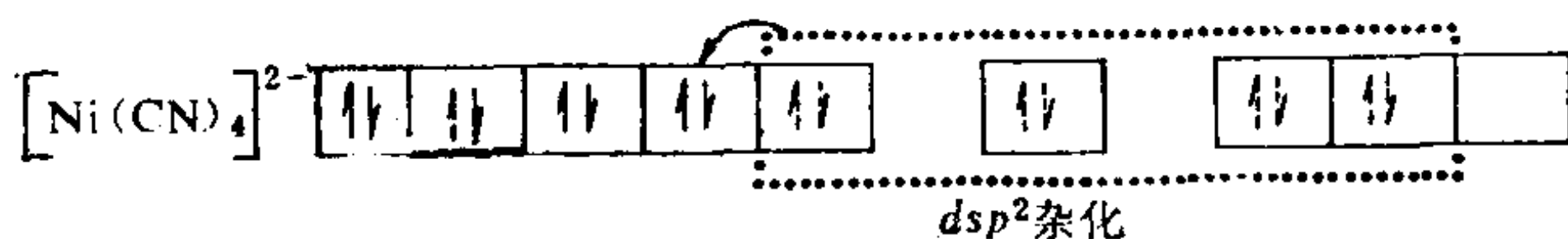
↑表示配位体的配位孤对电子，中心离子为 Ag^+ ，2个配位体位于直线的两端。

正四面体构型，如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ 等，其中 Zn^{2+} 的能量最高占有轨道和杂化轨道为：



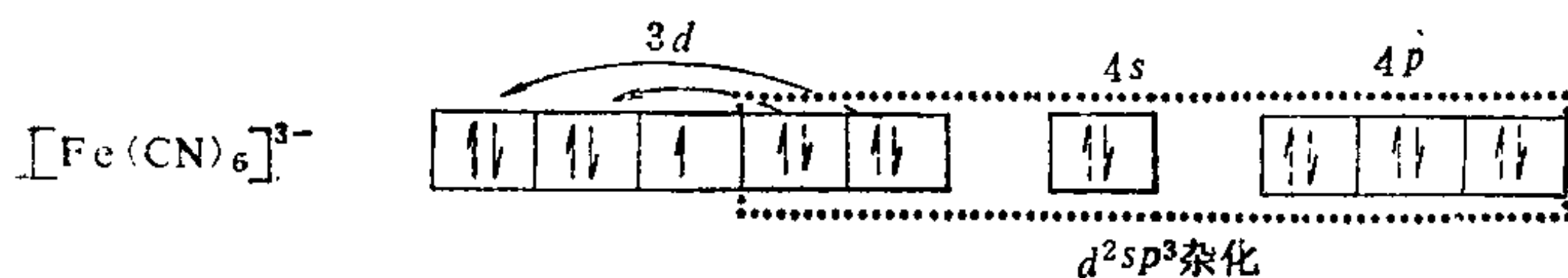
中心离子 Zn^{2+} 和4个配位体分别位于正四面体的中心和顶点。

平面正方形构型，犹如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 等，中心离子与4个配位体依次位于平面正方形中心及正方形四角顶点。



在配位体强作用下，原自由离子 Ni^{2+} 的2个未成对电子可重新偶合在一个 $3d$ 轨道中而腾空了一个 $3d$ 轨道，于是组成 dsp^2 杂化轨道，由4个配位体配位。

八面体构型，例如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 等，其中心离子和6个配位体分别位于八面体中心及6个角顶点。在配位体强作用下，5个未成对的 d 电子重新分配在3个 d 轨道中，从而组成了 d^2sp^3 6个杂化轨道，它们可以接受6个配位体。



晶体场理论提出，中心离子原来五重简并的 d 轨道在配位体的静电作用下会发生能级分裂，但参照量子力学原理它们的总能量不变。

对于八面体络合物，当6个配位体沿 X 、 Y 、 Z 坐标接近中心离子时，首当其冲的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中的电子受到配位体负电荷的排斥，使这2个轨道能量上升（每个单电子为 $+6D_q$ ）；夹在两个坐标间 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 轨道中的电子并未与配位体直接相遇，因此轨道能量降低（每个单电子为 $-4D_q$ ）。前一组高能量的轨道是二重简并，赋予群论对称性符号 e_g 的称呼，后一组低能量轨道是三重简并，赋予群论对称性符号 t_{2g} 的称呼。晶体场的静电作用越强（ D_q 越大），两组的分裂能 Δ 值（此处为 $10D_q$ ）也越大。因此，过渡金属中心离子的 d 电子分布可能会发生变化。若电子重排成对所需增高的能量（称成对能 P ） $> \Delta$ ，常称弱场或高自旋态的电子构型，但电子以不成对的排布较稳定。当 $\Delta > P$ 时，常称强场或低自旋态的电子构型，电子以成对排布在能量较低的一组轨道。电子排布情况可见表5-10。

对于正四面体络合物，如将四面体的四个顶点设想为立方体两相对面 90° 相差的两俩对角，则 X 、 Y 、 Z 坐标是通过此立方体的面心而以中心离子为原点，于是 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道伸向该立方体面心，与配位体距离较远，所以它们组成能级较低的一组轨道（称 e 轨道， $E_e = -2.67D_q$ ），而 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 轨道伸向此立方体的边线中点，距配位体较近，它们形成比 e 轨道能级较高的另一组轨道（称 t_2 轨道， $E_{t_2} = 1.78D_q$ ）。在相同条件（配位体相同，与中心离子距离相等）下，二组 d 轨道的分裂能 Δ 只是八面体场

表 5-10 晶体场下部分中心离子的d电子构型和CFSE*

d 电子数	八面体弱场			八面体强场			四面体场		
	结构	未成对 电子数	CFSE	结构	未成对 电子数	CFSE	结构	未成对 电子数	CFSE
d ¹	t _{2g} ¹	1	-4D _q	t _{2g} ¹	1	-4D _q	e ¹	1	-2.67D _q
d ²	t _{2g} ²	2	-8D _q	t _{2g} ²	2	-8D _q	e ²	2	-5.34D _q
d ³	t _{2g} ³	3	-12D _q	t _{2g} ³	3	-12D _q	e ² t ₂ ¹	3	-3.56D _q
d ⁴	t _{2g} ³ e _g ¹	4	-6D _q	t _{2g} ⁴	2	-16D _q +p	e ² t ₂ ²	4	-1.78D _q
d ⁵	t _{2g} ³ e _g ²	5	0D _q	t _{2g} ⁵	1	-20D _q +2p	e ² t ₂ ³	5	0
d ⁶	t _{2g} ⁴ e _g ²	4	-4D _q	t _{2g} ⁶	0	-24D _q +2p	e ³ t ₂ ³	4	-2.67D _q
d ⁷	t _{2g} ⁵ e _g ²	3	-8D _q	t _{2g} ⁶ e _g ¹	1	-18D _q +p	e ⁴ t ₂ ³	3	-5.34D _q
d ⁸	t _{2g} ⁶ e _g ²	2	-12D _q	t _{2g} ⁶ e _g ²	2	-12D _q	e ⁴ t ₂ ⁴	2	-3.56D _q
d ⁹	t _{2g} ⁶ e _g ³	1	-6D _q	t _{2g} ⁶ e _g ³	1	-6D _q	e ⁴ t ₂ ⁵	1	-1.78D _q
d ¹⁰	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	0	0D _q	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	0	0D _q	e ⁴ t ₂ ⁶	0	0

* CFSE为晶体场稳定化能：电子从未分裂的d轨道转入分裂的d轨道所引起的总能量下降值，CFSE越大，络合物越稳定。

作用下的 $\frac{4}{9}$ ，而成对能 P 通常变化很小，显然 $\Delta < P$ ，因而四面体络合物大多是高自旋态。

过渡金属离子的d轨道在晶体场中分裂的 Δ 值是随其配位体不同而异。且随电子给予体的原子半径减少而增大。同时，也因中心离子的不同而改变，中心离子电荷越高或所含d轨道主量子数越大， Δ 值也越大。

分子轨道理论认为，中心离子外层的价电子轨道可与配位体之轨道发生重叠而形成络合物的分子轨道。以第一系列过渡金属的中心离子和6个配位体组成的八面体络合物为例，它们的 $3d_{xy}$ 、 $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{x^2-y^2}$ 、 $3d_{z^2}$ 、 $4s$ 、 $4p_x$ 、 $4p_y$ 、 $4p_z$ 九个原子轨道中，后六个轨道的极大值方向均沿X、Y、Z三个坐标轴指向配位体，有可能与配位体的 σ 轨道重叠，生成6个 σ 键分子轨

道。这6个成键的分子轨道是一个未简并而中心对称的 a_{1g} , 3个三重简并而中心反对称的 t_{1u} 和2个二重简并而中心对称的 e_g 。此外, 尚有6个相应的反键 σ^* 轨道。由于 $3d_{xy}$ 、 $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$ 等三个轨道的极大值方向是在轴之间, 可为中心离子(或原子)的非键轨道(t_{2g}), 但在对称性匹配的条件下, 它们能与配位体 π 型轨道互相重叠而形成 π 键。这种 π 键往往是由一方提供孤对电子形成的, 故常称 π 配键, 出现的两种情况示于图5.19。

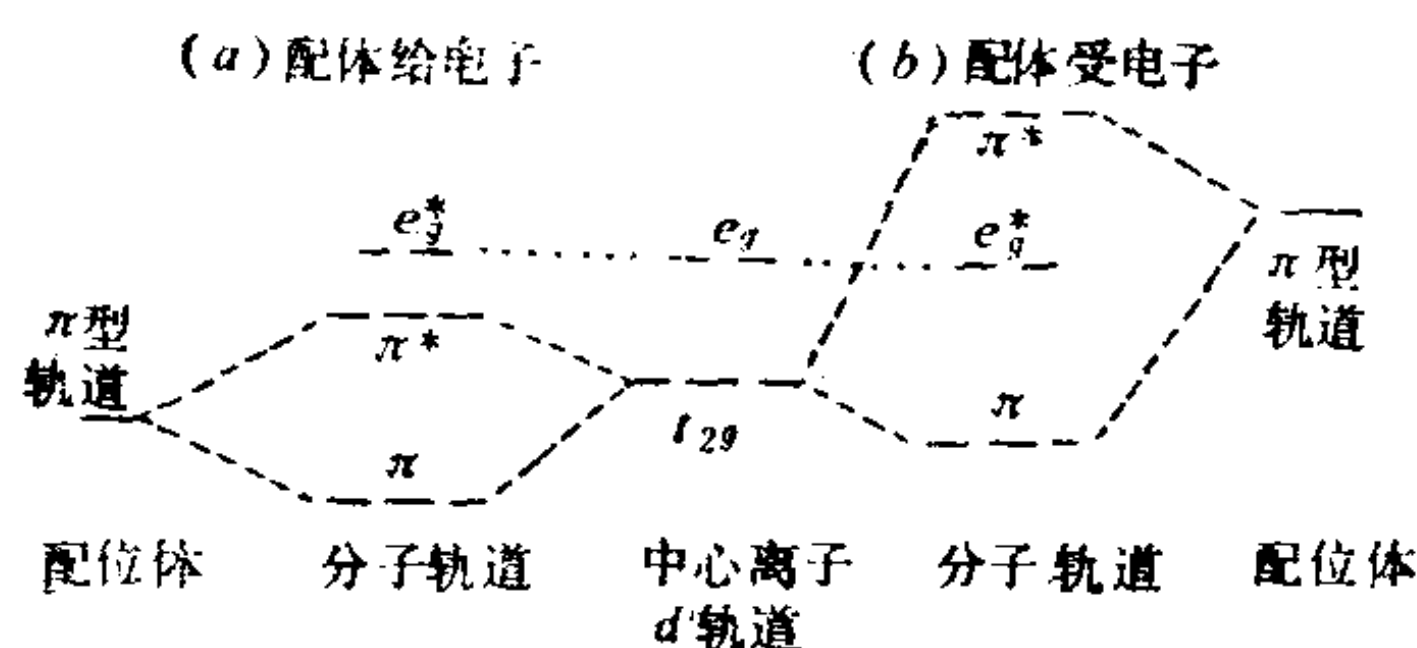


图 5.19 八面体络合物 π 配键的形成

配位体上 π 型轨道系指配位原子的 p 或 d 原子轨道或它们的组合轨道, 也可指反键的 σ^* 轨道或 π^* 轨道等, 于是中心离子与配位体间可形成一个 σ 键(如与 NH_3 和 H_2O 等或与 H 及烷基等)的, 也可形成一个 σ 键和一个 π 键的配位络合物; 如图5.20所示。金属中心离子与配位体一般均形成双电子键, 根据成键要求, 相互

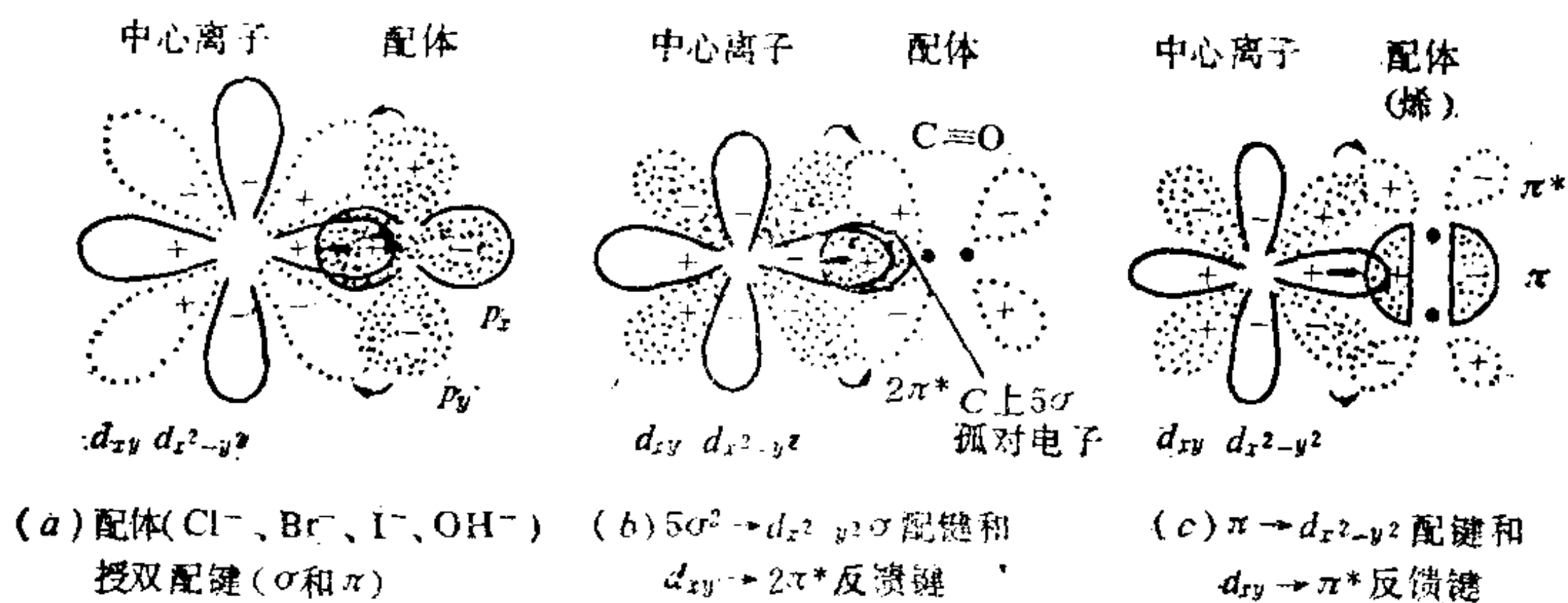


图 5.20 金属中心离子与各类配位体间的各种配位键

作用的轨道均需具有相同的对称性。然而中心离子与配位体形成 σ 键（或 π 键）所提供的轨道（ $d_{x^2-y^2}$ 或 d_{xy} ）会随环境的不同而异。若配位体环境是上述的八面体和平面四边形时，金属中心离子所提供的则是 $d_{x^2-y^2}$ ，如果配位体环境为四面体时，则中心离子即提供 d_{xy} 等轨道而形成 σ 键。

配键强弱与金属中心离子和配位体形成配键所提供的轨道能级差大小密切相关，相差大的其配键弱，差值小的配键强。因此，它在催化反应中也是务必考虑的因素。例如：中心离子与配位体间所形成的 σ 配键和 π 反馈键，若选择其中心离子（种类或氧化态）的最高占有轨道的能级向配位体最低未占轨道能级接近时（图5.21），将使 π 反馈键增强。但此时处于中心离子的最高占据轨道与它的最低未占轨道间的费米能级（代表两者电子平均位能的能级简称）会往上移，使中心离子的最低未占轨道与配位体的

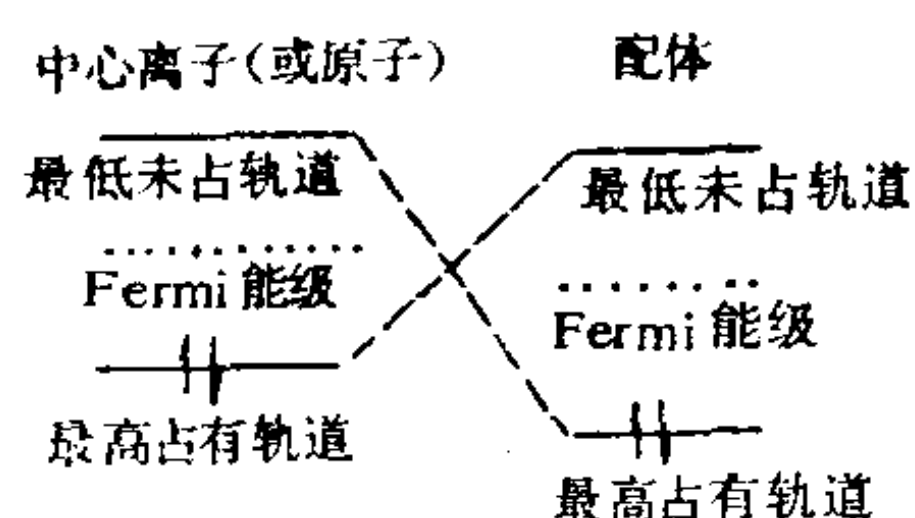


图 5.21 配键与反馈键能级

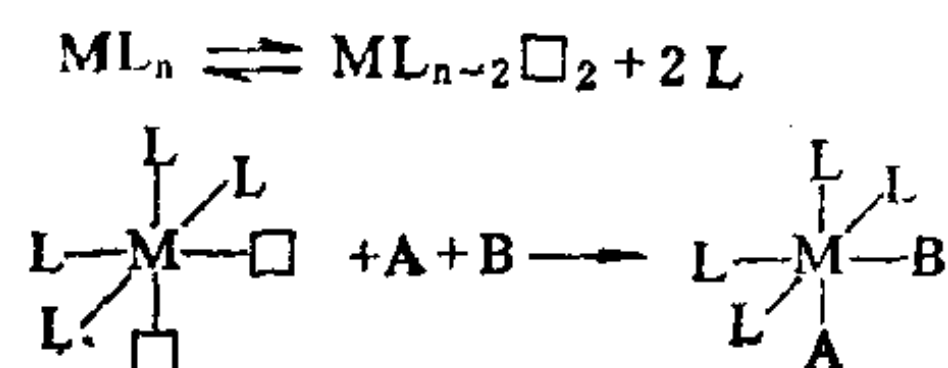
的最高占有轨道相偏离而导致 σ 键削弱。反之，当中心离子（或原子）的费米能级下移时， σ 键增强， π 反馈键减弱，只有中心离子和配位体间的 σ 和 π 键的强度匹配适当方有利于催化反应。

同样，更换配位体或多种配位体以调整配位体能级，也能达到适宜的匹配效果。

5.7.2 络合催化机理的一般规律

若以A和B两种分子在金属络合物的催化下发生的反应为例，概述络合催化反应机理的主要步骤如下：

(1) 金属络合物(ML_n)发生配位体(L)解离，产生两个空位中心，继而与A、B分子络合。

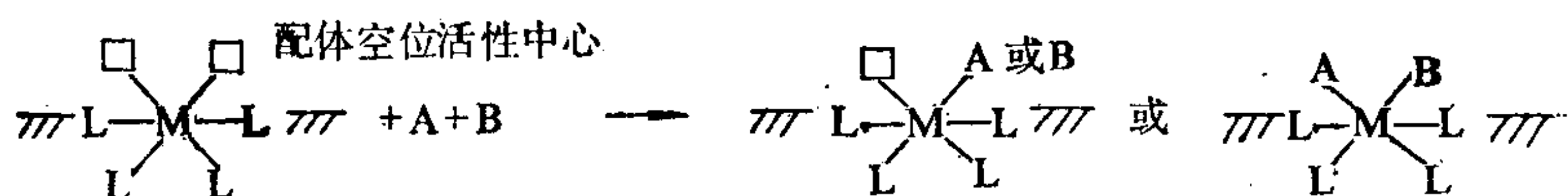


式中 n ——配位数
 \square ——空位中心

这种反应物分子与配位数不饱和的络合物之配位步骤，是属于配位体取代或交换机理的类型。

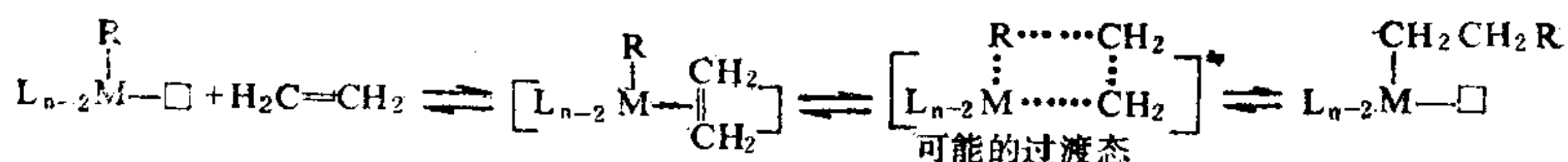
(2) 反应物分子 A 或 B 或两者同时与配位数不饱和络合物的空位中心直接配位而被活化。

此类机理往往是在固体表面的络合催化中遇到。由于固体表面结构的缺陷，导致表面金属离子存在配位体空位，从而组成络合催化的活性中心，也可称为配位催化中心。

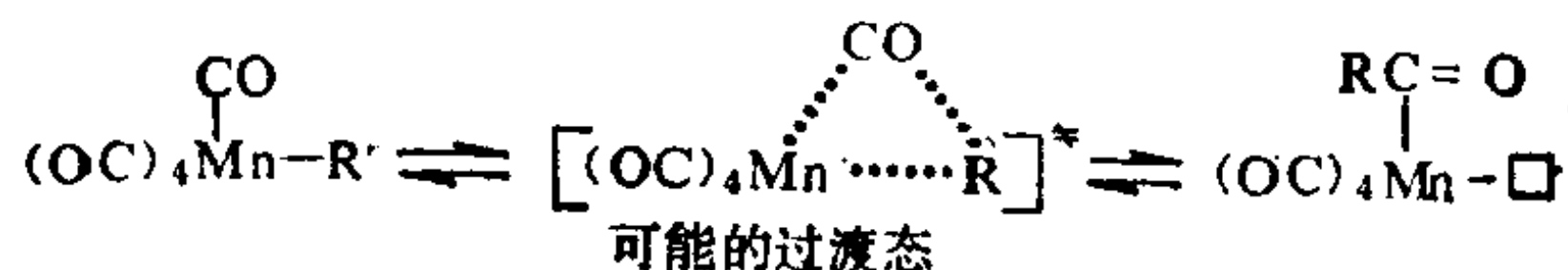


(3) 通过活化络合物过渡态，使一反应物分子(或原子)在相邻被活化的另一反应物分子配位体与中心离子的配位键间进行插入反应。

上述反应的产物是插入分子(或原子)连接另一反应物分子配位体，同时又与中心离子配位的络合物。例如，烯烃向中心原子-烷基间的插入反应通常假定的图式为：



再如 CO 向金属原子-烷基间的插入反应，常是以烷基移向 CO 配位体。



这些插入反应后留下的空位中心，仍可由烯烃、CO 或其它配位体配位，致使有的还能继续进行插入反应。

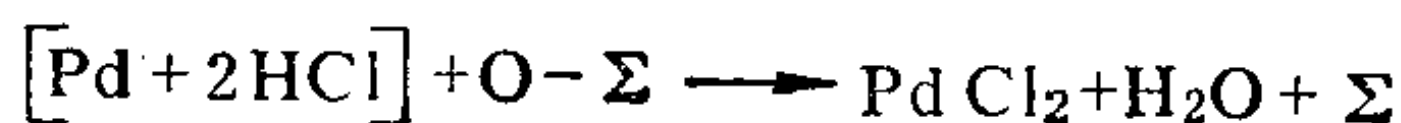
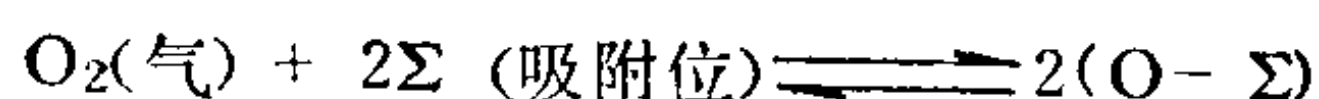
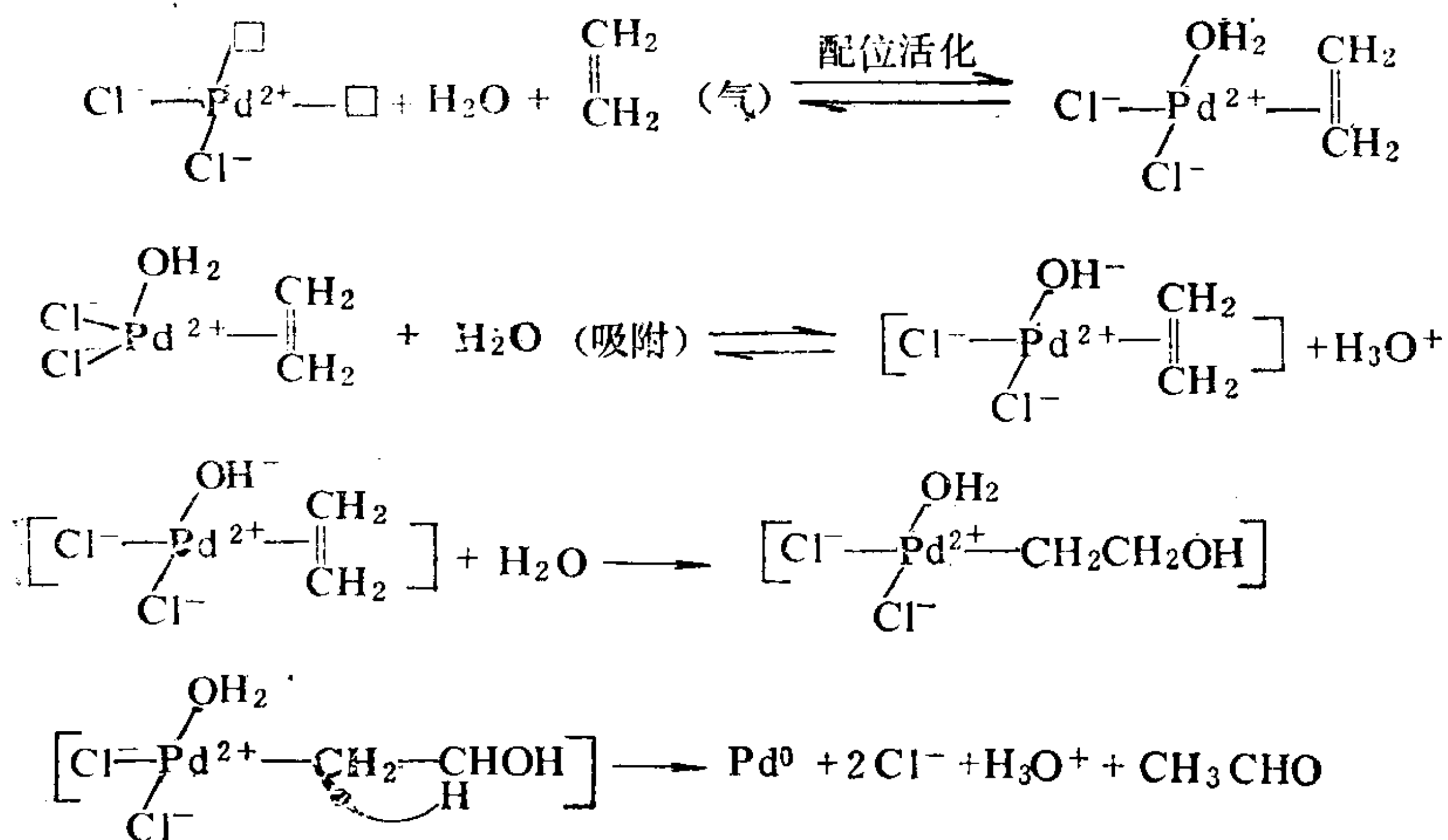
(4) 配位体空位中心口的再生，可归纳为如下几个可能步

骤:

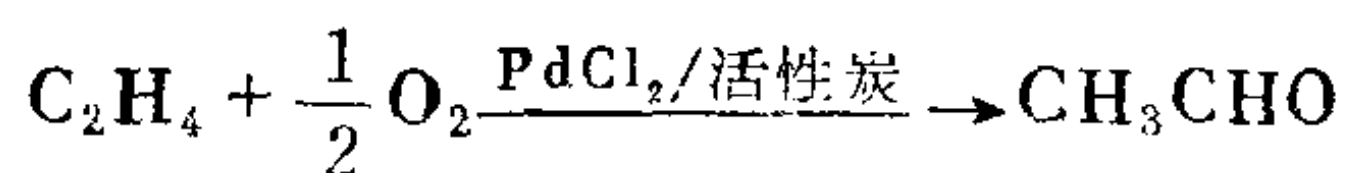
被活化的相邻反应物分子(或原子)配位体进行插入反应后会留下一空位中心;插入反应后所形成的新配位体由于其配键的不稳定而解离,导致空位中心的再生;或反应物分子配位后被引发为自由基态而脱离,引起空位中心腾空。

综上所述,配位活化的络合催化作用是催化剂配位时与反应物分子形成络合物,从而活化了反应物分子并实现预计反应的催化效应。自1960年后,即实现 PdCl_2 络合催化剂固体化,以气固相催化过程将乙烯和氧制成乙醛获得了成功,固体络合催化剂的开发研究就此蓬勃兴起。

乙烯气相氧化制取乙醛工艺是以络合催化剂 PdCl_2 载荷于活性炭上而实现催化氧化反应的。由于活性炭具有共轭 π 电子带,它有化学吸附氧的能力,因而能促使发生再氧化的作用。其催化反应机理如下:



由上可知，总的反应是

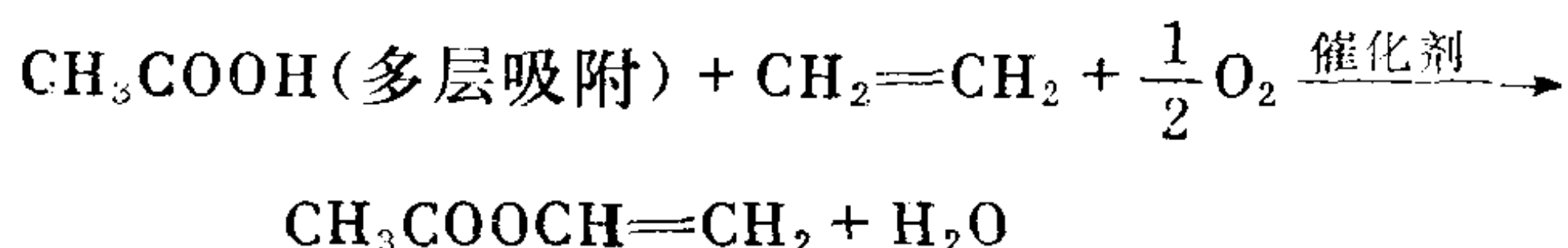


但以上的具体机理还不很清楚。水溶液的同位素实验结果表明， OH^- 是在水中对乙烯 $\text{C}-\text{C}$ 键的不同侧面进行加成(反式)，其产物

乙醛中的氧是来自水，并非直接从空气而来；同时，在反应体系中直接加入乙醇的试验，发现乙烯氧化为乙醛时可能不是以乙醇作为中间产物。由此可见，使用金属络合物作为催化剂的络合催化反应机理仍是复杂的，尚需对具体的络合催化反应进一步研究，以便改进生产工艺。

5.7.3 固体络合催化反应的一些实例

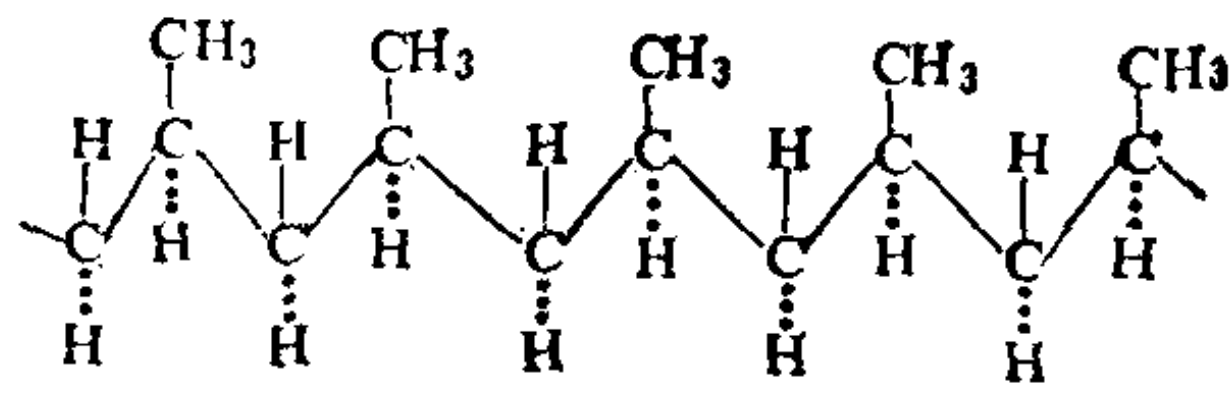
工业上以乙烯为原料，气相法生产醋酸乙烯的工艺中采用钯或钯盐作为主催化剂，助剂是碱金属醋酸盐或Zn等金属化合物，载体为硅胶或铝胶(也有用活性炭)。它是固体络合催化路线，其总反应为：



钯的分散度有一最佳值，若分散度过大，钯颗粒过小，醋酸乙烯的时空得率反而降低。有人认为，这是由于钯易被多层物理吸附的醋酸覆盖而影响乙烯、氧与催化剂间的过渡态活化络合物的形成所致。

聚乙烯和聚丙烯是热塑性塑料工业中发展迅速、产量最高的两种产品。其一生产工艺中使用了有机金属化合物和过渡金属化合物组成的 Ziegler 钛系络合催化剂(烷基铝 + $\alpha\text{-TiCl}_3$)，在此 Ziegler 催化剂作用下，乙烯聚合成为高密度的聚乙烯，由于它是低分支链的，所以结晶度较高。丙烯在此络合催化作用下，得到了高熔点、高结晶度、高立体规整性的定向等规聚丙烯，即甲

基伸展在一个方向上的聚合物。

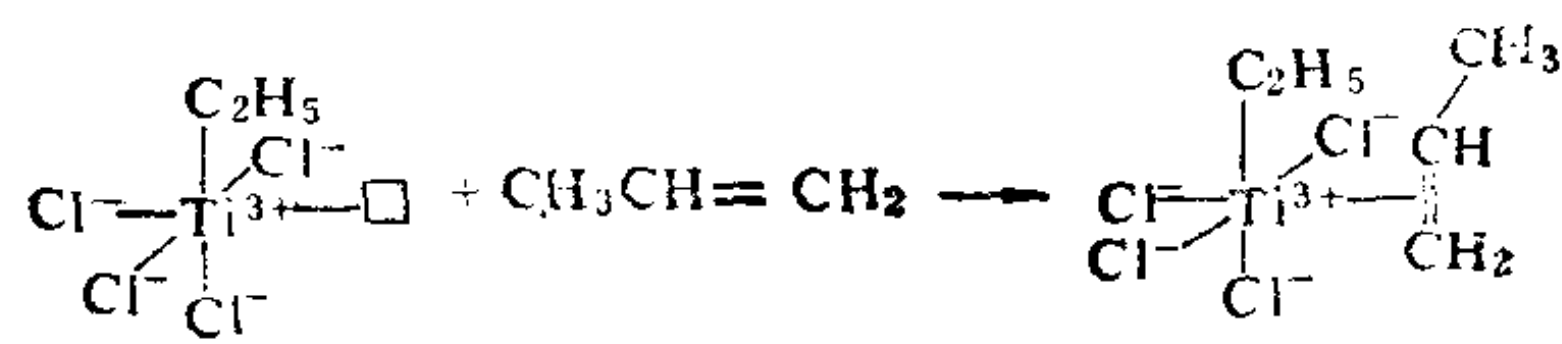


现以丙烯的络合催化反应为例，介绍 Cosse-Arlman 的定向聚合机理模型，说明过渡金属络合物 催化剂在实际生产中的应用。

(1) 空位活性中心在固态 TiCl_3 和烷基铝相互作用下发生配位和配位体交换中形成

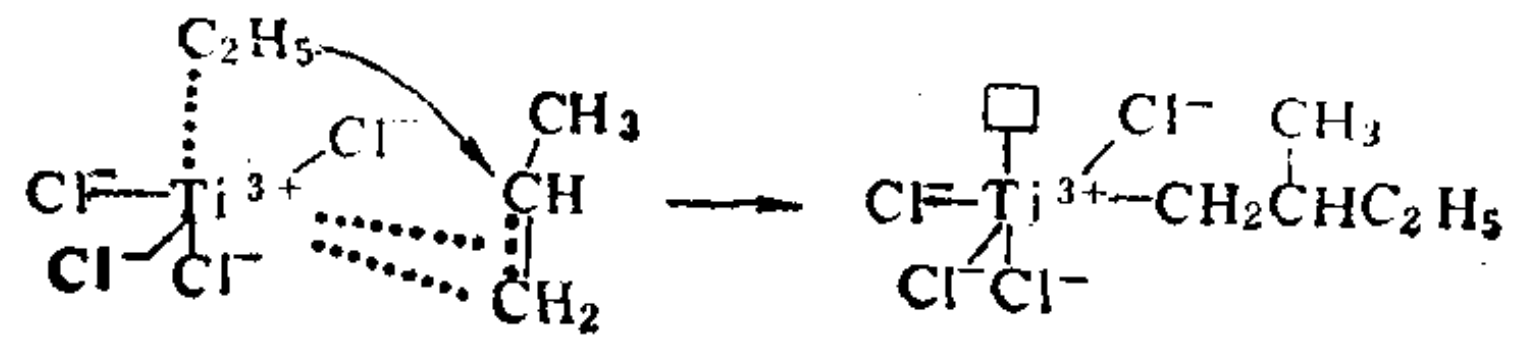


(2) 在 Cl^- 空位活性中心上，单体丙烯以 Ti -烯配位



(3) 丙烯配位使 $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ 键内的电子转移而引起该键断裂

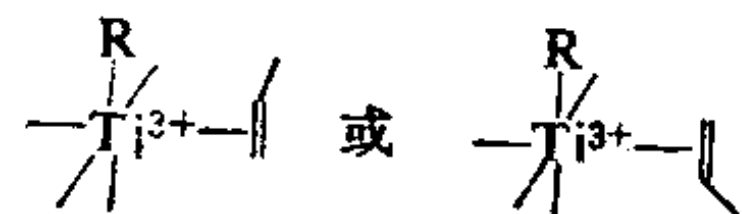
上述断键的 C_2H_5 对丙烯中双键上的碳进行亲核攻击，使丙烯双键上的两个碳顺式地插入了 $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ 之间。因此， π 络合物转化为 σ 络合物，而 C_2H_5 接于一单体分子并且以单体分子双键另一端的碳配位在 Ti^{3+} 上，于是留下一空位中心，即



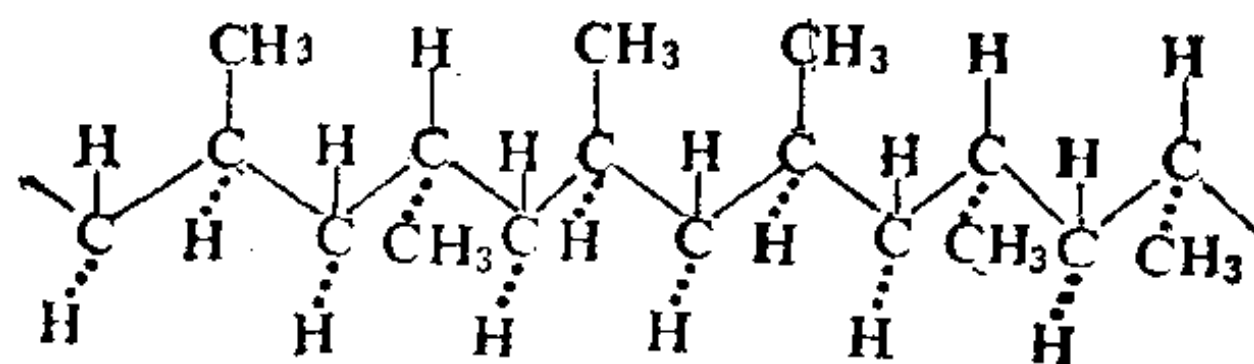
(4) 空位活性中心再生

烷基转移回原位，空位活性中心再生，丙烯分子重新配位并重复上述的等规过程，导致链的增长反应而生成聚合度越来越大的等规聚合物。

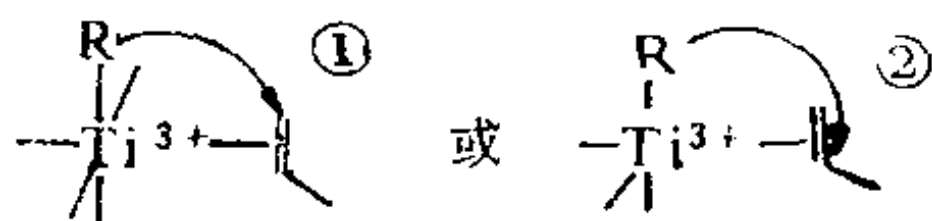
(5) 丙烯与 Ti^{3+} 配位时甲基所处位置可能有两种排布方式



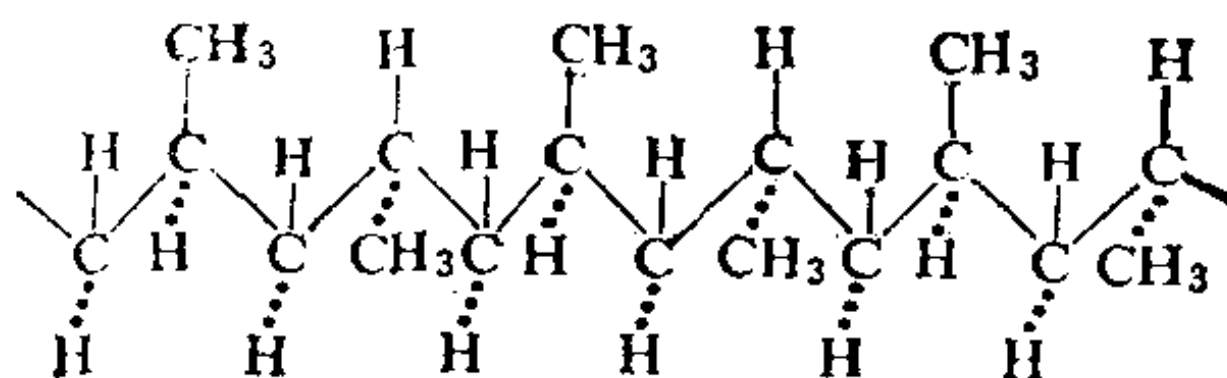
若这种方式排布是任意的，则聚丙烯中甲基的排列也是任意的，因此产物就成为无规聚合物，即



(6) 丙烯与 Ti^{3+} 只允许一种配位时，插入反应可以发生在两种位置上，例如：



由此可能生成间规聚合物。



$TiCl_3$ 中 Ti^{3+} 的排列与 Cl^- 的密堆积有各种类型的结构。因此，使用不同类型结构的 $TiCl_3$ 就有不同的络合催化效果。 $\alpha-TiCl_3$ 是层状结构，以 Cl^- 组成的八面体中平均每三个 Cl^- 摊得一个 Ti^{3+} 。这样只有 Cl^- 的一个缺位处于堆积层的边缘，而暴露在外表面的一个 Cl^- 位置却可被 C_2H_5 置换。于是图5.22所示的空位活性中

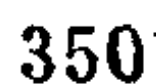
图 5.22 $\alpha\text{-TiCl}_3$ 结构与空位活性中心模型

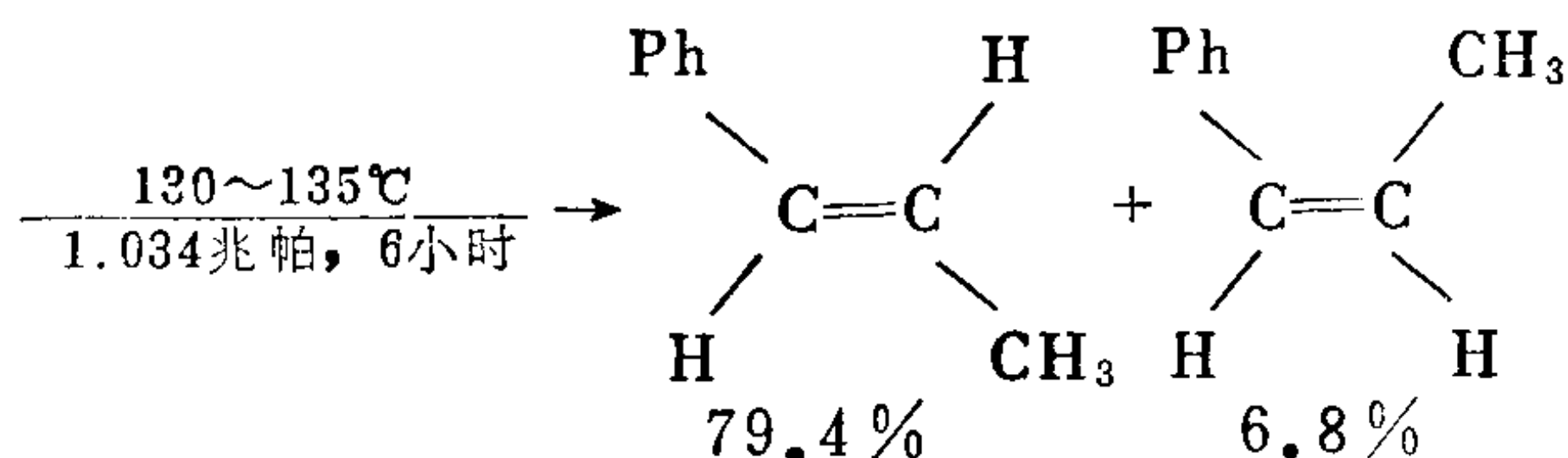
α - TiCl_3 的不同，八面体内的中心 Ti^{3+} 离子和配位体 Cl^- 离子都呈线性排列。许多这样的线合并一起，各线端均留有一或二个配位体的空位，它们对配位体的络合无几何障碍，甲基朝向两侧是等效的，因此，在络合催化反应中可得到立体

5.7.4 金属有机高分子络合物的催化(或引发)作用

金属有机高分子络合物催化剂是以有机高分子为骨架，通常作为配位体与金属化合物发生配位反应而制得。根据它们各自的催化活性与选择性，可分别用于氧化、加氢、异构化、羰基化、加成、聚合等反应而呈现其催化(或引发)作用。高分子可作为配位体是由于其含有N、P、O、S等配位原子或含 π 电子碳原子的环戊二烯或苯基等。

Evans等以聚乙炔苾二苯膦-钴络合物为催化剂,使丙烯基苯发生如下的异构化反应:



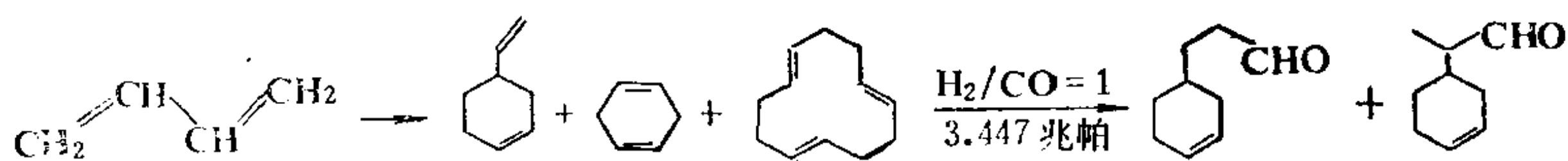


由此可见，其选择性很高。

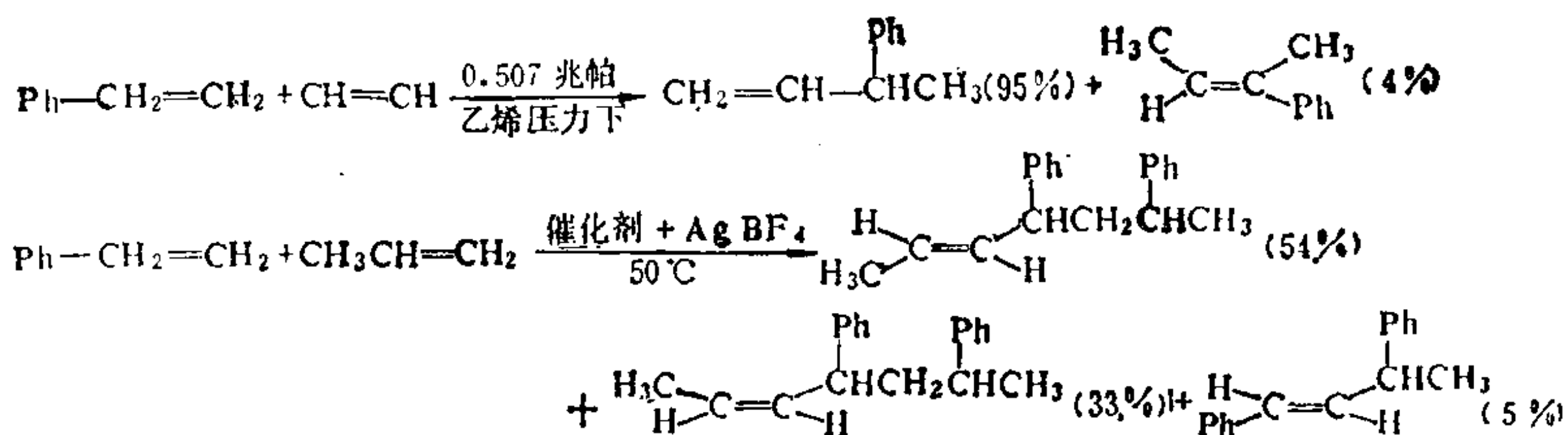
Grubbs 等报道用 $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ 作催化剂，可在 25°C ，氢气压力 0.1013 兆帕的条件下，使烯烃发生催化加氢反应。此含铑金属高分子络合物在空气中的稳定性远比低分子络合物的好，而且几乎没有腐蚀性，反应完成后还可利用简单的过滤法回收再使用。

林颐庚等在 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 和 0.1013 兆帕氢压力下，以 $-\text{OSi}(\text{CH}_2)_3\overset{|}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{Ph})_2\text{Pd}(\text{II})$ 作催化剂，使苯乙烯发生催化加氢反应定量地完成，其选择性良好，尤其对于连接在芳基、氰基、羧基、酯醛基上的碳-碳双键加氢特别有效。

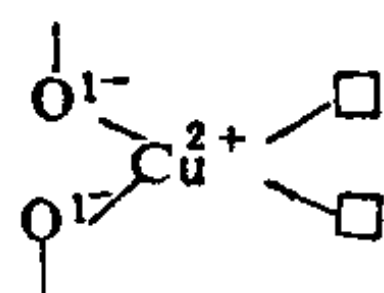
Pittman 等制备的 $(\text{CO})_2\text{Ni}-[\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}_6\text{H}_4]_2-[\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{Ph})_2]_{3-x}\text{RhH}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_x$ 双金属高分子络合物具有环二聚和醛基化双重功能的催化活性。



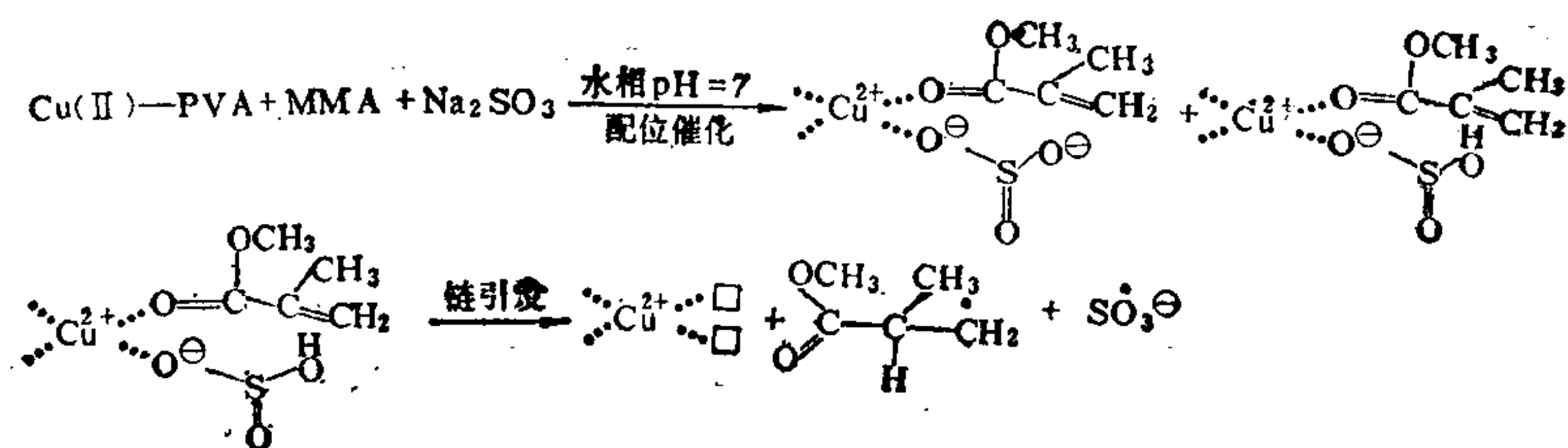
Kawata 等报道聚苯乙烯膦与 PdCl_2 形成的络合物 $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{Ph})_2-\text{PdCl}_2$ 在 AgBF_4 配合下，可以催化引发苯乙烯与乙烯（或丙烯）发生共聚反应。

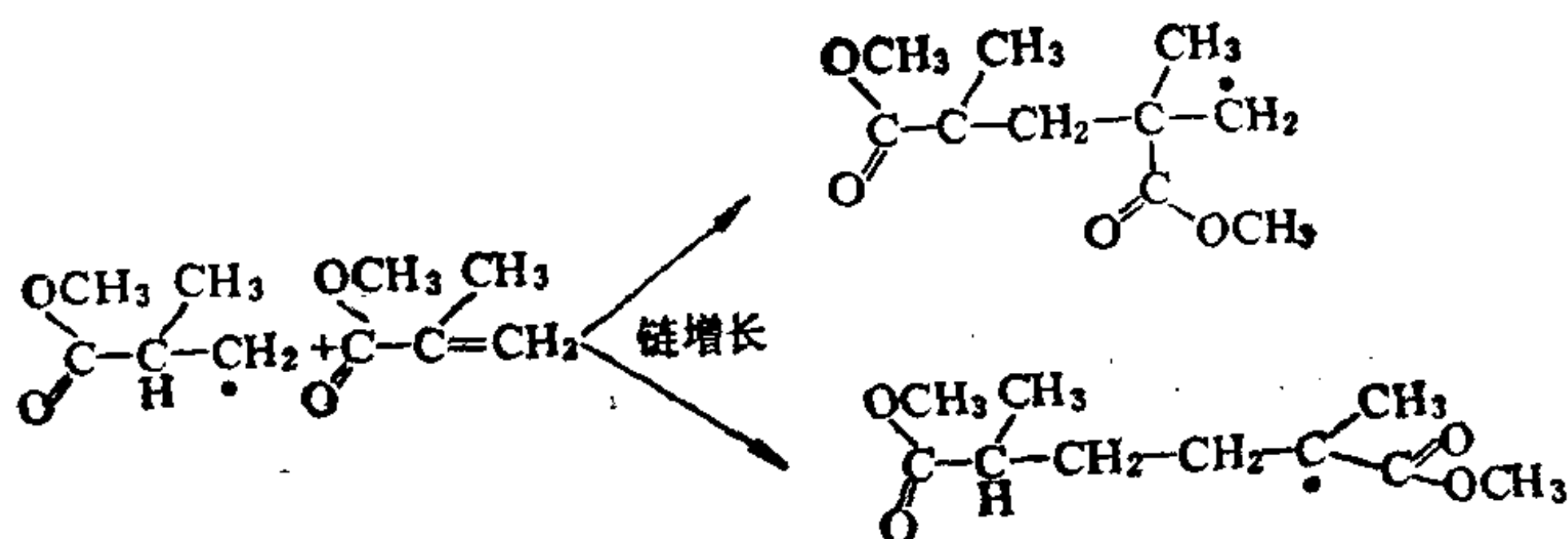


笔者以铜氨碱性水溶液浸渍法制备的铜(II)一聚乙烯醇(PVA)配位聚合物固体膜, 它与 Na_2SO_3 组成的体系具有催化引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)在室温 $\text{pH} = 7$ 的水溶液中聚合的特性。前述PVA的聚合度颇大, 分子中存在缠绕和卷曲, 当它与 Cu^{2+} 离子配位时, 势必会有不到位的情况。因此, 在固体膜表面上既有饱和的配位结构物, 也有不饱和的配位结构物。后者的结构为:



由此可知, 其中有的 Cu^{2+} 具有两个空位中心, 能与MMA分子羰基氧及 Na_2SO_3 在水溶液中水解所产生的 HSO_3^- 带负电荷氧的部分孤对电子配位而催化, 导致 HSO_3^- 产生初级自由基氢进行链的引发, 现将此催化引发机理示意如下





但不能引发丙烯酸甲酯等聚合，选择性很高。

此外，分别以各种水溶液浸渍高聚物固体膜而制备的Co(Ⅲ)-聚乙烯醇配位聚合物膜、Cu(Ⅱ)-聚丙烯酰胺配位聚合物膜、Cu(Ⅱ)-壳聚糖配位聚合物膜、Ni(Ⅱ)-壳聚糖配位聚合物膜、Cu(Ⅱ)-褐藻酸配位聚合物膜、Co(Ⅱ)-褐藻酸配位聚合物膜、Ni(Ⅱ)-褐藻酸配位聚合物膜，它们各自与Na₂SO₃组成的体系，也能催化引发甲基丙烯酸甲酯按上述的自由基机理进行聚合，其产物均为无规结构的聚甲基丙烯酸甲酯，参见图5.23。从聚甲基丙烯酸甲酯的得率可以推定，上述体系的催化引发活性有差异，可以明显地看出以下几种金属有机高分子络合物催化活性顺

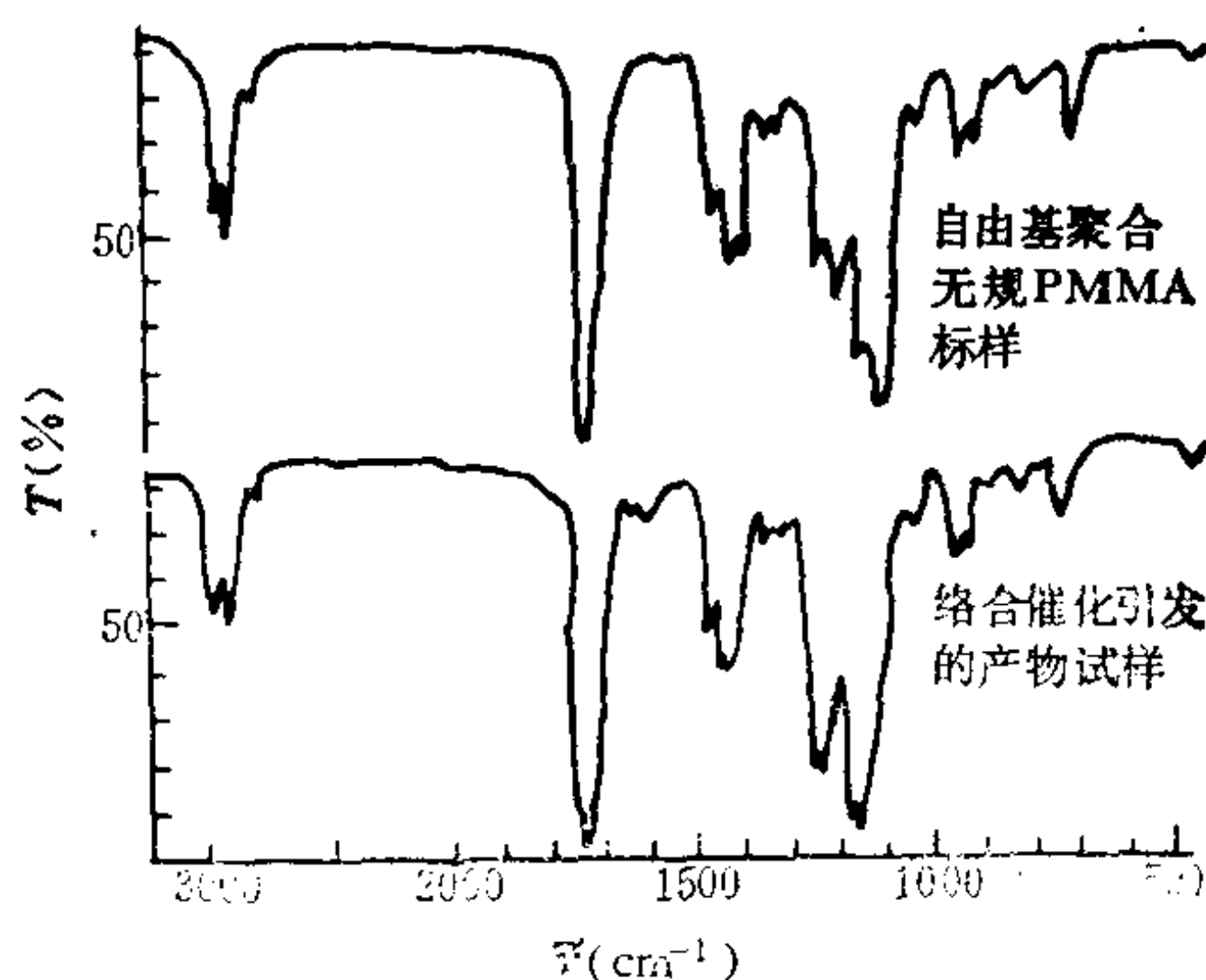


图 5.23 试样和标样的红外光谱对比

序为:

$\text{Cu(II)}-\text{褐藻酸配位聚合物} > \text{Cu(II)}-\text{聚丙烯酰胺配位聚合物} > \text{Cu(II)}-\text{聚乙烯醇配位聚合物};$

$\text{Cu(II)}-\text{褐藻酸配位聚合物} > \text{Co(II)}-\text{褐藻酸配位聚合物} > \text{Ni(II)}-\text{褐藻酸配位聚合物}。$

由此得知, 金属有机高分子配位聚合物的络合催化活性与其中心离子及配位体的性质密切相关。因此, 高效的金属有机高分子配位聚合物膜催化剂选择成功的关键, 就在于寻找合适的中心原子(或离子)和配位体。

5.8 多相催化表面区的物理化学过程

在应用固体催化剂的多相催化过程中, 势必有传质和传热的物理过程, 以及固相表面所进行的催化过程。它们总是同时存在而相互影响着, 但它们的相互关系也会随催化剂的化学本性、催化剂表面形貌和反应器的操作条件等因素的改变而有较大变化。

5.8.1 多相催化反应与扩散过程的相互关系

在一定的反应物质流体力学性质的条件下, 固体催化剂的颗粒度(与其相应的孔深度和内表面长度)和反应器操作条件的不同, 导致固体催化剂表面上的传质和传热情况以及内部表面利用率的差别, 使催化剂颗粒内外温差(大颗粒温差较大)和反应物或产物的浓差(大颗粒的浓差较大)出现了差异, 造成对催化反应的影响, 同时又会影响扩散过程。例如, 工业上以萘和氧(空气)为原料, 采用 V_2O_5 (主催化剂) + K_2SO_4 (助剂) + SiO_2 (载体)为催化剂, 生产邻苯二甲酸酐, 但有副反应而生成苯醌、萘醌和顺丁烯二酸酐, 甚至深度氧化反应生成了 CO_2 和 H_2O 。然而, 若用小粒度催化剂的流化床, 邻苯二甲酸酐的产率则可达99%。显然, 小粒度催化剂所呈现的活性和选择性, 要比使用大颗粒固定床(约90%)好得多。选择性提高了百分之几便会在工业生产的经济上

产生重大影响。所以要正确地应用固体催化剂，必须对传质、传热过程与催化反应的化学过程间的相互关系有着科学的理解。

反应物分子到达催化剂表面进行催化反应和反应物分子让出催化活性中心，必须依靠反应物分子向表面扩散，吸附与生成物分子脱附且自表面向外扩散。这些步骤大致如下：

(1) 反应物分子从物质流透过固体催化剂外表面的滞流膜层扩散到催化剂外表面；

(2) 反应物分子从催化剂颗粒外表面通过细孔道扩散到催化剂的内部表面；

(3) 反应物分子在催化剂表面的催化活性中心上被吸附，进行催化反应和生成物分子在催化活性中心上脱附；

(4) 生成物分子通过细孔道从内部扩散到催化剂颗粒的外表面；

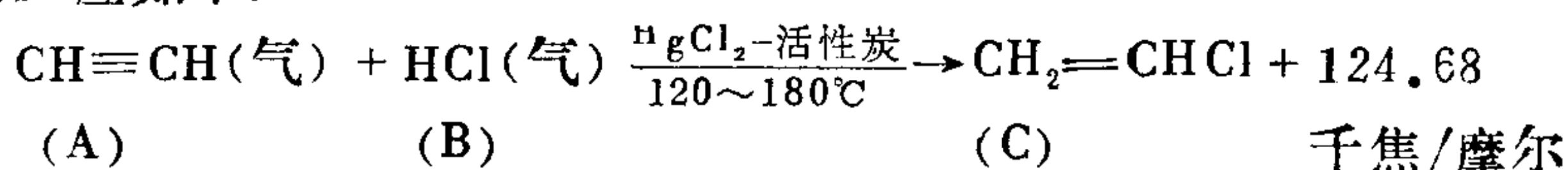
(5) 生成物分子自固体催化剂外表面透过滞流膜层扩散到物质流中。

其中(1)和(5)是外扩散过程，这个滞流膜层就是外扩散区，而(2)和(4)是内扩散过程，此扩散所经过的区域为内扩散区。由此可见，一多相催化过程与外扩散或内扩散速度及化学反应动力学区的表面化学反应效果密切相关。当化学反应的热效应（放热或吸热）较大时，若所用的固体催化剂的表面形貌和颗粒尺寸不同，物质流的流体动力学参量就有差异（也有因反应器的结构和导热方式不同而异）。这会造成催化剂的化学反应动力学区（或催化活性中心）与外表面或物质流的温差不同，有时温差达几十度甚至几百度，以致严重影响催化反应效果，或在放热反应的催化过程中破坏了催化剂的活性和选择性。根据扩散机理和流体力学观点，采用小颗粒固体催化剂（例如固定床中催化剂的“相当”直径为2~10mm）和使物质流达到湍流状态，可能会将外扩散和内扩散过程的影响减少到极低的限度。不过，凡事不能绝对地看问题，在一些情况下，传质或传热过程的影响有时反而带来较好的

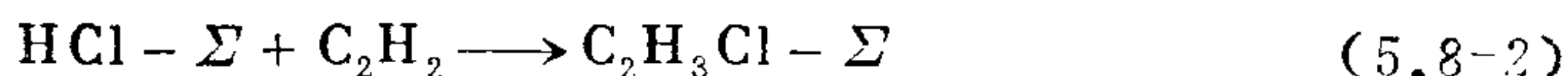
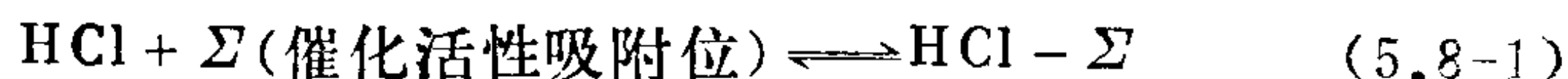
催化效果。

5.8.2 多相催化的反应动力学

列举工业上用HCl(气)和C₂H₂为原料, 以HgCl₂-活性炭作催化剂, 在120~180℃温度范围内合成氯乙烯的催化反应动力学为例。一般, 控制HCl : C₂H₂的分子比为 $1.05 \leq m \leq 1.2$ 。假设原料气流进口的压力趋近于1大气压, 乙炔分压为 p_{A0} , 乙炔转化率是 x (通常 $x > 90\%$)。由化学热力学原理可知, 在此生产条件下, 反应基本上是不可逆的。从催化剂的制备得知, HgCl₂溶液浸渍后的活性炭小圆柱体烘干所得的固体催化剂仅存在一种催化活性中心Hg²⁺。它吸附HCl、C₂H₂的能力对前者比后者强得多, 这是由于它与HCl能生成HHgCl₃、H₂HgCl₄等。所以, HCl过量不宜过大, 否则生成的H₂HgCl₄过多会使产生二氯乙烷的副反应增加。必须严格控制C₂H₂不致过量, 它不仅可将HgCl₂还原为Hg₂Cl₂和Hg, 破坏催化剂的活性和选择性, 而且还会威胁生产的安全。此外, 氯乙烯也能被HgCl₂、活性炭吸附。因此, 有关的反应如下:



必须严格控制反应温度于180℃以下, 否则将使HgCl₂的升华剧增且易被还原为Hg₂Cl₂和Hg, 从而降低催化剂的寿命。对此反应, 可以根据兰格缪尔(Langmuir)吸附等温式和里迪尔(Rideal)历程设想为:



上述表面反应(5.8-2)式是反应的控制步骤, 相应的反应动力学方程为:

$$r = k p_A \theta_B = \frac{k K_B p_B p_A}{1 + K_B p_B + K_C p_C} \quad (5.8-4)$$

若写成与 C_2H_2 转化率 x 的函数关系式, 则

$r =$

$$\frac{p_{A0}^2 (1-x) (m-x)}{K_1 (1-p_{A0}x)^2 + K_2 p_{A0} (1-p_{A0}x) (m-x) + K_3 p_{A0} (1-p_{A0}x) x} \quad (5.8-5)$$

式中:

$$K_1 = 1/kK_B, K_2 = 1/k \text{ 和 } K_3 = K_C/kK_B \quad (5.8-6)$$

因此, 催化剂重量 W 与气体流速 F 之比 (即单位气体流速所通过的催化剂量) 和乙炔转化率 x 的关系式为:

$$W/F = \int_0^x dx/r \quad (5.8-7)$$

将 (5.8-5) 式代入 (5.8-7) 式后积分得:

$$W/F = K_1 f_1 + K_2 f_2 + K_3 f_3 \quad (5.8-8)$$

式中:

$$\begin{aligned} f_1 &= \int_0^x (1-p_{A0}x)^2 dx / p_{A0}^2 (1-x) (m-x) \\ &= x + \frac{(1-m p_{A0})^2}{p_{A0}^2 (m-1)} \ln \left(\frac{m-x}{m} \right) - \frac{(1-p_{A0})^2}{p_{A0}^2 (m-1)} \ln(1-x) \end{aligned} \quad (5.8-9)$$

$$\begin{aligned} f_2 &= \int_0^x (1-p_{A0}x) dx / p_{A0} (1-x) \\ &= x - (1-p_{A0}) \ln(1-x) / p_{A0} \end{aligned} \quad (5.8-10)$$

$$\begin{aligned} f_3 &= \int_0^x (1-p_{A0}x) x dx / p_{A0} (1-x) (m-x) \\ &= \frac{m(1-m p_{A0})}{p_{A0} (m-1)} \ln \left(\frac{m-x}{x} \right) - x - \frac{1-p_{A0}}{p_{A0} (m-1)} \ln(1-x) \end{aligned} \quad (5.8-11)$$

上述式中的 K_1 、 K_2 和 K_3 , 可以用三套实验数据 (W/F 、 p_{A0} 、 m 和 x) 通过 (5.8-9)、(5.8-10) 和 (5.8-11) 三式分别求出 f_1 、 f_2 和 f_3 的三套数据, 再代入 (5.8-8) 式联立求解得到。还能从各种温度下的实验数据, 按照阿累尼乌斯关系式处理, 分

别导出 k 、 K_B 、 K_C 与温度的关系式如下:

$$\left. \begin{aligned} k(130 \sim 175^\circ\text{C}) &= 1.714 \times 10^{14} \exp(-115269/RT) \\ k(100 \sim 130^\circ\text{C}) &= 9.21 \times 10^{13} \exp(-114223/RT) \end{aligned} \right\} \quad (5.8-12)$$

$$\left. \begin{aligned} K_B(130 \sim 175^\circ\text{C}) &= 1.108 \times 10^{-20} \exp(165686/RT) \\ K_B(100 \sim 130^\circ\text{C}) &= 19.32 \exp(11380/RT) - 543 \end{aligned} \right\} \quad (5.8-13)$$

$$K_C(100 \sim 175^\circ\text{C}) = 1.783 \times 10^{-6} \exp(53974/RT) - 2.53 \quad (5.8-14)$$

然后由此将 k 、 K_B 、 K_C 值代入(5.8-6)式即可算得。实际上, k 、 K_B 、 K_C 分别与温度 T 的关系并非一直线。因此,(5.8-12)、(5.8-13)和(5.8-14)式的计算结果与实际的有误差,但在 $145 \sim 175^\circ\text{C}$ 温度范围内的计算值与实际的较为接近。

由上可知,虽然排除了扩散过程的影响,但是以物质流单位流速通过固相催化剂量所表现的传质和传热过程将影响乙炔的转化率。由于该反应的热效应较大(放热反应),在实际固体催化剂的表面催化过程中很难保持恒温,不仅催化剂表面而且化学反应动力学区的温度也会变化,甚至局部还可能过热。所以,必须设计适当的控温工艺和导热技术措施。不过,操作温度控制不宜过低,否则会发生 C_2H_2 吸附或 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 较难脱附等现象,从而影响上述催化反应机理,并使(5.8-2)式不再是其控制步骤。

5.8.3 多相催化的外扩散过程

(1) 表面滞流层的传质过程

当含反应物质的流体相对催化剂颗粒流动时,由于流体的粘滞性和固体表面的作用力场,颗粒外表面将形成一滞流层。它达到稳定状态时,则其组分 i 在单位时间内通过滞流层的数量为:

$$n_i = k_n(C_{io} - C_{is}) = (D_v/\delta)(C_{io} - C_{is}) \quad (5.8-15)$$

式中 n_i ——单位时间(秒)内扩散到催化剂外表面单位面积(厘米²)上某一反应物 i 的摩尔数量;

C_{i0} ——流体所含*i*的浓度；

C_{is} ——*i*组分在催化剂外表面处的浓度；

k_n ——外扩散传质系数。

k_n 与流体在滞流层中的扩散系数 D_v 成正比，与滞流层中的厚度 δ 成反比。

若流体是气体，就可用气体分压代替浓度，由于 $C = P/RT$ ，则可令 $k_n/RT = k_g$ ，所以

$$n_i = k_g(P_{i0} - P_{is}) \quad (5.8-16)$$

根据一般传质的流体力学原理，外扩散传质系数 k_n 也与催化剂颗粒“相当”直径 d_p 成正比，因此

$$k_n = Sh \frac{D_v}{d_p} = \frac{d_r}{d_p} f(R_e, S_c) \quad (5.8-17)$$

式中系数 Sh 称SherWood准数，它又是雷诺(Reynolds)准数 R_e 和Schmidt准数 S_c 的函数。而

$$R_e = d_p G / \eta$$

$$S_c = \eta / \rho D_v$$

式中 η ——流体的(动力)粘度；

ρ ——流体密度；

G ——流体的质量流速(克/秒 \times 厘米²)。

通过实验得到一经验关系式为：

$$Sh = AR_e^a S_c^{1/3} \quad (5.8-18)$$

由上式可知， Sh 正比于 $S_c^{1/3}$ 。 a 和 A 是由实验确定的常数。对(5.8-18)式可适用的 S_c 准数值范围较宽。

当流体为气体时，有人提出如下关系式：

$$\frac{k_n P}{G} S_c^{2/3} = f(R_e) = J_D \quad (5.8-19)$$

将与上述 R_e 呈函数关系的数值令以数群常用符号 J_D 代表之。如果将 k_n 换成 k_g ，则

$$\frac{k_g P}{G_m} S_c^{2/3} = f(R_e) = J_D \quad (5.8-20)$$

式中 P ——气体总压力；

G_m ——流体的摩尔流速（摩尔混合气体/秒·厘米²）。

由（5.8-19）和（5.8-20）二式可以得出如下关系式：

$$J_D = AR_e^{\alpha-1}$$

在一般情况下， α 在0.47~0.70间， A 在0.4~1.8间，但不同研究者所发表的数据有差别。根据Thodos等人的实验，提出以下具体的经验式：

$$\varepsilon J_D = \frac{0.357}{0.359 R_e} \quad (5.8-21)$$

式中 ε ——固体颗粒床层的自由空间率。

实验条件：流体是气体， ε 在0.416~0.778之间， $3 < R_e < 2000$ 。

若流体是液体，Wilson等人提出的经验式： ε 在0.35~0.75之间，当 $55 < R_e < 1500$ 时，则

$$\varepsilon J_D = 0.250 / R_e^{0.31} \quad (5.8-22)$$

而 $0.0016 < R_e < 55$ 时，则

$$\varepsilon J_D = 1.09 / R_e^{2/3} \quad (5.8-23)$$

从经验得知，根据 R_e 准数能判别流体的流动形态。当 R_e 数小于2000时，流体在平滑的流动中，其形态属于明显的滞流（或称层流）； R_e 数大于4000时，其流动形态属于明显的湍流； $2000 < R_e < 4000$ 的范围内，流体是由滞流转变为湍流的过渡状态。通常选定2000作为滞流转变的 R_e 准数临界值。

流体在滞流的情况下，通过（5.8-21）或（5.8-22）和（5.8-19）或（5.8-17）等公式，可以得到外扩散传质系数 k_n （或 k_g ）。

假设某反应物 i 在催化剂表面进行的是一级反应，则单位时间内在催化剂单位表面积上的反应摩尔量为：

$$n_r = k_{rs} C_{is} \quad (5.8-24)$$

式中 k_{rs} ——单位催化剂表面积上的反应速度常数。

稳定时的反应摩尔量 n_r 与（5.8-15）式中的扩散摩尔量 n_i 相等，因此

$$k_n(C_{i0} - C_{is}) = k_{rs}C_{is}$$

则

$$C_{is} = \frac{k_n}{k_{rs} + k_n} C_{i0} \quad (5.8-25)$$

和

$$n_r = k_{rs} \frac{1}{(k_{rs}/k_n) + 1} C_{i0} \quad (5.8-26)$$

因此可知，传质过程中的外扩散影响可用 k_{rs} 和 k_n 的相对大小来判断。若 $k_{rs} \ll k_n$ ，就意味着流体中 i 的浓度 C_{i0} 与催化剂外表面上的浓度 C_{is} 接近。在这样的条件下，外扩散对催化剂外表面上催化反应的不利影响即可忽略。如果 $k_{rs} \gg k_n$ ，显然此时的 $C_{is} \ll C_{i0}$ ，表面反应就受到外扩散量大小的控制。例如， NH_3 在铂催化剂上的氧化即此类情况。

(2) 热传递过程

有关气体与固体催化剂颗粒外表面间的热传递过程与质量传递过程的机理相似。通常是依靠流体中分子等质点的位置变动，且在相互碰撞中由能量较高的质点将其能量以热量形式传递给能量较低的质点，热量便随着质点的运动传递开来。所以，可以采用与质量传递相似的方法，提出另一数群 J_H ，即

$$J_H = \frac{h}{C_p G} P_r^{2/3} \quad (5.8-27)$$

此数群往往用于计算对流传热，它含有给热系数（或称传热系数） h ，其计算式为：

$$h = \frac{q}{T_s - T_0} \quad (5.8-28)$$

影响给热系数因素是复杂的，概括地说，它与单位颗粒外表面积在单位时间所给出热量 q 以及颗粒表面温度 T_s 和流体温度 T_0 间差值直接有关。(5.8-27)式中 P_r 称为 Prandte 准数，具有流体某些物理性质对给热影响的含意，其形式是：

$$P_r = \frac{C_p \eta}{\lambda} \quad (5.8-29)$$

在 (5.8-27) 和 (5.8-29) 式中

G ——流体的质量流速;

C_p ——流体的等压比热容(每升高 1K 单位重量所需的焦耳值);

η ——流体粘度;

λ ——流体的热导系数。

λ 属物料的一种物理性质, 是物质导热能力的标志。它的物理意义是流体物料间隔单位长度的两个面上其温差为 1K 时, 每秒经过单位传热面积所能传导的热量。

根据热量的平衡原理, 反应热应等于传递的热量, 即

$$k_n(C_{i0} - C_{is})(-\Delta H) = h(T_s - T_0) \quad (5.8-30)$$

利用上述有关的准数和 J_D 、 J_H 的关系式可得:

$$(T_s - T_0) = \left(\frac{J_D}{J_H} \right) \left(\frac{P_r}{S_c} \right)^{2/3} \frac{(-\Delta H)}{PC_p} (C_{i0} - C_{is}) \quad (5.8-31)$$

实际上, J_D/J_H 和 P_r/S_c 的变化极小。如果流体中含 i 的浓度大而 $-\Delta H$ 又很大时, 将造成流体与催化剂外表面间的温差也很大。倘若流体的流速小 (即 R_e 准数小) 而催化剂外表面上的滞流层 δ 值较大, 则务必谨慎地控制 C_{i0} 。当 C_{i0} 过高时, 由于外扩散, 催化剂外表面的 T_s 会突跃性地升高而超温, 导致催化剂烧结而失活。对于受外扩散过程控制的不可逆反应, C_{is} 接近于零。假如流体的流速增大 (即 R_e 增加), 此时滞流层厚度 δ 将减少, 这对于削弱外扩散的影响有利, 而且会使传质和传热的速度都增加。在通常情况以催化剂为流化床的条件下, 可使外扩散影响减少至最低的限度, 从而 C_{is} 与 C_{i0} , T_s 与 T_0 分别十分接近。

5.8.4 多相催化的内扩散过程

实际上, 多相催化反应过程的绝大多数是与内扩散过程有特

别重要的关联。由于采用了孔道复杂的多孔性催化剂，使具有催化活性的内表面积远大于其外表面积。反应组分由外表面沿微孔道向催化剂颗粒内部扩散的情况，以及反应后的组分自内表面沿微孔道扩散至外表面的情况，都将严重地影响内表面的利用率和在内表面活性中心上进行的表面催化反应过程。

以单组分一级不可逆反应为例，催化剂假设是半径为 R 的球形颗粒，其微孔均匀地分布于球面且通向球心，内扩散服从 Fick 第一定律。在等温和内扩散稳定状态下，离球中心 r 处厚度为 dr 微分圆壳体内反应的数量应等于扩散进去的数量，即

$$(4\pi r^2 dr) k_v C = 4\pi (r + dr)^2 D_e \frac{d}{dr} \left(C + \frac{dC}{dr} dr \right) - 4\pi r^2 D_e \frac{dC}{dr}$$

此式可简化为

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = \frac{k_v C}{D_e} \quad (5.8-32)$$

式中 k_v ——单位容积催化剂的反应速度常数；

D_e ——内扩散有效扩散系数，它与催化剂的孔结构有关；

C ——离球中心 r 处反应组分的浓度。

根据其边界条件 [$r = 0$, $dC/dr = 0$; $r = R$, $C = C_s$ (外表面浓度)]，采用一无因次群 Φ_s 为：

$$\Phi_s = R \sqrt{k_v / D_e} \quad (5.8-33)$$

并以 $b = \Phi_s / R$ 和 $\mu = C$ 替换而简化成：

$$\frac{d^2 \mu}{dr^2} = b^2 \mu$$

微分方程求解（以 F_1 为积分常数），即可得：

$$C = \frac{F_1}{r} (e^{br} - e^{-br}) = \frac{2F_1}{r} \sinh(br) \quad (5.8-34)$$

$$C_s = \frac{2F_1}{R} \sinh(bR) \quad (r = R, C = C_s) \quad (5.8-35)$$

于是

$$\frac{C}{C_s} = \frac{\sinh(\Phi_s r/R)}{(r/R) \sinh \Phi_s} \quad (5.8-36)$$

由 (5.8-36) 式可知, 内扩散使催化剂剖面的浓度变化取决于 r , R 和无因次参量 Φ_s (或 $R\sqrt{k_v/D_s}$)。

当内扩散控制了整个反应过程时, 总的反应量 r_p (即内扩散影响下的实际反应速度) 应等于反应组分从外表面扩散进入催化剂颗粒内部的数量, 即

$$\begin{aligned} r_p &= 4\pi R^2 D_s \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=R} \\ &= 4\pi R \Phi_s D_s C_s \left[\frac{1}{\tanh \Phi_s} - \frac{1}{\Phi_s} \right] \end{aligned} \quad (5.8-37)$$

而未受内扩散影响的化学动力学区的反应速度 r_s 应为:

$$r_s = \frac{4}{3} \pi R^3 k_v C_s$$

上式认为, 由于无扩散催化剂颗粒内整个空间的反应组分浓度均为 C_s 。于是工业上将内扩散影响下的实际反应速度 r_p 与不受内扩散影响的理想反应速度 r_s 之比, 定义为此反应条件下固体催化剂内表面的利用率 ε , 也常称为催化剂的有效系数。对于催化剂的颗粒为球形, 且是一级反应时, 则

$$\varepsilon_s = r_p/r_s = \frac{3}{\Phi_s} \left[\frac{1}{\tanh \Phi_s} - \frac{1}{\Phi_s} \right] \quad (5.8-39)$$

式中下标 s ——表示球形催化剂颗粒引起的表面利用率。

ε 值在 0~1 之间, ε 值增加表示内扩散影响减少。从 (5.8-39) 式不难看出, ε_s 值主要由 Φ_s (或者 $R\sqrt{k_v/D_s}$) 决定。 Φ_s 又叫做 Thiele 模数或扩散模数。

工业上往往使用圆柱形催化剂颗粒 (圆柱体高 H , 半径为 R), 此时 Thiele 模数 Φ_c 定义为:

$$\Phi_c = \frac{RH}{2(R+H)} \sqrt{k_v/D_s} \quad (\text{圆柱形颗粒, 一级反应}) \quad (5.8-40)$$

式中 $RH/2(R+H)$ 是单颗圆柱体的体积 $V_e (= \pi R^2 H)$ 和外表面积 $S_e (= 2\pi RH + 2\pi R^2)$ 之比。Thiele 模数 Φ 定义的普遍形式是:

$$\Phi = \frac{V_e}{S_e} \sqrt{k_v/D_e} \quad (\text{一级反应}) \quad (5.8-41)$$

因此, 对于圆柱形催化剂颗粒内表面的利用率 ε_c 可近似地表示为:

$$\varepsilon_c = (\tanh \Phi_c) / \Phi_c \quad (\text{圆柱形, 一级反应}) \quad (5.8-42)$$

对于单组分 m 级不可逆反应, 使用圆柱形颗粒催化剂的 Thiele 模数:

$$\Phi_c = \frac{RH}{2(R+H)} \sqrt{\frac{m+1}{2} \frac{k_v C^{m-1}}{D_e}} \quad (5.8-43)$$

而

$$\varepsilon_c = 2 \left(\frac{1}{H} + \frac{1}{R} \right) \sqrt{\frac{2}{m+1} D_e C / k_v C^m} \quad (5.8-44)$$

在多相催化反应中, 单组分反应的反应级数 m 在二级以上的, 这几乎是稀少的。当内扩散阻力很大时, 可能会影响反应级数而引起反应速度方程的改变。由以上催化剂内表面的利用率公式可见, 增大其颗粒则同时增加微孔深度。因此, 内扩散的难度增大, 从而引起内表面利用率的降低。

实际上, 催化反应常伴随着热效应。热效应 (不管放热还是吸热的) 大的会造成催化剂颗粒内部和外表面之间的温差。由于温差的存在, 放热反应的热量从颗粒内部向外表面传递; 而吸热反应所需的热量则要自颗粒外表面向内部传递。因温度对反应速度的影响较显著, 所以, 如果内扩散较慢, 放热反应会使催化剂颗粒内部的温度升高, 致使扩散过程中的反应组分消耗量增加, 未待反应组分进入微孔深处即可能完全反应了, 这也会导致内表面利用率下降。

5.8.5 催化剂表面上的扩散过程

在实验中发现，催化剂表面上被吸附的分子能在表面上移动而进行表面扩散。当反应组分的分子在催化剂毛细管直径小于分子平均自由路程的孔隙中扩散（内扩散在分子不断地碰撞内表面的情况下进行）时，表面扩散对催化过程的影响可归入内扩散。不过，当催化剂颗粒内部的毛细管孔隙直径与分子有效直径相比接近同一数量级时，表面扩散速度与分子在管壁边碰撞边传递的速度比较已达不可忽略的程度，预计此时表面扩散对催化反应将产生较大的影响。

表面扩散的情况较复杂，吸附物在表面上移动需要一定的活化能。内扩散过程产生的催化剂颗粒内外温差，也会影响表面的扩散。

Walker等人曾研究了 N_2 、 CH_4 、正丁烷等在分子筛中扩散的情况。在6~7 Å孔径的分子筛中，正丁烷的有效扩散系数从普通硅铝催化剂中的 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 厘米²/秒(25℃)降至 12×10^{-10} 厘米²/秒；而甲烷降到 33×10^{-10} 厘米²/秒。在孔径4~5 Å的分子筛中会降得更低而表观活化能将升到12~46千焦/摩尔，这比在一般容积中扩散的活化能约高了1倍。反应组分中较大的分子在如此细孔中活动预计是困难的，在扩散过程中是不能自由翻滚的，往往呈现出表面扩散的作用，促进了择形性催化能力的提高。

第六章 溶液吸附

溶液是二组分以上组成的体系，通常将液态体系称溶液，固态体系称固容体。由于溶质的存在，溶液与纯液体（如溶剂）的表面性质就有不同程度的差异。例如，溶液的表面张力随溶质种类和浓度的不同而变化。虽然现代科学的进展已涉及许多溶剂（如丙酮、四氢呋喃、环己酮、油剂等）所组成的溶液和固容体，但在实际应用中，多数使用的还是水溶液。所以，在这里仍以水溶液表面现象作为主要的研究对象和探讨开拓的基础。

6.1 溶液吸附的Gibbs公式

6.1.1 表面超量与表面亏量

溶质种类对表面张力的影响大致可归纳为三类：第一类是水溶液的表面张力随溶质浓度的增加而变大，这类水溶液的溶质是无机酸、碱、盐类；第二类是水溶液的表面张力随溶质浓度的增加而减少，此类溶质是乙醇、乙酸等短链的醇、酸、醛和酯类非离子型有机化合物；第三类是低浓度水溶液的表面张力随溶质浓度的增加而显著地降低，但超过某一浓度时就趋于几乎不变的定值，这是常见的两端异性分子所呈现的表面行为。

大量的事实说明，溶液的表面张力与溶质在溶剂表面层的聚集程度和表面行为密切相关。溶液从液相到气相的界面部分，可以认为是一个平均密度连续变化之区，人们常称它为表面相。但为了热力学的处理方便，人为地在液相与气相间作一数学的划分面即它们的界面（或液相的表面），且假定液相和气相的各自本体相到划分面是均匀的，而划分面的过渡是不连续的。由于数学

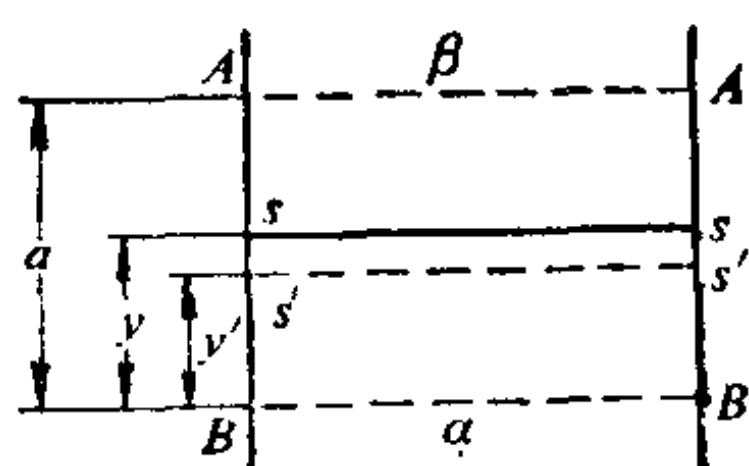


图 6.1 二相界面的数学划分面

划分面的选择有任意性，我们硬性地规定它可作为一个平面（曲率为零），如图6.1所示。

假设 β 、 α 气液二相界面上的 SS 为任意划分面，其横截

面是一单位面积。 C_i^a 、 C_i^b 分别为组分 i 在 α 、 β 相内的浓度。 a 、 y 分别表示离划分面 SS 足够远的液相 BB 面与气相 AA 面距离和 BB 面与 SS 划分面的距离。 BB 、 AA 二面位置的性质分别与其 α 、 β 体相的相同。若 AA 至 SS 间及 BB 至 SS 间区域中的 i 组分仍然都是均匀分布的，那么， i 组分在表面相内的含量合计为

$$y c_i^a + (a - y) c_i^b$$

由于表面发生吸附现象，所以 AA 、 BB 间区域 i 组分的实际含量是

$$y c_i^a + (a - y) c_i^b + \Gamma_i^\sigma = n_i^a + n_i^b + n_i^\sigma \quad (6.1-1)$$

式中 Γ_i^σ ——单位划分面上 i 组分浓度与液相本体浓度的差值。

若 Γ_i^σ 是正值，则表明 i 组分在表面区域的浓度比其处于 α 体相内的大，此称表面超量。如果 Γ_i^σ 为负值，即称作亏量。其量纲单位可是摩尔/厘米²。一般作为代数量通称为表面过剩量。

根据(6.1-1)式，任意选定的 SS 划分面，其位置 y 为

$$y = [(n_i^a + n_i^b) - a c_i^b] / (c_i^a - c_i^b) \quad (6.1-2)$$

假如 β 相是气态， i 组分是难挥发的溶质，则 c_i^b 可略，(6.1-1)式就能简化，即

$$y c_i^a + \Gamma_i^\sigma = n_i^a + \Gamma_i^\sigma \quad (6.1-3)$$

倘若取 $S'S'$ 为任意划分面，则 AA 、 BB 间区域 i 组分的实际含量是

$$y' c_i^a + (a - y') c_i^b + \Gamma_i^{\sigma'} = n_i^a + n_i^b + \Gamma_i^{\sigma'}$$

只要 AA 、 BB 间区域一定，组分浓度不变，则 i 组分在任一种划

分面表面相内的实际所含总量仍然不变，即

$$y'c_i^\alpha + (a - y')c_i^\beta + \Gamma_i^{\sigma'} = yc_i^\alpha + (a - y)c_i^\beta + \Gamma_i^\sigma \quad (6.1-4)$$

或 $y'c_i^\alpha + \Gamma_i^{\sigma'} = yc_i^\alpha + \Gamma_i^\sigma$

同理，也可推得表面相区 j 组分的实际含量在二种划分面时的关系，于是各组分有如下的关系式：

$$(\Gamma_i^{\sigma'} - \Gamma_i^\sigma)/c_i = (\Gamma_j^{\sigma'} - \Gamma_j^\sigma)/c_j = \dots\dots\dots = y - y' \quad (6.1-5)$$

这里 c_i 右上角符号 α 已不需要。如果浓度以摩尔分数 x_i 表示，则一般式可改为

$$(\Gamma_i^{\sigma'} - \Gamma_i^\sigma)/x_i = (\Gamma_j^{\sigma'} - \Gamma_j^\sigma)/x_j$$

或 $\Gamma_i^\sigma x_j - \Gamma_j^\sigma x_i = \Gamma_i^{\sigma'} x_j - \Gamma_j^{\sigma'} x_i \quad (6.1-6)$

由于 SS 或 $S'S'$ 划分面位置是完全任意的，所以，(6.1-6) 式等号两侧都应等于一常数方能成立，即

$$\Gamma_i^\sigma x_j - \Gamma_j^\sigma x_i = \text{常数} \quad (6.1-7)$$

换言之，虽然从 (6.1-5) 式看出表达各组分在表面上过剩量的数值与划分面有关，但 (6.1-7) 式等号左侧差值项却与划分面的位置选择无关。

严格地说，表面过剩量是表面浓度与体相浓度之差值，它不等于表面浓度。只有在稀溶液条件下，对可在表面吸附而富集于表面的溶质，才能将其表面超量近似地看作表面浓度。

6.1.2 Gibbs 公式

根据第四章从热力学导出的 Gibbs-Duhem 方程在表面上的应用公式 (4.4-6)：

$$\sum n_i d\mu_i + Ad\gamma = 0$$

从二元体系的恒温过程可得

$$d\gamma = -\sum \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = -\sum \Gamma_i^\sigma d\mu_i = -\Gamma_1^\sigma d\mu_1 - \Gamma_2^\sigma d\mu_2 \quad (6.1-8)$$

式中 Γ_1^σ 、 Γ_2^σ ——分别是1、2组分在任意划分面上的表面过剩量。

一般1指溶剂，2是溶质。为了简便，可选取一使 $\Gamma_1^\sigma = 0$ 的划分面。于是

$$\Gamma_2^\sigma = -(\partial\gamma/\partial\mu_2)_T \quad (6.1-9)$$

由于

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

而理想溶液 a_2 可用 x_2 代替，则 (6.1-9) 式能变为

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{1}{RT}(\partial\gamma/\partial \ln a_2)_T = -\frac{a_2}{RT}(\partial\gamma/\partial a_2)_T \quad (6.1-10a)$$

或在理想情况下，则

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{x_2}{RT}(\partial\gamma/\partial x_2)_T \quad (6.1-10b)$$

(6.1-9) 和 (6.1-10a) 及 (6.1-10b) 式均称Gibbs公式。它从理论上描述了溶液界面的吸附情况，且根据体系自由能趋于最小原理解释了水溶液中三类物质的表面行为。

上述有关第一类表面行为的物质可使 $(\partial\gamma/\partial a_2)_T$ 或 $(\partial\gamma/\partial x_2)_T$ 为正值。从 (6.1-10a) 和 (6.1-10b) 式得知， Γ_2^σ 应为负值，即溶质2在表面区域的浓度小于溶液本体相内的。它的表面行为是以负吸附使其在水溶液中的分布呈现表面亏量，从而使体系自由能尽量地减小至最小的限度。这类发生表面负吸附现象的物质通常称为非表面活性物质。第二、三类表面行为的物质是使 $(\partial\gamma/\partial a_2)_T$ 或 $(\partial\gamma/\partial x_2)_T$ 为负值，则 Γ_2^σ 应为正值即正吸附。它在表面区域的浓度比其处于溶液本体相内的大，同理亦是减少了体系自由能而使其在水溶液中的分布呈现表面超量。对此二类物质，人们通称它们为表面活性物质。人类在工农业或生活活动中所使用的表面活性剂往往是属于第三类物质。

值得注意的是，上述所讨论的表面活性物质或非表面活性物

质的种类和表面行为都是针对水溶液而言的。当它们与其它溶剂组成溶液时，由于溶剂性质的明显差异，这些溶质可以表现出不同于水溶液的表面行为和浓度分布。因此，必须从实际出发对它们作进一步探讨。需要注意的另一方面的问题，即按照Gibbs模型的假定，虽然表面相的体积 V^{σ} 是其表面积 A 乘以表面厚度 a （也就是 $V^{\sigma} = Aa \neq 0$ ），而 α 和 β 两相界面的划分面是没有厚度和体积的。但 α 和 β 两相界面的划分面上除了含有组分 i 等物质的表面过剩量外，还有其它热力学性质如内能和熵等过剩量，于是

$$V = V^{\alpha} + V^{\beta} + V^{\sigma} = V^{\alpha} + V^{\beta} \quad (\text{因 } V^{\sigma} = 0)$$

$$U = U^{\alpha} + U^{\beta} + U^{\sigma}$$

$$S = S^{\alpha} + S^{\beta} + S^{\sigma}$$

$$G^{\sigma} = U^{\sigma} - TS^{\sigma} \quad (\text{因 } H^{\sigma} = U^{\sigma})$$

式中 U^{σ} —— Gibbs定义的划分面上之内能；

S^{σ} —— 两相划分面上的表面过剩熵。

U^{σ} 称为表面过剩内能。因此，对于多组分体系有

$$G^{\sigma} = \sum_i \mu_i n_i^{\sigma} + \gamma A$$

或
$$G^{US} = \sum_i \mu_i \Gamma_i^{\sigma} + \gamma$$

6.1.3 选择二相界面划分面的方法

将多组分体系内能无限小变化的热力学基本公式

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

和它的内能与其它热力学关系

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i$$

的微分式

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

进行相互比较，可以得到恒温、恒压下二组分体系的Gibbs-Duhem方程：

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$\text{或} \quad x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

此方程代入 (6.1-8) 式即得

$$-d\gamma = d\mu_2 \left(\Gamma_2^\sigma - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1^\sigma \right) \quad (6.1-11)$$

根据 (6.1-7) 式的含义, 上式等号右边括号内的数值与二相界面划分面位置的选择无关, 无论划分面的位置是如何选择, Gibbs 的溶液表面张力随溶液中溶质浓度函数的化学势改变而变化之恒温关系依然成立。所以, 可以选择这样的划分面, 使 Γ_2^σ 量定义为: “当体相区和表面区的溶剂摩尔数相同时, 横截面为 1 平方厘米的表面区内, 其组分 2 (代数值) 超过体相区内该组分的摩尔数”。

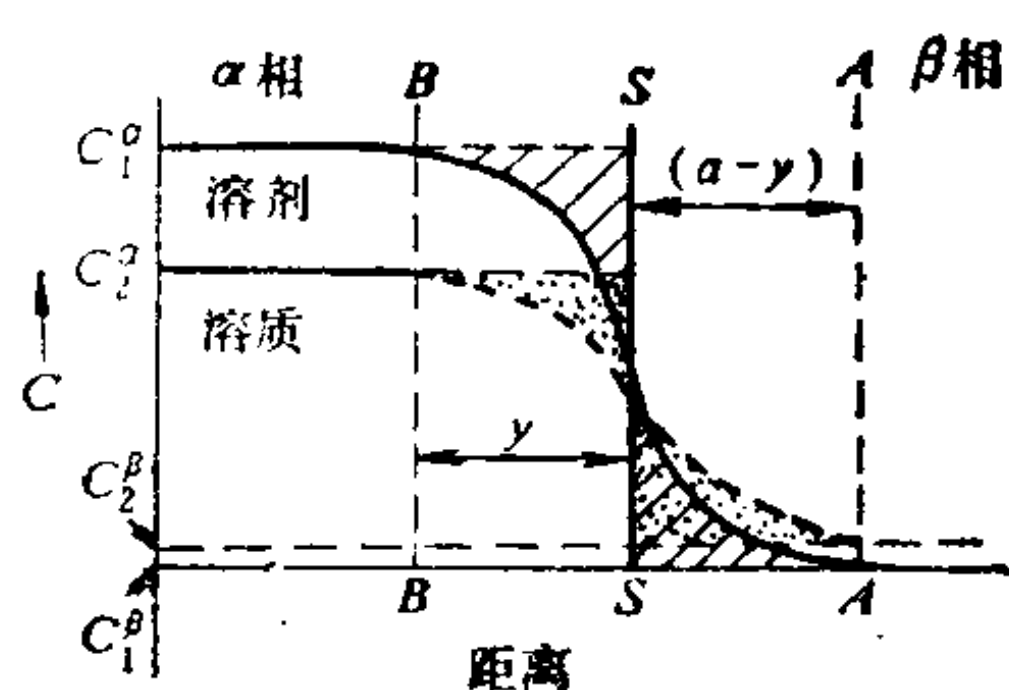


图 6.2 表面过剩的图解

从图 6.2 上示出 α 、 β 二体相经液-气界面的浓度变化情况可知, 选取的分界线 SS 使划分面二边溶剂浓度变化曲线之实线阴影区面积相同, 因此该界面上的溶剂表面过剩量即等于零, 而分界线右边溶质的

虚线阴影区面积减去左边的, 相当于溶质的表面过剩量为正值。

α 、 β 二相内之组分 1 和组分 2 的总量分别如下:

$$\begin{aligned} y c_1^\alpha - n_1^{\text{左}} + (a-y) c_1^\beta + n_1^{\text{右}} &= n_1^{\text{总}} \quad (n_1^{\text{左}} = n_1^{\text{右}}) \\ y c_2^\alpha - n_2^{\text{左}} + (a-y) c_2^\beta + n_2^{\text{右}} &= y c_2^\alpha + (a-y) c_2^\beta + \Gamma_2^\sigma \\ &= n_2^{\text{总}} \quad (\Gamma_2^\sigma = n_2^{\text{右}} - n_2^{\text{左}}) \end{aligned}$$

显然, 还可另选一划分面使 $\Gamma_2^\sigma = 0$ 而存在 Γ_1^σ 的对应概念。但此时 Γ_1^σ 应是负值。

二相界面划分面位置的选择, 即使左边溶剂和溶质的阴影

区面积代数和等于右边二阴影区面积之和。此时 Γ_i 定义：当体相区和表面区的溶剂和溶质总摩尔数（或总质量）相同时，横截面为1平方厘米的表面区中组分 i 超过体相区内的摩尔数。

现以具体计算之例来说明各种选择二相界面划分面方法所引起的各表面过剩量的表达值。若有一摩尔百分数为50%的乙醇溶液，设想用一刀片将表面区取下一薄片溶液，面积为 A 平方厘米，其中含10摩尔水和30摩尔乙醇， $M_{H_2O}=18.01$ ， $M_{乙醇}=46.07$ 。按照上述各定义的二相划分面分别计算各种表达的表面积过剩量数值。

定义1($\Gamma_1^\sigma = 0$):

根据表面区含有
与含同样摩尔数溶剂的体
相比较，有

过剩量

$$\Gamma_2^\sigma = 20/A$$

10摩尔水	30摩尔乙醇
10摩尔水	10摩尔乙醇

0	20摩尔乙醇
---	--------

定义2($\Gamma_2^\sigma = 0$):

根据表面区含有
与含同样摩尔数溶质的体
相比较，有

过剩量

$$\Gamma_1^\sigma = -20/A$$

10摩尔水	30摩尔乙醇
30摩尔水	30摩尔乙醇

-20摩尔水	0
--------	---

定义3($\Gamma_{1(n)}^\sigma + \Gamma_{2(n)}^\sigma = 0$)

根据表面区含有
与含溶剂和溶质的总摩尔
数相同之比较，有

过剩量

10摩尔水	30摩尔乙醇
20摩尔水	20摩尔乙醇

-10摩尔水	10摩尔乙醇
--------	--------

因此，表面过剩量分别是 $\Gamma_{1(n)}^\sigma = -10/A$ 和 $\Gamma_{2(n)}^\sigma = 10/A$ 。

定义4($\Gamma_{1(w)}^\sigma + \Gamma_{2(w)}^\sigma = 0$)

根据表面区含有

10摩尔水 (180.1克水)	30摩尔乙醇 (1382.1克乙醇)
--------------------	-----------------------

与含溶剂和溶质的总克数 相同(1562.2 克, 而 x_{H_2O} + $x_{C_2H_5OH} = 1$)的体相比 较有	24.379 摩尔水 (439.06 克水)	24.379 摩尔乙醇 (1123.14 克乙醇)
过剩量	-14.379 摩尔水 (-258.96 克水)	5.621 摩尔乙醇 (258.96 克乙醇)

因此, 表面过剩量分别是 $\Gamma_{1(n)}^\sigma = -14.379/A$ 和 $\Gamma_{2(n)}^\sigma = 5.621/A$ 或者 $\Gamma_{1(w)}^\sigma = -258.96 \text{ 克}/A$, $\Gamma_{2(w)}^\sigma = 258.96 \text{ 克}/A$ 。

由上述的例子可知, 二组分溶液中各组分的表面过剩量关系应服从

$$B_1 \Gamma_1 + B_2 \Gamma_2 = 0 \quad (6.1-12)$$

此公式的 B_i 值是由选择怎样的特定界面划分面而确定的。例如, 对于 $\Sigma \Gamma_{i(n)} = 0$ 的划分面, B_i 则为 1; 对于 $\Sigma \Gamma_{i(w)}^\sigma = 0$, B_i 即为 i 的分子量 M_i ; 若是 $\Gamma_1^\sigma = 0$ 的情况, 则 $B_2 = 0$ 。将 (6.1-12) 式代入 (6.1-11) 式可得

$$\frac{-d\gamma}{d\mu_2} = \Gamma_2 \left(1 + \frac{B_2 x_2}{B_1 x_1} \right) \quad (6.1-13)$$

于是, 对各种划分面的选择分别所得溶质 2 的表面过剩量间关系为

$$\begin{aligned} -\frac{d\gamma}{d\mu_2} &= \Gamma_{2(\text{定义1})}^\sigma = \Gamma_{2(n)}^\sigma \left(1 + \frac{x_1}{x_2} \right) \quad (\text{定义3}) \\ &= \Gamma_{2(w)}^\sigma \left(1 + \frac{M_2 x_2}{M_1 x_1} \right) \quad (\text{定义4}) \end{aligned}$$

现将各种表面过剩量的表达值随组成之变化曲线示于图 6.3。必须注意, 曲线上 Γ_2^σ ($\Gamma_1^\sigma = 0$) 和 Γ_1^σ ($\Gamma_2^\sigma = 0$) 在 x_2 和 x_1 分别接近于 1 时, 各自并不等于零。

6.1.4 Gibbs 公式的验证及应用

McBain 等人用切片法直接测定了表面过剩量。他们设计了一种轨道滑车带动快速移动的锐利刀片, 即用滑车高速推进可调至微低于溶液表层的刀峰。由此刮下一薄层的表面相溶液, 且

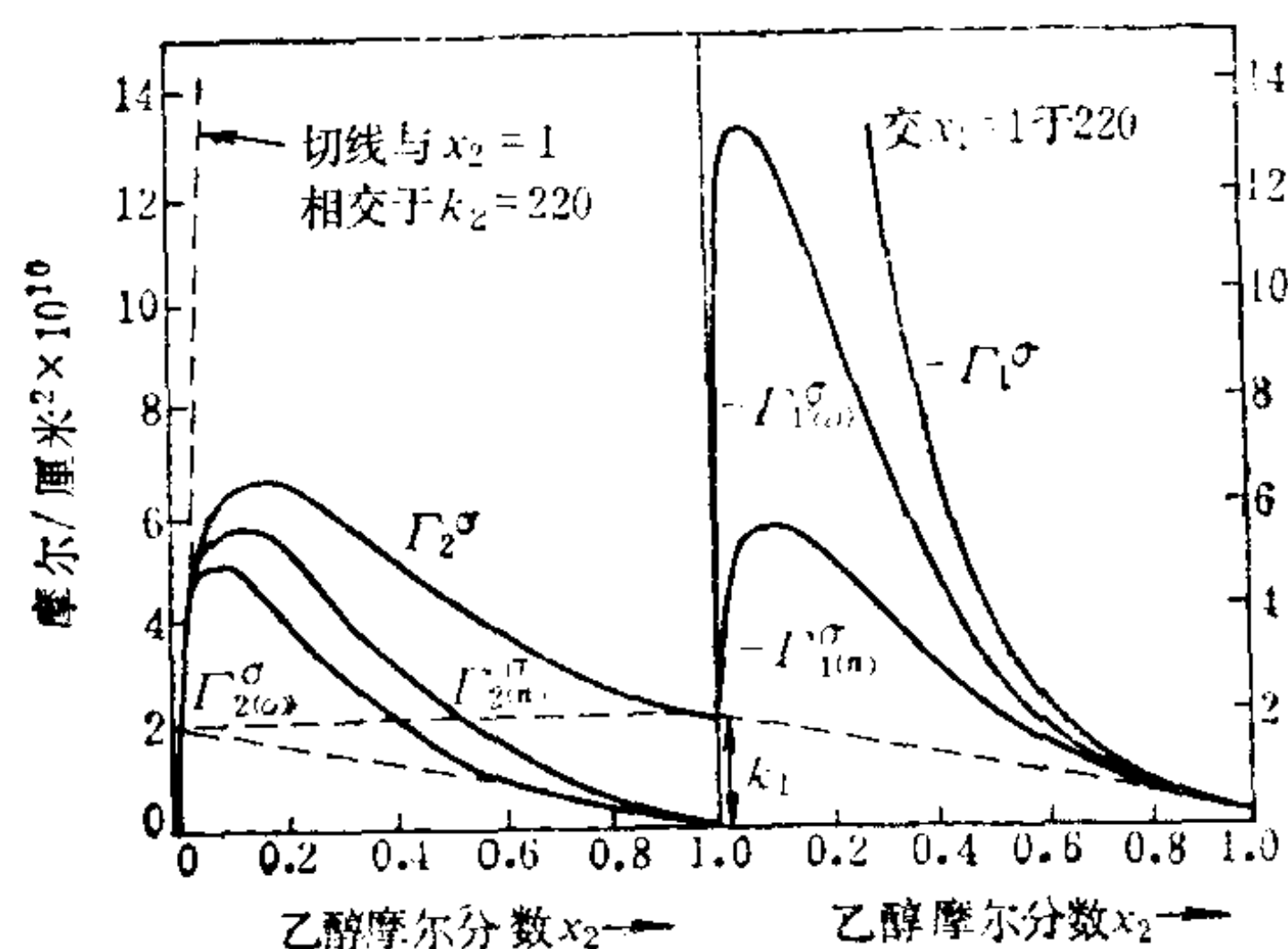


图 6.3 水-乙醇体系的各种表示表面过剩量曲线

将其收入设置在刀峰后的储筒内，然后测定所得溶液的浓度。若在 1米^2 表面上切下约 0.1 毫米的薄层，相当于 W 克的溶液，其浓度是 C 。此薄层溶液和体相溶液的浓度差为 ΔC ，浓度都以每克水所含溶质克数来表示。设取样的表面积用 A 表示，则可得

$$\Gamma_2^\sigma = \frac{\Delta C}{A} [W / (1 + C + \Delta C)] \quad (6.1-14)$$

以对甲苯胺、酚和正己酸的水溶液做实验，发现Gibbs的(6.1-10a)公式与实验结果相差约在 10% 之内。它们的 Γ_2^σ 分别随其浓度增加而趋于各自的极限值，大约相当于这些溶质分子本身平躺在表面上形成饱和单分子层所需的量。

氯化钠水溶液中之氯化钠在表面层的亏量也可由此切层法实验而得到证实。

利用能放射弱 β 射线（辐射的射程约为 10^{-2} 数量级毫米厚度薄层溶液，同位素如 ^{14}C 或 ^{35}S 等）的放射线同位素标记示踪法，它是一种有意义的测定表面过剩量方法，由此可得只根据表面张力数据所不能分辨的结论。例如，Salley和Dixon等人以 ^{35}S 为标记，研究了Aerosol OTN阴离子型表面活性剂琥珀酸二辛酯磺酸钠[di-n-octyl-sodium sulfosuccinate, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOCCH}_2\text{CH}(\text{Na}-$

$[\text{SO}_3^-\text{COOC}_8\text{H}_{17}]$ 在水溶液中的表面行为, 得出了被表面吸附的品种是此钠盐水解生成未解离的酸分子HZ而不是钠盐(Na^+Z^-)本身的结论。因为在低浓度的情况下 C_{HZ} 正比于 $C(\approx a_2)$, 而不是与 $C^2(\approx a_{\text{Na}^+} \times a_{\text{Z}^-})$ 成正比。因此, 实验结果示出 Γ_2 与 C 的关系服从 $\Gamma_2 = - \left(\frac{1}{RT} \right) \frac{d\gamma}{d \ln C}$ 公式, 而不遵循以下的关系:

$$\begin{aligned}\Gamma_2 &= - \left(\frac{1}{RT} \right) \frac{d\gamma}{d \ln C^2} \\ &= - \left(\frac{1}{2RT} \right) \frac{d\gamma}{d \ln C}\end{aligned}$$

Tajima等人用 β 射线很弱的 ^3H 作标记原子, 研究了十二烷基硫酸钠在溶液-空气界面上吸附而引起的表面超量与活度的关系。由于 $a_2 = a_{\text{Na}^+} \times a_{\text{Z}^-} = c_2^2 \gamma_2^2$, 因此它的实验数据与应用 $\Gamma_2^0 = - \left(\frac{1}{2RT} \right) d\gamma/d \ln C$ 公式根据表面张力数据计算所得结果一致, 可参见图6.4。从 Γ_2^0 的极限值能求出十二烷基硫酸根离子的占据面积为 52.0 \AA^2 。由于它具有降低水表面张力的能力, 因此势必被定向地吸附而富集表面可达到相当于表面上铺满一个单分子层, 形成了使烷基挤出水面的密堆层。这种单分子膜企图向四周扩展, 于是产生了膜压力

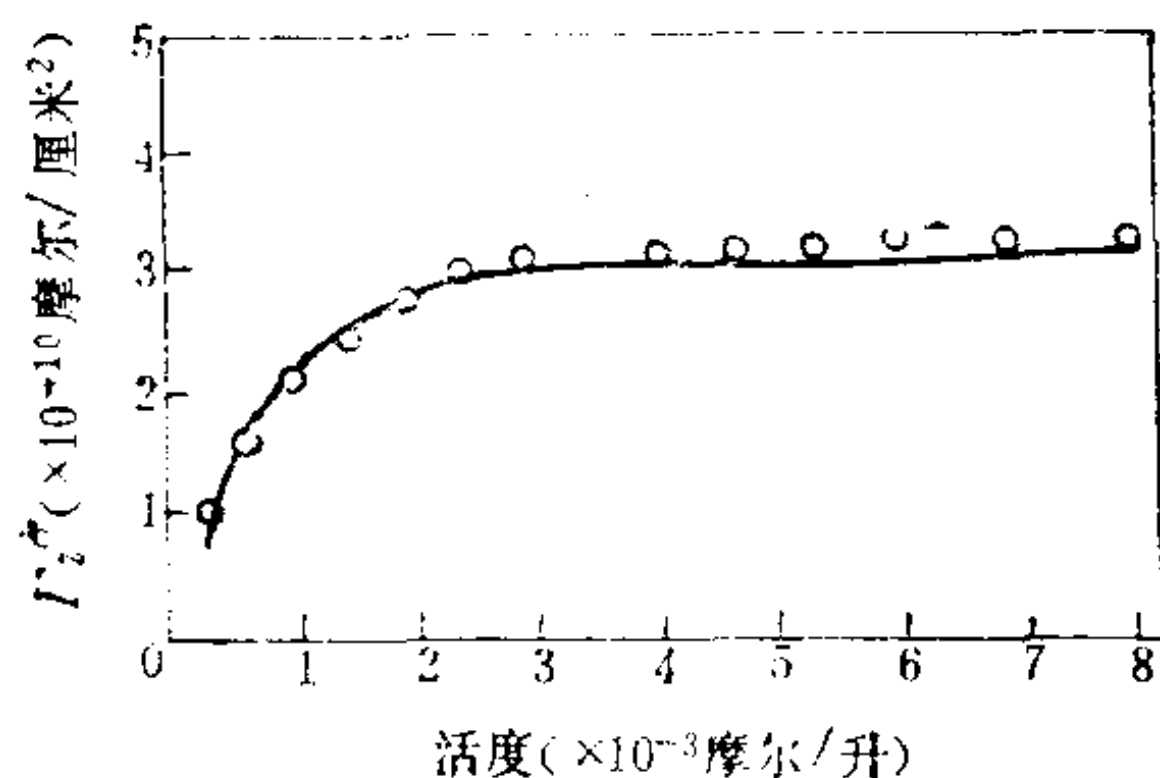


图 6.4 放射性示踪法验证Gibbs公式

○实验值; ——计算结果; 试样为十二烷基硫酸钠水溶液体系

$$\pi = \gamma_{\text{溶剂}} - \gamma_{\text{溶液}} \quad (6.1-15)$$

此膜压力 π 自溶液推向溶剂，呈现出液体表面上的二维分子平动效应，所以应属于二维压力，单位为毫牛顿/米。

对于溶液界面上被定向选择吸附的表面活性物质稀水溶液，它的表面张力与表面活性物质浓度 C 关系有一较成功的半经验公式，即

$$\gamma/\gamma_0 = 1 - B \ln(1 + C/\alpha) \quad (6.1-16)$$

式中 γ_0 ——纯水的表面张力；

B ——同系物有机化合物的特征常数；

α ——同系物中每个有机化合物的特征常数。

对脂肪酸而言， B 值约为0.411， α 值等于溶液表面张力比纯水的低约12%时该溶液所含某一脂肪酸浓度。当 $C \rightarrow 0$ 时，此类化合物水溶液的表面张力与浓度呈直线关系，即

$$\gamma = \gamma_0 - bC \quad \text{或} \quad \gamma_0 - \gamma = \pi = bC \quad (6.1-17)$$

根据Gibbs公式

$$-\frac{d\gamma}{dC} = \Gamma_2^\sigma RT/C$$

代入(6.1-17)式而得的微分式 $-\frac{d\gamma}{dC} = b$ 可导出

$$\pi = \Gamma_2^\sigma RT \quad \text{或} \quad \pi A = n_2^\sigma RT \quad (6.1-18)$$

或者利用式(6.1-17)对 C 的微分式 $-\frac{d\gamma}{dC} = \frac{d\pi}{dC}$ 可得

$$A = \sigma_0 n_2^\sigma \tilde{N} = \frac{n_2^\sigma RT}{d\pi/d\ln C} \quad (6.1-19)$$

因此，溶质2的分子在溶液表面上活动所占面积为

$$\sigma_0 = kT/(d\pi/d\ln C) \quad (6.1-20)$$

在25℃ 恒温条件下，测得正丁醇水溶液浓度 $C = 0.102$ 摩尔/升时的 $\pi = 15.4$ 毫牛顿/米，当 $C = 0.0675$ 摩尔/升时，其 $\pi = 11.5$ 毫牛顿/米。由此三点连成线的斜率可求出

$$\sigma_0 = \frac{1.3806 \times 10^{-16} \times 298.16 / 10^{-16}}{(11.5 - 15.4) / [-2.69 - (-2.28)]}$$

$$= \frac{411.6}{(3.9/0.41)} = 43 \text{ \AA}^2/\text{分子}$$

此值是在 π 约为 $(11.5 + 15.4)/2 = 13.5$ 毫牛顿/米处的平均数据。

由Gibbs公式导出的(6.1-18)式尚可用于测定蛋白质的分子量。倘若采用适当的技术使蛋白质在水表面展开而形成不溶物表面膜,当其表面浓度很低时,可用二维理想气体公式进行计算,其中 $n_2^s = W_2/M_2$ 。例如25℃时含卵白朊0.05毫克/米²的膜,测得其表面压约为 3×10^{-3} 毫牛顿/米,则

$$M_2 = (5 \times 10^{-5} / 100^2) (8.31 \times 10^7 \times 298) / 3 \times 10^{-3}$$

$$= 41000$$

由此方法求得的卵白朊分子量与超离心法所测结果一致,表明Gibbs公式可由以上实验直接或间接地证明其正确性。

6.2 Gibbs公式的推广与表面分凝

上一节讨论了溶液中相溶性溶质在溶液表面上吸附而形成一不同于本体相组成的表面相,按照Gibbs公式描述,即溶液表面划分面上呈现的溶质表面过剩量与溶质浓度对溶液表面张力影响的关系。这种在溶液表面上溶质呈现极限表面过剩量所形成的表面膜,虽然它与不溶物在液体基底表面上展开而形成的表面膜,以及来自蒸气或某一液相吸附于此液体(或固体)表面所形成的膜,都属于溶液的吸附现象,但它们有各自不同的研究课题。其中有一些问题仍然可应用Gibbs公式来讨论。

6.2.1 Gibbs公式的推广及应用

若水相暴露在各种碳氢化合物的蒸气下,其中有机碳氢化合物是 β 相,水为 α 相,因此水表面发生的吸附是来自蒸气相分子。

由此发现，水表面张力降低与表面吸附量及蒸气压间的关系也服从Gibbs的(6.1-9)公式。当蒸气相的蒸气压为 P_2 时，水表面的吸附达到了一动态平衡状况下，由于

$$\mu_2^a = \mu_2^g = \mu_2^0 + RT \ln P_2 \quad (6.2-1)$$

所以，蒸气相中蒸气分子2在表面上吸附所引起的化学势随此气体蒸气压的变化关系可由(6.2-1)式的微分式表示，即

$$d\mu_2 = RT d \ln P_2 \quad (6.2-2)$$

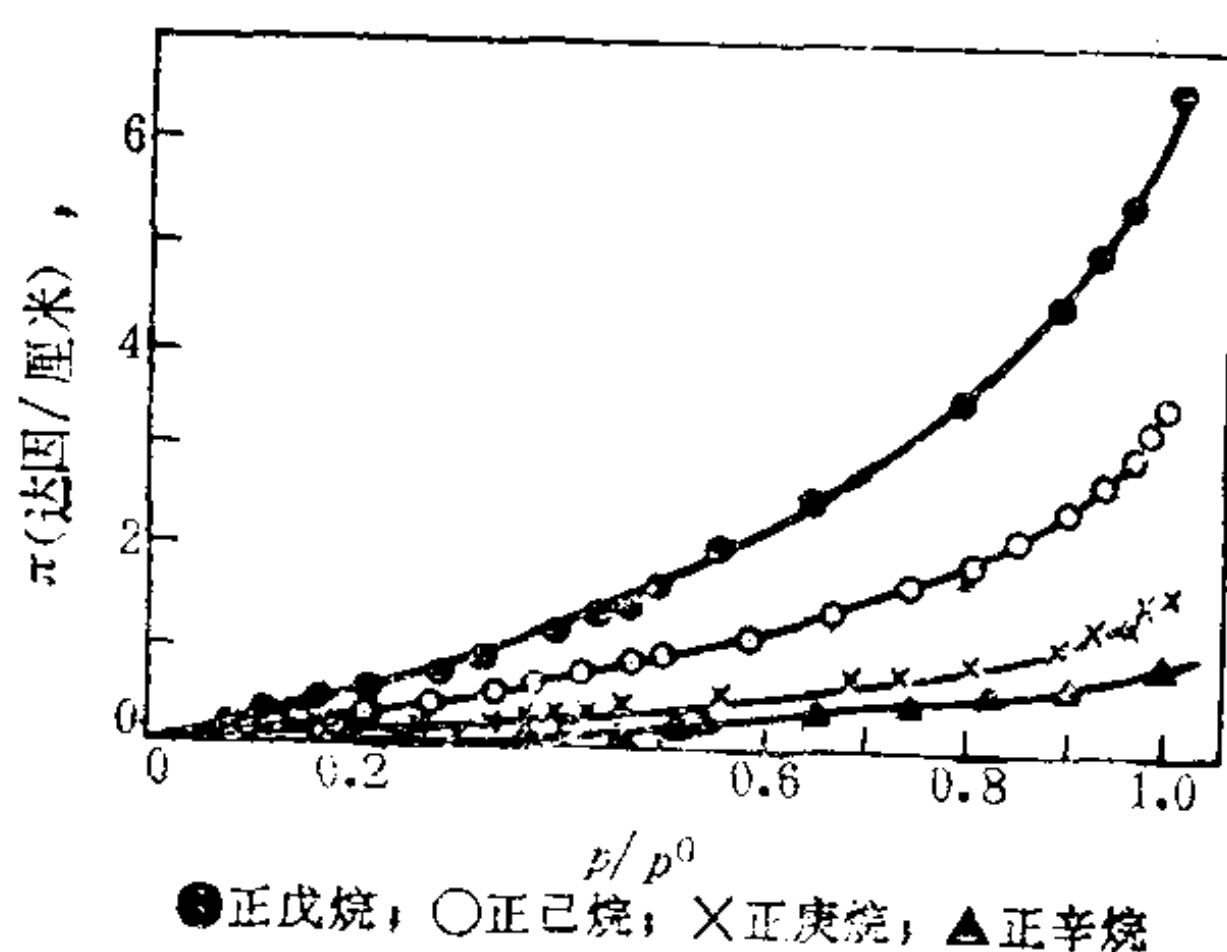


图 6.5 15°C时吸附碳氢化合物的水界面表面张力下降曲线
(P^0 是碳氢化合物饱和蒸气压)

将此式代入(6.1-9)式，则

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} d\gamma/d \ln P_2 \text{ 或 } \Gamma_2 = \frac{1}{RT} d\pi/d \ln P_2 \quad (6.2-3)$$

此式表达了水的表面张力降低或表面吸附膜压力的升高与碳氢化合物的蒸气压变化关系。图6.5是 π 与 P/P_0 关系的等温曲线。

关于固体与蒸气界面上的物理吸附，上述的(6.2-3)式可用于描述固体界面上吸附蒸气分子成为二维气体状态表面膜时的固体表面张力下降与蒸气压的关系，而Gibbs公式提供了吸附等温线与二维气体状态方程[见(6.1-18)式]之间的联系。

对于固态溶液(或称固溶体)内，例如金属合金所出现的表面分凝现象，也可看作是一种具有自身特点的固溶体表面吸附问题。一个多组分固溶体体系为了减少表面自由能，会促使体相内

某些组分自体相分凝至表面区而富集，造成该组分在表面上形成的表面超量及表面自由能变化与体相中此组分的含量间有着函数关系，这种热力学等温关系式仍可使用Gibbs公式。

根据多组分体系热力学基本公式在表面上的应用可得

$$d\gamma = -S^{us}dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (6.2-4)$$

式中 Γ_i ——固容体单位面积上 i 物质的过剩摩尔数；

S^{us} ——单位面积上熵过剩量即比表面熵。所以在恒温情况下，固容体表面张力随 i 物质化学势改变而变化可由Gibbs公式描述为

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \text{ 或 } \Gamma_i = - (\partial \gamma / \partial \mu_i)_{T, \mu_j}$$

即(6.2-4)式在 $dT = 0$ 的情况。式中 $j \neq i$ ，意指在恒温与除了 i 之外，其它组分化学势都不变的情况下，体系中 i 组分的化学势发生无限小变化所引起体系比表面自由能变化的负值与表面过剩量的关系。

如果在溶质 i 很稀的体系中 i 组分化学势的无限小变化仅由于 i 组分浓度变化引起的，那么，根据有关理想溶液行为的稀二元体系中溶质的化学势公式

$$\mu_2^b = \mu^{\ominus b}_2 + RT \ln x_2^b \quad (6.2-5)$$

可知

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2^b \quad (6.2-6)$$

式中 μ_2^b 、 $\mu^{\ominus b}_2$ ——分别表示第二组分（一般指某溶质）在体相固容体中的化学势和溶质纯组分标准态化学势；

x_2^b ——体相中溶质2的摩尔分数。

于是

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} (\partial \gamma / \partial \ln x_2^b)_{T, x_1} \quad (6.2-7)$$

此式表明，若溶质2的相对浓度增加，则会降低固容体表面张力。那么，溶质2即分凝到表面而引起一定程度的富集。

6.2.2 表面分凝

引起固容体组分表面分凝的因素很多，除了上述Gibbs公式提及的因素之外，如果在固容体内加入的溶质在表面上可形成某种表面键，或者与空间吸附质形成表面物种，都能使表面张力降低，则此溶质也易分凝到表面富集。只要这种因素存在，表面分凝就有可能在两不同的固相界面上发生。这是表面分凝所特有的现象。

从热力学的能量角度考虑，表面分凝会产生分凝热。它与溶质在溶剂中(例如金属 B 以低浓度溶于金属 A)溶解的溶解热，或 B 蒸气在 A 表面上吸附的吸附热，或 B 从纯 B 中蒸发的蒸发热等，其能量的相对关系可见图6.6。倘若 B 在 A 表面上的吸附热大于 B 的蒸发热， B 在 A 中的分凝即可发生。由于 B 在 A 金属不同表面上的结合能明显地随着晶体定向的不同而改变，所以表面分凝的情况和程度不仅与表面组成有关，且强烈地依赖于 A 晶体各向异性的表面结构。

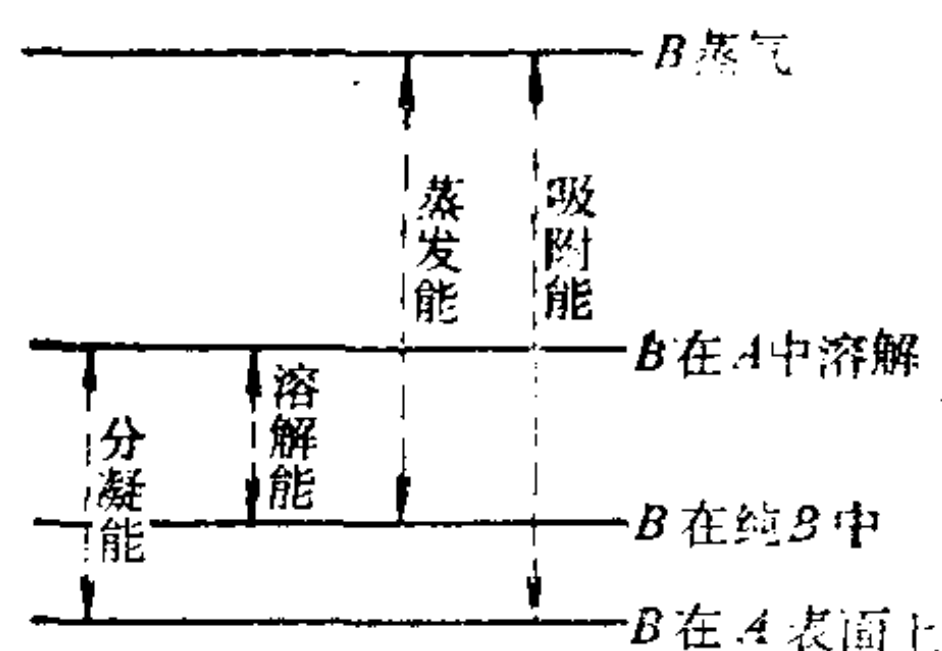


图 6.6 B 在 A 上吸附、溶解、分凝以及纯 B 蒸发的相对能量关系

表面分凝还与温度有关，根据多组分体系热力学函数间的基本关系式

$$\mu_i = H_i - TS_i$$

可知， i 组分表面分凝所引起的体系化学势变化应是

$$\Delta\mu_i = \Delta H_{\text{分}i} - T\Delta S_i \quad (6.2-8)$$

式中 $\Delta H_{\text{分}i}$ —— i 组分表面分凝所产生的分凝热；

ΔS_i ——分凝熵变。

又从热力学基本公式

$$S = -(\partial G / \partial T)_P$$

推得

$$(\partial \Delta\mu_i / \partial T)_P = -\Delta S_i \quad (6.2-9)$$

此式左边表示表面分凝所引起的 $\Delta\mu_i$ 在恒压条件下随温度的变化率。将(6.2-8)式中的 ΔS_i 代入,并写成以下形式:

$$\frac{1}{T}(\partial\Delta\mu_i/\partial T)_P - \Delta\mu_i/T^2 = -\Delta H_{\text{分}i}/T^2$$

$$\text{即} \left[\partial \left(\frac{\Delta\mu_i}{T} \right) / \partial T \right]_P = -\Delta H_{\text{分}i}/T^2 \quad (6.2-10)$$

于是可得

$$(\partial \ln x_i^b / \partial T)_{P, \Gamma_i} = -\Delta H_{\text{分}i} / RT^2 \quad (6.2-11)$$

这是在恒压和保持表面过剩量不变情况下的分凝平衡等量线方程。当平衡体系中的表面过剩量固定时,温度变化会引起体相内所需要达到平衡的组分*i*摩尔分数浓度的改变,说明表面分凝所引起的表面组成变化也受温度的影响。对于表面组成的改变可通过灵敏的实验技术〔例如俄歇电子能谱(AES)等〕来测定。

倘若将(6.2-11)式变为与表面组成有关的形式,则是较有用的,具体地对于一个二组分体系较易办到。假设在 Γ_2 不变的条件下对(6.2-11)式进行不定积分则得

$$\ln x_2^b = \Delta H_{\text{分}} / RT + C' \quad (6.2-12)$$

由于 $x < 1$, $\ln x$ 必等于负值,因此,表面分凝一般是放热过程。常数项 C' 可令其等于 $\ln C$,于是

$$C = x_2^b e^{-(\Delta H_{\text{分}}/RT)} \quad (6.2-13)$$

对于 $\Delta H_{\text{分}} = 0$ 的理想溶液,其 $C = x_2^{b*}$,并且

$$x_2^{b*}/x_1^b = x_2^s/x_1^s = \text{常数}$$

因此,常数项可用下式表示:

$$C = \frac{x_2^s}{x_1^s} \times x_1^b$$

将此式代入(6.2-13)不定积分式,则

$$x_2^s/x_1^s = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp(-\Delta H_{\text{分}}/RT) \quad (6.2-14)$$

式中 x_2^s 、 x_1^s ——分别表示处在表面二个组分的摩尔分数。

(6.2-14)是含分凝热的二元体系涉及表面相二组分组成比的等温

公式。

在一定温度下,对各种不同体相组成的合金作 x_2^b 与表面 x_2^s 关系图,如图6.7(a)所示。它类似于前述的Langmuir等温线形式,称作McLean等温线。这首先用于金属中晶粒界面的分凝研究。由于实际情况比此复杂得多,所以该公式不能完全定量地解释表

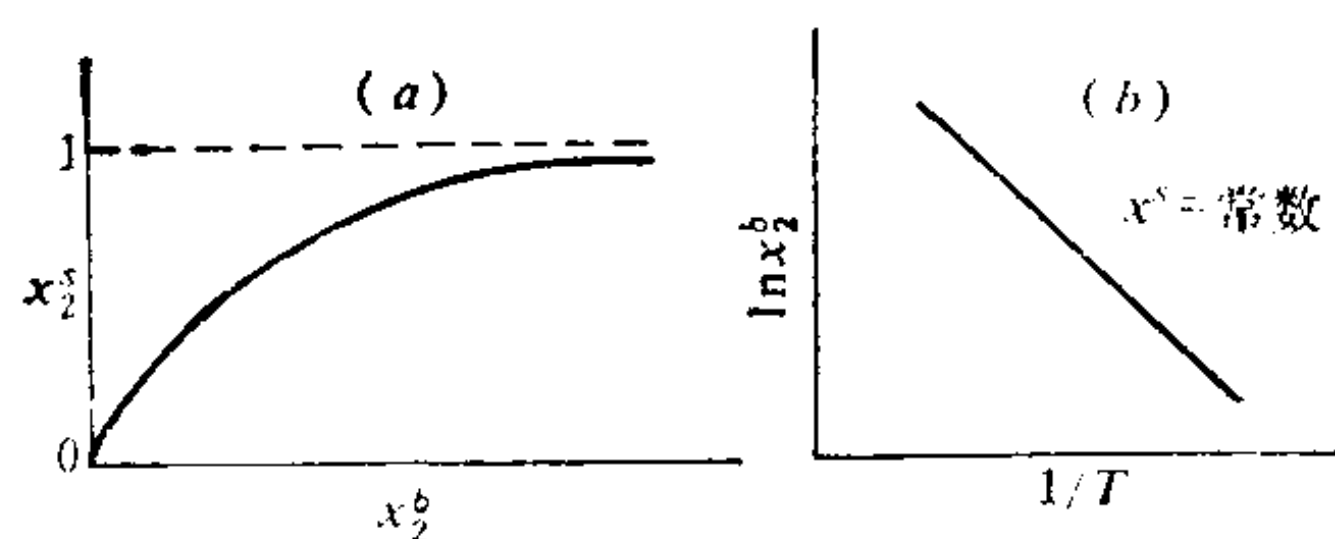


图 6.7 (a)表面相摩尔分数和体相摩尔分数间关系
(b)体相摩尔分数与温度倒数关系

面分凝。但一般来说,产生溶解热的体系会发生表面分凝。因此,这类二组分固容体表面相的溶质和溶剂摩尔比与它们在体相中的摩尔比会包含一个有 $\Delta H_{\text{分}}$ 的指数因子。凡是 $\Delta H_{\text{分}}$ 负得越大的溶质,其表面超量就越多。

假如在恒定的表面组成条件下,按(6.2-12)的不定积分式,将二元体系的体相溶质摩尔分数对 $1/T$ 作图,其结果见图6.7(b)。从图上的直线斜率可得 $\Delta H_{\text{分}}$ 值。

以上(6.2-12)和(6.2-14)公式的适用条件是:分凝热不随表面覆盖度变化,不仅分凝到表面的物质以形成单分子层为其极限,且表面相或体相各组分活度系数均为1的固容体(或溶液)。若未能遵守这些条件,则公式务必进行修改。

6.2.3 表面分凝与组分表面张力关系

对于各组分活度系数为1的二元体系,特别是金属的合金类,如果它的表面分凝是由于两组分金属原子间(1-2)结合能与纯组分(1-1)、(2-2)结合能不同所致,那么,它们组成的合金成分不同则引起化学键合的改变。所以,从两纯组分表面张力的差异可以看出,二元体系的表面张力会发生变化而导致分凝。在上述二

元合金体系的情况下，分凝到表面的组分2在表面相的化学势比体相中每摩尔高出 γa_2 。若在表面分凝达到平衡的条件下，可用等式表示组分2在体相和表面相中的化学势关系如下：

$$\begin{aligned}\mu_2^b &= \mu_2^{\ominus b} + RT \ln x_2^b = \mu_2^* - \gamma a_2 \\ &= \mu_2^{\ominus *} + RT \ln x_2^* - \gamma a_2\end{aligned}\quad (6.2-15)$$

式中 a_2 ——表示被二元体系中1摩尔组分2覆盖的表面积。

关于纯组分体系，则

$$x_2^* = x_2^b = 1, \quad \mu_2^{\ominus *} - \mu_2^{\ominus b} = \gamma_2 a_2 \quad (6.2-16)$$

式中 γ_2 ——纯物质2的表面张力。

假定 $a_2 = a_1 = a$ ，(6.2-15)式即可变为

$$\begin{aligned}\gamma a &= \gamma_2 a + RT \ln x_2^* - RT \ln x_2^b \text{ 或} \\ x_2^* &= x_2^b \exp [(\gamma - \gamma_2) a / RT]\end{aligned}\quad (6.2-17)$$

同理 $\gamma a = \gamma_1 a + RT \ln x_1^* - RT \ln x_1^b$ 或

$$x_1^* = x_1^b \exp [(\gamma - \gamma_1) a / RT] \quad (6.2-18)$$

由(6.2-17)与(6.2-18)二式可得

$$x_2^* / x_1^* = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp [(\gamma_1 - \gamma_2) a / RT] \quad (6.2-19)$$

式中 γ_1 、 γ_2 ——纯组分1、2的表面张力。(6.2-19)是表面分凝单分子层、 $\Delta V_{\text{混合}} = 0$ 、 $\Delta H_{\text{混合}}$ 和各组分活度系数为1的二元体系表面相中，各组分摩尔比与它们的纯组分表面张力差之间的关系式。由于实际体系的复杂性，上式只能定性地解释：表面张力较低的组分在表面上将具有较高的浓度；二组分体系的表面组成与它们的纯组分表面张力差成指数关系；表面组成与体相的不同，前者强烈地依赖于温度，温度增加会促使表面组成向体相组成趋近；固容体(或溶液)中各组分的表面张力差别越大，表面分凝现象越明显。

对于金属晶体，可利用估算表面张力所建立的摩尔表面自由能 γ_m 与摩尔升华热间的关联式。例如1.7.2从金属面心立方晶体(111)面的实验数据，得到了一摩尔金属原子所占表面积的表面

自由能 $\gamma^a = \gamma_m = 0.16\Delta H_{\text{升}}$ 的关系式。将此代入(6.2-19)式可得

$$x_2^s/x_1^s = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp [0.16(\Delta H_{\text{升},1} - \Delta H_{\text{升},2})/RT] \quad (6.2-20)$$

由此可见，具有较低升华热的金属组分将富集在表面。然而，对于氧化物或有机固体表面却不存在象金属表面那样简单的 $\gamma-\Delta H_{\text{升}}$ 关系。

一般，具有一定混合热($\Delta H_{\text{混}}$)的金属合金可采用对正规溶液的处理方法，得到正规溶液单分子层近似的表面组成与关联混合热的正规溶液参数 Ω 的表示式。此类金属合金产生混合热是由于上述提及的(1-1)分子作用能 U_{11} 和(2-2)分子作用能 U_{22} 与混合后的(1-2)分子作用能 U_{12} 有差异所致。溶质2均匀地分布到溶剂1的混合过程，可视为纯1之部分1被2互换出来，如此的混合过程形成每对(1-2)混合时的互换能为

$$E_{12} = U_{12} - \frac{1}{2}U_{11} - \frac{1}{2}U_{22} \quad (6.2-21)$$

混合热 $\Delta H_{\text{混}}$ 与互换能之间的关系为

$$\Delta H_{\text{混}} = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} Z \left(U_{12} - \frac{1}{2}U_{11} - \frac{1}{2}U_{22} \right) \quad (6.2-22)$$

式中 Z ——合金体相内的配位数；

N_1 、 N_2 ——分别代表组分1和2在混合体系中的分子数。

根据互换能概念，定义正规溶液参数 Ω 为

$$\Omega = \tilde{N} Z \left(U_{12} - \frac{1}{2}U_{11} - \frac{1}{2}U_{22} \right) \quad (6.2-23)$$

式中 \tilde{N} ——代表Avogadro常数。

从(6.2-22)和(6.2-23)二式可得到正规溶液参数 Ω 直接与混合热的关系式，即

$$\begin{aligned} \Omega &= \tilde{N} \Delta H_{\text{混}} / \left(\frac{N_2 N_1}{N_1 + N_2} \right) = \Delta H_{\text{混}} / \left(\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \right) \\ &= \Delta H_m / x_1^b (1 - x_1^b) \end{aligned} \quad (6.2-24)$$

式中 n_1 、 n_2 ——各自为混合体系中组分1和2的摩尔量；

ΔH_m ——每摩尔混合物的焓变。

由(6.2-24)式可从混合热的数据估算参数 Ω 和(1-2)作用能(或键能) U_{12} 。现将正规溶液单分子层近似的表面组成与纯组分的表面张力及参数 Ω 的关系式列出如下：

$$\frac{x_2^s}{x_1^s} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp \left[\frac{(\gamma_1 - \gamma_2) a}{RT} \right] \exp \left\{ \frac{\Omega(l+m)}{RT} \right. \\ \left. \times \left[(x_1^b)^2 - (x_2^b)^2 \right] + \frac{\Omega l}{RT} \left[(x_2^s)^2 - (x_1^s)^2 \right] \right\} \quad (6.2-25)$$

式中 l ——表平面上—原子最近邻原子数在配位数中所占的分数；

m ——表平面下一层最近邻原子在其配位数中所占的分数；
在面心立方晶体中，一个原子具有12个配位数，而(111)晶面的表平面上，一个原子有6个最近邻的原子数，则 $l = 6/12$ ，在表平面下层最近邻原子数有3个，于是 $m = 3/12$ 。由(6.2-25)公式不难看出，表面组成除了与各纯组分的表面张力差值和温度有关外，还依赖于混合热的符号和大小。它预示了金属合金表面分凝的情况。

对于大致上符合正规溶液行为的Au-Ag合金，在全部组成范围内， Ω 几乎是常数，偏差为17%。根据(6.2-25)式对其面心立方(111)晶面进行计算和作图(见图6.8)，单分子层分凝计算结果与实验所得的第一层分凝数据符合得较好，且示出升高温度的显著影响情况。如果对公式(6.2-19)、(6.2-20)和(6.2-25)所描述的模型能遵守，则温度升高会导致表面分凝组分的表面过剩量随着温度增加而呈指数减少关系。必须指出，这是人为的单分子层表面分凝的近似模型，它只能解释或描述第一层表面分凝的现象。

实际上，合金表面分凝现象是复杂的，并非仅限于单分子层分凝而其它各层均是与体相组成相同，由实验所测结果[见图

6.8(a)实线]表明, Au-Ag 合金在室温至少有四层发生表面分凝。温度升高, 表面分凝所影响层数有减少的趋势。于是, 有人对此模型进行了改进, 即提出四层模型或无限层模型来解释较深层的分凝现象。

Au-Ag体系存在较强的不同原子间相互吸引作用, 由

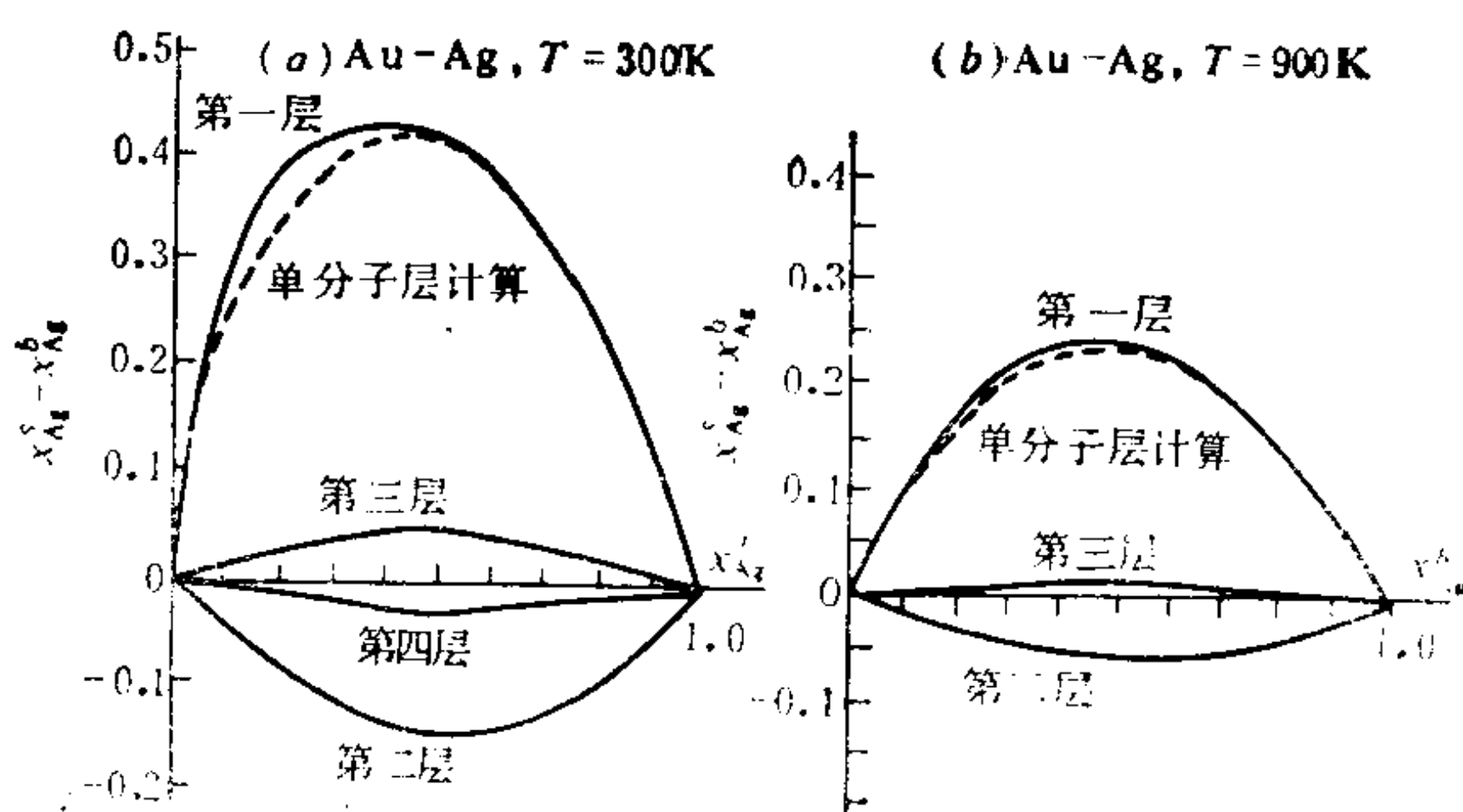


图 6.8 金-银合金中银表面过剩量与体相组成的关系

(6.2-24)式可知, 其 $\Omega < 0$ 。因此, 在四层分凝模型中呈现出第一层分凝富银, 第二层亏银等类似图6.8所示的情况。对于Pb-In体系, 相同原子间的吸引作用大致上较不同原子间的大, 其 $\Omega > 0$, 表面张力较低的组分Pb会在表面富集达1、2、3或4层。若 $\Omega = 0$, 多层模型即变为单分子层表面分凝的体系, (6.2-19)公式亦可使用。

一种粗略定性的方法, 是藉合金固-液平衡相图溶质浓度稀的部分来判别二元体系中哪个组分产生表面分凝而富集。如果溶质在固相与液相的摩尔分数比小于1(即 $x_2^{\text{固}}/x_2^{\text{液}} < 1$), 则溶质会分凝而富集于表面; 若其比大于1($x_2^{\text{固}}/x_2^{\text{液}} > 1$), 那么, 溶剂就分凝而富集在表面。

以上讨论多组分体系的表平面上组成, 系指体系与其蒸气处于平衡的情况或在超高真空条件下的清洁表面与其体相分凝平衡

时的状况。当存在其它吸附质与表面原子间形成很强的化学键时，它们的相互作用能明显地改变表面组成。例如，CO在Ag-Pd表面吸附时，Pd会通过扩散到达表面与CO形成强的羰基键而使表面分凝富钯。如果除去其吸附的CO，表面组成又可返回原来的富银状态。因此，吸附质可看作多组分体系中的另一组分，即一个相互作用很强的吸附质会使二元体系转为三元体系，表面组成显著地随周围环境的变化而改变。

表面分凝具有本身的特点，即表面分凝而富集的组分可受环境而更换。例如，304不锈钢表面层深度-组成分布的分析，结果表明，其表面区附近是富铬的。倘若在500℃空气中加热75分钟，然后分析十层表面区的铬氧化物，发现铁迁移到了表面，氧化铁为其5~6层表面区的主要成分，而表面已检测不出铬氧化物的存在。这是不锈钢长期处于潮湿空气中保管不善而生锈的原因。这些现象也说明合金固容体的机械性能和化学性质等明显地依赖于表面分凝呈现的表面组分和周围环境的影响，因此工业上所制合金或其表面镀层的表面组成、性能与表面分凝因素密切相关。

6.3 固体自溶液中的吸附

6.3.1 溶液中固体吸附概况和吸附量表示法

固体自溶液中的吸附比在气相的复杂得多。当比表面较大的固体在溶液中界面吸附任一溶质或溶剂时，存在着竞争性地优先吸附或替换吸附现象。溶液的表面吸附对此有影响。如果固体吸附了稀溶液中的某一表面活性物质，该物质在溶液中的浓度就大大地下降。通过测定溶液中此物质的浓度变化和预先已知比表面的固体吸附剂，可以计算单位面积上所吸附该溶质的量表示如下：

$$n_2^s/A = \Delta C_2 V_{\text{溶液}}/A \quad (6.3-1)$$

式中 A ——吸附剂总表面积；

n_2^s ——摩尔单位的溶质2总吸附量；

ΔC_2 ——吸附引起溶质2的体积摩尔浓度变化；

$V_{\text{溶液}}$ ——溶液的总体积。

如果以—克固体吸附溶质2的摩尔量表示，则

$$n_2^s/W = \Delta C_2 V_{\text{溶液}}/W = n_{\text{总}} \Delta x_2/W \quad (6.3-2)$$

式中 $n_{\text{总}}$ —— W 克固体吸附剂所在的相应溶液总摩尔量；

Δx_2 ——吸附前后溶质2的摩尔分数变化。除此之外，还可利用其它各种方式表示。从不同浓度溶质的溶液所测得的相应吸附量，可作此溶质的吸附等温线。

通常，非电解质在固-溶液界面上的吸附呈现两种可能图象：倘若溶质分子与固体表面的作用在一个分子吸附层外很快消失，则往往表现为单分子吸附层；如果界面层的吸附质与固体间相互作用随距离增加而较缓慢地减弱，那就可能形成多分子层吸附。因此，当溶质浓度足够大时，会促使溶质聚积在固体界面层而形成多分子层。这类吸附犹如是在体相和界面相间发生分配平衡。

假如吸附是在电解质溶液中进行，将使固体表面吸附离子而带电，或固体表面吸附所形成的双电层中的组分发生变化，或溶液的某些离子被交换吸附到固体表面上，而固体表面的离子进入了溶液，即产生所谓离子交换作用等。显然，如此情况会比上述复杂得多。

当固体在溶液中对溶质和溶剂均能吸附时，则将吸附层视为溶质和溶剂分子的二维溶液更合理，这是由于吸附质与固体表面相互作用的差异会使溶质和溶剂在吸附中发生相互顶替所致。如果吸附层内溶质的浓度大于其在体相的，则溶质是正吸附，溶剂为“负”吸附。反之，溶剂为正吸附，而溶质是“负”吸附。

若将固体在溶液中的吸附实验扩大至浓度范围为任何比例进行时，有的吸附现象呈现出十分奇特的结果。例如，碳浸在苯·乙

醇体系中的吸附曲线出现了极大、极小和负吸附等现象(见图6.9)。当吸附量为零时,并非二组分均无吸附,而是吸附层的浓度与本体相的一样。在一定温度下,被吸附的二元液态溶液之两组分均可在整个浓度范围内互为溶剂和溶质,其表面过剩量随组成变化的等温线(或称复合等温线)是溶液二组分竞争吸附的宏观表现。于是采用以下三种表示表面过剩量

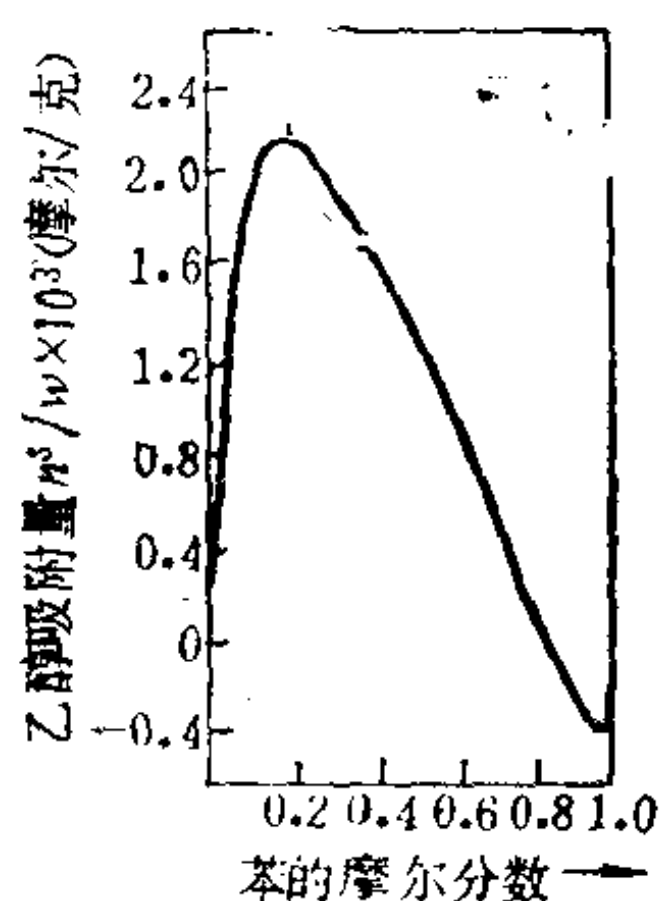


图 6.9 乙醇-苯体系中碳的吸附现象
 Γ_2^s 方法是等同的,即

$$\Gamma_2^s = \frac{n^s}{A_{\text{比}}} (x_2^s - x_2^l) = \frac{n^s}{A_{\text{比}}} \left(\frac{n_2^s}{n^s} - \frac{n_2^l}{n^l} \right)$$

$$\Gamma_2^s = \frac{n_0}{A_{\text{比}}} \left(\frac{n_2^0}{n_0} - \frac{n_2^l}{n^l} \right) = \frac{n_0}{A_{\text{比}}} (x_2^0 - x_2^l)$$

$$\text{或 } \Gamma_2^s = \frac{n_0}{A_{\text{比}}} \Delta x_2^l = (n_2^s x_1^l - n_1^s x_2^l) / A_{\text{比}} \quad (6.6-3)$$

式中 n_0 ——体系总摩尔数;

n^s ——吸附层总摩尔数;

$A_{\text{比}}$ ——1克吸附剂的表面积。

以上三式因 $n^s + n^l = n_0$ 、 $n^s = n_1^s + n_2^s$ 、 $n_2^s + n_2^l = n_2^0$ 和 $x_1^l + x_2^l = 1$, 故可相互变换。

6.3.2 固体在溶液中的吸附等温式

假定二元稀溶液中的溶剂(组分1)和溶质(组分2)能在固体表面吸附,且与脱附建立平衡而共同形成饱和的单分子层又无横向的相互作用,即

吸附溶剂(a_1^s) + 溶液中溶质(a_2^b)

\rightleftharpoons 吸附溶质(a_2^s) + 溶液中溶剂(a_1^b)

测平衡常数为

$$K' = a_2^s \times a_1^b / a_1^s \times a_2^b \quad (6.3-4a)$$

倘若二组表面溶液是理想溶液，浓度以摩尔分数 x^s 表示，由于 $x_1^s + x_2^s = 1$ ，所以

$$K' = x_2^s a_1^b / x_1^s a_2^b = x_2^s a_1^b / (1 - x_2^s) a_2^b \quad (6.3-4b)$$

由此可得

$$x_2^s = K'(a_2^b/a_1^b) / K'(a_2^b/a_1^b) + 1 \quad (6.3-5)$$

在稀溶液中的溶剂活度(a_1^b)基本上近似为常数，令 $K'/a_1^b = K$ ，此时得到固体在溶液吸附中的一种类似于Langmuir模型形式的吸附等温式：

$$x_2^s = K a_2^b / (K a_2^b + 1) \quad (6.3-6)$$

令 Σ^s 为某一吸附剂表面上的吸附位摩尔量，它可近似地看作单分子层饱和吸附摩尔量。

通常所指吸附剂表面积 A 可以是 $A = \Sigma^s \tilde{N} \sigma_0$ ，而 σ_0 是吸附质分子所占面积。因此， $n_2^s = \Sigma^s \times x_2^s$ 。对于指定的吸附剂， Σ^s 是一定的，(6.3-6)式可变为

$$n_2^s = \Sigma^s K a_2^b / 1 + K a_2^b \text{ 或 } \theta = K a_2^b / 1 + K a_2^b \quad (6.3-7)$$

$$\theta = n_2^s / \Sigma^s = n_2^s \tilde{N} \sigma_0 / A = n_2^s \tilde{N} \sigma_0 / W A_{\text{比}}$$

式中 θ ——表示表面被吸附质分子占有的分数；

K ——类似于Langmuir公式中与吸附热和温度有关的常数，表征吸附的强度。当浓度很低时，可用 C_2 (或 m_2)代替 a_2 。上式可整理为

$$c_2 / n_2^s = 1 / \Sigma^s K + c_2 / \Sigma^s \quad (6.3-8)$$

以 c_2 / n_2^s 对 c_2 作图得一直线，从直线斜率和截距可得 Σ^s 和 K 值以及吸附质分子的截面积 σ_0 或吸附剂表面积 A 。(6.3-8)式可再整理成

$$c / (n_2^s / W) = \alpha c + \beta \quad (6.3-9)$$

图6.10是碳黑浸入苯-庚烷溶液的吸附曲线。图中(a)表示吸附量 n_2^s / W 与 c 的关系；(b)是 $c / \frac{n_2^s}{W}$ 对 c 作图而得的直线，斜率 α 为778(克/摩尔庚烷)。已知碳黑的比表面为325米²/克，

代入 $\alpha = W/\Sigma^s = \tilde{N}\sigma_0/A_{\text{比}}$, 求得庚烷分子截面积等于 42 \AA^2 , 这与采用其它方法所求庚烷分子截面积约为 46 \AA^2 比较, 误差约为 9.5% 。以此类似法测定了萘和蒽的 σ_0 。它们分别是 67 和 83 \AA^2 。

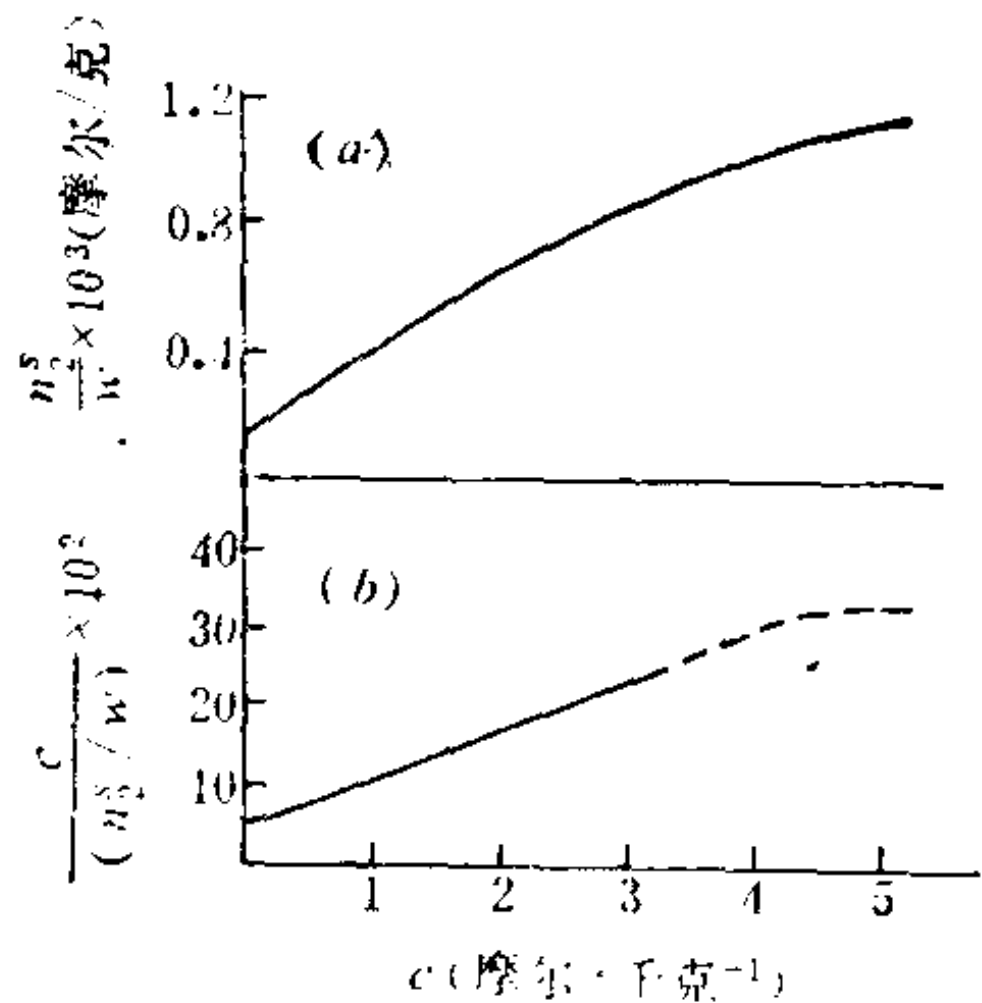


图 6.10 苯的庚烷溶液中庚烷在碳上吸附

尽管 (6.3-7) 式可表示许多稀溶液中的固体单分子层吸附结果, 但却不适用于其形状类似 B 、 E 、 T 公式所描述的具有一般多层吸附特征的吸附等温曲线。根据傅鹰教授等的发现, 多种碳黑和石墨在水溶液中吸附碳原子数为 4 以上的有机酸和醇的等温线没有极限

饱和值。当溶液接近饱和溶液的浓度时, 吸附量急剧地上升, 呈现了多层吸附现象, 它们的大多数需应用 $BE T$ 三常数公式表示, 不过要以对比浓度 C/C_0 (C_0 是饱和溶液的浓度) 代替对应的对比压力 P/P_0 参数。

然而, 固体在溶液中的吸附毕竟和气体吸附不同, 当发生多层吸附时, 不可能只吸附溶质而完全不吸附溶剂。因此, 多层吸附可能是由于固体表面作用或毛细效应所引起的聚集而发生相分离。一个较好的例子是硅胶自庚烷吸附甲醇或在庚醇溶液中毛细吸附水。另外, 碳酸钙对硬脂酸的吸附也是多分子层吸附之例, 其吸附量因溶剂种类不同而有显著的差异, 这是固体表面作用同时吸附溶质和溶剂的现象。参见图 6.11。

固体在电解质溶液中的吸附比较复杂, 如果可将电解质作为整体吸附, 等温式即可简化为与分子吸附的相似, 实际上, 更普遍的是某种离子被优先强烈地吸附, 而符号相反的离子被吸引成为扩散层 (或称 Gouy 层)。因此, 荷电表面上同时存在吸附力场的化学吸附势 α 和静电力场的电势 $ze\psi_0$ 两种作用力 (可参考表面

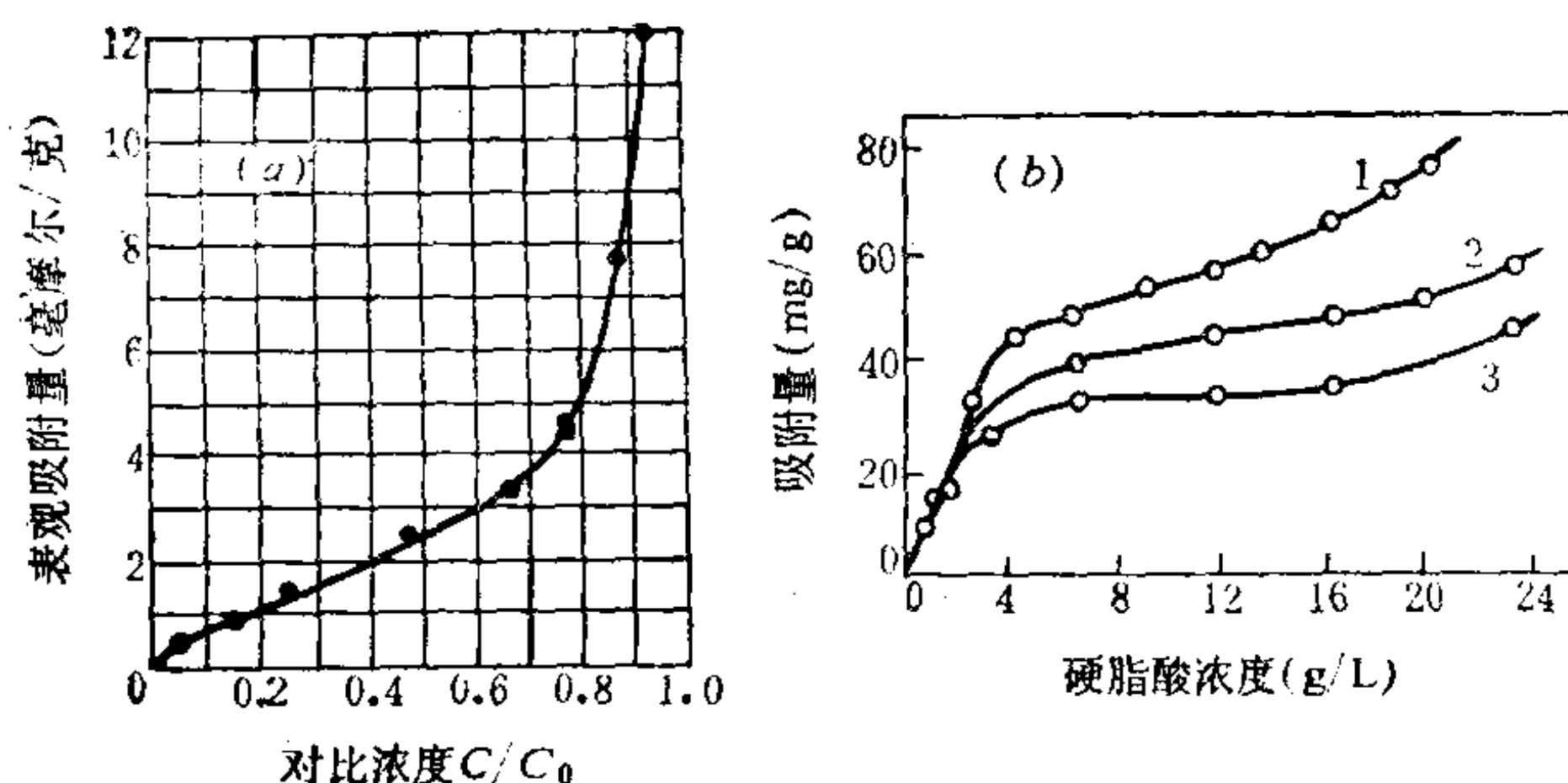


图 6.11

(a) 硅胶自庚醇溶液中毛细吸附水(25℃)

(b) 硬脂酸在碳酸钙上吸附(溶剂: 1. 苯; 2. 甲苯; 3. 四氯化碳)

电化学有关部分和公式)。公式(6.3-7)可改为(假定电解质溶质2的活度系数是1)

$$\theta = C_2 \exp \left(\frac{Ze\psi_\delta + \epsilon}{kT} \right) / 1 + C_2 \exp \left(\frac{Ze\psi_\delta + \epsilon}{kT} \right) \quad (6.3-10)$$

或
$$\frac{\theta}{1-\theta} = C_2 \exp[(Ze\psi_\delta + \epsilon)/kT]$$

式中 ψ_δ ——吸附离子的紧密层与扩散层间界面上形成的电势;

$Ze\psi_\delta$ ——电势所贡献的部分吸附自由能(或近似为部分吸附能 q_δ);

ϵ ——此界面上具有的化学吸附势所贡献的部分吸附自由能(或约为部分吸附能 q_ϵ)。

上述公式是估算多少离子进入紧密层的Stern处理方法。

有关固体对溶液中高分子的吸附更为复杂。一种简单化的处理方法是 将吸附一个高分子当作吸附 ν 个溶剂分子来看待, 即粗略地认为一个含 l 个链节的大分子吸附时可有平均数为 ν 个链节被吸附, 而每个链节仅占据一个相当于吸附溶剂分子所占表面积大小的表面吸附位, 且忽略了其它如活度效应那种相互作用。假定 θ 是吸附高分子所覆盖的表面分数, θ_0 为吸附溶剂分子所覆盖的

表面分数，即

$$\theta = v N_p^s / \Sigma^s = v W / \Sigma^s \bar{M}_n, \quad \theta_0 = N_0^s / \Sigma^s \quad (6.3-11)$$

式中 N_p^s —— 吸附的聚合物分子数；

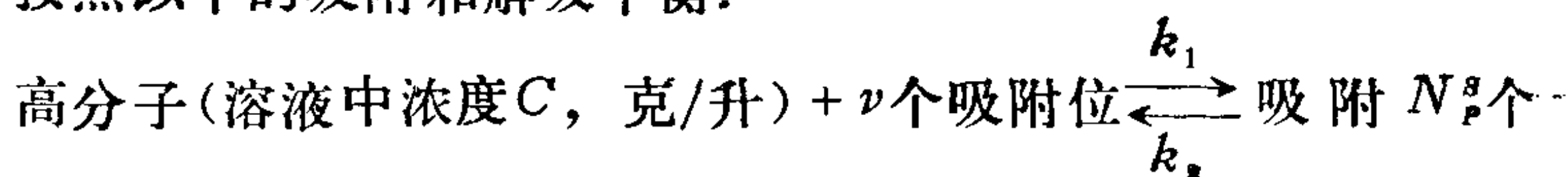
\bar{M}_n —— 吸附的聚合物数均分子量；

W —— 吸附的总重量；

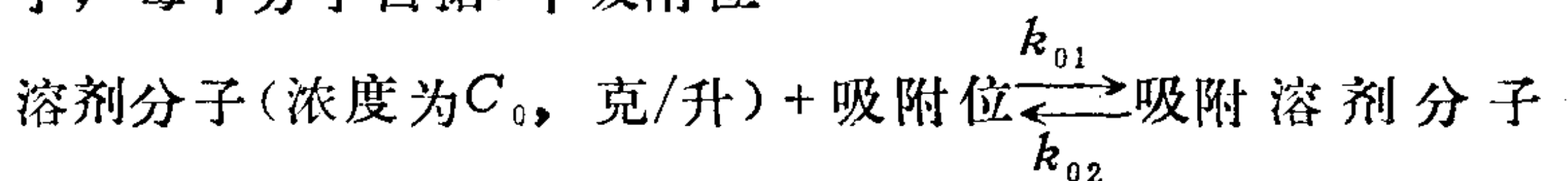
N_0^s —— 吸附的溶剂分子数；

Σ^s —— 固体表面的吸附位数。

按照以下的吸附和解吸平衡：



高分子，每个分子占据 v 个吸附位



N_0^s ，每个分子占据 1 个吸附位可得

$$[\theta / v(1 - \theta)]^v = K_v C \left[1 - \frac{\theta_0}{(1 - \theta)} \right]^v \quad K_v = k_1 / k_2 \quad (6.3-12)$$

$$\theta_0 / (1 - \theta) = K_0 C_0 / (1 + K_0 C_0) = \beta_0 \leq 1 \quad K_0 = k_{01} / k_{02} \quad (6.3-13)$$

将(6.3-13)式代入(6.3-12)式即得

$$[\theta / v(1 - \theta)]^v = K C \quad K = (1 - \beta_0)^v K_v \quad (6.3-14)$$

式中 C —— 稀溶液中聚合物的浓度；

K —— 吸附等温式的常数项。

(6.3-14)是理想模型的吸附等温式，由上推导所得此式的含义较简明直观，但真实的吸附情况比它复杂得多。由于挠性高分子的吸附形态各异，其吸附过程既缓慢又很难达到最后平衡的，而脱附时常发生滞后现象，残余的部分极难完全脱附，这对各种处理都带来了复杂化，所以尚未得到如 B 、 E 、 T 对气体吸附那样满意的吸附等温式。

对于有机同系物在固体上的吸附，若用前述的Gibbs公式，

且以 C_2 代替 a_2 ，从0到 C_2 积分，则

$$\int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma = - \int_0^{C_2} \Gamma_2 RT d\ln C_2$$

如将Langmuir公式在溶液中所应用的半经验式

$$n_2^s / \Sigma^s = KC_2 / (1 + KC_2)$$

代入即可得以下积分式：

$$\begin{aligned} \pi = \gamma_0 - \gamma &= \frac{\Sigma^s RT}{A} \int_0^{C_2} \frac{KC_2}{1 + KC_2} d\ln C_2 \\ &= \frac{RT}{\tilde{N}\sigma_0} \ln(1 + KC_2) \end{aligned} \quad (6.3-15)$$

由此可见，当溶液中各物质的 KC_2 值都相等时，则固体上表面膜压 π 值也相等，这是由于有机同系物直立吸附于固体表面上其横截面积(或所占固体表面积)相同所致。当溶液浓度很小时，则

$$\ln(1 + KC_2) \doteq KC_2$$

式中 K 值可从吸附等温线起始段的斜率求得。(6.3-15)是等量吸附中溶液的溶质浓度与界面张力变化的等温关系式。

由于吸附剂表面不均一，从而引起固体表面吸附位的吸附能力差异。因此，有的吸附等温线呈现出吸附量与浓度为对数直线型关系。此时要应用Freundlich在溶液中的经验方程，即

$$n_2^s = KC_2^{1/n} \text{ 或 } \theta = n_2^s / \Sigma^s = K' C_2^{1/n} \quad (6.3-16)$$

式中 K 、 n ——均为经验常数。

(6.3-16)式适用于 $n > 1$ 那种类型的等温线，式中的 K 、 n 分别由 $\ln n_2^s \sim C_2$ 或 $\ln \theta \sim C_2$ 直线图中的斜率和截距求得。此方程不同于Langmuir半经验公式，它即使在溶质为低浓度时也不成直线，曲线仍弯向浓度坐标，且在高浓度时并不存在饱和的极限值。尽管(6.3-16)式可用于不均一表面吸附剂的吸附，但并非完全遵守。即使实验数据与公式相符，也不一定能作为表面不均匀的证明，只能说此表面似乎是不均匀的。

6.4 影响固体在溶液中吸附的因素和规律

由于溶液中固体的吸附过程涉及到溶剂、溶质和吸附剂三者的相互关系及环境影响而变得十分复杂。关于影响吸附过程的主要因素及其规律大体上可归纳如下：

6.4.1 对于低分子溶液的吸附

从热力学基本原理出发，无论溶质是低分子还是高分子或离子型化合物，只要能使固体-溶液界面自由能降低最多的就易被吸附。不过，固体-溶液界面自由能数据较难获得，故人们希望找些较直观又易衡量吸附难易的依据来判断。

(1) 极性

极性吸附剂易从非极性溶剂的溶液中优先吸附极性组分，而非极性吸附剂易由极性溶剂的溶液中优先吸附非极性组分。对于极性吸附剂，偶极-偶极间相互作用越大或形成氢键能力越强则吸附越容易。有机同系物的碳链越长则极性越小〔参见图6.12和公式(6.3-15)〕，由此可知，木炭在其水溶液中吸附它们到具有相同膜压时所需浓度就越小。

(2) 溶解度

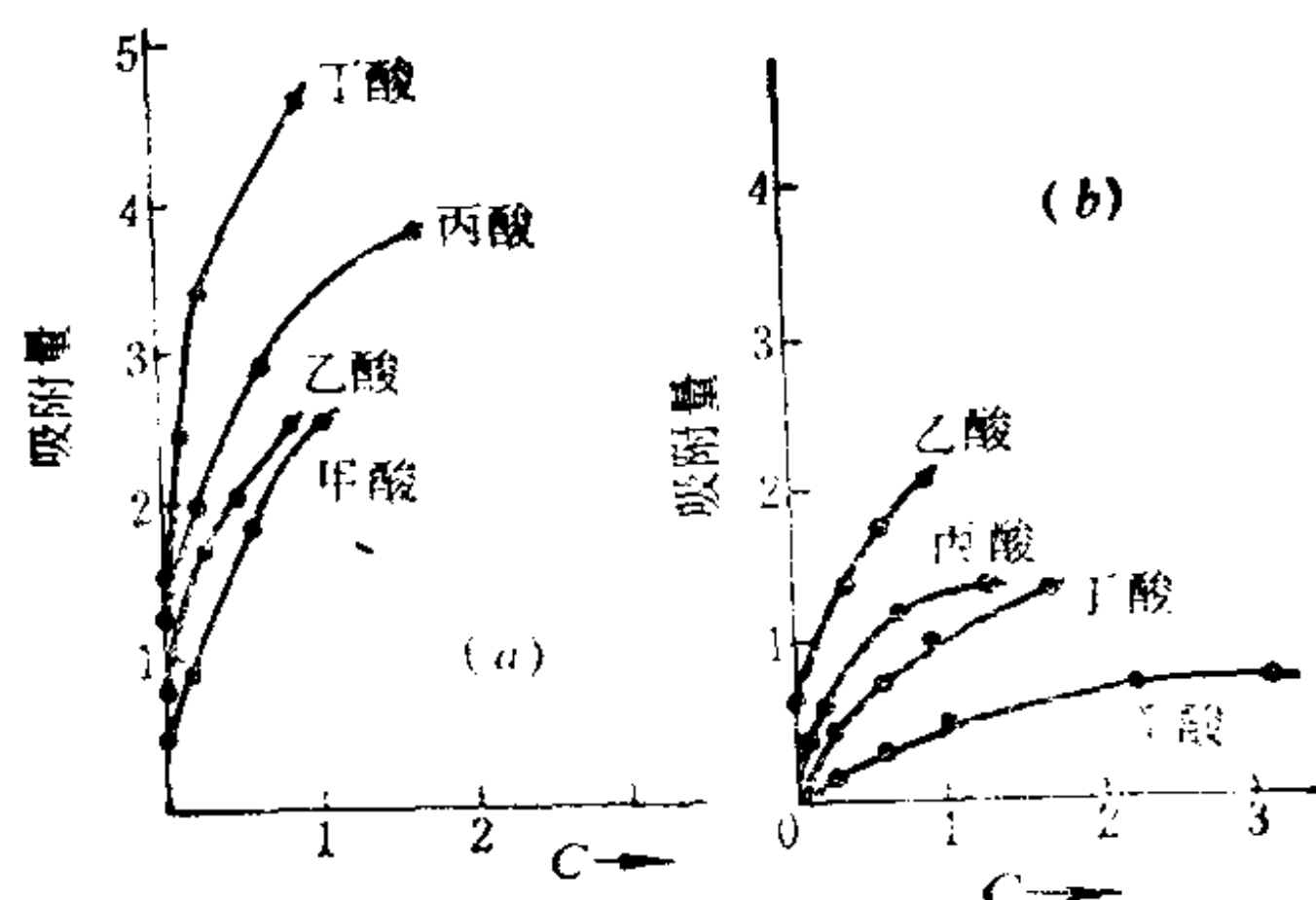


图 6.12 Traube 规则定性预测证例

(a) 炭自水溶液中吸附脂肪酸

(b) 硅胶自甲苯中吸附脂肪酸

溶解度越小的溶质越容易被吸附。这是由于溶解度越小的溶质在溶液中的化学势越大，自溶液中逸离的趋势也越大。因此，最有可能被固体吸附。现分别考察硅胶在 CCl_4 或 C_6H_6 为溶剂的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 溶液中的吸附情况。虽然二溶剂引起硅胶液/固界面张力的降低值相近，但 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 在二种溶剂中的溶解度差异甚大，它们依次为 4.18mol/L 和 12.43mol/L 。由此推定，硅胶在 CCl_4 中对 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 的吸附量多于 C_6H_6 中的，这与图6.13的实验结果一致。于是，一般在没有其它化学结合力作用的情况下，可以认为在同一溶液中溶解度小的溶质易被吸附。

(3) 配位化合物或氢键

能与固体吸附剂某些成分形成稳定配位化合物或强作用力氢键的溶质优先被吸附。如果吸附质是具有多余电子的芳香基团，还有可能因吸附剂表面强的正电位对其 π 电子强烈的极化而产生吸附。

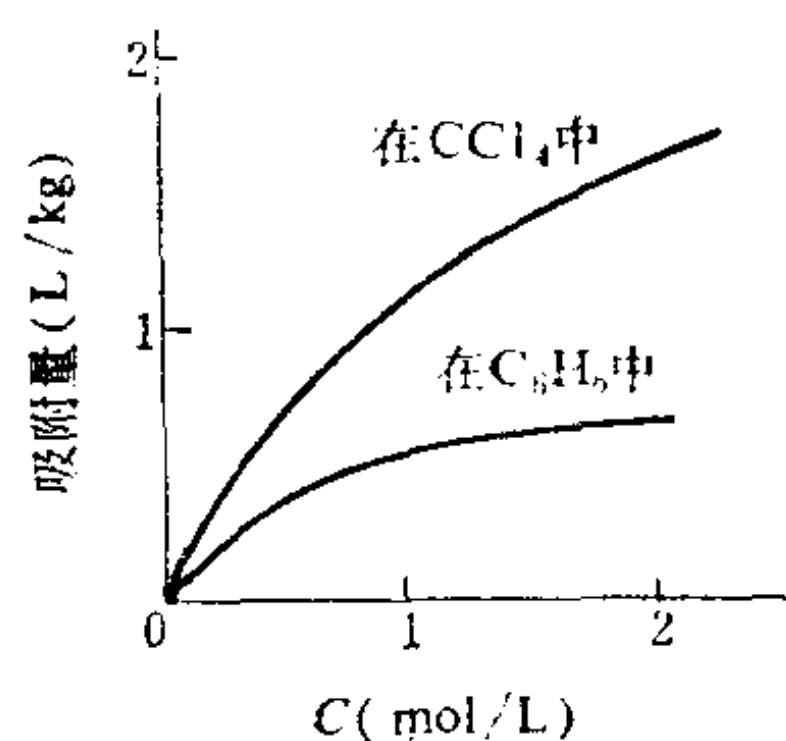


图 6.13 溶质溶解度对吸附的影响

6.4.2 对于高分子溶液的吸附

除了上述影响吸附的因素外，高分子尚有本身的特点，即高分子吸附一般随其分子量的增大而增加。此外，还与溶剂优劣有关。高分子在固体吸附剂上的饱和吸附量 X_m 与它们之间的关系如下：

$$X_m = K M^\alpha \quad (6.4-1)$$

式中 K ——与溶剂有关的常数；

α ——与相对分子质量有关的因子。

高分子在良溶剂中可舒展成线状，溶剂分子与高分子间较强烈地相互作用，致使吸附较困难，而脱附较容易；在不良溶剂中高分子卷曲甚至收缩成团形，这容易与溶剂分子分离而被吸附。 α 值大小暗示高分子在固体界面上的吸附状态差异。当 $\alpha = 1$ 时，高分

子似乎是垂直于固体界面而形成端点接触吸附，在此情况下，饱和吸附量 X_m 与相对分子质量 M 成正比，即 $X_m = KM$ ；若 $\alpha = 0$ ， X_m 与相对分子质量无关，说明吸附的高分子平躺在固体表面上；在通常情况下， $0 < \alpha < 0.5$ ，也就是说，吸附的一个高分子由于本身的弯曲而形成螺旋环型多点吸附，尤其是它含有多个可被固体表面吸附的基团。

由上可知，高分子在溶液中固体表面上的吸附较复杂。因此，不能仅凭吸附量大小来判断吸附的难易，必须综合各种影响吸附因素加以全面考虑。

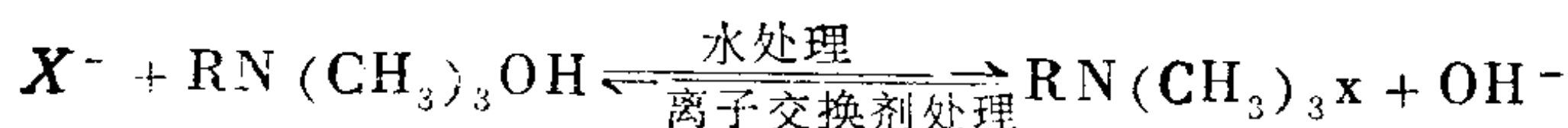
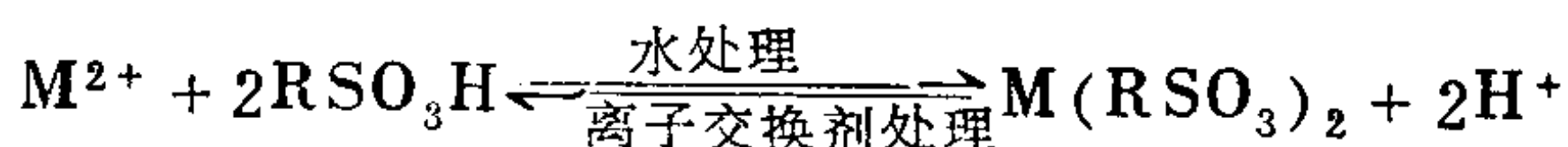
6.4.3 对于溶液中离子型物质的吸附

固体在离子型化合物溶液中可发生多种吸附：它首先选择吸附那些与固体所含的同类离子而带电荷，例如，碘化银固体颗粒会选择吸附碘离子而带负电或选择吸附银离子带正电，或者优先吸附那些易与固体所含离子产生沉淀的离子，例如，硫酸钡对各种离子吸附的主要影响因素是离子所成钡盐的溶解度，而不是离子的电荷；当上述那些离子不存在的情况下，则容易吸附水溶液中的离子型表面活性剂，或者半径小、电荷多、静电作用强的离子，于是固体与溶液界面层的吸附有紧密层和扩散层两种形式，同时吸附层中的吸附离子因溶液中存在更易吸附的竞争离子而被置换出来；当固体吸附反号界面活性剂离子时，还有可能由于界面活性剂离子（例如，十二烷基磺酸钠或烷基吡啶鎓的溴化物）的烷基链间相互作用而形成双分子层吸附形式，甚至能使固体所带电荷改号。

6.4.4 被吸附物质在溶液中浓度的影响

具有较明显的吸附-脱附平衡的分子吸附或离子交换平衡的离子吸附，它们在溶液中的浓度对其吸附有显著的影响。当两种可被吸附的分子同时存在于溶液中，固体将会更多地吸附那种在溶液中浓度较大的分子，甚至可将固体吸附的另一种分子置换出来。高分子化合物在固体上的吸附只要不是不可逆地结合，虽然

脱附缓慢，但吸附的高分子仍然可被其它的高分子所取代。不过，一般不能由溶剂取代。采用原吸附高分子的良溶剂即可使脱附加快。薄层或柱的色层分离分析，就是利用此物理化学性质来实现的。对于水中含 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^{-} 等杂质离子可用固体离子交换剂除去和固体离子交换剂的复原处理，都是根据下列浓度影响平衡移动的原理，即



将上述两例的离子交换平衡概括为



当固体上达到交换平衡时，可用选择性系数 K_A^B 来表达，即

$$K_A^B = \frac{[\text{RB}][\text{A}]}{[\text{RA}][\text{B}]}$$

式中 K_A^B ——表示含 A 的固体(离子交换树脂)对 B 的选择性系数；

$[\text{RB}]$ ——表示 B 在固体上的浓度；

$[\text{A}]$ ——表示 A 在溶液中的浓度；

$[\text{B}]$ ——表示 B 在溶液中的浓度。

显然， $K_A^B \gg 1$ 时，固体对 B 的吸附选择性高，即在固体上含有 B 的浓度远比含 A 的浓度大得多； $K_A^B \ll 1$ 则其对 A 的吸附选择性高； $K_A^B = 1$ 则选择性相同，此时在溶液中的两种离子无法用该离子交换剂分离。因此，选择性系数(参见表6-1)的大小可用来衡量固体离子交换剂在溶液中吸附某种离子的程度，而 B 离子浓度的增加或 A 浓度的减少能使平衡向右移动，致使交换程度变大。

实际上，由选择性系数只能判断离子交换的可能效果，而离子交换速度却控制着达到离子交换平衡所需的时间，即一定时间内决定离子交换的程度。所以，为了使离子交换达到应有效果，尽量设法加快离子交换速度是很重要的，这就需了解交换速度的主要影响因素，现分别从离子交换的三个步骤方面来分析：

表 6-1 离子交换树脂对不同离子的选择性系数

强酸性阳离子型 磺酸基苯乙烯系 (例Duolite C20)		弱酸性阳离子型 膦酸基苯乙烯系 (例Duolite S463)		强碱性阴离子型 季胺基苯乙烯 I 型 (例Amberlite IR)			
B 离子	$K_{H^+}^B$	B 离子	K_{H^+, Na^+}^B	B 离子	$K_{Cl^-}^B$	B 离子	$K_{OH^-}^B$
H ⁺	1.0	Na ⁺	0.2	OH ⁻	1.0	ClO ₃ ⁻	75
Na ⁺	1.5	Ba ²⁺	2.0	F ⁻	1.6	HSO ₄ ⁻	85
Mn ²⁺	2.3	Mg ²⁺	2.3	丙烯酸	2.6	C ₆ H ₅ O ⁻	110
Mg ²⁺	2.5	Ca ²⁺	3.0	CH ₃ COO ⁻	3.2	I ⁻	175
Fe ²⁺	2.5	Ni ²⁺	17	IO ₃ ⁻	5.5	柠檬酸	220
Zn ²⁺	2.7	Co ²⁺	23	HCO ₃ ⁻	6.0	间羟基	
Co ²⁺	2.8	Mn ²⁺	51	Cl ⁻	22	苯甲酸	450
Cd ²⁺	2.9	Cd ²⁺	195	BrO ₃ ⁻	27	苯磺酸	500
Cu ²⁺	2.9	Zn ²⁺	370	HSO ₃ ⁻	27	木素磺酸	800
Ni ²⁺	3.0	Cu ²⁺	890	CN ⁻	28		
Ga ²⁺	3.9	H ⁺	1000	Br ⁻	50		
Pb ²⁺	7.5	Pb ²⁺	5000	NO ₂ ⁻	65		
Ba ²⁺	8.7			NO ₃ ⁻	65		

(1) B 离子由溶液扩散到离子交换剂表面附近，继而通过一定厚度的界面膜层。此时取决于价态、半径等的离子扩散性能和固体交换剂的结构(交联度、溶胀度等)及其表面形貌(比表面、孔隙率、孔径等)，会直接影响 B 离子进入交换剂表面功能基近旁的速度；

(2) 在功能基交换位上 B 与 A 离子发生化学交换，而此功能基对离子交换的活性和 B、A 离子的特性可直接影响其化学交换速度；

(3) A 离子由功能基交换位上通过膜层扩散到交换剂表面并进入溶液内，但 A 离子的扩散能力和固体结构及其表面形貌会影响该步骤的速度。

综上所述，溶液的环境也会影响交换速度，其中包括溶液中 B 离子浓度的增大或 A 浓度的减少。

6.4.5 温度的影响

一般情况是，溶质的溶解度随温度升高而增加。但吸附是一放热过程，温度升高会使吸附物的活动能量(如振动能、转动能和移动能等)增加，促进吸附分子逃逸表面束缚的趋势增大，结果对吸附不利而使吸附量降低。凡是具有上述性质对温度特别敏感的物质，在温度较高的竞争吸附中反而处于劣势。对于非离子型表面活性剂，当其温度升至一定值(表面活性剂因水合性降低而从水中分离的温度称为浊点)时，即产生析出现象，因此这时温度的升高会使吸附量增加。

6.4.6 固体吸附剂性质、表面状况和制备工艺的影响

除了以上所述各种固体吸附剂性质的影响之外，由于同一吸附剂的性能和表面状况(例如孔隙率及其分布等)以及制备方法之不同，其吸附效果差异甚大。例如，对糖炭的活化处理不同，则影响对水溶液中酸或碱的吸附程度(参见表6-2)，这暗示了吸附剂的表面状况和性能有所不同。吸附剂的制备和活化处理的方法也会直接影响其表面孔隙结构与分布。因此，除了吸附性能受到影响之外，溶质吸附时还存在着向孔内扩散速度差异的影响因素。

表 6-2 活化处理对糖炭吸附性能的影响

活化处理方法	吸 附 性 能	
	酸	碱
空气 1000℃	吸附	不吸附
空气 800℃	不吸附	吸附
空气 500℃	吸附	不吸附
氢气 1000℃	不吸附	吸附

6.4.7 溶液pH值与电解质的影响

如果溶液的pH值改变会促使吸附剂表面所带电荷量变化，甚至所带电荷变号，那么势必会影响阴离子或阳离子型的表面活性剂在固体上的吸附量。例如，钛铁矿石颗粒在水溶液中吸附十

二烷基硫酸钠 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 时，随着溶液pH值从2增加至6，其吸附量大约由 2.7×10^{-6} 减少至 3.2×10^{-7} 摩尔/克，这几乎呈直线关系。但对水溶液中的阳离子型表面活性剂十二烷基胺的吸附量却随pH值增高而呈线性地增加。

若在溶液中加入中性盐而使电解质浓度增加，这类固体吸附

剂表面的双电层就受到离子强度的作用而压缩，导致被吸附的表面活性剂离子量增加。图6.14示出了 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 在石墨化炭黑上的吸附。由此可见，中性盐的存在使吸附量显著地增高，且吸附量随着 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 浓度的增加急剧地升高而达一极限值。

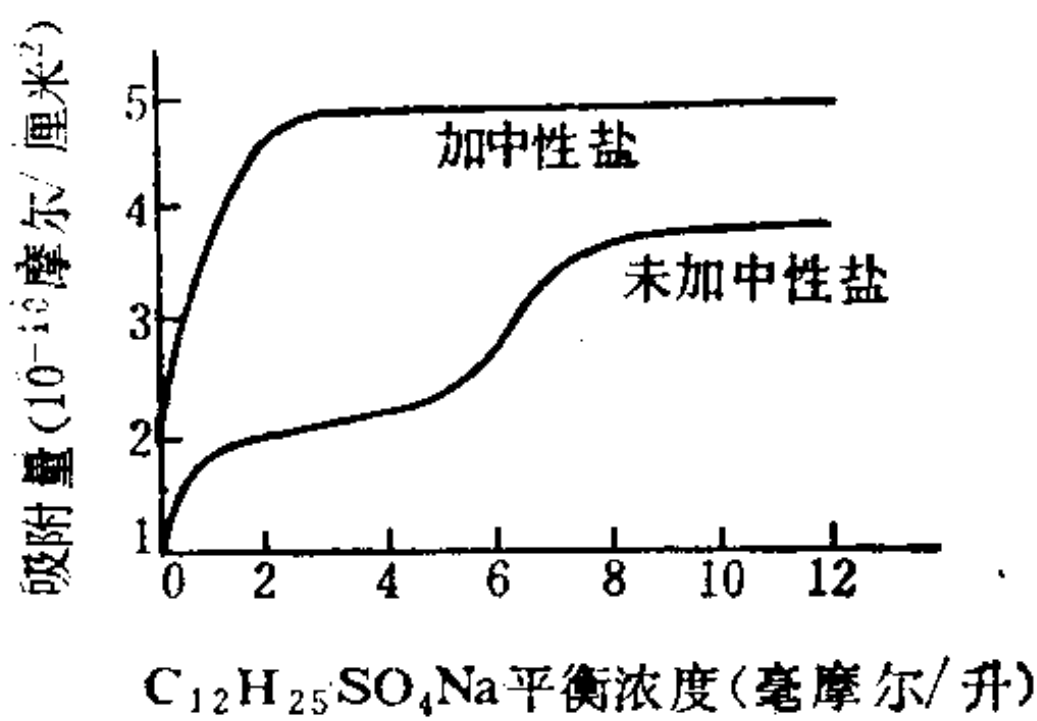


图 6.14 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 在石墨化炭黑上的吸附曲线

综上所述，固体自溶液中的吸附是一个复杂的问题。当选择吸附剂或判断吸附情况时，必须综合性地考虑溶液中各组分存在的形式及其在溶液中的表现，还要注意与固体可能发生相互作用的类型等因素和进行吸附过程的环境条件(如温度等)。

6.5 固体表面在溶液中吸附的应用

固体表面具有在溶液中选择吸附物质的特性，这在实际应用方面有许多重要的课题。例如色谱分离和分析，调节固体的湿润和染色性能，离子交换摄取，促进固体分散或胶体凝聚，溶液除臭和脱色等，它们均与固体表面在溶液中吸附密切相关。

6.5.1 色谱分离与分析

色谱法主要利用固体吸附剂对溶液中各组分吸附能力的差异，即将分离试样的溶液充满色谱柱，使该溶液处于流动的状态下。由于吸附能力不同而引起牵制作用的差异，导致溶液中各组

分的活动出现了快慢不一的情况，从而达到各组分彼此分离的目的。例如，石油醚溶液中的肉桂酸、软脂酸和硬脂酸混合物的分离。虽然三者的极性都较弱，但是在三者极性的相互比较中还是有差别的，即硬脂酸 $<$ 软脂酸 $<$ 肉桂酸，也就是说，硬脂酸的极性比其它二组分的还弱。在这种情况下，如果采用几乎无极性的活性炭为吸附剂所充填的色谱柱进行分离，因吸附剂对硬脂酸的吸附能力比对另外二组分强，于是随着溶液流下的肉桂酸最快到达色谱柱的下部而首先流出，软脂酸居中，硬脂酸的流动速度缓慢地留在色谱柱上部最后流出，因而达到了分离与分析目的。

若将此混合物分离的吸附剂改用极性的硅胶，则各组分分离的次序正好与上述的相反，即极性稍大一些的肉桂酸最后流出色谱柱，软脂酸仍然居中，首先流出的是硬脂酸。在多元溶液中，由于各组分的吸附具有竞争性，即吸附能力小的组分可被吸附能力大的组分从吸附表面上取代而赶离，这就是具有动态特点的色谱法基本原理。

最常用的固体吸附剂(或称载体)有氧化硅与氧化铝所组成的白土、硅胶(即氧化硅凝胶)、活性炭或苯乙烯与二乙烯基苯共聚的交联聚苯乙烯凝胶等。作为吸附剂，除了它具有一定的化学组成和稳定性外，还必须具备一系列物理特性：表面积大小、表面结构、孔隙大小、形状及其分布。它也受到表面的干净程度和吸附剂表面所经历过程等的影响。然而，这些因素均与吸附剂制备及活化的方法有关。最常用的活化方法是加热。通常，固体的表面都吸附了一些杂质，这些杂质受热有时可以气化而露出干净的表面。

吸附剂的制备方法因原料及目的而异，有时稍为改变条件即可得到不同的结果。因此，必须严格控制吸附剂的制备和活化条件。例如，将 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ 或 $6:1$ 的白土用酸处理后，经 420°C 加热干燥则具有 $60\% \sim 70\%$ 的孔隙，其比表面约为 $120 \sim 140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，能吸附本身重量 $12\% \sim 15\%$ 的有机杂质，也可除去动植物油和矿

物油的臭味、色素。活性氧化铝是由氨水使 AlCl_3 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 生成 Al_2O_3 沉淀，然后过滤和洗涤，并在合适的温度（ $390\sim 400^\circ\text{C}$ ）下灼烧，使挥发物从原来的 $28\%\sim 30\%$ 降至 $6\%\sim 8\%$ ，此时的脱水能力最强，它也是色谱法中重要的吸附载体之一。在活性炭的制造过程中，活化是最关键的步骤，而活性与炭化的温度有很大的关系。从经验得知，炭化的温度最好不超过 700°C ，否则难于甚至不能活化。

在各种色谱法（例如薄层色谱、气相色谱、柱式色谱、纸上色谱或纸上电泳色谱等）中，有一种凝胶色谱法，它是一种新型的液体色谱，简称GPC，于1964年由J.C.Moore首先研究成功。这一技术既可用于小分子物质的分离和鉴定，也能用来分析化学性质相同而体积不同的高分子同系物。GPC可用洗提剂的淋出体积作为相对标度以确定溶质的分子量，又能以各种物理仪器作为浓度的检测手段，使这一技术具有操作简便、测定时间短、数据可靠和重现性好等优点。这样，凝胶色谱作为一种高效快速的分子量和分子量分布测定法，取得了很好的结果，它已成为化学领域内一种重要的分离和分析手段。

凝胶色谱的分离机理有体积排除、限制扩散和流动分离等解释。实验证明，体积排除的分离机理起主要作用。但是各种分离机理的解释都不能排除毛细效应因素的影响。事实上，外观为球形表面的凝胶，内部却含有大量彼此贯穿的孔隙，而且孔的内径大小不等。

倘若高分子的体积比孔洞的尺寸大，任何孔洞它均不能进入，那么它只能从载体粒间流过而吸附影响最小，其淋出体积即是载体的粒间体积 V_0 ；如果高分子的体积是中等大小，而凝胶内部贯穿的孔形状和尺寸不等，则高分子可以进入较大的孔洞，却不能进入较小的孔洞，也就是说，毛细效应和吸附作用对进入孔隙的高分子产生了相应的滞后流出影响，于是它除了能够扩散至所有的粒间体积外，尚可进入载体的相应孔洞中去，显然高分子

在柱中活动的空间增大了，其淋出体积必然大于 V_0 而小于 $V_0 + V_i$ (V_i 是载体内部的所有孔洞体积)；若高分子的体积很小，即它远远地小于所有孔洞尺寸，此时它在柱中活动的空间与溶剂分子相同，淋出体积应是 $V_0 + V_i$ 。因此，若采用的色谱柱长度适当，载体粒度合适，均匀而堆积紧密，那么这种按体积大小进入相匹配孔洞的几率越大，柱的分离效果就越高。

根据前述的Laplace毛细效应〔参见 (1.2-3) 公式〕，孔径越小，滞留作用越大，故分子量越小的分子随着溶剂进入色谱柱至淋出的时间越长，即它们含在最迟淋出的溶液体积中。实际上，色谱柱不可能将大小不一的各种分子都分离开，它分离的仅是分子量大小在一定范围内的各种级分。因此，某时间所淋出的是含其中一级分溶质的溶液体积。于是用一组分子量不等、单分散的试样作为标准样品(简称标样)，分别测定它们的淋出体积和分子量，即可确定二者之间的关系。

凝胶色谱实验结果表明，若以分子量 M 的对数对淋出体积 V_e 作图6.15，图中斜率为负值的一段直线即是分子量-淋出体积校准曲线，曲线方程为

$$\log M = A' - B'V_e \quad (6.5-1)$$

式中 A' 、 B' ——各自均为常数。

A' 、 B' 值与溶质、溶剂、载体、仪器结构及温度有关，它们可从图6.15斜率为负值的一段直线延长至 V_e 为零时的截距和斜率中求得。这样就可根据 V_e 值求出溶质的分子量 M 。

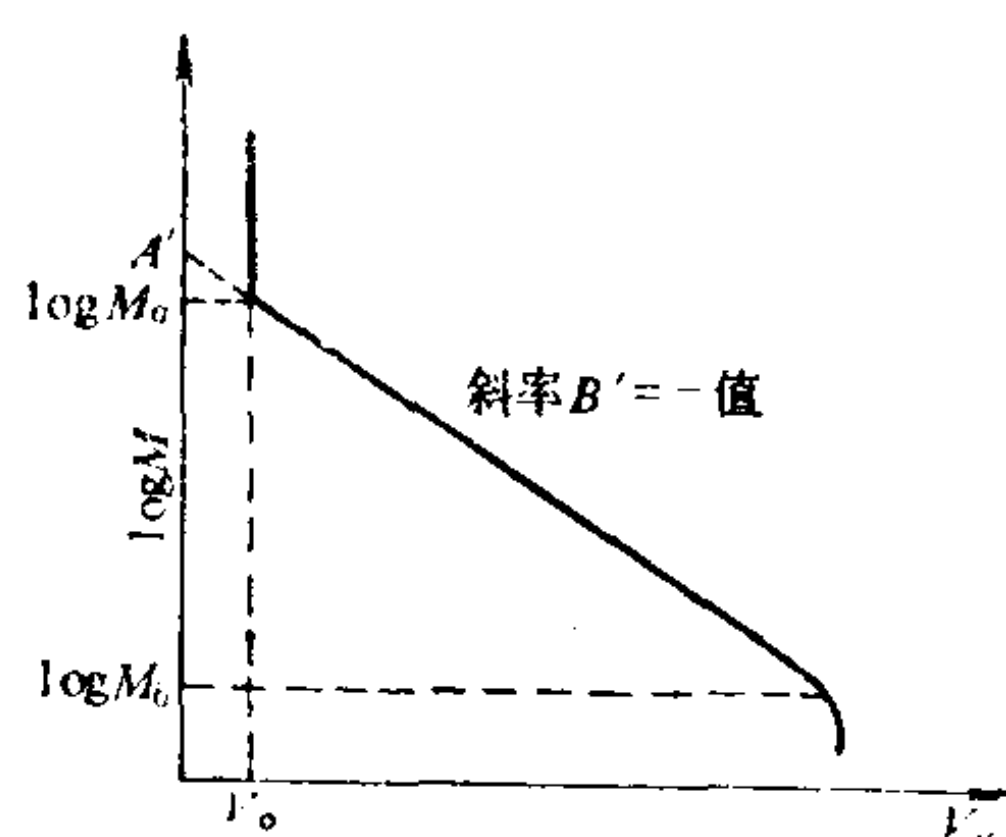


图 6.15 分子量与淋出体积关系曲线

从图6.15不难看出，当 $M > M_0$ 时，直线向上与纵轴平行，此时淋出体积与溶质的分子量无关。这是分子量比 M_0 (即该载体的渗透极限分子量) 大的溶质全部不能进入载体内孔而只能自粒间

孔隙流过，因此它们均有相同的淋出体积而没有分离作用，实际上其淋出体积就是载体间的空隙体积 V_0 。当 $M < M_0$ 时，直线向下弯曲，即体积相当小的溶质分子都可通过载体中孔径最小的孔洞，其淋出体积似乎接近于 $V_0 + V_i$ ，即淋出体积与分子量的关系已经不显著。

由上可知，校准曲线只适用于分子量大小在 $M_0 \sim M_0$ 范围内的溶质。其分离范围取决于载体的孔径及分布。关于 $(V_0 + V_i)$ 的淋出体积 V_{∞} 也可使用一种小分子溶质(x)进行测定，即可自 $V_{\infty} - V_0$ 算得 V_i 值。值得注意的是，如果溶质、溶剂所受载体的亲和力不同或吸附过强，导致毛细效应的滞留作用越不一致或过大，则淋出体积 V_0 的误差越大。因此，选择的载体与溶剂必须符合一定的要求，而良溶剂是特别重要的。

倘若在一定温度下使用同一载体和溶剂对聚合物 A (标样)和 B 的 $\log\{[\eta]M\}$ 对 V_0 所作的曲线均能重合，那么下式成立，即

$$[\eta]_A M_A = [\eta]_B M_B \quad (6.5-2)$$

式中 $[\eta]$ ——聚合物的特性粘度。

根据Staudinger提出的方程

$$[\eta]_A = K_A M_A^{\alpha_A}, [\eta]_B = K_B M_B^{\alpha_B}$$

可得

$$\log M_B - \frac{1 + \alpha_A}{1 + \alpha_B} \log M_A = \frac{1}{1 + \alpha_B} \log \frac{K_A}{K_B} \quad (6.5-3)$$

假定 K_A 、 α_A 和 K_B 、 α_B 值是已知的(参见表6-3)，即可利用上式 M_A (标样)求出 M_B ，同时由聚合物 A 的分子量-淋出体积校准曲线求得聚合物 B 的分子量-淋出校准曲线。

综上所述，从色谱柱某一时间 t_i 的淋出体积 V_{0i} ，可以得知某一分子量范围的 i 级分平均分子量 M_i 。这样，即可从凝胶渗透色谱(GPC)仪所绘制的浓度(通常用溶质质量分数 W_{fi} 表示，它正比于谱图中线高度 H_i)对溶液淋出时间 t_i (若单位时间内的淋出体积恒定便可代表 V_{0i} 值)的GPC谱图求出此高分子化合物的重

表 6-3 聚合物特性粘度与分子量关系式 $[\eta]=KM^a$ 中
参数(K, a)表

聚合物	溶 剂	温度(℃)	$K \times 10^3$ (ml/g)	a	分子量范围 $M \times 10^{-4}$	方 法
高压聚乙烯	十氢萘	70	38.73	0.738	0.2~3.5	渗透压, 冰点下降
聚乙烯	"	70	68	0.675	20以内	渗透压
聚丙烯(无规立构)	苯	25	27.0	0.71	6~31	渗透压
"	环己烷	25	16.0	0.80	6~31	渗透压
聚苯乙烯(无规)	苯	25	41.7	0.60	0.1~1.0	冰点下降
"	"	25	9.18	0.743	3~70	光散射
"	氯仿	25	7.16	0.76	12~280	光散射
"	环己烷	28	108.0	0.479	0.6~69	渗透压
"	甲苯	25	44	0.65	0.5~4.5	"
聚苯乙烯	四氢呋喃		14.1	0.70		
"	甲苯	30	9.2	0.72	4~146	光散射
聚苯乙烯(等规立构)	苯	30	9.5	0.77	4~75	渗透压
聚氯乙烯	环己酮	20	11.6	0.80	2.5~9.7	渗透压
"	四氢呋喃	25	16.3	0.766	2~17	光散射
聚乙烯醇	水	25	20	0.76	0.6~2.1	渗透压
"	水	25	67	0.55	2~20	光散射
聚醋酸乙烯酯	丙酮	25	21.4	0.68	4~34	渗透压
"	苯	30	22	0.65	34~102	光散射
"	氯仿	25	20.3	0.72	4~34	渗透压
聚丙烯酰胺	水	30	6.31	0.80	2~50	超速离心沉降, 扩散
聚甲基丙烯酸甲酯	丙酮	25	6.76	0.71	3~700	超速离心沉降, 扩散
"	苯	25	5.5	0.76	2~740	光散射
"	四氢呋喃		10.4	0.697		
聚丙烯酸甲酯	丙酮	25	5.5	0.77	28~160	光散射
聚丙烯酸乙酯	丙酮	30	25.4	0.66	14~70	渗透压
聚丙烯酸丁酯	丙酮	25	6.85	0.75	5~27	光散射

均分子量 \bar{M}_w 、数均分子量 \bar{M}_n 和分散指数 d 。

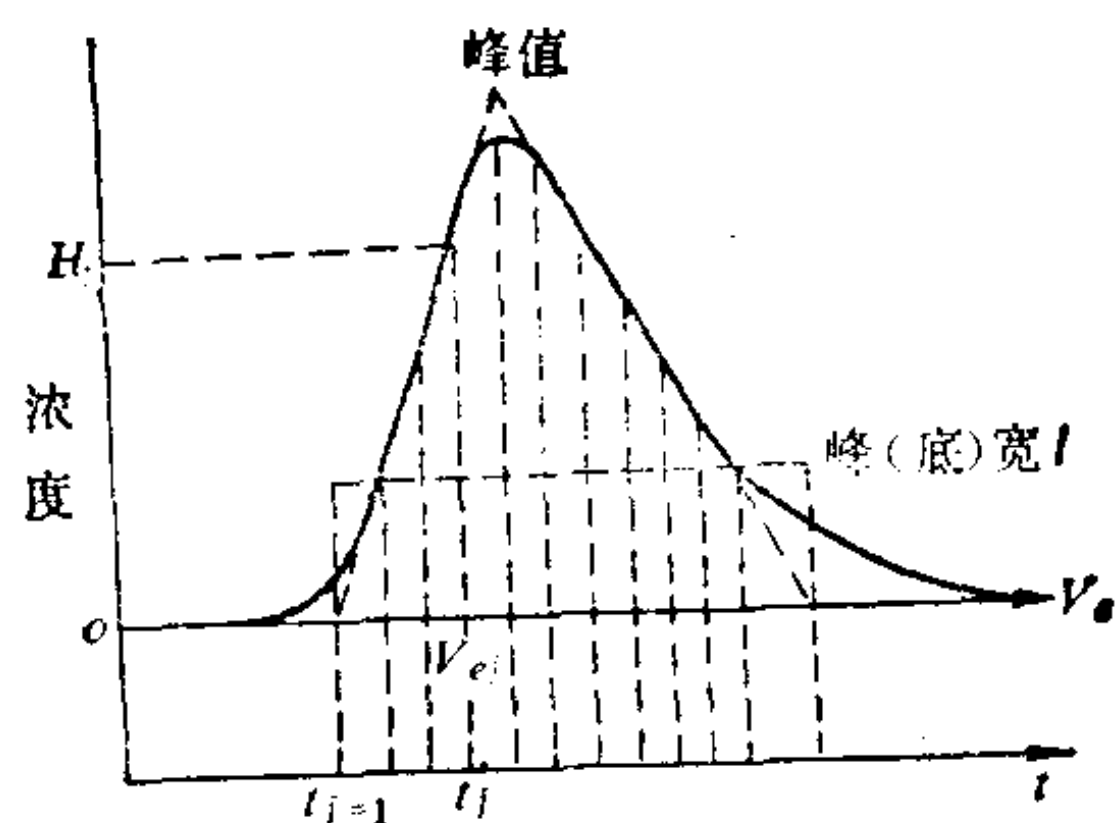


图 6.16 GPC谱图

(每一垂直虚线代表某一级分的淋出体积，
j级分淋出体积 $V_{e,j}$ 的浓度以线高 H_j 代表)

$$W_{f,j} = W_j / \sum_{j=1}^n W_f = H_j / \sum_{j=1}^n H_j \quad (6.5-4)$$

$$\bar{M}_w = \sum_{j=1}^n W_{f,j} M_j = \sum_j H_j M_j / \sum_j H_j \quad (6.5-5)$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_{j=1}^n W_{f,j} / M_j} = \sum_j H_j / \frac{\sum_j H_j}{M_j} \quad (6.5-6)$$

$$d = \bar{M}_w / \bar{M}_n \quad (6.5-7)$$

试样在色谱柱中流动将受各种因素的影响，所以它沿着流动方向发生扩散而使GPC谱图的分子量分布曲线宽度 l 变宽。该效应大小与载体及仪器结构有关，故称为色谱柱的加宽效应。这不难用改正因子校正。若以 \bar{M}_w^* 、 \bar{M}_n^* 和 d^* 分别表示未经校正的表观重均分子量、数均分子量和分散指数，则

$$\bar{M}_w = \bar{M}_w^* / G, \quad \bar{M}_n = \bar{M}_n^* \times G, \quad d = d^* / G^2 \quad (6.5-8)$$

而求此改正因子 G 的理想方法是用已知分子量分布的分散指数 d 之试样，即测定其GPC谱图而求得 d^* ，这样就可算得 G 值。

6.5.2 保护固体微粒在溶液中的分散稳定性

固体在溶液中分散，这是涂料、印刷油墨、油漆中颜料和染色的色料分散等工业生产方面所采用的重要工艺过程。在此领域中通常使用表面活性剂或具有表面活性的树脂类高分子作为分散剂，使它吸附于固体微粒表面上防止凝聚，从而保护微粒在溶液中分散的稳定性。

粉碎成微粒的固体可视为半径 r 的“刚性球体”，它在粘度 η 的分散介质中会因比重差而沉降，其沉降速度 v 可按 Stokes 公式表示：

$$v = 2r^2(\rho - \rho_0)g/q\eta \quad (6.5-9)$$

式中 ρ 、 ρ_0 ——分别为微粒和分散介质的密度；

g ——重力加速度。

如果 $\rho = 3$ 和 $\rho_0 = 1$ 克/厘米³，水的 $\eta = 1 \times 10^{-3}$ 帕秒， $r = 0.1$ 微米，则 $v = 0.44$ 微米/秒，如此小的微粒仍然有沉降的可能。然而，半径为0.1微米的微粒却有布朗运动，在20℃水中的布朗(Brown)运动速度平均为4.3微米/秒。所以，若微粒表面吸附了阻碍表面力场引起凝聚的物质，则微粒能相当稳定地分散在溶液中，不会使粒径变大而发生沉降，即使沉降形成了疏松体也不致于结团，稍搅拌便可再分散。

固体吸附表面活性剂或表面活性的树脂类高分子的目的有以下三方面：

(1) 改善固体对溶液的湿润效果

涂料漆和油墨实际上是非水体系，分散体系必须预先进行处理，让表面活性物质吸附在颜料上，从而改进颜料和分散介质的湿润。例如，二氧化钛或其它颜料先以乙酰丙酮或酞酰亚胺等简单的有机化合物进行表面处理，在120℃干燥后，则易于分散在醇酸树脂—煤油等分散介质中，这样即可改进成品涂料的色调。据报道，若二氧化钛用辛烯酸进行表面处理，由于油性剂以烷基朝外侧进行单分子层吸附，致使亲水性的二氧化钛颜料转变为疏

水性，这也能与非水分散介质发生良好的湿润而被分散。

关于水体系的有机颜料，因对分散介质水的湿润性差，如果不借助分散剂是难于得到良好的分散体系。酞菁蓝(β 型)、甲苯胺红、硫化绿的临界表面张力(γ_c)分别为31.3、27.5、24.7毫牛顿/米，如此低的临界表面张力，显然对分散介质的湿润性很差。如使用含氟类活性剂配制成具有各种比颜料的临界表面张力值更低的水溶液，且借分散设备将这些颜料分散到上述溶液中，其分散性则非常良好。

(2) 促进研磨分散的效果

颜料吸附表面活性物质，可以使表面张力 γ 下降。研磨时由于表面活性物质不断楔入新产生的表面，可以促使研磨能和研磨时间下降。例如，非水颜料分散时，二胺油酸酯和钛酸丁酯的加入能起此作用。另外，用苯乙烯和烯丙醇共聚物与邻苯二酸酐和月桂酸的反应物对二氧化钛进行预处理，并在球磨机内研磨，则它在乙烯树脂中的分散性能会得到大幅度的改善。

(3) 防止凝聚，保护分散的稳定性

依赖表面活性物的吸附，赋予颜料表面双电层与 ζ 电位。由于同号荷电的排斥力，阻碍了颜料微粒的碰撞接触，提高了分散的稳定性。据资料报道，二氧化钛、氧化锌和铬黄等各种无机颜料在水中分散时，可以使用十二烷基硫酸钠(SDS)、乙烯共聚物、甲醛缩合物盐类、聚磷酸等作为分散剂。其中二氧化钛在使用同浓度为0.005摩尔/升的SDS、聚丙烯酸钠(PA)、 β -萘磺酸甲醛缩合物钠盐(NSF)作分散剂时，赋予二氧化钛表面 ζ 电位分别约为40、55、48mV。由此可见，在如此低的浓度下采用SDS的分散稳定性比用PA或NSF的小。如果将二氧化钛在丁醇及丁胺中分散，可使其表面具有70~80mV那样高的 ζ 电位，故其分散十分稳定。

当粒子表面吸附非离子性高分子或表面活性物质时，可以形成一定厚度的紧密状态吸附层，其中的两粒子互相接近，则引起

吸附层的碰撞和重叠，致使体系的自由能发生变化。若 ΔG 为正值会起排斥作用，这是由于吸附层的重叠而使渗透压上升效应（或称反溶剂化效应）（ ΔG_1 ）及妨碍形成吸附层分子的布朗（Brown）运动熵效应（ ΔG_2 ）所致，在强溶剂中更为明显。Carr提出在介电常数高的分散体系中， ζ 电位对分散稳定性的影响大；在介电常数低的分散体系中，吸附层熵效应的影响大。例如，二氧化钛在三聚氰胺树脂的亚麻仁油溶液中分散，因吸附层的熵效应起着重要的作用而使其稳定化。

树脂中夹杂的低分子极性物若有选择地抢先吸附在颜料表面上，它会妨碍高分子的吸附，这样高分子的吸附层就变薄了，使分散变得不稳定，这是高浓度的高分子溶液中经常发生的现象。以各种表面处理的二氧化钛颜料在醇酸树脂中进行分散实验，证实了醇酸树脂中的低分子极性物质在表面有选择吸附的情况下，颜料的分散稳定性比其被高分子吸附情况下的差。有人用放射性原子示踪法进行了醇酸树脂对二氧化钛的吸附实验，结果表明，倘若颜料表面的氧化铝含量多，则高分子的吸附呈现出从表面向外扩散的状态而包含较多的溶剂化（吸附层厚度至少需50 Å以上），于是就显示出防止粒子凝聚的熵效应作用。如果用二氧化硅进行二氧化钛颜料的表面处理，高分子在颜料表面上以平坦扩展状态进行吸附，由于溶剂化程度低而形成薄吸附层，因此熵效应差而不起作用，导致分散体系变得不稳定。

6.5.3 有机颜料在溶液中的表面吸附和分散机理

有机颜料具有较无机颜料更高的着色力和鲜艳的色泽等优点，因此各国都十分重视研究各种专用型有机颜料新品种，探讨将它们以其细微的颗粒高度分散在使用介质中的技术，及其用于油漆、油墨、塑料、涂料和橡胶等的制造工艺，从而满足生产上要求有机颜料在介质或着色物中有优良而稳定的分散性。然而，颜料颗粒的大小及其分布、化学结构和表面特性、晶体结构和物理形态等对其应用性能如分散性，迁移性、附着力等有重要的影

响。实际上并非所有有机颜料都能适应易分散性等应用方面的要求，往往需要将颜料颗粒表面预先覆盖单分子层或多分子层的物质，以致改变其原有的表面特性而提高分散性和附着力等。

在颜料生产过程中，由于生成的初级粒子具有高的表面能量，引起它们彼此之间强烈的表面自由力场吸引作用，使分子迅速增大而成长为晶体。但晶体在不同方向上的成长速度有差异，导致形成片状、针状和长方形等不同的晶体。但颜料晶体的形状在一定程度上会改变其色调，同时也可影响晶体对介质的亲和性。

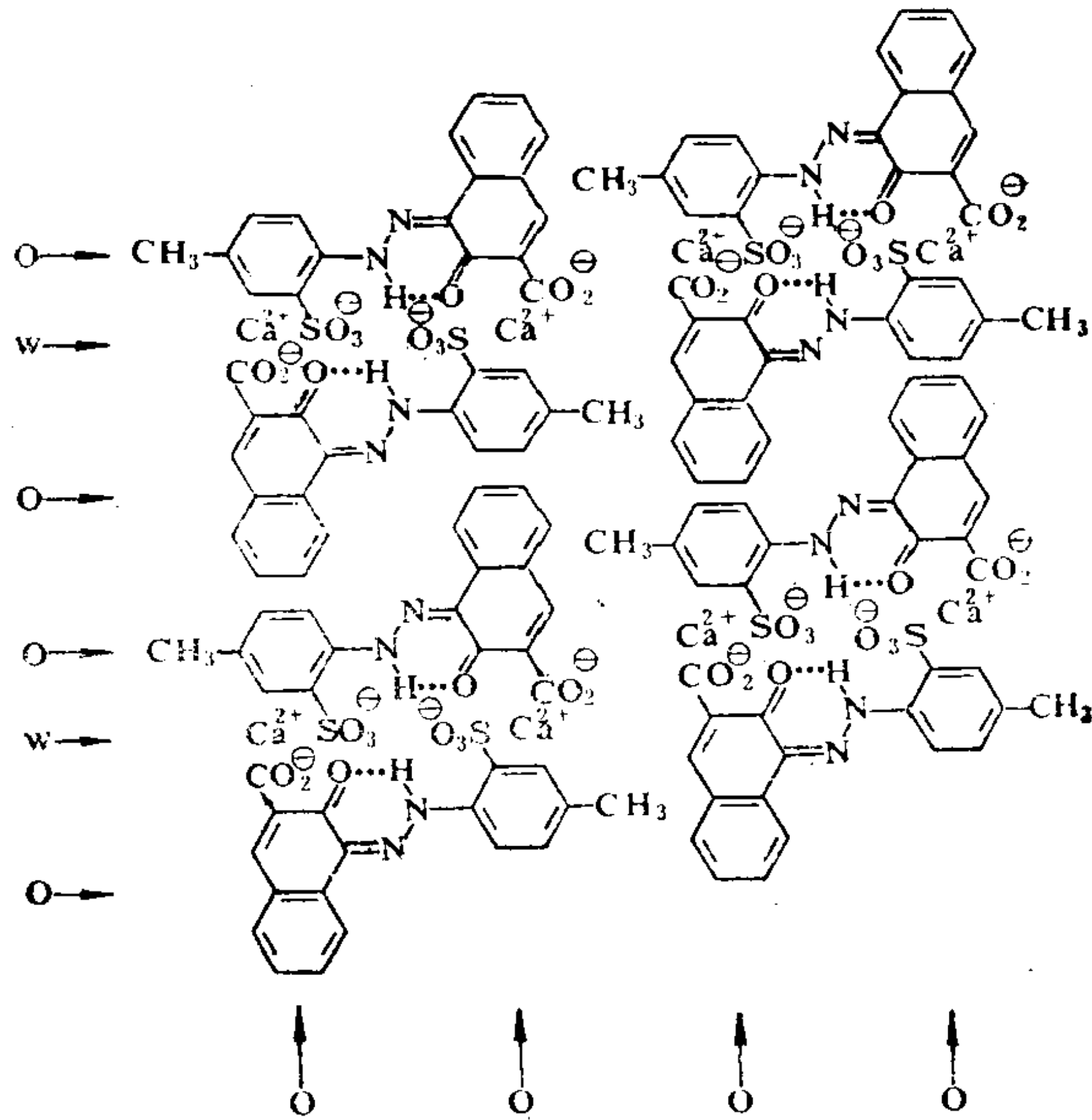
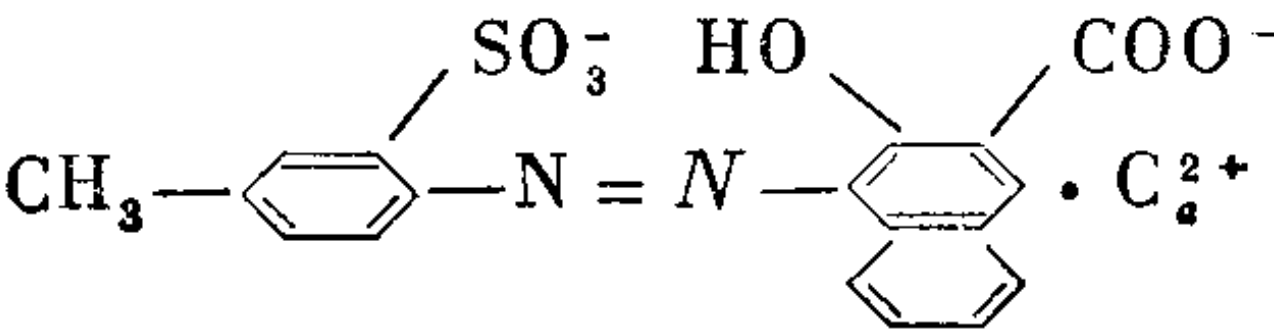


图 6.17 红色偶氮色淀晶体剖平面及亲和性

例如，含有 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 C_a^{2+} 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 等不同极性基团的红色偶氮色淀颜料(C.I.P.R.57: 1)：



分子排列呈平面层叠结构,其中一层剖平面模型示于图6.17。平面的四边结构大部分是亲油性(O)的,只有少数部位是亲水性(W)的,而顶面和底面亲水性(W)的基团暴露得较多,所以它较四边倾向于亲水性。由此可知,晶面上基团所处的位置不同,会引起晶面不同部位的亲和性产生差异。通常,如果某颜料颗粒的顶面和底面具有更多的亲水性基团,就会使这些晶面显示较强的亲水性;若四个侧面具有更多的亲油性基团,则四侧均呈现亲油性。于是,对于片状的颜料晶体,亲水性部分面积必然远大于亲油部分的,因此该颜料显示了亲水性的特征;当颜料晶体为针状时,则其亲油性面积远超过亲水性的,致使颜料成为强亲油性。

虽然可以利用颜料晶面各向亲和性的不同,制备各种晶形而使其与所用介质之间具有不同的相容性,但生产上往往采用可覆盖在晶体表面上的恰当表面处理剂,从而改变颜料表面的亲和性以达到适应使用介质的需要。现根据应用上的要求简介如下:

用于油基印墨或油漆的展色料多为亲油性的,必须对颜料表面进行改性,即使含有亲油性尾基的两亲和物质将亲水端基覆盖在有机颜料亲水表面上,导致亲油性尾基在颜料粒子上产生立体隔离效应,使之易分散于亲油性展色料中。例如,烷基磺酸钠能与颜料中表面含正离子部位以静电引力相互吸引,将颜料变为亲油性;而二苯甲烷的烷基脲衍生物可以芳烃平面吸附在颜料的极性晶面上,且以烷基碳链伸展于所用油性介质中,从而达到易分散的目的。

作为水基印墨或涂料的展色料,它们大多是具有亲水性取代基的树脂(如苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-顺丁烯二酸酐的烷基酯等)。其溶剂为水,但常选加短链脂肪醇等。

为了颜料微粒表面能与极性强的展色料性能匹配,务必选择对颜料微粒亲油性侧面具有吸附能力强的锚定剂。当亲油锚基覆盖了低能的亲油表面而使亲水端基伸向极性强的溶剂和展色料时,颜料微粒就显示出更强的亲水性而使之易分散在介质中。

水基印墨中常用的表面锚定剂有丙烯酸共聚物、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚等衍生物。这些锚定剂以其碳链吸附在颜料亲油性表面部分，而羧酸盐基团、羟基醚基团被溶剂化，于是形成了亲水性保护层。

以铜酞菁衍生物如 $\text{CuPC}[\text{SO}_3^-]_n (\text{H}_3^+\text{NR}$ 或 $\text{H}_3^+\text{NAr})_n$ 、 $\text{CuPC}[\text{SO}_2\text{NHR}$ 或 $-\text{SO}_2\text{NHA r})_n$ 、 $\text{CuPC}[\text{CH}_2\text{NHR}$ 或 $-\text{CH}_2\text{NHA r})_n$ 等处理铜酞菁(CuPC)颜料，可以改善其在水或二甲苯介质中的分散稳定性。由此可见，若在颜料中添加某些特定的颜料本身衍生物，也可改进其在使用介质中的相容性。如果在制备颜料初期加入天然松香或改性松香，由于松香被刚生成的晶核吸附，有效地阻碍晶核的成长，即能使晶核生成速度大于其成长的速度，这样不仅可使所得颜料的粒径细小，而且分布均匀，还能在干燥过程中起着防止聚集的隔离作用，有利于制取稳定的高分散油性涂料。

在水溶液体系中，颜料与介质的界面区内，表面活性剂以亲油基团吸附在颜料粒子表面上，而其亲水基团向水介质伸展，于是组成了保护层，有效地改进颜料在水性介质中的湿润、分散性能，同时尚可提高分散体的贮存稳定性。对于非水的油性体系，表面活性剂是以亲水基团吸附在颜料粒子表面，其疏水性基团被部分非水介质溶剂化而舒展。

在一般情况下，表面活性剂在非水介质内的分散稳定作用远不如它在水中，这主要是由于表面活性剂的亲水性基团在颜料微粒表面的吸附不理想，长链亲油性基有促使逃逸倾向而容易发生一定程度的解吸和扩散所致。为此，开发新型、高效的专用分散剂和表面预处理剂很有必要，它既要具备可富集界面的常规表面活性剂性能，也要有亲颜料的锚定功能基团和亲液体的相容性。

6.5.4 无机-有机复合高分子乳液的合成

近年来，在乳液聚合技术发展的基础上，运用“复合技术”，从而发展了有机高分子与无机粒子复合制取无机-有机复合高分

子微粒乳液的技术。无机-有机复合化这一课题的研究，主要涉及如何提高无机微粒与有机高分子两者间的亲和性这个中心问题而展开的。

提高无机粒子和有机高分子间亲和性的一种方法，就是利用有机表面活性剂对无机粒子表面进行吸附，使其表面覆盖合适的有机吸附层。以此作核进行有机单体的乳液聚合，可以制得无机-有机复合高分子胶囊型乳胶粒。

古泽邦夫等人近年来研究了几种水溶性高分子（羟丙基纤维素HPC、羟乙基纤维素HEC和聚乙烯醇PVA）在硅溶胶粒子及聚苯乙烯乳胶粒表面的吸附行为，结果发现，HPC的吸附效果较好。于是用HPC在 SiO_2 胶粒表面形成吸附层，再以HPC- SiO_2 作核进行苯乙烯(St)的乳液聚合，结果获得了HPC- SiO_2 /pst复合胶囊型乳胶粒。HPC在 SiO_2 胶粒表面形成有机吸附层的厚度及稠密程度对制备复合胶囊型乳胶粒的效果有很大影响，进而对复合乳液的稳定性也有一定的影响。

长井胜利选用聚合型阳离子表面活性剂 $\text{C}_{12}\text{Br}(\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_3\text{CH}_3\text{Br}^-\text{C}_{12}\text{H}_{25})$ 对 SiO_2 胶粒表面进行吸附，可以形成双吸附层，它能与加入的过硫酸钾通过静电吸引作用组成复盐而使苯乙烯可增溶在复盐的双吸附层中，在一定条件下进行苯乙烯的聚合反应也能制得复合胶囊型乳胶粒。

目黑等人根据电性匹配的原则，采用十二烷基硫酸钠(SDS)分别对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 表面进行吸附，能够形成尾尾相对的双分子累积层，且分别以此作核让苯乙烯增溶其中而进行乳液聚合，也能得到较好的复合胶囊化效果。

利用无机粒子在溶液中吸附(或表面键合、静电相互作用等)合成无机-有机复合高分子乳液，除了可作为各种涂料外，还能制取吸水性微胶囊型乳胶液涂布于织物上而成为吸水布，或者制备缓释药物、香水等的微胶囊型乳胶涂布在织物上，可以获得长效香水布或长效药布。另外，这类复合微粒子还可作为高分子催

化剂和色谱用填充剂。在其它领域中的应用也正在开发,但在此不再一一介绍了。

6.5.5 吸附蒸馏

吸附分离技术是二十世纪70年代发展起来的又一种新兴分离技术,如今谷明星、余国琮报道了将多级固液吸附和多级蒸馏过程复合为一体,开发了一种新型的复合分离过程——吸附蒸馏,它是在萃取蒸馏过程的原理基础上建立的。

在吸附蒸馏中,具有高选择性的吸附剂可视为一种与液相不互溶的特殊萃取剂,对于溶液中包含固体多孔吸附剂的气-液平衡体系,可将原来均匀的液相划分为两个组成不同且呈平衡的相,即吸附液相和自由液相,它们与气相呈三相平衡状态。若以二组分体系为例,其气-液平衡和固-液吸附平衡的关系可表示如下:

$$Y_i = K_{li} x_i \quad (\text{气-液平衡}, i = 1, 2) \quad (6.5-10)$$

$$X_i^s = K_{si} x_i \quad (\text{固-液平衡}, i = 1, 2) \quad (6.5-11)$$

式中 Y_i 、 x_i 、 X_i^s ——分别为 i 组分在气相、自由液相和吸附液相平衡摩尔分数组成;

K_{li} 、 K_{si} ——分别为 i 组分的气-液平衡常数和固-液吸附平衡常数。

而体系中自由液相和吸附液相的摩尔量分别为:

$$n_f = V_0 (1 - W_s \times V_s) / \bar{V}_l \quad (6.5-12)$$

$$n_a = V_0 \times W_s \times V_s / \bar{V}_s \quad (6.5-13)$$

式中 V_0 ——体系中液相的总体积;

V_s ——单位重量吸附剂的有效吸附空间体积;

W_s ——单位体积液相中吸附剂的重量 (g/cm^3);

\bar{V}_s 、 \bar{V}_l ——分别为吸附液相和自由液相的平均摩尔体积。

可将处于相互平衡状态的自由液相与吸附液相通称为与气相呈平衡的体系总液相,其摩尔分数组成 Z_i 和以总液相组成表达的气-液平衡关系分别是:

$$Z_i = \alpha X_i + (1 - \alpha) X_i^s$$

$$= [\alpha + (1 - \alpha) K_{si}] X_i \quad (i = 1, 2) \quad (6.5-14)$$

$$Y_i = \frac{K_{si}}{[\alpha + (1 - \alpha) K_{si}]} \times Z_i \quad (i = 1, 2) \quad (6.5-15)$$

式中 $\alpha = n_f / (n_f + n_a)$ ，即自由液相摩尔量与两液相(自由液相和吸附液相)总摩尔量的比值。

由上述(6.5-11)式可以看出，若选择一种吸附剂，它能选择性地吸附溶液中较难挥发的组分(例如组分1)，则 $K_{s1} > 1$ ，而 $K_{s2} < 1$ ，这样，从(6.5-15)式可知，易挥发的组分2在平衡气相中的组成(Y_2)将相对地提高。

在水(1)-乙醇(2)二组分体系中，如果加入沸石3A吸附剂后，所得的气-液平衡曲线如图6.18所示。由此可以得出，因具有极性的沸石吸附剂能选择性地优先吸附极性较强而较难挥发的水，故乙醇组分的相对挥发量明显的提高。谷明星和余国琮在水(1)-乙醇(2)溶液的吸附蒸馏分离实验中采用了沸石13X型吸附剂，发现当沸石吸附剂含量大于0.1(g/cm³液相)时，原气-液平衡曲线上的恒沸点消失。

有关含有固体吸附剂的气-溶液平衡体系的气液分离因子

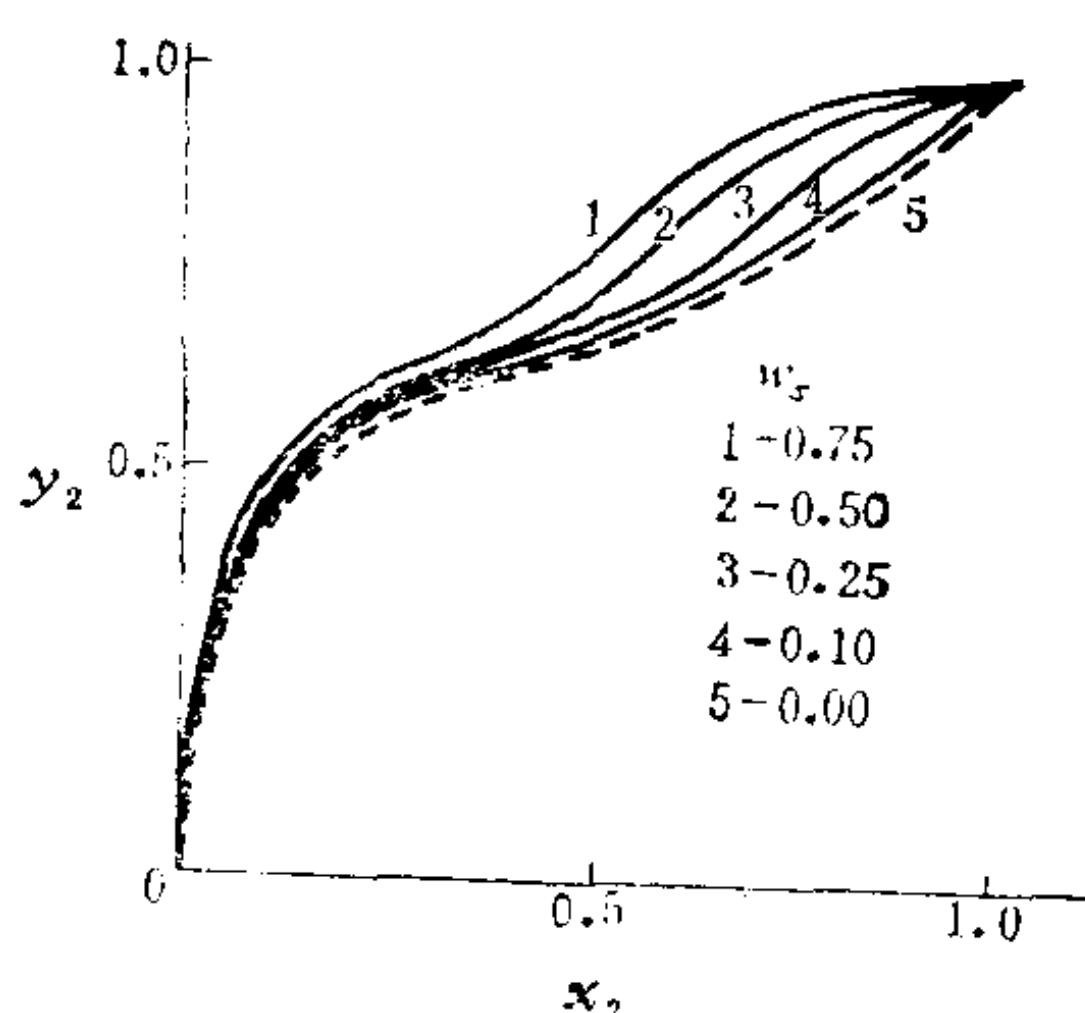


图 6.18 沸石3A吸附剂对水-乙醇溶液的汽液平衡的影响

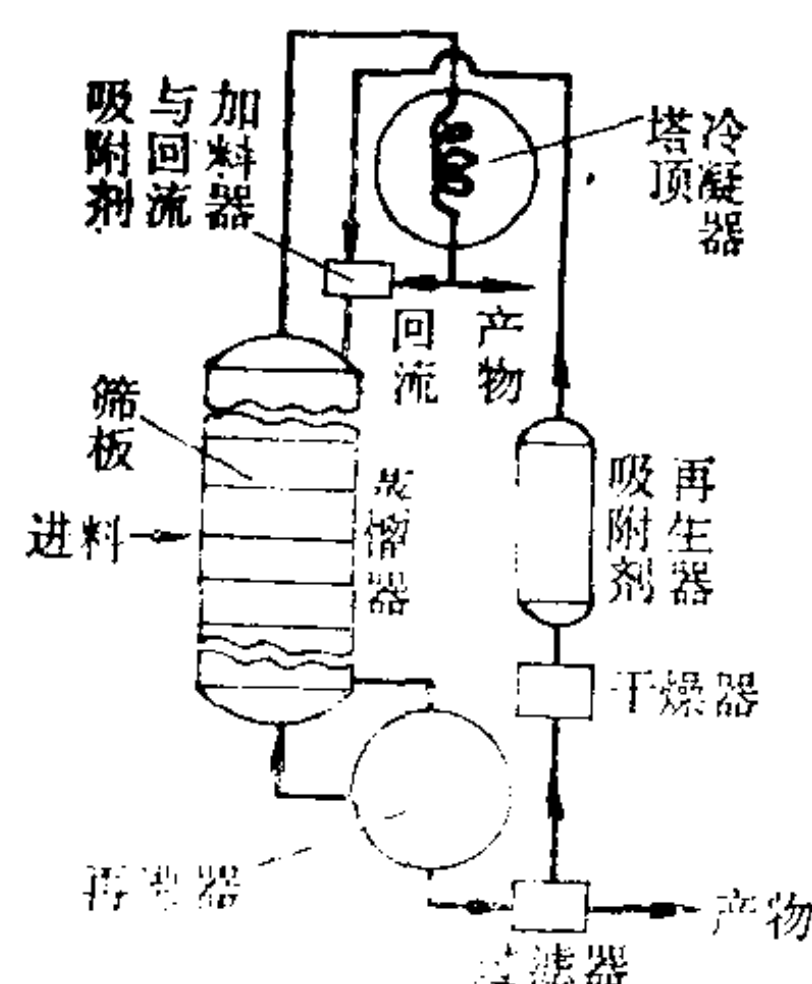


图 6.19 吸附蒸馏过程流程简图

β_{21} ，以体系总液相组成表示如下：

$$\beta_{21} = \frac{Y_2}{Y_1} / \left(\frac{Z_2}{Z_1} \right) \quad (6.5-16)$$

将(6.5-14)式代入(6.5-16)式，可得

$$\beta_{21} = \beta_{21}^0 \times \frac{\alpha + (1 + \alpha) \times K_{s1}}{\alpha + (1 - \alpha) \times K_{s2}} \quad (6.5-17)$$

式中 β_{21}^0 ——原气液分离因子（等于 $\frac{Y_2}{Y_1} / \frac{X_2}{X_1}$ ）。

此式表达了固体在溶液中的吸附对二组分溶液气液分离因子的影响。对于相对挥发度趋近于1的二组分溶液，可以选择适当的吸附剂，使其选择性地吸附溶液中较难挥发组分1，导致 $K_{s1} > 1$ 而 $K_{s2} < 1$ ，这样就能有效地提高该体系的分离因子 β_{21} 。

图6.19为吸附蒸馏过程的基本流程简图。固体吸附剂加入回流液储存器，与回流液一起进入塔顶第一块塔板；在塔内，固体吸附剂与液相逐板并流而下，进行多级固液吸附；在各塔板上与上升气相逆流接触传质，进行多级蒸馏，致使溶液得到逐级分离，吸附剂随着塔底产物排出，经固液分离、干燥和再生，又返回塔顶回流储存器重新利用，在同一塔内实现多级固液吸附和多级蒸馏过程的同时连续操作。

第七章 膜和膜应用

7.1 膜科学技术发展概况

膜材料、制膜技术和膜技术的应用迅速发展,其中以膜分离为主的膜和膜应用是一种新颖分离技术,它将对工业技术改造起着重要的战略作用。许多国家相继开展了这方面的研究和开发工作,并取得明显的经济效益,1990年的国际膜市场达72.92亿美元,1990年世界分离膜的总产值已达22亿美元,并以年递增12%~14%的速度继续发展。

自50年代开始建立膜工业以来,每十年都有一种新的膜工艺得到工业应用。50年代开发了微滤膜和离子交换膜,60年代是反渗透膜,70年代使用了超滤膜,80年代发展了气体分离膜的应用,90年代预计为渗透汽化膜。膜分离与其它过程相结合的杂化膜过程如膜萃取、膜蒸馏以及膜-催化过程和膜-生物反应器,也得到重视和发展。

膜分离技术的关键在于高效分离膜材料的开发,它必须具有高通量和高选择性及膜耐用(耐温、耐溶剂、耐化学药品)、长寿命、易清洗等特性。为此目的世界各国进行了大量分离膜结构与性能之间关系的基础理论研究,美、日、西欧对此投入大量的人力财力(占膜产值的6%~9%)竞相开发新的高效分离膜材料。结果表明,高分子的化学结构、高分子的链结构和形态结构对用于气体分离膜、渗透汽化膜、反渗透膜之均质膜尤其重要,而形貌结构对多孔膜、不对称膜和复合膜底膜至关重要。对于气体分离既要求膜材料提高透气速率,也要求它具有良好的选择性。从结

构与透气性关系研究所得的大量数据说明透过速率与自由体积有关, 选择性与分子链的刚性有关。

(1) 均质膜

均质膜的发展主要是通过膜材料改性的途径来实现。例如, 在聚烯烃、聚炔烃分子中引入三甲硅基基团, 致使高分子的自由体积增加, 从而大大地提高气体的透过速率, 即一般均可使透气性增加一个数量级以上, 聚乙烯基三甲基硅烷就比聚乙烯的透氧速率大了一个数量级以上, 而聚三甲硅基丙炔的透氧速率为7000 barrer, 它比现在广泛使用透氧速率最高的聚二甲基硅氧烷还要高一个数量级而成为迄今透氧速率最高的材料; 若将聚三甲硅基丙炔、聚4-甲基戊烯表面进行氟化或氟磺化处理, 即可在基本保持其透氧速率或略有降低的情况下而使氧、氮的透过选择性大增。

此外, 芳杂环类的僵硬主链也有利于选择性的提高; 调节高分子材料的交联度对于提高膜的分离选择性效果良好; 在高分子膜中添加过渡金属盐或配位化合物等可与某种气体发生相互作用的物质, 也是提高选择性有望之途径。

(2) 多孔膜

用于微滤超滤等的多孔不对称膜, 最重要的问题是表面浓差极化和膜的污垢及其清洗。表面引入荷电基团, 表面化学改性, 表面等离子体处理或聚合都是解决此类问题的有效途径。

通常, 有机膜的缺点是孔度分布较宽, 耐热性差, 但以铝箔阳极氧化所制得的贯通型对称膜和不对称膜是迄今为止表面孔隙率最大而孔径分布最窄的分离膜。陶瓷膜的缺点是脆性, 为此已制得了以Ni基金属网为支撑的ceramesh复合膜。利用热致相转换法可将制备不对称膜的对象扩展到聚乙烯、聚丙烯、聚酯等常温下不熔的结晶性高分子材料。利用光聚合分相的 Sumbeam Process是生产率极高的制备微滤膜工艺。

(3) 杂化膜过程的发展

膜分相和膜萃取已取得一些实际应用，而膜蒸馏由于通量还太低故未得到实际应用，利用表面疏水化的亲水多孔膜在通量上已有很大的突破，很可能会实现商业应用。

膜生物反应器与膜催化是近年来得到迅速发展的新膜过程。由于膜催化在反应同时分离出气体产物、酯化反应和双酚A合成时脱水，有利于化学反应平衡向右移动，因而大幅度地提高产率。

亲和层析是分离纯化生物制品的重要手段，由于其阻力大需加高压，因此一般只用于分析。在 μ 级的多孔膜中引入亲和基团而制备亲和膜获得成功后，就避免此缺点，大大地提高了分离效率，于是容易放大而成为实用的分离纯化生物制品的方法。

具体分离某一物质，往往不能仅靠单一的膜过程来解决，通常需要利用多种膜过程，即综合其各尽所长，这样的过程称集成膜过程，它正日益受到重视。例如，从发酵制备无水乙醇时要用膜反应器、膜蒸馏、分馏及渗透气化等，它将会在国民经济的有关领域得到广泛应用。

我国的膜科学技术发展是从1958年研究离子交换膜开始的。1965年探索反渗透，1967年开始海水淡化会战。70年代进入电渗析、反渗透、超滤和微滤等各种膜的研究或开发。80年代对上述膜技术在苦咸水淡化，纯水和超纯水制备，流体的分离、浓缩和净化有一定应用。

由上可知，膜和膜应用的研究和开发已经非常广泛，而且成果累累，但本章只能阐述其基本知识。所介绍之膜大致归纳为三类：（A）展开膜，系指展开在表面上的一层物质，其厚度达到重力效应可忽略那样薄的程度；（B）单分子膜，即其厚度仅有一个分子程度的膜，例如细胞内的一些膜结构；（C）双重膜，它具有两个独立的界面，各有其特征的表面张力，并有足够的厚度，但与块体比较又是薄层状的，例如液体和空气间存在的一层薄膜。

7.2 液体基底表面的展开膜

首先讨论一种物质在液体表面上的展开作用。例如，在水面上加入一滴不相溶或微溶于水的某一纯液体，这可能会发生以下几种情况：液滴迅速展开成膜；液滴不铺展；起始铺展，而后又收缩成滴。因此，可以采用铺展系数作为判据来预测上述现象是哪一种即将出现。

7.2.1 铺展系数之液面应用

根据水面上液滴图象(见图7.1)和(2.5-1a)式可得：

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B \cos \theta - \gamma_{AB} \cos \phi \quad (7.2-1)$$

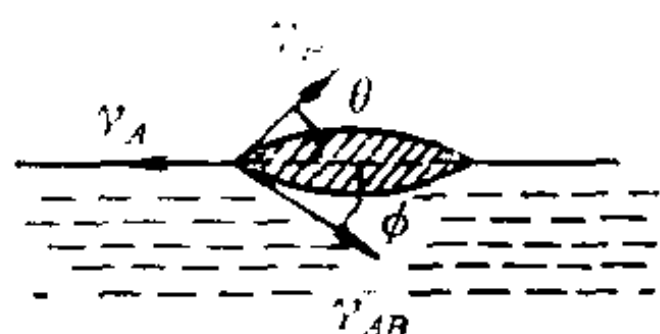


图 7.1 水面上的液滴

由于一般液滴在水面上受重力的影响而变得很薄，因此，可以假设为 $\phi \approx \theta \approx 0$ ，于是上式可变为

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (2.5-1a)$$

式中 $S_{B/A}$ —— B 液滴在 A 液体基底表面上的铺展系数；

γ_B 、 γ_A ——分别为 B 液和 A 液的表面张力；

γ_{AB} —— $A-B$ 界面张力。

γ_B 和 γ_{AB} 产生一种力量力图使液滴收缩，而 A 液表面张力 γ_A 作用于 B 液，力图将液滴拉开。当 $\gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}) > 0$ 时， $S_{B/A} > 0$ ，则 B 液滴铺展成膜；如果 $\gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}) < 0$ 时， $S_{B/A} < 0$ ，则 B 液滴不铺展， $S_{B/A}$ 负得越大，液滴越收缩。表7-1列出了各种液体在水面上的铺展系数，表7-2列出汞表面上各液体的铺展系数。

以上计算所得的铺展系数值是两种完全互不相溶液体（ B 滴在 A 上）接触的情况。实际上，它们相互之间可能会有少许的溶解。所以，遇到两液体相互微溶时，两液体的表面张力都会改变，于是铺展系数也会随着其微溶而变化，直到相互饱和达一定

表 7-1 水面上各种液体的铺展系数 (20℃)

液体 B	$S_{B/A}$	液体 B	$S_{B/A}$	液体 B	$S_{B/A}$
对甲基异丙基苯	10.1	二碘甲烷	-26.5	苯	8.8
壬酸乙酯	20.9	碘苯	-8.7	异戊烷	9.4
二溴乙烷	-3.2	庚烷(30℃)	0.2	油酸	24.6
邻溴甲苯	-3.3	己烷	3.4	庚酸	32.2
二硫化碳	-8.2	硝基苯	3.8	正辛醇	35.7
三溴甲烷	-9.6	甲苯	6.8	异戊醇	44.0

表 7-2 汞面上各种液体的铺展系数

液体 B	$S_{B/A}$	液体 B	$S_{B/A}$
碘乙烷	135	苯	99
油酸	122	己烷	79
二硫化碳	108	丙酮	60
正辛醇	102	水	-3

值。例如，纯异戊醇 (B) 的 $\gamma_B = 23.7$ 达因/厘米，微溶水 (A) 饱和后 $\gamma_{B(A)}$ 变为 23.6 达因/厘米。纯水 (A) 的 $\gamma_A = 72.8$ 达因/厘米，微溶异戊醇 (B) 达饱和的 $\gamma_{A(B)} = 25.9$ 达因/厘米，而水和异戊醇的界面张力 $\gamma_{AB} = 5$ 达因/厘米。当纯水表面上滴加异戊醇时，则

$$\text{起始: } S_{B/A} = 72.8 - (23.7 + 5) = 44.1$$

$$\text{最后: } S_{B(A)/A(B)} = 25.9 - (23.6 + 5) = -2.7$$

因此，在水面上出现奇特的现象，起始时异戊醇迅速地铺展在水面上，随着它们相互微溶至饱和，微溶水的异戊醇又迅速地收缩成似透镜状，其它之例可见表7-3和表7-4。对于以水为基底的情况下，这种现象是不少的。这大概是由于微溶的有机物能富集在水表面而引起水表面张力很大的降低，以致它低于另外两个界面张力之和。所以，平衡时水面上的过剩液体集中而形成似透镜状。实际上，未被覆盖的水面上还有一单分子吸附层。

表 7-3 各液体与水界面上起始和最终的铺展系数

液体 B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
异戊醇	23.7	23.6	25.9	5	44	-2.7	-54	-1.3
苯	28.9	28.8	62.2	35	8.9	-1.6	-78.9	-68.4
二硫化碳	32.4	31.8	70.3	43.4	-7	-9.9	-88.8	-86.9
正庚醇	27.5			7.7	40	-5.9	-56	(-9.5)
二碘甲烷	50.7			41.5	-27	-24	-73	(-59)

表 7-4 各液体与汞界面上起始和最终的铺展系数

液体 B	γ_B	$\gamma_{B(A)}$	$\gamma_{A(B)}$	γ_{AB}	$S_{B/A}$	$S_{B(A)/A(B)}$	$S_{A/B}$	$S_{A(B)/B(A)}$
水	72.8	(72.8)	448	415	-3	-40	-817	-790
苯	28.8	(28.8)	393	357	99	7	-813	-721
正辛烷	21.8	(21.8)	400	378	85	0	-841	-756

汞: $\gamma_A=484.8$ 达因/厘米

7.2.2 铺展系数的测定与界面张力及粘附功关系

本世纪中叶，人们已开始以“活塞膜”和膜天平来研究液体在水面上的铺展压。然后，通过铺展压求得铺展系数和计算两液界面张力及粘附功。“活塞膜”技术是以一不溶性、不挥发的表面活性化合物，如硬脂酸、软脂酸或甘油三硬脂酸脂可在水面上形成单分子层吸附膜，作为传递表面膜压的功能性膜技术。将一小滴欲测铺展压或铺展系数的液体置于上述不溶的“活塞”单分子层膜遮盖面中心，它即成为一漂浮的透镜，随此液体透镜铺展而产生的压力，通过“活塞膜”传递到膜天平上的漂浮阻挡栏。利用膜天平上既可滑动又能固定的阻挡栏，调节自身与漂浮阻挡栏之间的面积，直至“活塞膜”让铺展的液体透镜变得足够薄，以致重力效应不影响薄膜压力，即滑动那固定的阻挡栏使其稍微位移，而待测液体薄透镜随之收缩或扩展，在15~30秒内不会引起漂浮阻挡栏所连接的膜天平指示的膜压力变化，此时观察到的恒定压力即为该液体在水上的铺展压。

由前述的铺展系数定义式 (2.5-1a) 可知, 它是液体在铺展过程中产生的表面自由能变化。经热力学论证得到如下结论: 对于有正铺展压的任一液体 b 在液体 a 上观察到的起始铺展压 $F_{b/a}$ 必等于起始铺展系数 $S_{b/a}$ 。将纯液体 b 在纯液体 a 上铺展时的铺展系数称为起始铺展系数即 $S_{b/a}$ 。当 b 中饱和了 a 和 a 中饱和了 b 时的铺展系数是最后铺展系数 $S_{b(a)/a(b)}$, 它等于 $\gamma_{a(b)} - \gamma_{b(a)} - \gamma_{a(b)b(a)}$ 。相应地, 纯 b 滴加到纯 a 上在极短时间内所测得的铺展压即为起始铺展压 $F_{b/a}$, 而相当长时间后当它们相互溶解达到各自饱和即 a 在 b 中和 b 在 a 中各自溶解平衡时, 所测得的铺展压为最后铺展压 $F_{b(a)/a(b)}$ 。假如两液体也与它们的蒸气形成一平衡体系就成为平衡铺展压。

实验中所观察到的施加于漂浮阻挡栏而由膜天平指示的 $F_{b/a}$ 是纯 b 液滴静置在液 a 上, 由不溶性单分子层“活塞膜”包围而传递 b 的铺展压, 它应等于 $\gamma_a - \gamma_{a*}$ (b 的铺展压与“活塞膜”传递的压力是等同的)。其中 γ_a 是纯液体 a 的表面张力, γ_{a*} 是以吸附单分子层“活塞膜”覆盖 a 所呈现的较低表面张力。值得注意, 添加一滴纯 b 于 a 上之后, 必须相当迅速地利用与漂浮阻挡栏连接的膜天平进行压力测定, 这样 a 与 b 之间的溶解效应可以忽略。因而可得

$$\gamma_a - \gamma_{a*} = \text{“活塞膜”压力} = F_{b/a} \quad (7.2-2)$$

若固定的阻挡栏沿着盛液体 a 的槽滑动, 使固定与漂浮的阻挡栏间所限制的面积从 A 减少到 $A - \Delta A$, 由于稳定状态的“活塞膜”压力 ($\gamma_a - \gamma_{a*}$) 能保持不变, 则液体 b 薄透镜势必也要减少 ΔA , 即液体 b 的气-液界面面积将减少 ΔA 。因此, 它的表面自由能将减少 $\gamma_b \Delta A$ 。相应地, 液体 b 与 a 间的界面面积也会减少 ΔA , 而其界面自由能减少 $\gamma_{ab} \Delta A$ 。液体 a 的气-液界面由于固定的阻挡栏移动而使表面自由能增加 $\gamma_a \Delta A$ 。因稳定状态的单分子层“活塞膜”仅起传递铺展压作用, 所以不仅 ($\gamma_a - \gamma_{a*}$) 未变, 且“活塞膜”所占据的整个面积保持常数。对于这种表面体系可应用热力学第二定

律，在上述压缩体系所作的外加功必等于自由能增加 $(\gamma_a - \gamma_{a*})\Delta A$ 。所以

$$(\gamma_a - \gamma_{a*})\Delta A = (\gamma_a\Delta A) - (\gamma_b\Delta A) - (\gamma_{ab}\Delta A)$$

或 $(\gamma_a - \gamma_{a*}) = \gamma_a - \gamma_b - \gamma_{ab}$ (7.2-3)

由于

$$\gamma_a - (\gamma_b + \gamma_{ab}) \equiv S_{b/a}$$

由此可得

$$F_{b/a} = \gamma_a - \gamma_{a*} = S_{b/a} \quad (7.2-4)$$

倘若给予液体 a 和 b 的分子足够时间进行相互扩散经界面达到本体溶解平衡，即可进行相似的推理。此时所测得的是最后铺展压，它势必等于 $S_{b(a)/a(b)}$ ，即

$$F_{b(a)/a(b)} = S_{b(a)/a(b)} \quad (7.2-5)$$

由此可见，显然能通过单分子层“活塞膜”——膜天平技术测得铺展压而求出液体 b 在液体 a 上的铺展系数。这种方法的优点是每次测定仅需一滴 b 液体，测定完毕只需几分钟，易挥发的苯或环己烷之类的化合物均能作出较可靠的测定结果，且因有机液体的氧化或其它化学变化对铺展性质的不良影响也会大大地减少。

由于液体 b 与 a 的可逆粘附功可用

$$\bar{W}_{ba} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab}$$

表示，而液体 b 的可逆内聚功也能以下式表示：

$$\bar{W}_{bb} = 2\gamma_b$$

由此可导出

$$\bar{W}_{ba} - \bar{W}_{bb} = S_{b/a} \quad \text{或} \quad \bar{W}_{ba} = 2\gamma_b + F_{b/a} \quad (7.2-6)$$

和 $\gamma_{ab} = (\gamma_a - \gamma_b) - F_{b/a} \quad (7.2-7)$

于是从 $F_{b/a}$ 、 γ_a 、 γ_b 的测定，还可计算 \bar{W}_{ba} 和 γ_{ab} 值。

根据液体 b 与 a 的界面张力测定也可以由(7.2-3)式计算而得 $S_{b/a}$ 值。虽然第一章中介绍的液体表面张力的几种测定方法，如滴重法、吊环法等均能用于两液体间的界面张力测定，但在此再介绍另一种适用于较高粘度液体或高分子融熔液物系的界面张力

测定方法，它常称为离心旋转水平管法。

若将一密度较大的液滴 α 注入装有较小密度的液体 β 之旋转水平管中央，当水平管旋转时，液滴 α 开始变形，旋转速度必须逐渐增大至重力之影响可忽略不计的程度。当旋转所产生的离心力和 α 、 β 两液体间界面张力相平衡时，液滴沿着旋转轴方向变形的程度与水平管每分钟旋转数（转速越大，离心力越大）和界面张力的大小有关。在不同转数条件下研究了液滴 α 的变形状态，即可求出液体 α 和 β 间的界面张力。界面张力与两液体密度差 $\Delta\rho$ ，旋转角速度 ω （转数/分）以及液滴形状（以 $\frac{1}{2}$ 液滴主轴长度表示）之间有如下关式：

$$G(1/\gamma_{\alpha\beta})^{1/3} = H(r^3/\gamma_{\alpha\beta}) + 1 \quad (7.2-8)$$

$$G = \frac{3}{2}x_0(\Delta\rho \times \omega^2/4)^{1/3} \quad (7.2-9)$$

$$H = \Delta\rho \times \omega^2/4$$

式中 r ——表示和旋转水平管中变形液滴 α 同体积的原液体 α 之球半径；

x_0 ——液滴 α 变成圆端柱体的 $\frac{1}{2}$ 主轴长度。假如测得了不同转速时柱体的 $\frac{1}{2}$ 主轴长度即可分别计算而得对应的 G 和 H 值。这样也就可用下式：

$$\gamma_{\alpha\beta} = [G_1 - H_1(G_1 - G_2/H_1 - H_2)]^3 \quad (7.2-10)$$

计算得 $\gamma_{\alpha\beta}$ 。它们之间的铺展系数便可由(2.5-1a)式计算而得。

7.3 单分子膜

对于不溶性物质所形成的膜，其表面过剩量就是它被放置在单位面积上的量。它往往呈现出一些可直接测定的表面性能，例如表面膜压力 π 。

7.3.1 单分子膜的制备与膜压力

若将长链烷基或含双键烯基 (R) 且带极性基团 (x) 的有机物, 用挥发的非极性有机溶剂制成极稀溶液, 滴加于大面积的水面上。这类不溶或微溶性有机物与水的界面张力 $\gamma_{ow} <$ 水的表面张力 γ_w 。由于它的铺展系数为正值, 所以可随着溶剂而迅速地完全铺展开, 待溶剂挥发完后即在水面上形成单分子层膜。采用这种制备方法的优点是可定量地测得极少量物质在固定水表面上的行为。

由于上述的表面活性物质在水面上以单分子层存在, 水的表面张力有很大的降低, 其降低值 $\pi = \gamma_0 - \gamma$, 此为第二章2.2节所提及的表面膜压力。其中 γ_0 是纯水的表面张力, γ 是铺开单分子层有机物之后的水表面张力。表面膜压力是由于铺开单分子层不溶性物质后, 就使基底液体表面张力降低, 从而产生与纯水表面的二维压力差, 亦就是由于“表面自由能减少原理”推动下的表面单分子层膜中二维分子运动时对膜界线所施的压力。表面膜压 π 值的大小, 与水和有机物的化学性质、温度、所加上述的这类有机物量及被覆盖面积大小 (即表面上密集程度) 有关。

若要选用一种既不溶于水、也不挥发的表面活性物质, 其 RX 中的 R 应具有至少含10或10个以上碳原子的烃基憎水端, 而 x 可以是 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-CONH_2$ 、 $-COOR'$ 等极性基团, 或 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 负离子基团, 或 $-NR_3^+$ 。它们在水表面上形成单分子层后每个分子均能定向排列在水面上。如果在水表面上横放一个可平移的屏障, 即可控制所加入的物质定向排列在一定表面积内。倘若改进定量的滴加技术, 就可从该物质的准确滴加数量, 算出在一定表面积中的每个分子所占有的面积。但要测定单分子层膜的表面膜压, 必须采取各种措施以防洁净表面的污染。

图7.2(a) 是一种测定单分子膜形成过程的方法。该方法是将盛水浅盘边缘涂上憎水的惰性物质 (如石蜡), 加入的水略高

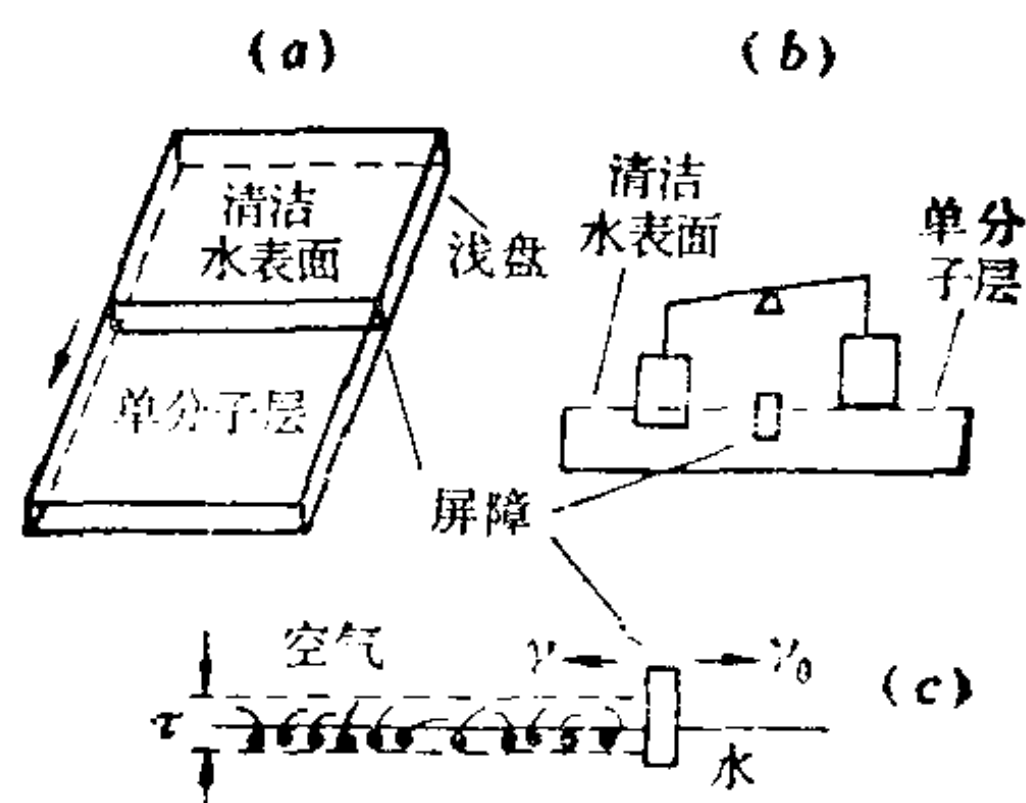


图 7.2

- (a) 控制单分子层面积的图解;
 (b) 测定屏障两边表面张力差值的Wilhelmy平板仪;
 (c) 水气界面上屏障两侧情况。

于浅盘边界，用一根洁净的刮棒将水面上一切污物清除，然后滴加可形成表面膜的物质，通过能平移调节的屏障有效地截住表面膜。起初，使表面膜物质在水表面上尽量地铺展；随后，平移屏障使膜表面积缩小，表面能即随着膜表面积的缩小而逐渐降低，表面张力也就越来越小，其相对下降值 $(\gamma_0 - \gamma)$ 越来越大；最后，形成紧密排列的单分子层。

另外一种方法见图7.2 (b)，这是用一对Wilhelmy板与天平两臂相连，其中一平板以竖着插入清洁水表面，另一竖立平板仅与单分子膜接触。在两平板间放置一屏障（可用涂石蜡的硬纸制成），它将液体表面分隔成二部分，由于其中一部分有了单分子层膜而使屏障两侧的表面张力显著地不同。表面张力较高的一侧对竖立平板的拉力较大，使竖板进入水中的部分较多。从一对竖立平板所形成的倾斜程度，可以看出两侧表面张力的差值或膜压的大小。假设屏障两侧竖板的截面长 l 和厚 t 相同，平衡之后与液体的接触角 θ 也相等，两竖立平板间受力的关系为：

$$\begin{aligned} W_{\text{洁净}} - W_{\text{有膜}} &= 2(l + t)(\gamma_0 - \gamma) \cos \theta \\ &= 2(l + t)\pi \cos \theta \end{aligned}$$

如果移动屏障使单分子膜所占面积缩小，则膜压 π 势必增加。这

可直接从天平($W_{\text{洁净}} - W_{\text{有膜}}$) 差值算出 π 。

膜压 π 与单分子层膜面积 A 之间的关系极为复杂。当 A 很大时, 则 A 与 π 成简单的反比关系, 即可服从4.4所导出的二维空间理想气体状态方程。当膜面积 A 随着屏障移动而逐步缩小后, 该体系就会出现许多非理想化复杂因素的影响。

7.3.2 表面膜压的测定与Langmuir膜天平

Langmuir等人根据表面膜压的概念, 即表面膜压实质上就是洁净的纯液体表面自由能与具有表面膜的该液体表面自由能之差值。它呈现出作用于屏障两侧单位长度上的表面张力差值, 而此差值即相当于膜铺展时施加于漂浮的平卧屏障单位长度上的力。于是发展了新的实验技术, 设计出膜天平。

图7.2(d) 是Langmuir膜天平的简图。天平的一臂固定在漂浮水面上的平卧屏障上, 此屏障两端用憎水细丝(或薄的铂、金片)与浅盘两边内侧相连, 用以阻挡表面膜分子越过屏障跑到洁净表面一方。而另一可移动的屏障向平卧屏障近移压迫单分子膜时, 就使膜所占面积缩小, 从而引起表面膜在漂浮的平卧屏障上产生的压力发生变化, 促使和它以钢丝连接的扭丝扭转了一定的角度。这既可加砝码使扭丝恢复原处, 此添加的砝码相当于漂浮的平卧屏障在膜面积为 A 时所受的膜压力, 也可根据扭丝所扭转的角度计算其压力。由于将扭丝扭转一定的角度需要作功, 故可设能移动屏障的边长为 l , 当表面膜的面积一定时, 作用于屏障

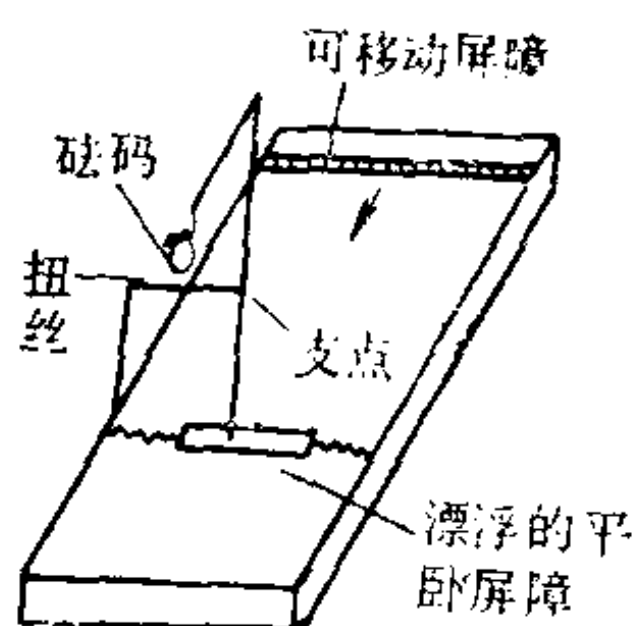


图 7.2(d) Langmuir膜天平简图

单位长度上的膜压为 π_{Ai} , 如果屏障移动 dZ 距离而使表面膜面积缩小, 则此表面膜体系的表面自由能增加 dG , 它必等于屏障移动 dZ 距离所作的可逆功, 也就是扭转扭丝所需

的可逆功 dW 。因此

$$dG = dW = \pi_{Ai} l dZ \quad (7.3-2)$$

由此可得

$$\pi_{Ai} = dW / l dZ \quad (7.3-3)$$

按此原理，从 dW 与 dZ 关系曲线的斜率，将扭丝的扭转角度换算成膜压力，直接标在刻度盘上即可读得。

由于膜所处的状态受温度影响很大，所以，测定膜压的实验必需在恒温下进行，从而得到 A 与 π 关系。每个分子所占据的面积，也可由膜面积 A 除以滴加在表面上的分子总数 $n\tilde{N}$ 求出。

7.3.3 表面电势和表面粘度

(1) 表面电势

除了上述的表面膜压之外，表面电势也是一种膜性质，不过所讨论的不是膜表面电势值，而是在液体表面上膜展开前后的表面电势差 ΔV ，它主要是由展开的单分子膜引起的。设表面膜的每单位面积中有 N 个有效偶极矩 μ_e （它与表面成膜的极性分子数成比例），根据 Helmholtz 二平板电容器公式，表面电势差为

$$\begin{aligned} \Delta V &= \sigma d / \epsilon_0 \epsilon_r = N e d / \epsilon_0 \epsilon_r \\ &= N \mu_e / \epsilon_0 \epsilon_r = N \mu \cos \theta / \epsilon_0 \epsilon_r \end{aligned} \quad (7.3-4)$$

式中 d ——二平板极的距离；

σ ——极间的电荷密度；

μ ——展开膜内分子偶极矩；

θ ——膜内分子偶极的实际方向与垂直方向的倾斜角。

然而，水的表面结构会随分子膜形成而变化，所以 ΔV 应是成膜分子与水表面结构重排的共同贡献，因此，上式太简单化了。成膜分子易被表面电荷和基底界面天然势场所极化，Mac Donald 和 Barlow 提出了更完全的公式

$$\Delta V = N [\alpha (4\pi q + F) + \mu_e] / \epsilon_0 \epsilon_r \quad (7.3-5)$$

式中 α ——吸附质分子极化率；

q ——吸附质的电荷密度；

F ——界面天然的表面电势。

测定表面电势的方法之一是应用涂有如钋或 ^{241}Po 类 α 发射体

的金属探针，将它置于液面上方附近的空间，由于它使空气电离而导致探针与液面间具有导电性能。另一参比电极（如银-氯化银电极）插入液中。前者串连作为示零器的静电计或高阻抗直流伏特计，并接入标准电位计电路〔见图 7.3 (a)〕；后者连接可调电位计一端，通常测定有膜与无膜时的表面电势差值。

测定表面电势的另一方法是使用音频振荡器所输出的音频电流，让它流到作为压电元件的晶体四水酒石酸钾钠或扩音器磁铁上发生振动，此振动传递到平行地置于离液体表面约0.5毫米的

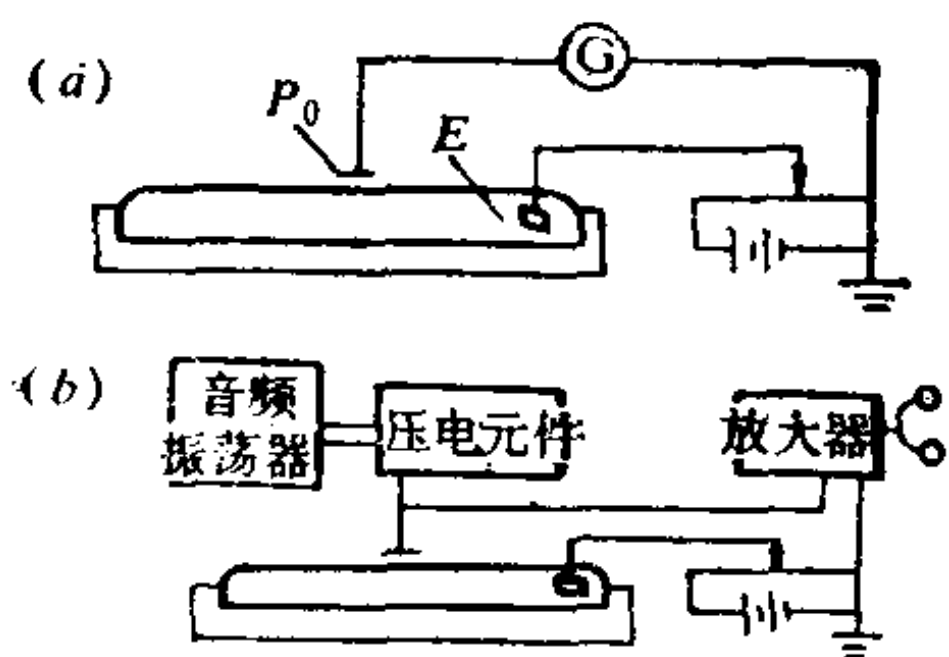


图 7.3 表面电势的测定

(a) 针(Po)电极法：E为参比电极，G为电流计。

(b) 振动电极法。

小平盘上，这会引起盘与表面间隙内空气电容量的相应变化。由于小盘与另一插入液体的电极连接到第二电路〔见图 7.3(b)〕，于是该间隙空气电容量的变化则产生了交流电，其大小取决于跨越间隙的电势差，它由交流放大器放大后送入耳机即发出嗡嗡声，调节电

位计直到耳机无噪声为止，就可测得无膜与有膜液体的表面电势差值至约0.1的毫伏精确度。

(2) 表面粘度

膜具有的表面粘度可分为表面膨胀粘度和切变粘度二类型。对于膜的表面膨胀粘度 η_e 与单位时间内面积变化率及其表面张力改变值（即表面膜压）的关系式可写为

$$\Delta \gamma = \eta_e \frac{dA}{A} / dt \quad (7.3-6)$$

$1/\eta_e$ 表示单位表面膜压引起单位时间面积变化的分数。其中 η_e 的相当平衡量

$$d\gamma/d\ln A = E \quad (7.3-7)$$

称为表面弹性模量。倘若移动屏障以保持 $d\ln A/dt$ 相对速度为

常数的条件下扩大表面，同时使用Wilhelmy吊片法（吊片置于二屏障间无液体运动处）测定表面张力升高值，即可得 η_e 。

如果要促使表面上单元长度为 l 的二单元线间发生以速度梯度 dv/dx 的相对移动，则所需施加的力是

$$f = \eta_s l dv/dx \quad (7.3-8)$$

式中 η_s ——膜的切变粘度

根据(7.3-8)式，Harkins等导得了在窄缝表面粘度计中膜粘性流动公式的改正式为

$$\eta_s = \frac{\Delta \gamma a^3}{12l(dA/dt)} - a\eta/\pi \quad (7.3-9)$$

式中 l ——窄缝长度；

a ——窄缝宽度；

η ——基底溶液的溶剂粘度；

$a\eta/\pi$ ——溶剂的拖曳作用改正项；

$\Delta \gamma$ ——窄缝两侧各移动屏障施加在膜上的二维静压差（毫牛顿/米）；

dA/dt ——在二维静压差 $\Delta \gamma$ 下测得膜流过窄缝的面积流速。

只要调节两移动屏障使膜在窄缝两侧受到一定的二维静压差，驱使膜流经窄缝从高膜压侧向低膜压侧流动，即可测定此面积流速 dA/dt 而算得 η_s 。

表面粘度的其它测定方法及其讨论可参阅有关著作。因篇幅有限，不再介绍。

7.4 单分子膜的各种状态

从测定和研究 π 与 A 的关系中发现，膜在不同条件下的性质如 π 与 A 的关系等有明显的差别。由于它们基本上属于物理吸附，膜行为相似于物态的现象，于是在一般情况下单分子膜可分为气态膜、液体扩展膜、液体凝聚膜和固态膜等。

7.4.1 气态膜(G)

单分子膜内分子呈现气态行为, 通称气态膜, 它与 π 及分子所占面积有关, 参见图7.4(a)。当表面压很低时, 可以认为膜内分子服从理想气体行为, 即

$$\pi\sigma = \pi A/n\tilde{N} = kT$$

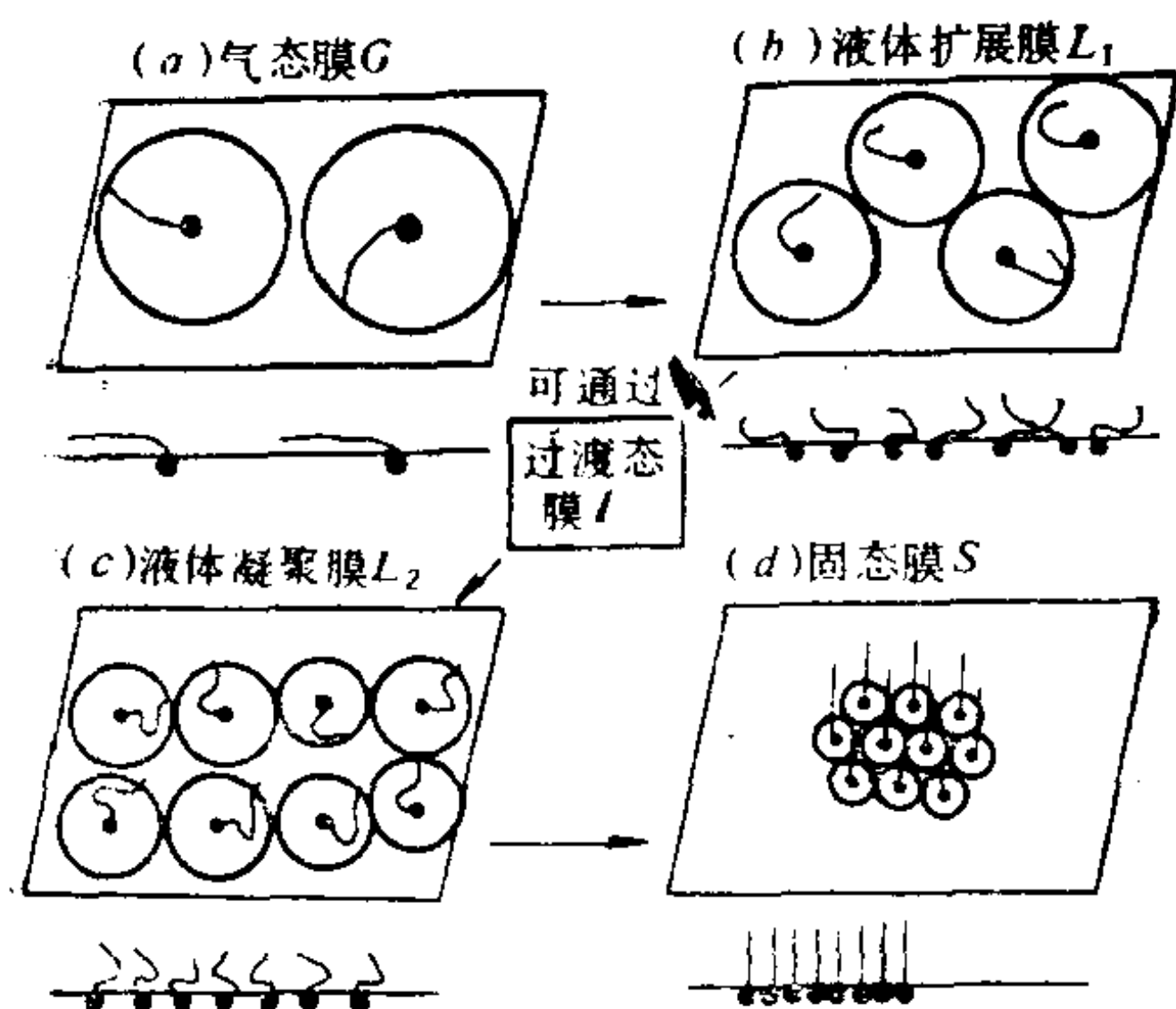


图 7.4 各种状态膜及其变化过程示意

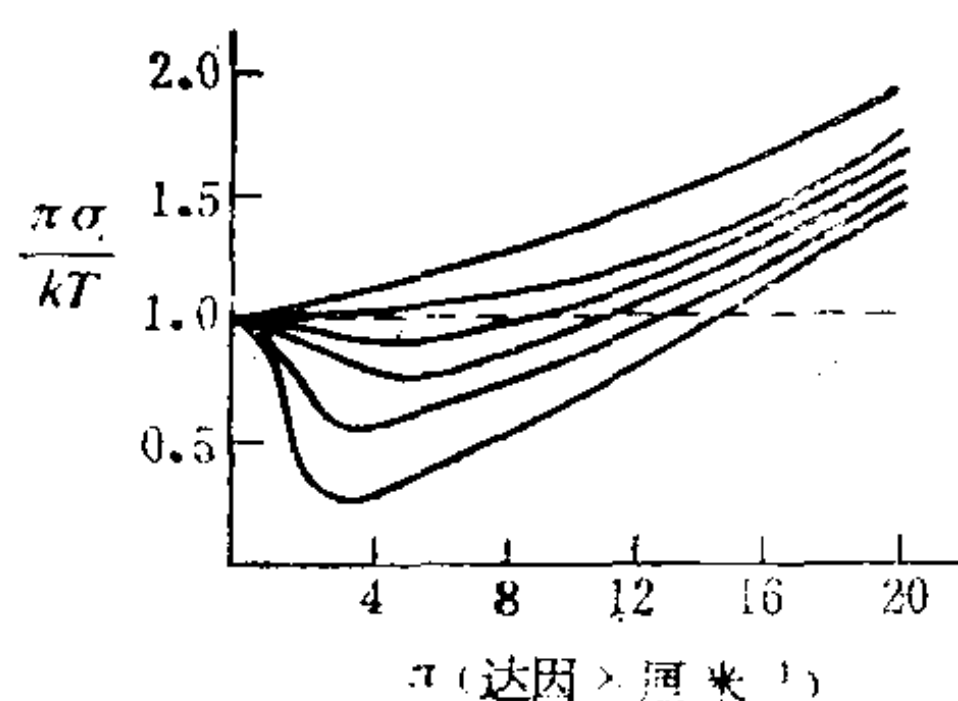


图 7.5 C_4 、 C_6 、 C_8 、 C_{10} 、 C_{12} 正链烃羧酸同系物的曲线

在气态膜中表面活性物质(例如链烃类)几乎是平卧在表面上的。它有一个 πl^2 面积或更大一些的活动范围(l 是链烃之链长)。利用上述公式可求出 πl^2 面积下每个分子所产生的膜压值。当 25°C $l = 10 \text{ \AA}$ 时, $\pi = kT/\sigma = 1.38 \times 10^{-16} \times 298 / [3.14 \times (10^{-7})^2] = 1.31 \text{ 达因/厘米}$ 。上面所计算的每个分子占据面积是指气态膜分子最接近的距离。一般, 气态膜中的分子可游动面积能达 10^8 \AA^2 数量级。如果由于离子型表面活性物质在溶液中电离而带电, 则引起相互排斥, 每个“分子”所占的“有效”面积还会增加。

从不同的正链烃羧酸同系物的 $\pi\sigma/kT$ 对 π 作图(见图7.5)。当链短的羧酸在水中的溶解度较大时, 就要用Gibbs方程来描述。随着链越来越长时, 即要以类似实际气体对理想气体的偏差来解释。链越长, 其低压区所呈现的负偏差则越大, 这是由于分子间

的相互吸引力越来越大所致；在高压区却出现正偏差，它是分子体积因素所造成的，在二维体系中是指表面上的分子占有一定面积才会有正偏差。上述这些因素都会引起表面膜分子对理想气体行为产生偏差，因此，通常以Vander Waals形式的方法来对非理想化进行修正，即

$$(\pi + a/\sigma^2)(\sigma - b) = kT$$

b 相当于分子截面积 σ_0 ，它可根据表面膜的不同状态代之以 σ_{0L1} 、 σ_{0L2} 或 σ_{0s} 。

7.4.2 液体扩展膜与二维体系的“气”-液平衡

液体扩展膜是一种由气态膜压缩经气-液平衡得到的液态表面膜。这种状态的膜比体相液体的压缩性大得多，它在 π - σ 关系测定中所得的曲线外推至 π 为零时的面积，可比分子的横截面积大好几倍，但小于烃链长所扫过的面积 πl^2 ，说明此膜结构具有一程度的松散性。通常含有高极性基团的长链化合物如酸、醇、胺和腈等非水溶性表面活性剂，可得 L_1 态膜。正如图7.6示出的指定正链烃醇（如十四烷醇）的 π - σ 关系曲线中 L_1 线段，其外推至 $\pi = 0$ 时的极限面积约为 50 \AA^2 。

当十四烷醇形成表面膜之后，表面膜压很低时为气态膜。在恒温条件下压缩至一定程度表面压出现了暂时不变的情况，即图7.6示出的一条平行于 σ 轴的 L_1 - G 直线段，这相当于二维体系中的“气液平衡”。若“气液平衡”时的二维表面压以 π_v 表示， 15°C 十四烷醇的二维平衡体系的“蒸气压” $\pi_v = 0.11$ 达因/厘米。在一定温度下继续压缩，使 σ 进一步减少到某种程度，单分子膜的 L_1 - G 间平衡消失，图7.6中曲线进入了液体扩展膜曲线段 L_1 ，这时 π 又随 σ 的减少而增大，由 L_1 线段延伸至 $\pi \rightarrow 0$ ，在 σ 坐标上交于 $45 \sim 55 \text{ \AA}^2$ ，此以 σ_{0L1} 表示。由于液体扩展膜中有些分子平躺，有些分子站立，该 σ_{0L1} 值是属于统计分布的平均值。它代表分子无支链饱和烃基非极性端在液体扩展膜中的分子面积极限值。假如链烃的链越长，烃链间的相互作用和缠绕也越多，总的效应

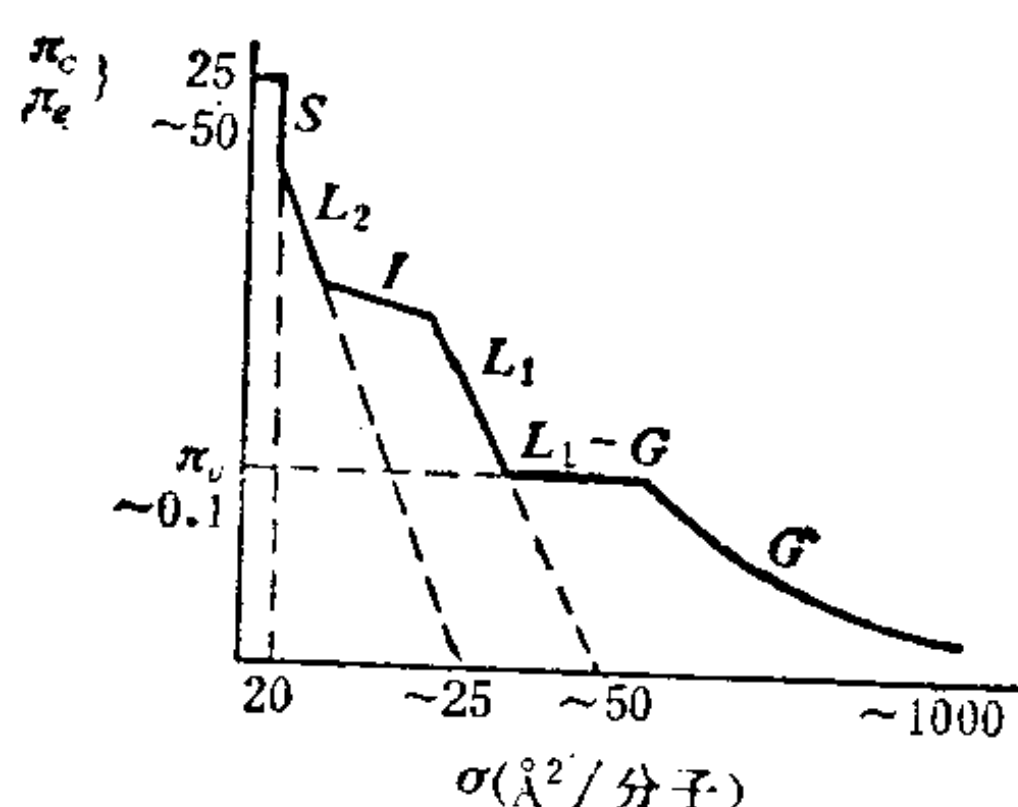


图 7.6 表面活性物质在水面上
 π - σ 曲线
(例十四烷醇在15°C以下的情况)

会使 σ_{OL_1} 值改变。若有支链或双链，尤其是顺式结构， σ_{OL_1} 必高于此值。

Mittelmann等人按液体扩展膜中分子各种可能的构型（平躺的至垂直站立的）之统计分布，提出了一个对理论解释每个分子平均面积模型。假设分子中每一种构型的能量是

$$\epsilon = (\pi_{\text{膜}} + w)al' + \epsilon' \quad (7.4-1)$$

式中 l' ——分子躺在底液表平面上的链长，它可以等于或大于分子碳氢链长 l ；

a ——链的宽度；

$\pi_{\text{膜}}al'$ ——对抗膜压所作的功；

wal' —— $-\text{CH}_2$ 链对底液的粘附功；

ϵ' ——旋转一个C-C键所需作的功（约3.3千焦/摩尔）。

wal' 一般很小，可以忽略不计。利用Boltzmann公式能写出表面膜中每种分子之构型（姿态）的几率为：

$$p = k \exp[-(\pi_{\text{膜}}al' + \epsilon')/kT] \quad (7.4-2)$$

所以，每个分子的平均面积是

$$\sigma = \sigma_{\text{极}} + \frac{a \sum_0^l l' \exp[-(\pi_{\text{膜}}al' + \epsilon')/kT]}{\sum_0^l \exp[-(\pi_{\text{膜}}al' + \epsilon')/kT]} \quad (7.4-3)$$

式中 $\sigma_{\text{极}}$ ——极性基团的截面积。

对于油酸在水表面上的 L_1 态膜，上述处理与通过 π - σ 关系的实验测定结果较一致。

如果单分子层表面膜处于某一温度之上, L_1 - G 间的“气-液平衡”线段就会消失, 此温度可称为二维体系中“气-液平衡”临界温度。从二维溶液观点来看, L_1 - G 线段是表面活性剂富集相与水富集而表面活性剂稀散相共存平衡的宏观反映。在临界温度之上, 由于分子运动加剧而引起熵增之影响, 于是不再出现 L - G 转变线段。不过, 人们仍常用“气-液”二维相平衡的图象, 这便于热力学处理。例如采用下式描述:

$$d\pi_{\text{膜}}/dT = \Delta \tilde{H}/T - \Delta \tilde{\sigma}$$

式中 $\Delta \tilde{H}$ —— 蒸发潜热(尔格/摩尔);

$\Delta \tilde{\sigma}$ —— L_1 和 G 相的摩尔面积 $\tilde{\sigma}$ 之差值 (厘米²/摩尔)。

$\Delta \tilde{H}$ 主要是由于碳氢链间相互吸引, 在液体扩展膜分散为气态膜时所需能量引起的, 其值往往在几千焦至几十千焦/摩尔范围内。

虽然人们对 L_1 类型的膜提出过几种不同模型和进行一些理论处理, 例如, Helfand 等人提出 L_1 膜中分子的硬盘形堆模型, 得到了一种二维 Vander Waals 形式的公式

$$(\pi_{\text{膜}} + a/\sigma^2)[\sigma(1 - \sigma_0/\sigma)^2] = kT \quad (7.4-5)$$

式中 $\left(1 - \frac{\sigma_0}{\sigma}\right)$ —— 校正项;

σ_0 —— 硬盘所占面积。

$(1 - \sigma_0/\sigma)$ 是以统计力学处理直径为 d 的硬盘二维流体而得的。 $\sigma_0 = \pi_{\text{膜}} d^2/4$ 。引力系数 $a = n\epsilon\sigma_0$ 。其中 n 为 CH_2 基团的数目, 并将它视为盘数; ϵ 代表相邻 CH_2 基团间的相互作用能。但这些模型的处理尚未达到完善的境地, 有待于进一步的探讨。

7.4.3 液体凝聚膜和过渡态膜

液体凝聚膜是一种由液体扩展膜进一步压缩而转变成的膜。它的 π - σ 关系几乎呈直线。不过, 其表面膜分子的极性基排列较密, 压缩时只是重排而所占表面积的变化很小, 因此, 它是压缩性很小的膜。

当 L_1 态膜受到进一步压缩时,往往会先出现图7.6中以I表示的过渡态(或称中间态)膜。它是从液体扩展膜变成液体凝聚态前的一种很有规律的变化状态。图7.7示出十四烷酸在0.01M HCl中处于不同温度下的 π - σ 等温线。其中出现了由 L_1 态向 L_2 态变化过程的中间过渡态I部分随温度变化的规律。目前对此尚无满意的解释,很可能是液体的扩展态变为液体凝聚态之前,由于分子间混乱地运动而引起相互缠绕和勾接,要由此变成整齐直立的单分子膜需经过一个“脱勾解缠”的过渡阶段,即经I态后才变

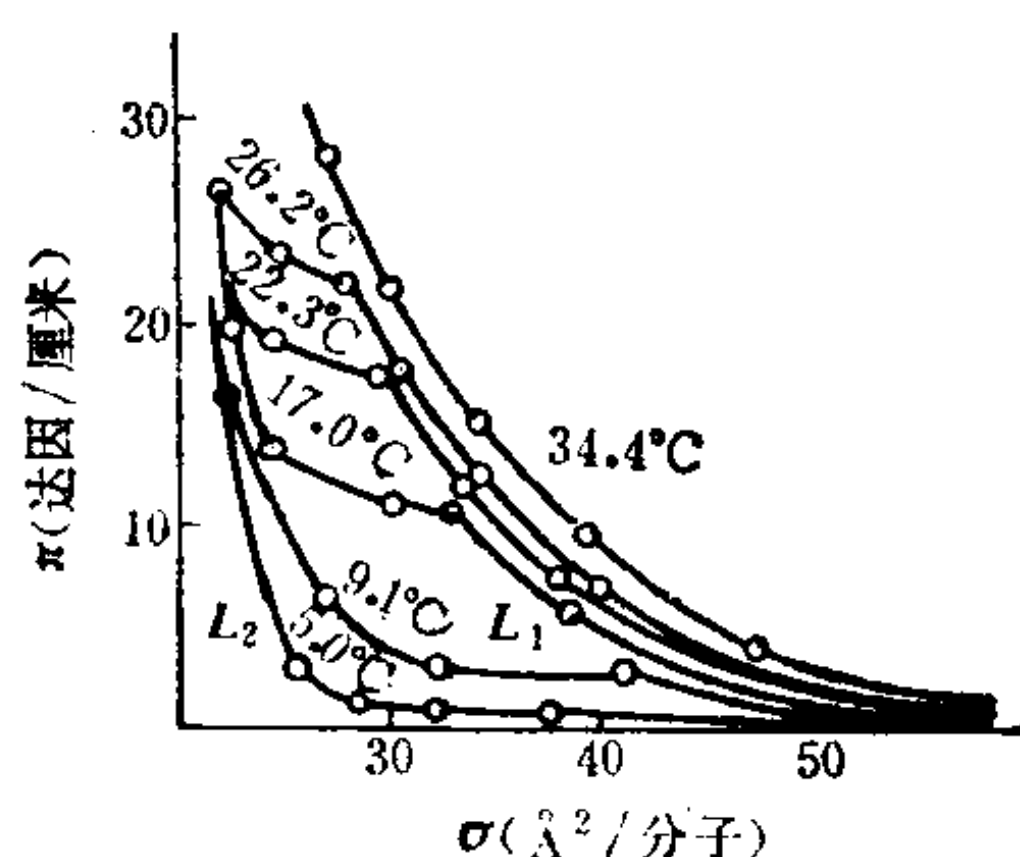


图 7.7 十四烷酸在0.01MHCl中的 π - σ 等温线
其中表示出各种温度下的 L_1 态、I态和 L_2 态。

成液体凝聚态 L_2 。此 L_2 类型膜在较低温度下,例如十四烷酸单分子层 L_2 膜,在50℃时会直接膨胀“相变”而成气态膜。由其 π - σ 曲线的直线段外推至 $\pi \rightarrow 0$ 的极限值可得零压分子面积 σ_{0L_2} 约为 25 \AA^2 。具体地说,醇的 σ_{0L_2} 约 22 \AA^2 ,而羧酸约为 25 \AA^2 。由此可知,分子所占据面积与链长短的关系越来越小。 L_2 类型膜中分子链虽然已直立排列,但它们的极性基团之间或多或少还会与溶剂水分子形成氢键而使水夹带其中。形成氢键的程度或夹带水分子的多少会影响液体凝聚膜压缩性大小。所以,液体凝聚膜的 π - σ 关系接近于线性,大致上可用下式表示:

$$\sigma = b - a\pi \quad (7.4-6)$$

对过渡态的I类型膜的理论模型处理和 L_2 -I转变的解释,曾提出过各种设想和争论,但迄今尚未得到令人可接受的图象。

7.4.4 固态膜与“临界”膜压

固态膜是一种密度大、难压缩的坚硬单分子层表面相。它是在压缩 L_2 膜时，表面活性剂分子间夹带的水分子被逐渐挤出之后形成的。于是曾提出固态膜中表面活性剂分子整齐直立均匀密堆积结构的图象，但是Ries等人从正三十六酸膜的电子显微镜拍摄照片发现，它是分离成为一堆堆密集排列的“岛”结构。因此，固态膜的模型图象有待于进一步研究。其 π - σ 关系线段因压缩性更小而几乎平行于 π 坐标，由 $\pi \rightarrow 0$ 的零膜压所得的分子截面积极限值 σ_0 ，约等于 20 \AA^2 ，它与链长几乎完全无关，同时与分子极性端基团的性质也几乎无关，这是由于表面活性物质分子几乎是完全垂直立于水面所致。 σ_0 值接近于分子的真实横截面。固态膜线段起始部分的状态方程为

$$\sigma = b_s - a_s \pi, \quad a_s \approx 0.02 \quad (7.4-7)$$

多数脂肪酸当其链较长或温度较低时均可呈现此类固态膜，脂肪酸的极限面积 σ_0 为 20.5 \AA^2 。 σ_0 和 σ_{0L_2} 的差异是分子极性端基团侧面氢键作用引起的有效范围。

当对固态膜进一步施加压力时， σ 不再受其影响的起始压力必等于此时状态的膜压，这是Young方程修正之后的平衡膜压 π_0 。若对此状态膜施以再压缩而达到刚引起表面膜破坏的压力，即为“临界”膜压 π_c 。Langmuir测定了这时的表面膜“临界”面积，如果膜的厚度是单分子的，那它就是有机分子所占的总面积。因此，通过测得的面积能算出其它的分子数据。

$$\text{膜中有机化合物的分子数} = \frac{\text{滴加的有机化合物重量}}{\text{该化合物分子量}} \times 6.023 \times 10^{23} \quad (7.4-8)$$

$$\text{单个分子的面积} = (\text{边长})^2 = \text{总面积} / \text{膜中分子数} \quad (7.4-9)$$

$$\text{单个分子体积} = \text{摩尔体积} / 6.023 \times 10^{23} = \frac{\text{分子量} / \text{密度}}{6.023 \times 10^{23}} \quad (7.4-10)$$

分子对水垂直立着的长度 = 单个分子的体积/单个分子的截面积 (7.4-11)

必须注意, 对于在水中溶解度较大的短链 ($<C_4$) 羧酸等, 不属于此类所讨论的范围, 而是需用Gibbs方程来解释的问题。

7.5 累积膜与混合膜

20世纪中叶, Langmuir、Blodgett等人研究了分子膜, 对于有机超薄膜领域的探索就此逐渐展开, 并达到了薄膜化一个分子厚度的极限。他们先使长链碳氢化合物的疏水基团末端带有亲水基团 (如 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-COOCH_3$ 和 $-CONH_2$ 等) 类的双亲和性分子在水面上铺展而形成单分子层膜, 然后用累积的技术措施将此单分子层膜以任意层数移植到固体表面上, 制成了所谓的累积膜, 有人提议称此为LB (Langmuir-Blodgett) 膜。随着科学技术日新月异地飞速发展, 近年来可利用各种成膜物质, 通过分子因次控制其厚度和排布, 从而制得具有高度顺序结构的有机或高分子功能性超薄膜。一类含功能性原子团的合成高分子累积膜正待开发应用, 尤其是蛋白质类生物高分子的累积膜。例如, 试将酶和抗体蛋白的累积膜所具有的分子识别功能, 应用于生物传感器和集成电路的开发研究; 含卟啉环的蛋白质膜作为开关元件等生物电子学元件方面的研究。

7.5.1 累积膜的类型及其形成

当水面上的单分子膜受到一定的二维压力压缩后, 其形成的液体凝聚膜或固态膜中的分子以亲水基团与水接触而疏水基长链指向空气, 于是得到密集整齐排列的结构。倘若将一固体基片越过膜面垂直地上下移动, 使单分子膜逐次转移到固体基片表面, 因此可得到根据各种情况的不同类型累积膜。所需施加的二维外压, 通过滑车所系的漂动浮障, 以挂荷载测压方式或连接带有电控系统装置表面压计的可移动板来实现, 同时这些浮障或悬板还

能用来定量地分隔水面上各分子膜。固体基片除了金属和玻璃等之外，尚可用各种高分子材料。上述累积膜的制备方法，还能用于各种材料表面的改性。由此可见，获得这些知识是很有意义的。

形成的累积膜有三种类型。若固体基片越过单分子层膜下降然后上升，如此反复地进行均能逐次让单分子层膜附着时，即可形成疏水基与疏水基或亲水基与亲水基相对着吸引的双分子层重叠结构。这种型式形成的膜称Y型膜；如果固体基片只在下降时能使单分子层膜以疏水基附着转移而形成的膜称为X型膜；固体基片仅在上升时可使单分子层膜以亲水基附着转移所制得的膜为Z型膜。

在一般情况下，固体表面和被膜覆盖的水面接触时，如果其前进角是钝角而后退角为锐角则可形成Y型膜；若两者都是钝角即形成X型膜；反之，如前进角和后退角均为锐角则形成Z型膜，但此类膜很少见到。按照上述形成各种类型膜的操作反复地进行，一层层单分子膜依图7.8所示意的规律逐次转移到固体基片表面上，即可分别制成不同分子层厚度的各种类型累积膜或LB膜。参见图7.8。

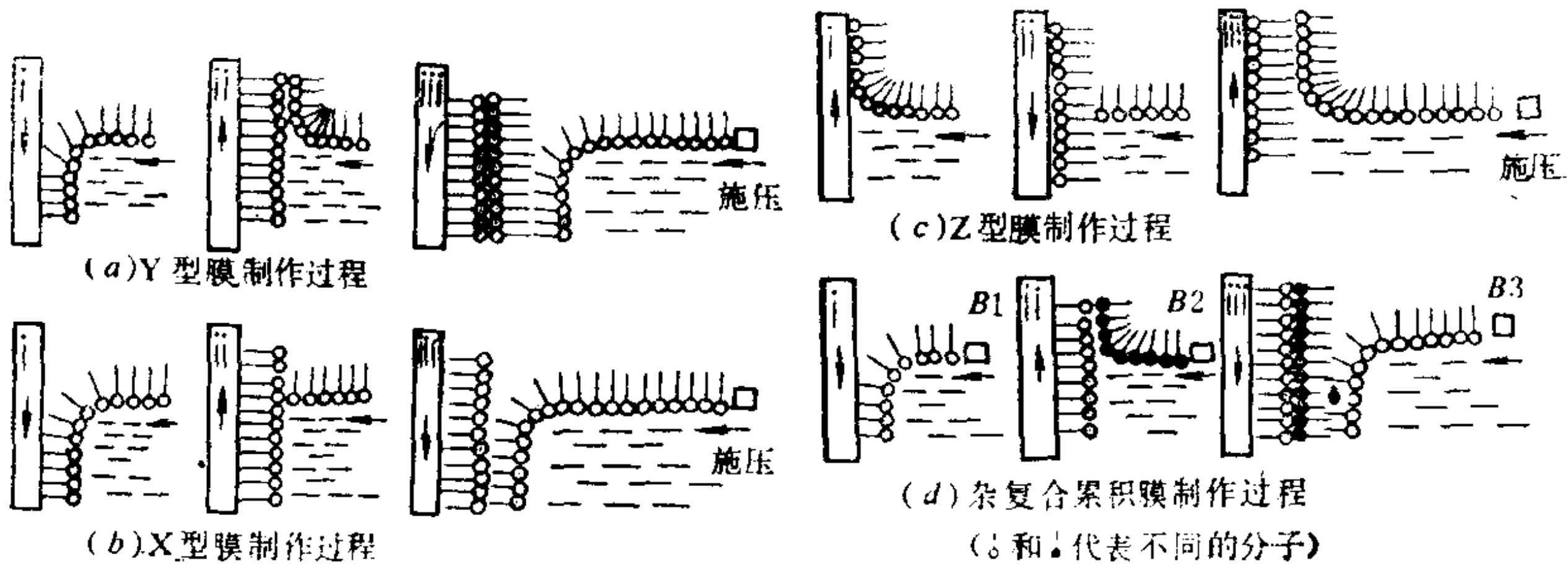


图 7.8 累积膜制作示意(另一侧面略)

7.5.2 混合膜和杂化复合累积膜

假如二种相似的长链脂肪酸、醇或胺类等混合组成的溶液基

本上是理想混合物，即将这样的混合溶液滴加在水面上而形成的单分子层膜转移到固体基片上，则可形成混合膜。两种不同亲水基团的长链碳氢化合物，其混合物如有特殊的分子间吸引力或形成化学计量化合物，则此混合膜的膜面积与各纯物质膜的比较，可看到其膜面积收缩的现象，此外，还需考虑结构相关与穿透作用的因素。例如，直链构型反-9-十八烯醇的膜比弯链构型的顺式异构油醇膜的分子排布更为稠密。所以，虽然反-9-十八烯醇与十六醇的1:1混合物可形成较高的稠密膜而出现收缩现象，但顺式油醇与十六醇的1:1混合物所形成的膜面积大于此两组分各自的面积之和，即发生了扩张现象。倘若基底液中含有活性组分如乙酸等低分子量酸或醇类，长链胺或甾醇形成的单分子膜由于穿透作用也会出现明显的扩张现象。根据热力学混合自由能概念，在混合膜形成的整个过程中，膜自由能变化 ΔG^σ 为

$$\Delta G^\sigma = \int_{\pi^*}^{\pi} (A_{12} - X_1 A_1 - X_2 A_2) d\pi + RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (7.5-1)$$

式中 π^* ——使膜具有理想混合性质所需足够低的表面膜压。

式(7.5-1)等号右边第一项积分式是非理想混合膜偏离理想的自由能变化部分。

按照上述图7.8所示的方法，既能得到含两组分以上的混合单分子层累积膜，也可得到不同种类单分子膜交替重叠的杂化复合累积膜。例如，水面上的单分子膜1和2用阻挡浮障 B_1 和 B_2 等依次分隔[参见图7.8(d)]，当固体基片越过此单分子膜1下降时，可以被单分子膜1所覆盖，而穿越单分子膜2上升时，又能让单分子膜2扩展到膜1表面上，并以各自的亲水基团相对，于是得到杂化Y型膜。若在两种分子膜间插入任意厚度的第3种物质，就有可能调节两种单分子膜的官能团间的距离。

7.5.3 面接触吸附法制备累积膜

通常，采用上述固体基片插入法制备累积膜时，由于单分子膜

的流动而改变了分子的填充和排列状态，所以，对于太坚固的膜和松散填充而粘性太低的膜制备不适宜用此方法。为此，人们发展了一种面接触吸附法制备累积膜，可见图7.9示意。

如果将水平的疏水性固体基片平静地置于单分子膜上进行接触，且在其两侧插入分隔浮板之后提起基片，单分子膜在此情况下没有流动，重复操作即可得理想的X型膜。这种方法对以垂直插入法难于进行的较低压情况和高分子等坚固膜的情况下应用具有一定的优点。

将水平轴的圆筒状固体表面稍浸入覆盖单分子膜的水面，且让其旋转，则单分子膜可连续地转移到圆筒固体表面上而形成累积膜，例如图7.9 (b) 所示。

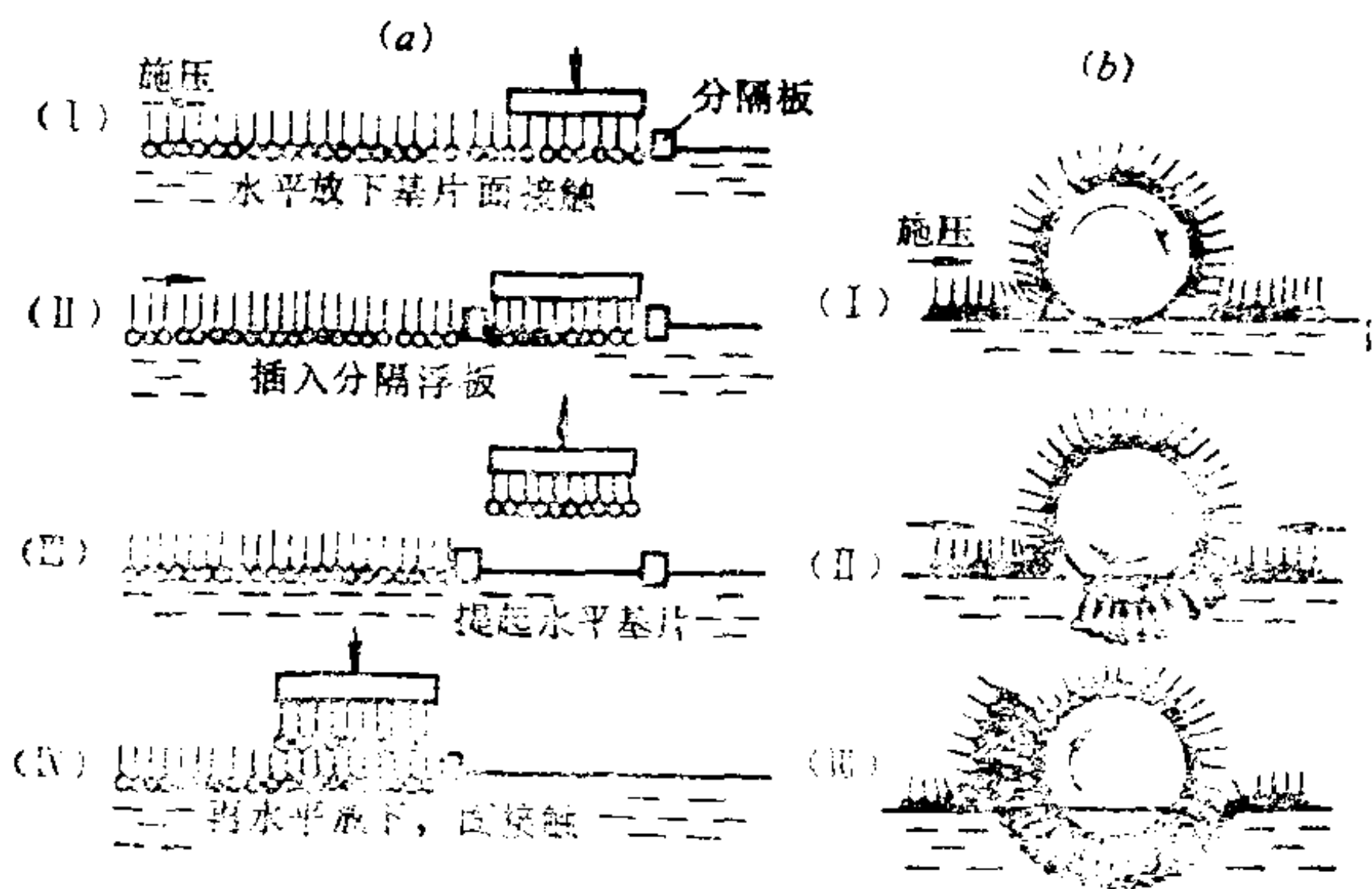


图 7.9

(a) 水平面接触吸附法

(b) 转筒面接触吸附法

应用以上所述的方法，能将含各种功能性基团的两亲溶剂性分子作成多种多样规律排列的有机超薄膜。由于累积膜构成层数，官能基团相互距离和配向等的不同，可使金属板上的累积膜在白色光照射下呈现出各种鲜艳的干涉色带，它曾经应用于舞台的装饰板上。

通常，长链脂肪酸及其二价金属盐或甲酯和长链醇可形成长

的面距离Y型复合结构膜；脂肪酸的乙基和乙烯基酯等能成为稳定的单层结构膜，例如X型膜。这表明各种类型累积膜的稳定性受分子端基化学结构的影响。此外，还要考虑处于亚稳状态膜在累积过程中或累积之后会发生重排。一般，单分子膜在水面上处于变向液体凝聚态的转折点时，若表面压较高，则多数得Y型膜；反之，表面压较低时得X型膜。如醋酸十八烷基酯一类的物质，根据累积时的条件，它们可分别形成单层或多层复合两种累积膜，但基片材料性质也是重要的影响因素。对于累积膜中的化学组成和分子排列方向的信息，可用红外光谱、灵敏度高的紫外及可见光谱和荧光光谱来进行综合的探测，而膜的分子层数和厚度可用光干涉和X射线衍射进行测定。

7.5.4 高分子的累积膜

具有能量和各种信息转换功能的有机超薄膜也是属于累积膜。在分子电子学元件领域中对它进行开发应用的研究相当活跃。为了克服它在实用中的机械强度和耐热性之不足，就在这些元件上附着高分子累积膜或通过累积膜组成中的单体产生聚合反应使其表面形成高分子化膜。为使聚合性累积膜用于制造超大规模集成电路平板印刷技术中的高分辨能力保护膜，于是不仅要进行引入合适功能性原子基团的研究，而且还需研制含聚合性基团两亲溶剂性分子的累积膜。在紫外线、 γ 射线和电子射线等照射下引发聚合的研究已经开展。例如，含丁二炔($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$)基团的长链脂肪酸累积膜于聚合后成为共轭 π 电子体系而在表面排布固定化，由此得到非线性光学材料等。在累积膜中进行聚合反应，可实现局部高浓度和高效率的配向而促进反应进程和选择性，以便能获得预定的立体结构生成物。

福田清成等人研究了在累积膜内含乙烯基和二烯基长链化合物的加成聚合反应和氨基酸长链酯的缩聚反应。由于可以调节单体分子的配比排列，不仅促进了反应速度，也发现有可能制备高分子化合物的立体结构。

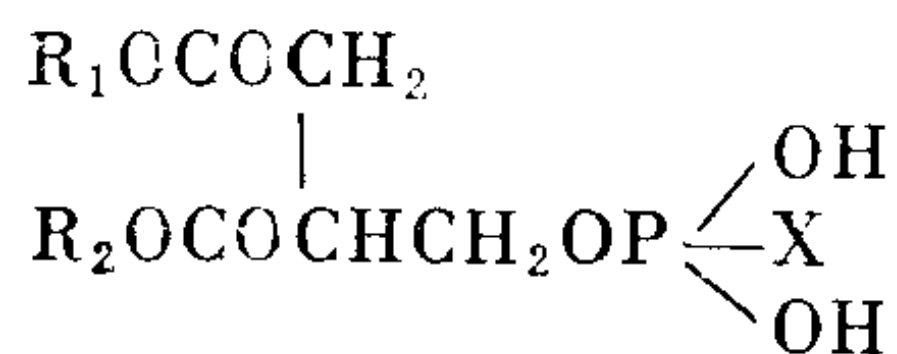
含功能性基团的合成高分子累积膜也是今后研究的重要课题，特别是含蛋白质的生物高分子累积膜非常引人注目。目前，正试将抗体蛋白质等累积膜用于生物传感器和集成电路方面进行开发研究，且将探讨含卟啉环的蛋白质膜用作转换元件的可能性。

7.6 富有生理意义的表面膜

7.6.1 生物膜

生物的细胞大多数是膜结构，如核膜、线粒体内膜和外膜、高尔基复合体膜、溶酶体膜、过氧化物酶体膜、细胞膜等，它们是不溶或难溶于水的组成物定向排布构成的，并成为分离膜内外组成物的界面或障碍膜层。它们是在细膜内外的物质迁移、新陈代谢以及完成生物体内某些生物功能等方面起着不可忽视作用的组成部分。分子生物学的大量研究工作是围绕着生物膜进行的。

生物膜中含有磷脂、固(甾)醇和种类繁多的蛋白质等组分。细胞膜的脂是磷脂酸的衍生物，其结构如下：



其中的 R_1 、 R_2 是 $C_{14} \sim C_{20}$ 不饱和羧酸，最普通的是油酸或软脂酸； X 是乙醇胺($-OCH_2CH_2-NH_2$)，或者胆碱 $[-OCH_2CH_2N(CH_3)_3]$

之类取代物。胆脂固醇的分子式为 $C_{27}H_{45}OH$ 。它们首先形成不溶性混合单分子层，然后，由双分子的疏水基团尾对尾定向构成复层结构，称作类脂双分子层（见图7.10）。它的基本

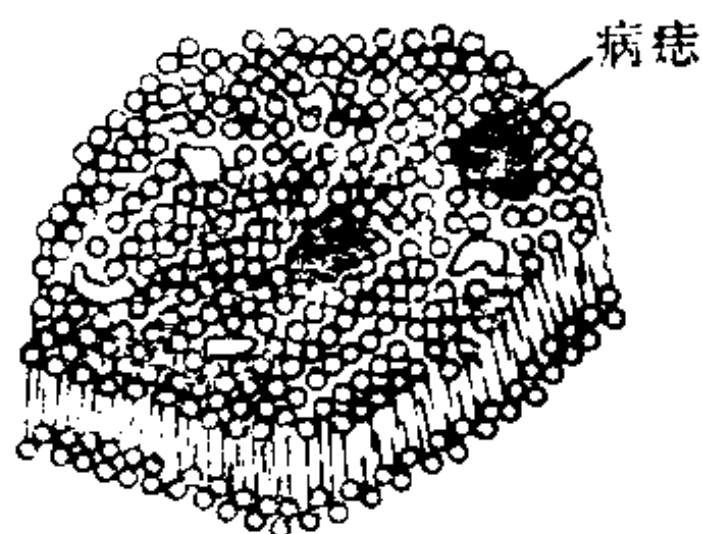


图 7.10 生物膜

本结构是板状胶囊，蛋白质或糖蛋白像一小岛那样悬浮于其中，

属表面活性物质组成的混合胶囊性质。膜的一切特有功能关系到二维体系的性质。

细胞学的研究表明，人体细胞在30岁之前是充满着活力的，但30岁后细胞活力就开始下降。所以，研究人的衰老和细胞膜性结构变化是近代科学研究的前沿课题之一。从分子老年学、分子老年病学以及细胞的超微结构的研究中发现，细胞内含有40多种酶的溶酶体，能消化各种内源性变异成分（即细胞衰老变性成分）及外来细菌、病毒等物质，参与机体保卫和免疫功能，并对细胞器官、膜性结构和酶进行有规律的更新。因此，生物膜损伤学说提出：由于老年细胞膜受到游离基“损害”，导致溶酶体的稳定性下降，从而引起细胞自溶与死亡，于是人就衰老致死。

游离基来自多方面，例如，共价化合物分子在光（如紫外线）和热或高能射线照射下，被分裂而形成含有不成对电子的原子或原子团（如超氧离子游离基 O_2^{\cdot} ，羟游离基 HO^{\cdot} ，过氧游离基 HO_2^{\cdot} ，有机游离基 R^{\cdot} 等），这些游离基有的是人体在新陈代谢活动中产生的；还有的是从空气中进入人体的臭氧（大部分被鼻中粘膜吸除，一小部分进入血液）等引起的。

一般，人体中的天然氧化剂与抗氧化酶会使活性高的游离基转变成惰性化合物而吸收或排泄，不再危害细胞。随着年龄的增長，此抗氧功能也会逐渐衰退，出现游离基对人体的损害性日益增大。当未能及时消除过氧离子游离基或羟游离基的诱导，使细胞膜中不饱和脂肪酸发生过氧化反应或臭氧与膜中不饱和脂肪酸反应形成臭氧化合物而进一步分解为游离基时，就会引起分子间的一系列连锁聚合反应，使该部位失去某些生理功能而处于病态，出现了人的动脉粥样化（肺表面和血管壁逐渐变性硬化），中枢神经系统障碍，影响各器官的功能变化，这是肌肉萎缩、浮肿硬化或变质的原因之一。

溶酶体的活性下降容易产生关节炎等炎症，甚至还可能引起癌症。老年人的皮肤表面出现棕褐色斑点（寿斑），就是细胞膜

上不饱和脂肪酸在游离基作用下生成的脂褐质。这种寿斑越积越多也会导致神经功能不健全，记忆力衰退等衰老症状。

生物膜的重造是生物工程中一个非常重要的课题，如果能解决这一问题，将是烧伤救护的福音。近年一些发达国家的科研人员正探讨将表面活性剂用于生物膜再造或破坏，以及其它生物体物质的分离、分析、再构等。按照磷脂闭合板状胶囊的生物膜模型，现有两种方法可仿制人造膜：一是以直径约2mm小孔的聚四氟乙烯膜浸渍在水溶液中，其小孔部位涂以磷脂癸烷溶液后形成薄膜，俗称黑膜；另一是将磷脂有机稀溶液的溶剂蒸除，所得胶囊用超声波进一步处理，使它分散成双分子层胶囊所组成的闭合膜，通称脂质体。

脂质双分子层的破坏，常用的表面活性剂有十二烷基硫酸钠（SDS）和对特辛基酚聚氧乙烯（9-10）醚（Triton）等。采用各种不同用量的表面活性剂可破坏不同种类的卵磷脂膜。因此，脂质双分子层的部分破坏，造成了两细胞的人工细胞融合现象，给人类提出了生物工程中又一个充满奇异魅力的领域，同时也告诫人们滥用某些表面活性剂会对环境保护和生物生存带来危害性。

7.6.2 蛋白质膜

蛋白质在基底水相表面铺展所形成的膜结构是复杂的。一般认为其极性基与水能以氢键相互作用，然分子链构型视其性质和展开条件而定。究竟有多少链节伸展成 β 线性构型，多少链节仍是以原天然形式 α -螺旋结构存在，这是属于随机分布的。图7.11是蛋白质在界面上的示意。应用展开单分子膜技术也可制备此类表面膜，即将蛋白质溶液沿着一端接触表面的玻棒缓慢地流入水相表面铺展，或用注射器让液滴触及表面一滴一滴慢慢地滴入。由于它们通常会或多或少地溶于水相，则不可避免地有一些蛋白质混入了水体相，而留下的即形成膜。

从麸朊、蛋白朊和聚- γ -甲基-谷氨酸酯的实验结果看出，当

膜压力很低时，它们接近于二维理想气体定律的性质，可用以下方程描述：

$$\pi[A - (A_2^0 - A_1^0)] = RT \tag{7.6-1}$$

式中 A ——蛋白质表面吸附所占表面除以表面吸附蛋白质的摩尔数；

A_2^0 、 A_1^0 ——分别为表面吸附蛋白质和表面溶剂的摩尔面积。

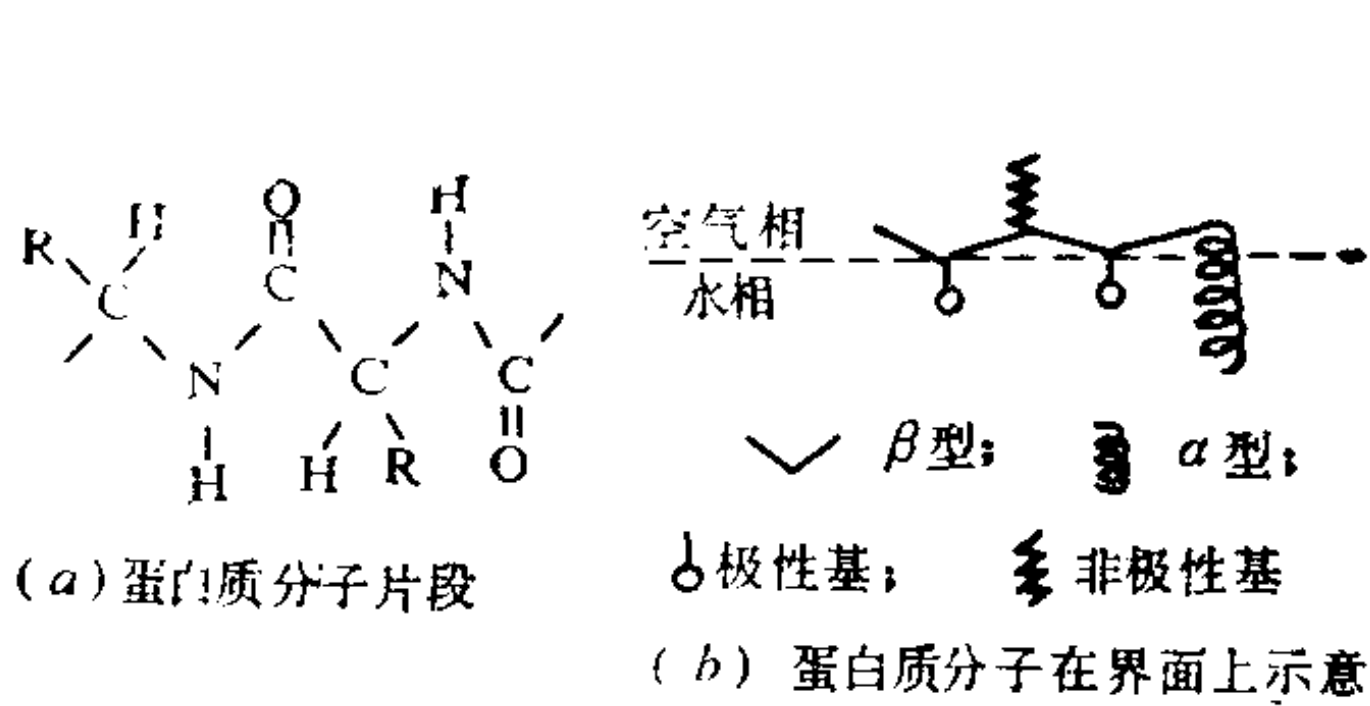


图 7.11 蛋白质分子结构及其界面上形态示意

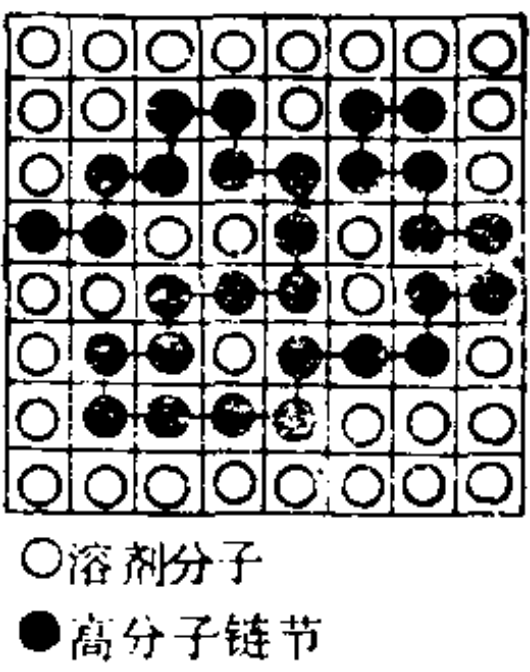


图 7.12 高分子溶液晶格模型

Bull 认为 A_1^0 与 A_2^0 相比较是可以忽略不计。表面压在极低的情况下，膜以张开的形式存在，Singer 应用了 Flory-Huggins 提出的高分子溶液晶格模型（图 7.12），将它推论到基底液体的表面膜方面，设蛋白质链节有 n 个氨基酸链节，每个链节有一定程度柔性以 Z ($= 2 \sim 4$) 表征，对于柔性链， Z 值可高达 4，对于刚性链 Z 为 2。倘若一个链节密堆面积为 b ，平面面积为 σ ，在表面压不大的情况下，蛋白质分子处于自然状态，即其柔性长链即不完全伸展，也不完全卷曲，而是处于二者之间最可几的状态。若表面压增加，它就进一步卷曲紧缩，从而降低了构型熵。所以， Z 和 b 等均对膜压 π 有复杂的函数关系，Singer 所得的简化函数关系公式是

$$\pi = - (kT/b) \left\{ \ln \left(1 - \frac{b}{\sigma} \right) \right.$$

$$- \left\{ \frac{(n-1)}{n} \right\} \left(\frac{z}{2} \right) \ln \left(\frac{1-2b}{Z\sigma} \right) \}$$

(7.6-2)

对于蛋白胨 $Z = 2.015$ 的计算值与实验曲线 ($\pi = 0.05 \sim 0.35$ 达因/厘米) 近似得较好。

当压缩蛋白质膜至崩溃时, 红外吸收光谱表征了 α -螺旋结构的存在。可以认为此时的膜是由完整的 α -螺旋体所组成, 还可形成双分子层, 但这类结构尚需进一步研究。

7.7 功能高分子膜

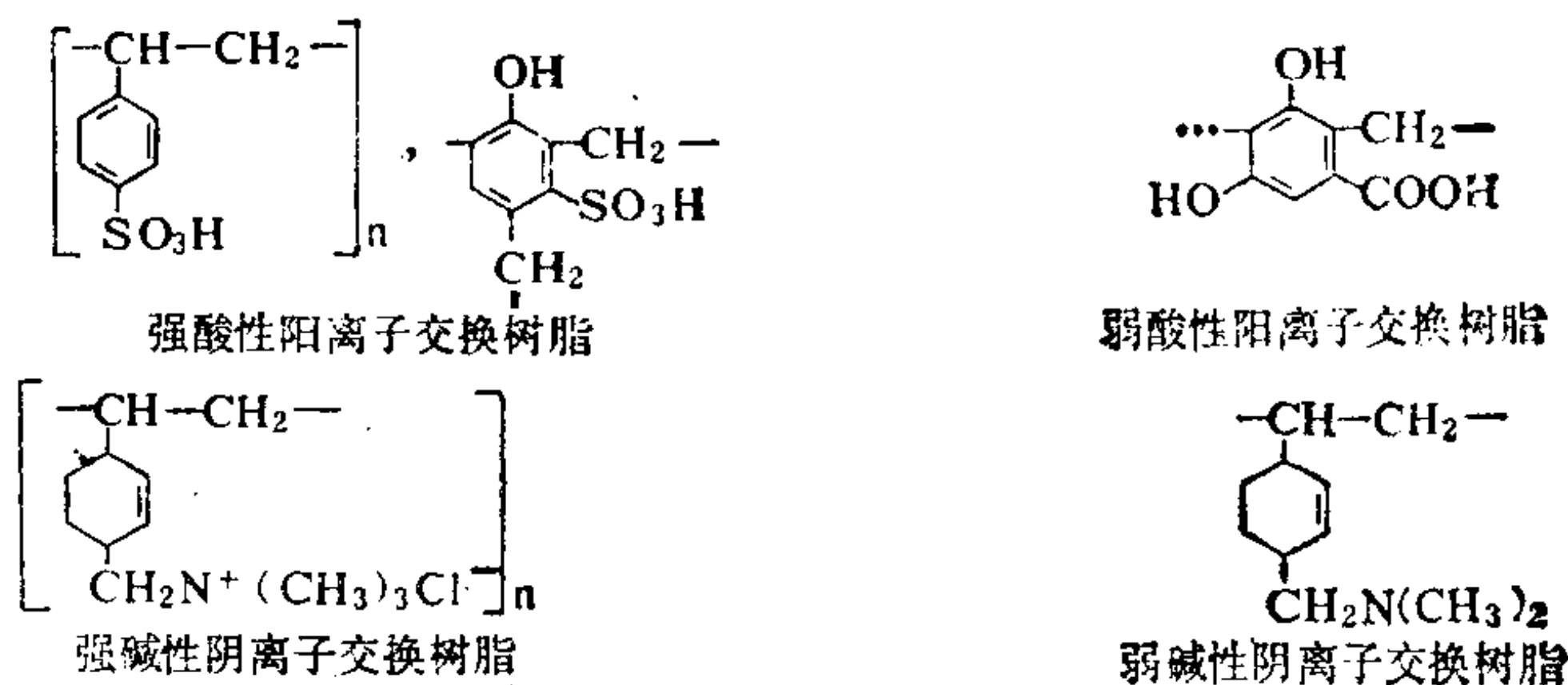
顾名思义, 功能高分子膜是由高分子制成的膜结构及其表面 (包括孔表面) 所含基团具有特殊功能 (如对特定离子的选择性螯合, 对气体或液体的选择性透气或透液, 选择透离子性, 选择催化性能) 的膜。其涉及范围之广泛, 无法在此有限的篇幅中完整地阐述, 现简介部分内容如下:

7.7.1 离子交换膜

由离子交换树脂制成的离子交换膜早已工业化生产了, 并应用于工业生产之中。我国对此是从50年代开始研制的, 其种类很多, 有异相膜、半均相膜、均相膜、复合膜等, 以及各种应用技术的发明创造, 使离子交换膜成为功能高分子的一大领域。膜材料的高分子母体大多数是苯乙烯-二乙烯苯共聚物, 聚乙烯、含氟聚合物、聚乙烯吡啶和聚氯乙烯等。异相 (共混) 膜是离子交换树脂粉末与胶粘剂共混炼后热压成膜的。均相膜与半均相膜是用含浸法、刮浆法和流延法等生产的。在均相膜中离子交换基分布是均匀的, 半均相膜介于均相膜与异相膜之间。例如, F-101 离子交换膜是以聚偏氟乙烯为基底浸含了苯乙烯和二乙烯苯单体, 经聚合后再引入磺酸基类离子交换功能的基团。刮浆法的应用最广泛, 它有利于生产。该法是将有关单体、糊状树脂、增塑

剂和引发剂等调制成糊后涂刮在一些高聚物网布上，然后加热聚合成基体膜，再磺化为阳离子交换膜或氯甲基化而成为阴离子交换膜等。

离子交换按其功能基团可分为阳离子交换膜，主要含有磺酸基或羧酸基；阴离子交换膜主要是含季铵基。例如：



离子交换膜要求具备下列优良特性：溶液湿润性好，离子透过的选择性好及其迁移数高；使用中耐化学物质影响的化学性稳定、热稳定和不溶胀尺寸稳定及长寿命；膜电阻低，机械强度高；交换容量大，容易再生，成本低等。离子交换膜的应用范围很广，例如：

(1) 电化学工业的电槽隔膜

电解食盐制取烧碱（氢氧化钠）的电槽隔膜原是用石棉绒或其改性后制成以铁网骨架支撑的液体透过膜。由于盐水中成分无选择地透过，于是电解所得液体中所含NaOH量仅12%左右，而含NaCl却有16%左右。由此制备30%~42%浓碱还需消耗大量能源来蒸发水分和排盐。使用金属阳极电槽虽然可将NaOH含量提高到15%左右，但含盐量同样很高。以汞阴极法电解食盐水溶液，可制备高浓度和纯度较高的氢氧化钠，但带来较严重的环境汞污染。如果使用阳离子交换膜为隔膜的金属阳极槽，即可直接得到40%左右高浓度和纯度高的氢氧化钠电解液，且隔膜寿命长。此类离子交换膜多数是由含全氟高聚物接上磺酸基（有的还用了羧酸基）制备成的。其原理见图7.13所示。

上述全氟磺酸羧酸离子交换膜是现代氯碱工业技术的核心。但此膜的制备难度很大，从原料的合成，增强材料制备，膜的成型和复合到结构及性能的评价，都要解决一系列难题。通过“六五”和“七五”的科技攻关，

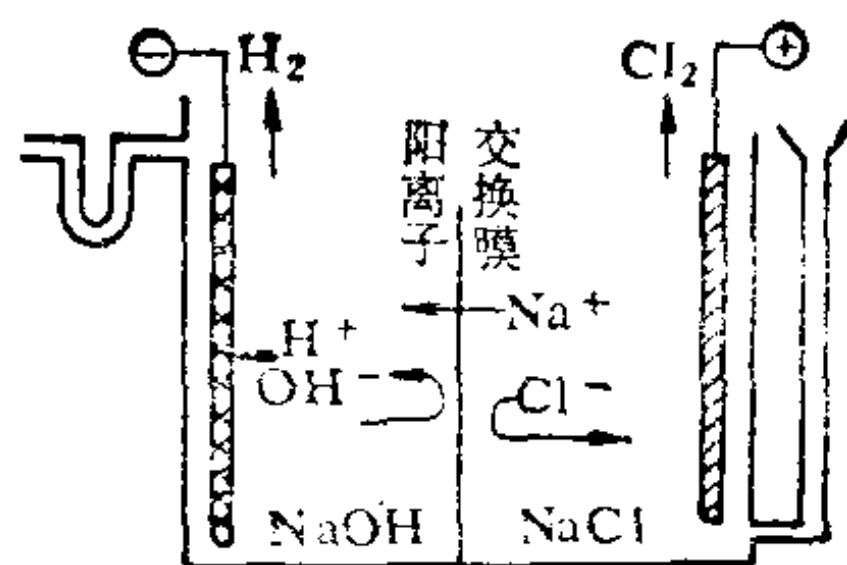
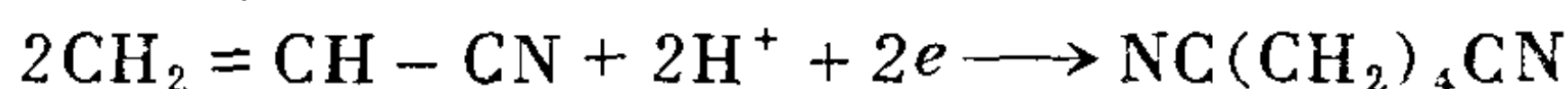


图 7.13 食盐电解阳离子交换膜原理简介

确定了含氟磺酸树脂和含氟羧酸树脂的合成路线和工艺流程，工艺参数不断改进，现在我国的研究完成了高交换容量和高强度树脂的合成及中试；完成了两种树脂成膜和共混成膜挤出的最佳工艺技术；完成了间歇法真空复合技术试验，制得了全氟磺酸、羧酸复合膜；完成了水解转型和表面改性大面积成膜的试验。这为我国今后制备氯碱工业用全氟离子交换膜打下了良好的基础。

若以聚偏氟乙烯基膜浸含苯乙烯-二乙烯苯制成氟磺酸共聚物阳离子交换膜，则可用于电解 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。其阳极反应生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ；阴极反应产生氢。将此电解液水解后精馏，即可得30%左右的过氧化氢产品。

以阳离子交换膜作为隔膜，在对甲苯磺酸四乙铵辅助下，电解10%~15%丙烯腈水溶液，在阴极反应



过程中合成了乙二腈。此工艺技术早已应用于工业生产。

(2) 提取或提纯用的渗析膜

电渗析是通电强化渗析的一种技术，它借助于离子交换的渗析膜，应用范围从开始的海水淡化扩展至苦咸水，电厂、机车锅炉补给水预脱盐，电子、医药超纯水制备，工业废水回收再利用，化工过程中的物质分离、浓缩、提纯和精制等。一般，常采取阳离子交换膜和阴离子交换膜并用的二级电渗析装置（还可与离子交换树脂法联用）。其基本原理是利用作为两侧溶液间隔膜

的阳离子交换膜（或阴离子交换膜）分子结构形成的微孔通道所浸润的溶液界面区，分别产生扩散层的负（或正）Zeta电位 ζ ，当电场中微孔-溶液界面扩散层 ζ 为负时，水向负极流动，而 ζ 为正时，水则向正极流动，其所引起通过一个微孔的体积流量 V （米³/秒）可表示为

$$V = \pi r^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta X / \eta \quad (7.7-1)$$

式中 r ——膜中孔道半径；

X ——电场施加的场强（伏/米）；

η ——溶液粘滞度；

ε_0 、 ε_r ——分别为真空介电常数和溶液的相对介电常数。

海水淡化即利用上述原理设计的以阳离子和阴离子交换膜分别将水中负离子、正离子拦截在此装置的海水一侧，而通过联用的阴、阳离子交换膜所得的几乎全是纯水，它从该装置的另一侧流出。

张维润等人利用国产异相阳、阴离子交换膜（商品膜3361和3362）电渗析装置浓缩淡卤水。实验条件：膜尺寸200mm×400mm，有效通电面积548cm²，PP隔板，厚度0.70mm，RuO₂电极，膜堆电压6.6V，操作电流19.4A。卤水循环浓缩的最终浓度和耗电情况为：膜的一侧淡卤水浓度由原35.59g/L变为16.48g/L；膜的另一侧淡卤水浓度自原35.59g/L升至143.64g/L；耗电0.304wh/kg。

应用阳、阴离子交换膜的电渗析法，也可处理核能利用中所排放的低放射性废水和电镀工业的废水。由此分别回收了一些放射性元素Cs¹³⁷、Na²⁴、Np²³⁹等和电镀液中的Ni、Ag、Cu、Zn等。

合成或天然的有机化合物之提取和纯化方面，例如海带提碘后，浸渍液中约含30%甘露醇，但它与许多无机盐离子Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻等混杂在一起。甘露醇是非电解质有机物，以电渗析法分离除去大量的无机离子，每生产1吨甘露醇耗

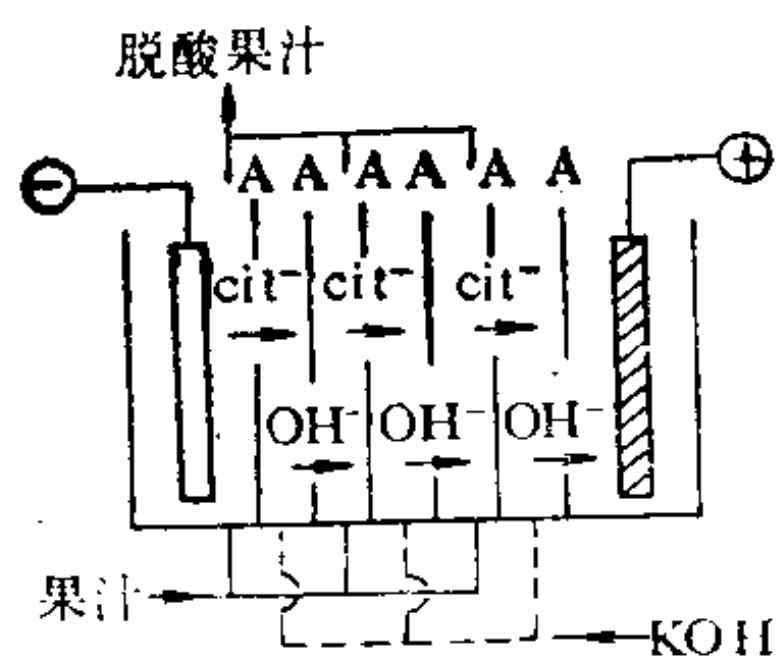


图 7.14 果汁电渗析脱酸原理

A: 阴离子交换膜
Cit⁻: 柠檬酸阴离子

电约2000千瓦×小时。此外,从生物发酵液中提取柠檬酸,采用电渗析法可使8%柠檬酸电渗析液中的杂质下降到0.05%左右。果汁脱柠檬酸纯化桔子汁或葡萄汁的工业生产,是以阴离子交换膜进行电渗析处

理的,如图7.14所示。由此方法可取得良好的脱酸效果,从而提高果汁质量。离子交换膜电渗析装置还能用于生产脱盐婴儿奶粉,且可用于蛋白质纯化等方面。

7.7.2 高分子分离膜

高分子分离膜是一类由高分子制成的能从气体、有机液体、溶液等混合物中分离某些特定物质的膜。要求具有高透过速率、选择性和分离效果。

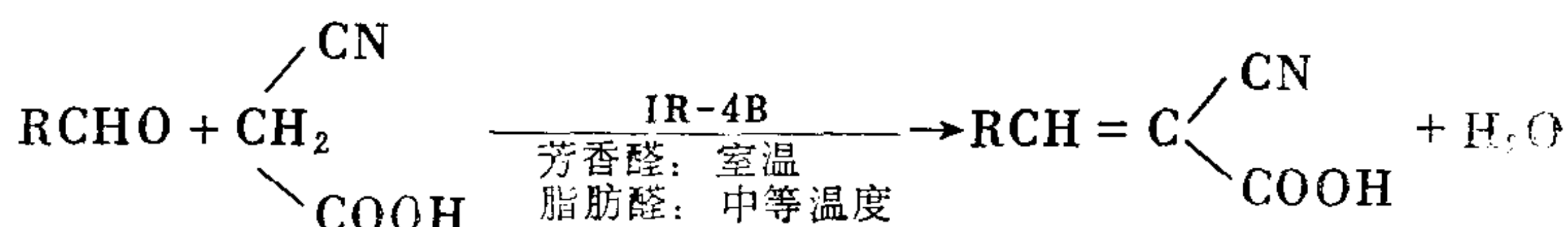
由再生纤维素制成的分离溶液中溶质的透析膜,能选择性透过尿素、尿酸、肌酸酐,而不能透析蛋白质等生理物质。由此可知,它具有排泄生理上新陈代谢输送到血液中毒素(尿酸、尿素)的功能。因此,可用于制造人工肾。现已研究和开发了一些经共聚或接枝改性的仿生膜可提供实用。有一些含羧基和羟基仿生膜的功能与生物膜一样,能使膜两侧的溶质(如Na⁺)自浓度低的一侧向高的一侧“主动输送”。

醋酸纤维素膜有一种可选择性使某些气体快速透过,或具有作为溶液反渗透膜制取高纯水的功能。氢的透过速度为 7.5×10^{-8} 毫升(标准状况下)/厘米²×帕,比氮快100倍;含0.1%氢的天然气经三层膜分离之后可将氢浓缩到60%。若将其用在反渗透技术中,海水或其它含无机盐或有机溶质的水置于此反渗透膜一侧,然后在此溶液上施加大于渗透压的压力,纯水即会透过高分子膜,于是海水变为纯水,纯水又可进一步纯化而生产超纯水。聚二甲基硅氧烷橡胶膜对氢、氮透过比(P_{H_2}/P_{N_2})为2.2,聚苯

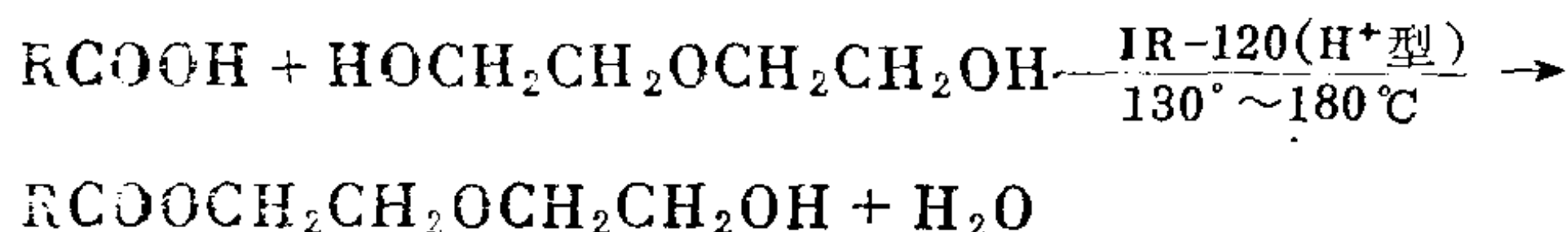
醚膜对氧、氮透过比 (P_{O_2}/P_{N_2}) 大于2.7, 它们各自应用于浓缩合成氨排气中的氢和浓缩空气中的氧, 后者对需呼吸富氧的病人是一个福音。芳香族聚酰胺、聚苯吡咪唑等作为反渗透膜已供实用, 现已将这类反渗透膜制成中空管式纤维膜。各种材料膜的气体渗透行为研究有许多报导, 由于篇幅有限, 不能再作介绍, 读者自己有兴趣再查阅。

7.7.3 高分子多孔膜表面的催化功能

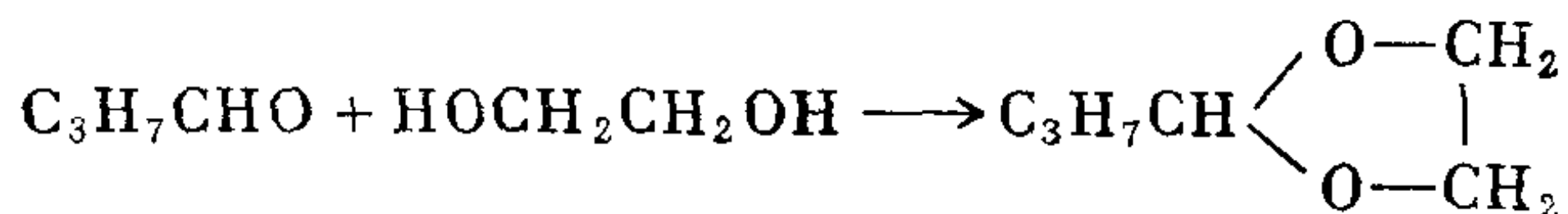
许多由酸或碱催化的有机反应, 可用酸性或碱性离子交换树脂多孔膜片来代替。弱碱性 (OH^- 型) 离子交换树脂 (Amberlite IR-4B) 是醛与氰乙酸缩合反应的催化剂, 即



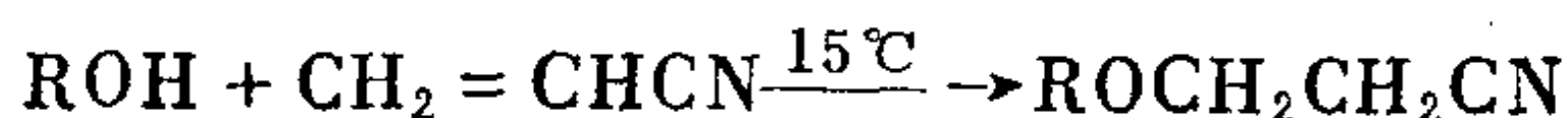
反应物为正丁醛和苯甲醛时, 其得率分别为约100%和94%。醇酸缩合或醇醛缩合反应能用强酸型阳离子交换树脂膜片催化。例如, 高级脂肪酸或苯甲酸与二甘醇 ($HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$) 或甘油的酯化反应, 可采用Amberlite IR-120 (H^+ 型) 膜片催化, 即



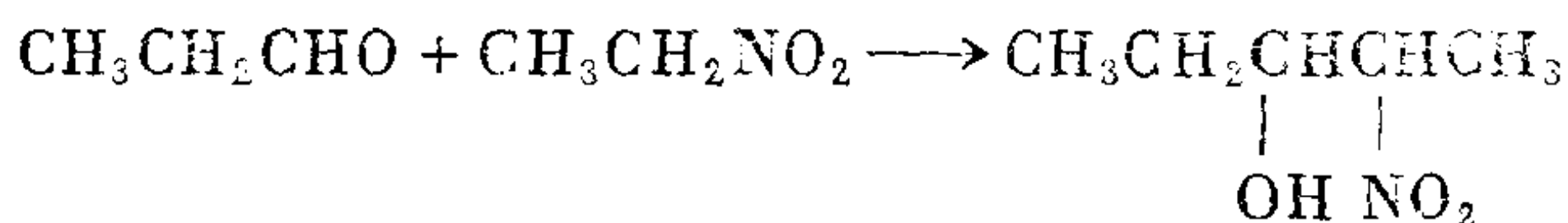
丁醛与乙二醇是在室温聚苯乙烯磺酸的催化下进行缩合反应:



此外, 一些有机化合物的加成反应也能应用高分子膜片催化。例如, 某些醇与丙烯腈在强碱性 (OH^- 型) 的阴离子交换树脂 (Amberlite IRA-400) 膜片催化下生成烷氧基丙腈:



丙醛与 α -硝基乙烷以此离子交换树脂作催化剂，也可进行以下的加成反应生成2-硝基戊醇-[3]：



7.7.4 膜表面高分子的配位与吸附功能

某些具有功能基团的高分子，可在几种金属离子混合液中选择性地与一些金属离子配位形成配位聚合物或螯合物，即在一定条件下，线性高分子作为配位体而将其配位基团配位于溶液中的特定金属离子，从而发生交联反应，生成疏水性的配位聚合物，聚丙烯酰胺固体膜浸渍在 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的混合水溶液中仅与 Cu^{2+} 发生配位作用就是其中之一例。又如一般情况下，具有功能基的聚合物往往有选择地与特定金属离子螯合，生成多元环状的螯合物。

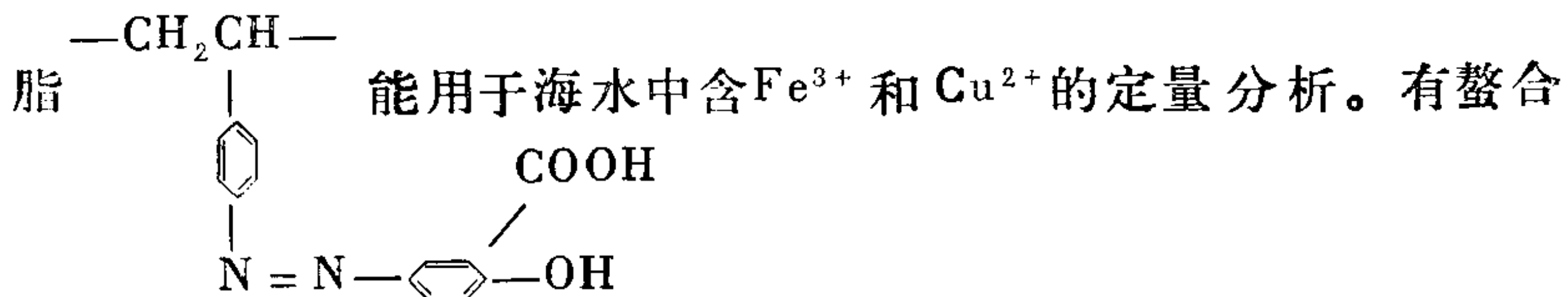
有些线性高分子固体膜，当它浸渍在某一金属离子水溶液时，既发生了配位反应，也产生金属离子的吸附过程。无论是聚丙烯酰胺固体膜浸渍于氯化铜水溶液，还是聚乙烯醇固体膜浸渍在铜氨水溶液中，两者表面聚丙烯酰胺分子C-N上的N或聚乙烯醇分子羟基及其脱质子的氧均含有孤对电子，而 Cu^{2+} 离子具有空轨道，它能以 sp^3 杂化轨道与前者的N发生配位作用，形成外轨型络合物，以 dsp^2 杂化轨道和后者的羟基氧、羟基脱质子氧进行配位，生成内轨型络合物。该聚丙烯酰胺的分子量大于300万，聚乙烯醇的聚合度为2400~2500，所以它们的次价力较大，各自在溶液中除了能发生上述的配位作用外，同时还可吸附 Cu^{2+} 离子。

壳聚糖膜浸渍在氯化铜或氯化镍水溶液中，膜表面上既有壳聚糖- CuCl_2 或壳聚糖- NiCl_2 配位结构物，也有吸附的 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 离子。褐藻酸钠膜浸渍在 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 水溶液，褐藻酸钠的 Na^+ 可被 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 置换生成不溶物，该膜表面上不仅有

金属(II)-褐藻酸配位结构物,尚有吸附的金属离子。

处于高分子内特殊位置的O、N、S(例如—OH, >C=O, —NH₂、—SH)等均可能成为金属离子的配位基。聚苯乙烯骨架上引入EDTA型物质即成为螯合高分子,它对二价金属离子具有选择性的螯合性能,当pH=6时,选择性顺序如下: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$ 。它可应用于离子交换树脂隔膜电解法制取高纯的氢氧化钠工艺中预处理食盐水。由此可除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价金属离子和 Fe^{3+} 离子等而达到其浓度低于0.1 ppm的程度。从而得到高纯度的氯化钠水溶液。此类螯合高分子还可用于电镀银中排除干扰离子 Cu^{2+} 。

以聚苯乙烯为母体进行重氮化再与水杨酸偶联合成的螯合树



功能的高分子种类繁多,在此不再赘述,请看专著。

由X射线光电子能谱测试证实,一些具有配位功能基团的高分子膜除了能与某些金属离子配位之外,它的外表面与内孔道表面尚可吸附一些金属离子或溶质。上面所提及的聚丙烯酰胺固体膜除了与 Fe^{3+} 配位之外,它还吸附了许多 Fe^{3+} ,因此聚丙烯酰胺常作为水的沉淀剂。以吸附功能为特征的高分子膜,可以不含离子交换基团或未经功能基化,只要具有不同程度的极性,这种高分子膜就能从非极性有机溶剂中吸附不同极性的溶质,而非极性高分子膜则可从水中吸附非极性有机化合物。此类吸附功能高分子膜制备时,必须特别注意选择适当极性的单体和调节孔径、孔径分布、孔道、孔容等孔结构及提高比表面,方能适用于不同极性、不同大小的分子吸附。这些吸附功能高分子膜还可用于制造人工肾,以排泄人体中的毒物尿素等。另外,尚能用于各种水溶性氨基酸、各种功能基团有机物的分离。一些聚烯类高分子已作

为吸油剂用于清除海面石油的污染，它们的吸油量相当于自身重量的十倍以上。

7.8 膜的反应

膜的化学反应是指组成膜的物质与接触膜之相中某物质间所发生的化学反应。这种反应既与一般化学反应的影响因素有关，也与膜物质分子的取向密切相关。膜中物质分子的取向往往可通过调整膜压来控制，而膜中物质分子的化学反应过程所引起的分子数变化，通常会改变膜压或膜面积。因此，不少科技工作者探讨了以固定膜压改变膜面积或固定膜面积改变膜压的方法来研究膜中较简单化学反应的动力学。

7.8.1 膜中反应的动力学

若膜中的物质分子 a 与接触相物质进行化学反应，生成了产物 b 。假设与 a 、 b 质量数有关的某种性质数值 q 具有加和性，则

$$q = q_a n_a + q_b n_b \quad (7.8-1)$$

式中 q_a 、 q_b ——各自代表1摩尔 a 和 b 所具有某种性质的数值；

n_a 、 n_b ——各自表示 a 和 b 的摩尔量。

反应开始时，膜中仅有 a ，其量为 n_a^0 摩尔，在反应过程中部分 a 消耗了，即以1摩尔 a 变成1摩尔 b 的方式生成部分 b 而剩下 n_a 摩尔 a 。此时， a 和 b 在膜中共同表现某种性质的数值为

$$q = q_a n_a + (n_a^0 - n_a) q_b \quad (7.8-2)$$

此等式两边各自乘以 n_a^0 ，并令 $q_a n_a^0$ 为 q^0 ，而 $q_b n_a^0 = q^\infty$ ，即可得

$$n_a / n_a^0 = (q - q^\infty) / (q^0 - q^\infty) \quad (7.8-3)$$

式中 q^0 、 q^∞ ——依次代表膜中 a 起始量 n_a^0 摩尔和 a 完全变为 b 所呈现某性质的总数值。

(7.8-3)式是表达上述较简单的化学反应过程中膜反应物质某种加和性质与其数量关系的通式。

(1) 恒膜压下产物溶解的膜中反应

犹如恒温恒压下气体反应只有体积变量一样，单分子膜体系在恒温恒膜压的特定情况下，膜面积 A 是唯一随 a 的摩尔数变化之直观变量。由于产物 b 可溶于接触相中，因此反应终点 $A^\infty = 0$ ，即膜面积消失。于是(7.8-3)通式可变成如下形式：

$$n_a/n_a^0 = A/A^0 \quad (7.8-4)$$

在一般情况下，可以认为与 a 反应的接触相中某物质浓度几乎保持不变。所以，该反应可用一级反应动力学公式来描述膜中 a 的摩尔量变化，即

$$n_a = n_a^0 e^{-kt} \quad (7.8-5)$$

于是

$$A = A^0 e^{-kt} \quad (7.8-6)$$

(2) 恒膜压下产物参与膜组成的反应

产物 b 留在膜中，如果膜面积具有加和性，则膜的总面积为 a 和 b 分别所占面积之和。因此，(7.8-3)通式又可表示为

$$n_a/n_a^0 = (A - A^\infty)/(A^0 - A^\infty) \quad (7.8-7)$$

当反应过程中与膜接触相中某参加反应的物质浓度可以认为是常数时，此反应也可用一级反应动力学公式来描述，即

$$A - A^\infty = (A^0 - A^\infty) e^{-kt} \quad (7.8-8)$$

(3) 膜总面积恒定膜压变化的反应

倘若单分子层表面膜是属于理想的气态膜，它就服从二维理想气体状态方程 ($\pi A = nRT$)，或属于液态凝聚膜，它的 π 与 A 间则几乎呈反比线性关系。那么，当膜总面积恒定时，膜压势必是随膜组分摩尔量改变而变化的加和函数。根据通式(7.8-3)可得

$$\pi - \pi^\infty = (\pi^0 - \pi^\infty) e^{-kt} \quad (7.8-9)$$

(4) 膜压恒定膜电势改变的反应

通常，液面上极性分子组成的膜具有膜电势性质，它与膜面积成函数关系，即 $A = f(\Delta V)$ 。 ΔV 是液面上膜展开前后的单位面积表面电势之差，属于膜的贡献。如果按照 Helmholtz 类似电容器处理公式，则该膜的电势差 ΔV 应是

$$\Delta V = \sigma d / \epsilon_0 \epsilon_r \quad (7.8-10)$$

式中 d ——二平板带电极的距离；

σ ——平板上所带的电荷密度；

ϵ_r ——二板间介质的相对介电常数。

ϵ_0 等于 8.854×10^{-12} 法/米，式中 $\sigma d = N e d = N \mu e$ ，所以 (7.8-10) 式可变为

$$\Delta V = N \mu_e / \epsilon_0 \epsilon_r = N \mu \cos \theta / \epsilon_0 \epsilon_r \quad (7.8-11)$$

式中 μ_e ——组成膜的分子有效偶极矩；

θ ——偶极矩 μ 分子的实际方向与垂直方向的倾斜角；

e ——电量；

N ——单位面积上偶极矩量。

N 可认为相当于每平方米上成膜的极性分子数。设 ϵ_r 为常数和 N 除以 \tilde{N} 化为单位膜面积上 α 摩尔数 n_a 时，可令 $\tilde{N} \mu_e / \epsilon_0 \epsilon_r = \tilde{\mu}_a / \epsilon_0 \epsilon_r = K_a$ 作为比例常数项，则面积为 A 的单分子膜中 α 摩尔数 $n_{Ta} = n_a A$ ，于是

$$A \Delta V = K_a n_{Ta}$$

在上述条件下，因 $A \Delta V$ 与 A 相应，同样也具有加和性，因此其一级反应动力学为

$$A \Delta V - A^\infty \Delta V^\infty = (A^0 \Delta V^0 - A^\infty \Delta V^\infty) e^{-kt} \quad (7.8-13)$$

7.8.2 膜反应示例

Alexander 等人对碱溶液表面上的酯类膜水解反应速度进行了动力学研究，发现了酯类 $RCOOR'$ 的 R' 基很短时，它受压缩的固态膜水解很慢，但膜压较低时的水解速度变快。若酯类的 R' 基长，则水解就很快。他们认为长的疏水 R 基必然翘向空中，当 R' 为短链的乙基压缩成固态膜时会被挤到溶液的表层下面屏蔽酯基，使其不易受到 OH^- 的攻击；如果 R' 基也是长链，则它也势必伸向空间，使酯基完全暴露在溶液表层下面而容易受到 OH^- 攻击，当增加膜压时会压迫两长链处于胁变状态，胁变应力的作用会降低水解活化能。根据 Mittelman 等人的见解，酯类液体扩

张膜比固态膜的活性大。

Jellinek等发现在碱性水溶液表面的 α -甘油单硬脂酸酯单分子膜会发生水解反应，产物甘油溶于水溶液，皂化形成的硬脂酸阴离子参与反应物 α -甘油单硬脂酸酯组成混合膜。此反应遵守(7.8-8)动力学公式，其中 $k = k'[\text{OH}^-]$ ，即表现出一级速度常数正比于 OH^- 离子浓度，它的表观活化能为45.19千焦/摩尔。

Schulman曾经研究过胰酶对各种酯类的消化速度，发现也有类似上述的性质。

Mittelmann等人探讨了稀高锰酸盐溶液表面所形成的甘油三油酸酯膜在恒膜压8达因/厘米下的双键氧化过程。开始时膜面积随着时间而增加，这是由于发生



反应所致。此类留于表面膜分子的羟基处于分子的中间部位，羟基在表面层如此的锚定结果会使该分子占据的膜面积增加；继而随着反应的深化，该分子又会分裂为可溶解的二部分，因而膜面积很快地减少；最后由于高聚物的生成，使膜面积缓慢地下降。由此可见，此反应的开始尚能服从(7.8-8)公式，其表观一级速度常数与高锰酸盐浓度成正比。

Whitten等曾研究蛋白质单分子膜的各种光化学过程和甘油三棕榈酸酯与顺式硫靛染料混合膜在紫外光照射下的反应，即顺式硫靛染料在紫外光作用下发生异构化反应而成为反式硫靛染料，于是使混合膜面积显著地下降。Davis等人还探讨了甾醇类和致癌碳氢化合物在混合膜中发生的络合缔合反应。

7.8.3 膜反应在免疫学上的作用

菌胞膜相似于生物细胞膜，控制着菌胞膜内外的物质迁移。在新陈代谢中透入所需的营养物和排泄毒物，都必须通过菌胞膜，即经参与膜组成后分别被迁送到膜内外。因此，菌胞膜保护着菌体内生理功能的正常运行。免疫学认为，特定的菌胞繁殖及其排出物质往往会激发人体和动物体对此菌胞产生一定程度的抗

菌性和抗毒性免疫能力。在人体或动物体血液中能起免疫作用的物质大致可归纳为以下几种：

(1) 噬菌细胞

例如多形核白血球、嗜酸白血球或单核白血球和大淋巴细胞等。它们有捕食细菌或变异细胞的能力，这是由于它们带有活性脢酶。当它与某些菌胞相遇时，噬菌细胞膜中的活性脢酶可和细菌膜组分的蛋白质和类脂分子发生反应，进而溶解和消化了此细胞。一旦战胜病原体，人体即可产生暂时的或较长期的免疫性。

(2) 抗毒素

它含于人类或动物的体液中，一般在血清的含量最多，属于蛋白质体。现供治疗或预防用的抗毒性血清有破伤风血清、白喉血清、猩红热血清、蛇毒血清……等。这是将选定的毒素各自分别注射于动物体(如马等)，然后采出已产生最大抗毒素效果的动物血清而制得的。这类血清注入人体，又可激发人体产生特定的抗毒素，此抗毒素能与特定菌种所排出的毒素结合，从而使毒素失去活性以达到治疗或免疫预防各种疾病的目的。我国的免疫学、微生物学和细菌学前驱程慕颐教授认为：“破伤风要在发病之前，白喉需在初起之时……，注入相应的抗毒性血清才能有确实之效。”这是由于此时抗毒素可在细菌胞膜中与毒素发生反应，一方面阻止了毒素的转移，另一方面破坏了菌膜的原结构，使细菌失去正常繁殖的活力而消亡。

(3) 溶菌素

溶菌素是存在于血清中多种溶酶体的通称，它能与菌胞膜中的脢类等组成物反应，使菌胞溶化消亡。提供治疗所用的此类含溶菌素之抗菌性血清有伤寒血清、脑膜炎血清……等。对于健康者预防接种或口服的，大多用细菌性菌苗，可以促使人体自动产生免疫能力。

(4) 凝聚素

凝聚素与溶菌素同时存在于血清中，但更多地留储于血清，

它也是朊类物质，能与菌胞膜组成物质蛋白质等发生凝聚反应，形状颗粒状或云絮状集团使活菌被包裹而失去活动能力，任其自然代谢在此之中。

此含凝聚素的血清还可用于诊断病原。由于特定的凝聚素可与特定的细菌发生凝聚反应，因此，诊断疾病时可采出病人的血清与已知菌种进行凝聚反应，或者在菌种鉴别时使用免疫血清进行凝聚反应。例如，诊断伤寒病人需用伤寒细菌苗或鉴别伤寒菌要用伤寒免疫血清。如果出现凝聚反应为阳性，而无凝聚反应即是阴性。

以上概要地阐述了膜反应在免疫学领域中的应用，而程慕颐教授在此领域作了大量的研究和开发工作，为我国人民的健康事业作出了重要的贡献。

7.8.4 微生物及其膜的染色反应

细菌是一群个体非常微细的微小生物，其胞膜所包藏的胞浆和各类生理功能膜等是无色半透明的，因此，不容易被识别。故于细菌学检验中，常以适宜的染料将细菌着色，然后观察其形状与特殊构造，且某些细菌由于染色性能各有其特异，更可借助于染色反应的不同，得以与其它细菌相区别。细菌的蛋白质一般呈酸性，易与碱性染料发生反应而着色。

现将常用以实现染色反应方法的几种例子列举如下：

(1) 碱性亚甲基蓝染色

取样涂片在火焰上固定，待冷却后滴加碱性亚甲基蓝染色液（亚甲基蓝2克和95%乙醇100ml配制的亚甲基蓝乙醇饱和溶液30ml与10%氢氧化钾溶液0.1ml、蒸馏水100ml配制成的），染色反应进行1~3分钟后水洗待乾，镜检菌体呈蓝色。

(2) 苯酚品红染色

染色反应的方法与上述相同，但以苯酚品红染色液（由碱性品红5~10克和95%乙醇100ml配制成的品红乙醇饱和溶液10ml、5%苯酚溶液90ml和蒸馏水900ml配制成的）滴加在取样涂片上，

使菌体染成红色。

(3) 抗酸性菌染色

对于抗酸性菌常采用浓苯酚品红染色液（由品红乙醇饱和溶液10ml、5%苯酚溶液90ml配制成的）、脱色剂（3%盐酸乙醇液）和复染液（上述例1的碱性亚甲基蓝溶液）按以下步骤进行：

(A) 染色反应

取样涂片加热固定，然后滴加苯酚品红溶液，徐徐地加热切勿沸腾，染色反应5分钟后即倾去余液而进行水洗。

(B) 脱色反应

在上述的染色涂片上滴加脱色剂使其进行脱色反应，一般，脱色反应需要1~3分钟完成，待此反应完成无红色物脱落时即可水洗。

(C) 复染反应

将复染液滴加于上述脱色水洗后的涂片上，经0.5~1分钟即可进行水洗待干，此时抗酸性细菌的菌体被染呈红色，而其它菌、细胞及一些物质则呈蓝色。

上述染色反应对痰液内的结核杆菌膜的着色鉴别有良好效果，表明结核杆菌的抗酸性膜在苯酚品红液中可发生染色反应，且能不受脱色剂影响而使菌体牢固地着色。

(4) 混合染色剂染色

疟疾原虫检验是以酸性红钠盐（俗称伊红）和氯化亚甲基蓝甲醇溶液对原虫细胞进行着色。在染色过程中，染料透过红血球膜而在原虫膜上集积时，其中的酸性染料和带正电或碱性颗粒发生反应而染呈红色，即卵圆形疟疾幼虫的核质呈现红色；同时，碱性染料与酸性颗粒进行染色反应而呈蓝色，也就是说，幼虫核质所在的空泡和血球液浆界面上的原虫原生质呈现蓝色圈。通过如此的染色反应，可以非常明显地示出潜入红血球中的疟疾原虫及其无性分 增殖形态。

细菌和原虫检验是诊断和治疗各种疾病的重要依据，而诊断

和治疗方案是否正确，关键在于其检验结果是否可靠，可靠的结果又是来自良好的检验方法和技术。对细菌和原虫检验方法和技术的研究及其应用，程慕颐教授也是开创者之一，他取得了不少可喜成果应用于我国实际之中，其中有相当一部分就是利用微生物及其膜的染色反应。

此外，生物体内的代谢反应也有许多是在有关膜上进行的。

7.9 膜技术的应用

膜技术的研究不仅具有较广泛的理论意义，而且也有应用价值。前面已提及形成单分子膜的物质在低表面浓度时是处于理想气体状态，可用膜天平测得一定膜表面积 A 时的表面压 π ，继而通过作图法将 $\pi-A$ 曲线外推至 $\pi \rightarrow 0$ 可求出 π 和 A ，即能按 $M = WRT/\pi A$ 理论公式来计算加入已知重量的单分子膜物质之摩尔质量或分子数目。并进一步测定压缩成固态时的膜面积，从而算出分子截面积等分子数据。除了这些理论研究之外，下面将讨论其实际应用。

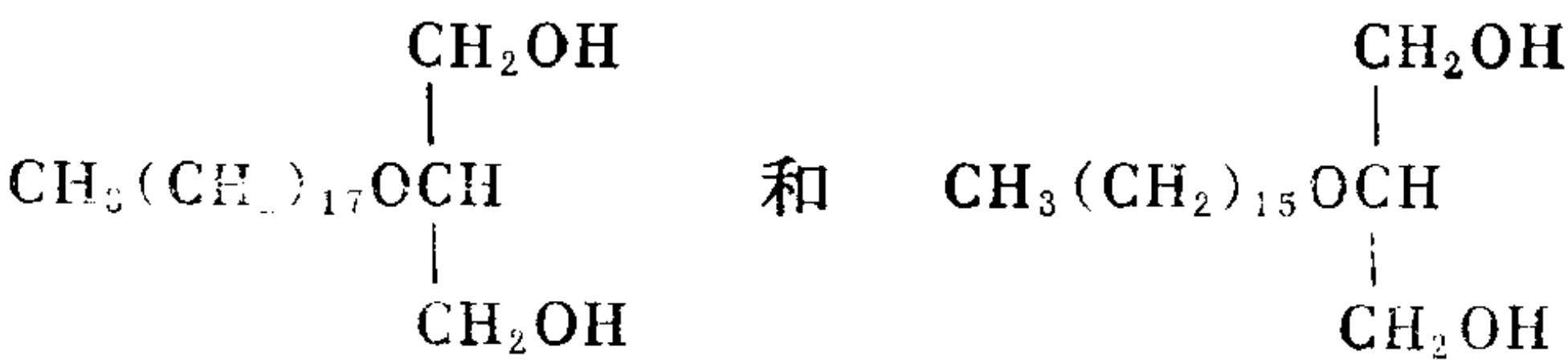
7.9.1 表面膜测试实验技术的应用

表面膜测试实验技术在实验上是一种微量分析方法。只要滴进不到十分之一毫克的物料即可测试，生物学家曾用此法测出红血球中脂肪的含量。它也是测定分子结构的辅助方法之一。例如，鲨鱼肝油醇与板鳃鱼肝油醇都是长链醇的单甘油醚。但长链醇究竟是与甘油末端的羟基结合成 α 醚还是与甘油中间的羟基形成 β 醚有待探讨，由实验得知这些醚的表面膜都与 α -单棕榈脂十分相似。已知 α -单棕榈脂的结构是 $C_{15}H_{31}COOCH_2CHOHCH_2OH$ 。于是推测上述两种醚的可能结构分别为



另外，将此结构与具有两个羧基的十八烷基代缩苹果酸

[CH₃(CH₂)₁₇CH(COOH)₂]在水面上形成单分子膜时有两个接触点作比较，从分子所占表面积推定上述两种醚不可能是以下



有两个羟基接触点的结构。因此，推定上述两种醚是α-醚。

表面膜测试实验技术应用于固醇、激素、蛋白质之类分子结构的推定作出了重大贡献。许多有机物具有极为复杂的分子结构，必须从各个角度和方面对其进行测定后方能判定。例如，胆脂固醇的分子式为C₂₇H₄₅OH，过去一段时间曾对其羟基的位置、所含链与环的排布作了各方面的研究。根据x-射线数据可绘出数种不同的分子结构模型。但应用表面膜测得胆脂固醇的极限面积不超过40 Å²，这一数据与设想模型之一十分接近，表明胆脂固醇的羟基位于长轴末端，分子紧紧地排列在水面上如图7.15所示，才能形成一种凝聚膜。分子截面积按链长和链角估计大致不超过40.96 Å²。

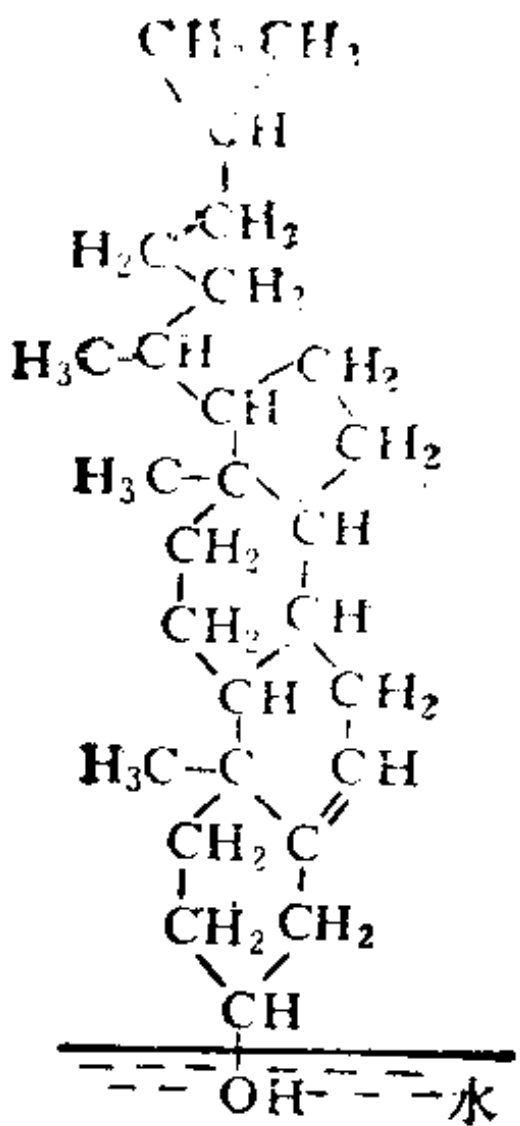


图 7.15 胆脂固醇在水表面的吸附情况

7.9.2 延迟蒸发

单分子膜的另一重要应用是防止江河湖海中水的蒸发。特别是高温区，必须十分重视抑制蓄水池中水的蒸发问题，这对于干旱地区的水资源和农作物生产是十分重要的。据统计，每市亩（60平方丈，约等于666.7平方米）在一个月內水由于蒸发约损失26万2千多升。此测定数据是根据不同时间内测定吊在水面上

定量干燥剂增重快慢而进行统计的。如要避免水的挥发，最好是在水面上铺展单分子膜，铺洒的办法是乘着小船将粉状固态醇散播在水面，或将固态醇调制成浆状物而用喷洒器连续地喷洒。据不完全统计，每天每市亩水面约放0.0374公斤固态醇，每公斤十六醇可节约水15670升左右。

防止水蒸发的单分子层膜制备所用物质，必须具备以下条件：

易在水面上铺展而形成单分子层膜，其表面压 (π_e) 高；

具有粘性膜而非硬性膜等性能，其膜在波浪中遭受破坏时有自动吻合的能力；

可在自然界广泛地洒用，价格低廉；

对人、鱼和畜无毒性，对水生植物生长也无妨碍，且要尽量地减少对水生物供氧的影响。

根据以上的要求，一般采用 $C_{12} \sim C_{14}$ 有机醇类为宜。

水的蒸发是水分子从液相逸出到气相的过程。在此过程中势必受到液相分子运动相互碰撞所产生的阻碍，且在逸出水界面时，还会受到因与气相运动分子可能相遇而相互碰撞所引起的妨碍，但更主要的是水表面单分子膜分子溶剂化形成界面“阻挡”膜及其界面力场所产生的阻力 R_f 。它们组合成水的蒸发总阻力 R_t ，通称蒸发透过阻力 ($S \times m^{-1}$)，而 R_f 就是单分子膜对延迟蒸发的贡献。通常使用的是 R_t 倒数，称为透过系数 $P_t = 1/R_t$ ，单位为 $m \times S^{-1}$ 。如果界面是平面，根据蒸发量与面积大小、浓度差和透过系数成正比关系，可以写为：

$$dQ/dt = P_t \times A \times \Delta C \quad (7.9-1)$$

式中 Q —— t 秒内通过面积 A （单位为平方米）物质的量（单位为摩尔）；

ΔC ——两相间通过的物质分子浓度差。

一般用于延迟蒸发的表面膜物质既是极难溶于水的，实际上水的活度不变，又是难挥发且沸点较高，几乎不会影响水的平衡蒸气压，与纯水比较，延迟蒸发显然是来自表面膜存在之影响，但

它仅降低水的蒸发速率。现将其影响水蒸发的因素大致归纳如下：

若单分子表面膜的膜压 π 增大，则膜的延迟蒸发阻力 R_f 也随之增大，即 $R_f \propto \pi$ ，这主要是由于表面膜分子的密集程度增加所致。

在同一表面膜压 π 的情况下， R_f 随表面膜分子中碳原子数的增加而增大。

若以溶剂作为表面膜的展开剂，则此溶剂性质对 R_f 蒸发阻力之影响也相当大。

例如，将图7.16示出十六烷醇用不同展开剂时的 R_f 与直接以固体散播所产生的膜蒸发阻力比较，可清晰地看到展开剂性质之影响。由此也不难看出，杂质的存在也会影响膜的蒸发阻力。如果形成的单分子膜夹杂可溶解一些水的杂质，就会引起膜的蒸发阻力降低，这是由于它们在单分子膜中构成一些水分子蒸发的孔道。在这种情况下，预先提纯表面膜物是很有必要的。

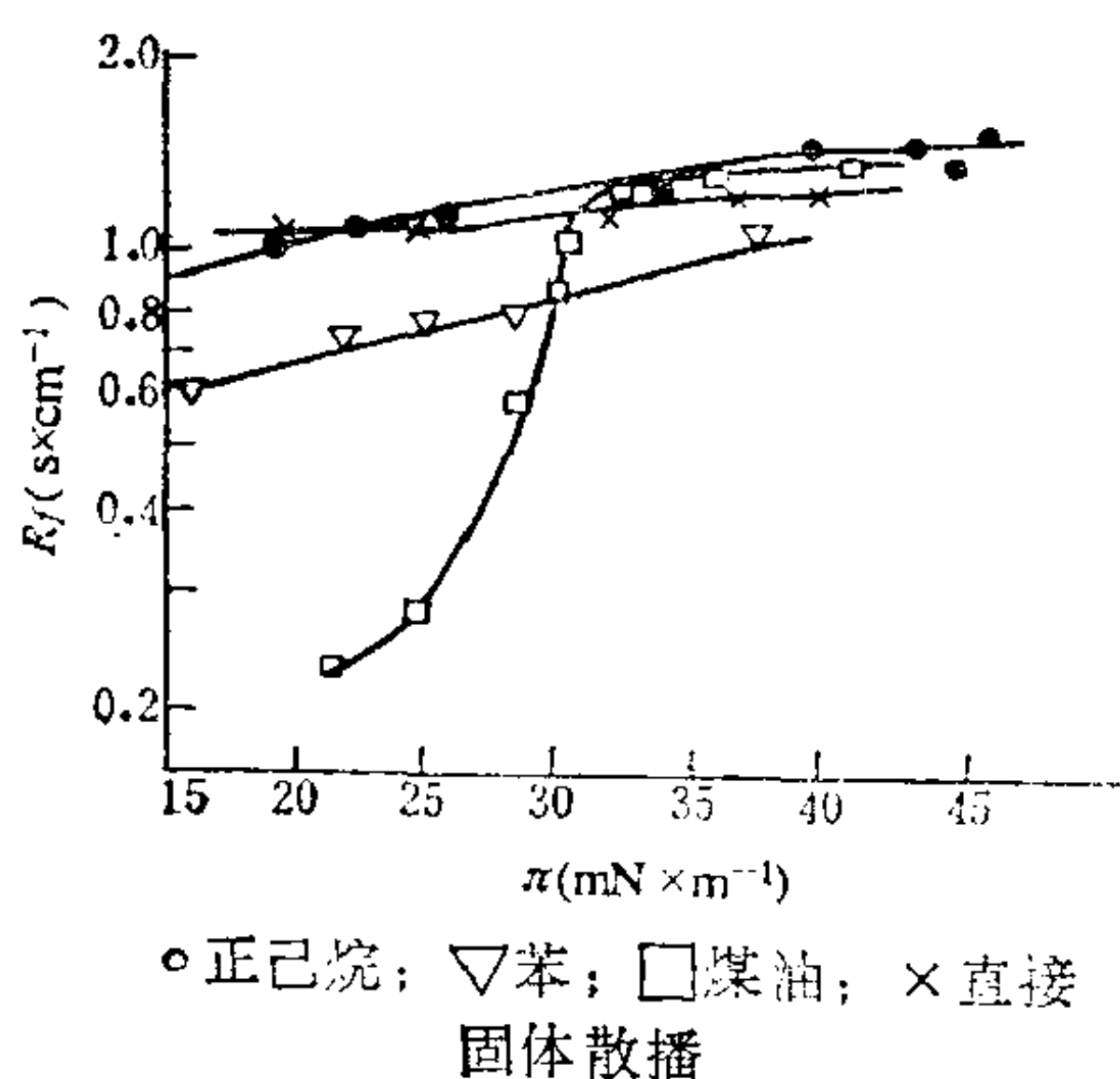


图 7.16 $C_{16}H_{33}OH$ 的展开剂对蒸发速度的影响

液体表面形状会影响单分子膜延迟蒸发的效果，这是因为凸曲面或凹曲面的曲率半径大小不同之故。

例如，在干燥的空气中，半径为 1×10^{-6} 米的清洁水滴寿命只有几毫秒，加上单分子膜之后其寿命变为1分钟，由此可知它的蒸发速度降低近万倍。半径为 1×10^{-5} 米的水滴在湿度80%之空气环境中的寿命是25秒，而有单分子膜存在时的寿命为20分钟，其蒸发速度降低了120倍。

延迟蒸发的膜技术也常用于实验室测定压力差之U形管内汞

表面以降低汞蒸气逸出。

测定水透过单分子膜蒸发速度的降低，其方法是将一个盒底为丝织屏而内放置粉末干燥剂（常用氯化锂）的盒吊在水表面上1~2毫米处，分别测定有膜和无膜存在时盒重增加之速度，通过连续不断地监测，分别得到二者的蒸发速度，由此对比即可算出膜存在时蒸发速度降低的百分数。

倘若水的吸收速度为 $m/t \times A$ （单位为克/秒 \times 厘米²），则

$$m/(t \times A) \propto (C_w - C_d)/R \quad (7.9-2)$$

式中 C_w 、 C_d ——分别为水和干燥剂的平衡水蒸气浓度；

R ——透越表面及其与丝织屏之间间隙的扩散阻力。

当水表面无膜时， $R = R_0$ ；有膜时 $R = R_0 + R_{\text{膜}}$ 。于是将 $R_{\text{膜}}$ 化为比蒸发阻力 r （秒/厘米），即

$$r = A(C_w - C_d) \left[\frac{1}{(m/t)_f} - \frac{1}{(m/t)_w} \right] \quad (7.9-3)$$

其中下标 f 、 w 分别代表有膜和无膜的情况。

LaMer等人以不同链长的正脂肪醇在25℃进行实验，所得同一表面压 π 时的 r 值之典型结果是： $C_{22}\text{OH} > C_{20}\text{OH} > C_{18}\text{OH} > C_{16}\text{OH} > C_{14}\text{OH}$ 。这些烷基醇的实验结果表明， $C_{22}\text{H}_{45}\text{OH}$ 单分子膜的延迟蒸发效果最好。

7.9.3 薄膜蒸发

薄膜蒸发技术是另一层次膜技术的应用，它将欲蒸发某种组分的溶液分散成膜流，并沿着蒸气加热夹套的器壁流下，在一定真空技术措施下达到不破坏其它组分而快速地蒸发出某组分的目的。这种薄膜蒸发技术已应用于工业生产上，例如，以三氯乙醛、三氯化磷和甲醇为原料一步法合成敌百虫时，其酯化脱酸工序就是采用薄膜蒸发脱盐酸技术。在三氯乙醛的甲醇半缩醛（ $\text{CCl}_3\text{CHOHCH}_3$ ）中，三氯化磷与甲醇反应生成亚磷酸二甲酯 $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH}]$ 和付产物盐酸、氯甲烷，由于 $\text{CCl}_3\text{CHOHCH}_3$ 与

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH}$ 反应合成敌百虫过程中, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH}$ 是处在盐酸环境和高温条件下, 它易发生副反应而生成一甲基亚磷酸酯 $[\text{CH}_3\text{OP}(\text{OH})_2]$, 甚至变成亚磷酸, 从而降低敌百虫的质量和得率。因此, 必须在缩合反应合成敌百虫之前除去大量的盐酸。但是酯化过程的溶液在反应釜中蒸发脱酸不仅效果无法令人满意, 而且又会促使有效组分分解。所以, 应用抽真空(500~600mmHg)薄膜蒸发器(夹套蒸气压力3~6kg/cm², 即133°~158℃)使溶液形成液膜, 快速(330~350kg/15~20分钟)地流经器壁闪蒸脱酸(料温85~95℃), 以此确保缩合反应合成敌百虫的质量和得率。因此, 形成液膜和闪蒸的好坏是敌百虫生产中的一个关键工序。此外, 石油化工生产中的粗石油闪蒸提取轻油时, 也有采用薄膜蒸发技术的。

7.9.4 膜蒸馏技术的开发

膜蒸馏是本世纪60年代中期提出的一种新型膜技术, 采用疏水微孔(毛细孔)聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯薄膜分隔不同温度流体于膜的两侧。膜一侧与待处理加热溶液流过的液膜直接接触(称热侧), 膜的另一侧是进行冷却的称为冷侧。在膜两侧组分分压差的驱动下, 溶液形成液膜流经热侧膜面处产生的气相透过膜孔扩散到冷侧进行传质, 低沸点组分就被富集于低温一侧。它可用于纯水生产, 也能用于溶液浓缩。文献报导还可用于从发酵液中连续分离乙醇, 以降低抑制效应, 使生产能力增加, 发酵液中乙醇维持在1.6%, 而膜的另一侧得浓缩20%乙醇。

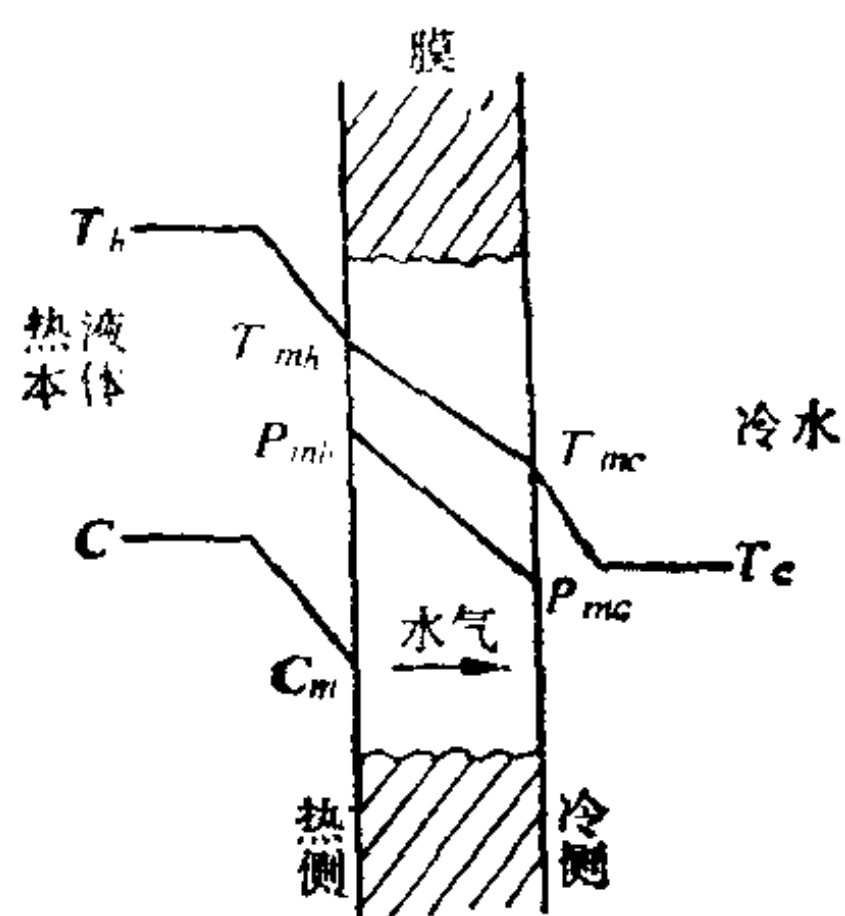
根据以上的膜蒸馏工艺过程, 可以有以下几种实现的方法:

(1) 直接接触膜蒸馏

直接接触膜蒸馏过程是质量和热量同时传递的过程。质量传递是指水分从热侧传到冷侧的过程, 它分四步完成(参见图7.17)):

(A) 水分子从热溶液本体传递到热侧膜面

该步骤之传质速率为



$$dG = K(C - C_m) dA \quad (7.9-4)$$

式中 C 、 C_m ——各自为溶液本体和膜面处溶液中水的浓度；

K ——传质系数；

dA ——微元膜面的面积。

图 7.17 膜蒸馏原理

(B) 水在热侧膜面处汽化

该步骤很快，可近似地认为气、液处于平衡状态。此处水蒸气分压 P_{mh} 取决于膜面处溶液的温度 T_{mh} 和浓度 C_m ，即

$$P_{mh} = f(C_m, T_{mh})$$

(C) 水蒸气从膜的热侧通过膜孔扩散传送到膜的冷侧

该步骤的传质速率可表示如下：

$$dG = \varepsilon \times D_e (P_{mh} - P_{mc}) dA / (R \times T_a \times \delta \times \tau) \quad (7.9-5)$$

式中 ε 、 δ 、 τ ——分别为膜的孔隙率、膜厚度和曲折因子；

P_{mh} ——热侧膜面温度 T_{mh} 下溶液的饱和水蒸气压；

P_{mc} ——冷侧膜面温度 T_{mc} 下水的饱和蒸气压；

T_a —— T_{mh} 和 T_{mc} 的平均值；

D_e ——有效扩散系数。

D_e 与努森扩散系数 D_K 及分子扩散系数 D_m 间的关系为

$$1/D_e = 1/D_K + 1/D_m \quad (7.9-6)$$

$$D_K = \frac{d}{3} \sqrt{8RT_a/\pi M} \quad (7.9-7)$$

式中 d ——膜孔径；

R ——气体常数；

M ——水的分子量。

此步骤也可近似地视为处于平衡状态，水蒸气压 P_{mc} 取决于膜面处温度 T_{mc} ，也就是

$$P_{mc} = f(T_{mc})$$

膜蒸馏的热量传递相应地分为五步完成，即

- (A) 热量从热液本体传到膜面；
- (B) 在膜面处部分热量提供水气化所需的汽化热；
- (C) 热量从热侧膜面传递到冷侧膜面；
- (D) 在膜面冷侧水蒸气冷凝放出汽化热；
- (E) 热量从冷侧膜面传递到冷流本体。

其中(B)、(D)两步很快，可认为瞬间完成，而(A)、(E)两步的传热速率是

$$dQ = \alpha_h \times (T_h - T_{mh}) dA \quad (7.9-8a)$$

$$dQ = \alpha_c \times (T_{mc} - T_c) dA \quad (7.9-8b)$$

式中 α_h 、 α_c ——膜面热、冷两侧的对流传热系数；

T_h 、 T_c ——热、冷液流体本体温度。

这两步的传热特点是在传热方向上同时有物质流动。根据计算在膜蒸馏的一般水通量下，有无物质流动的对流传热系数相差在5%以内，因此，可用一般的对流传热系数关联式来求算 α_h 和 α_c 。

$$\alpha \times d_e / \lambda = 0.044 R^{0.8} P_r^{0.3} \quad (7.9-9)$$

式中 d_e ——流道当量直径；

λ ——水的导热系数。

(C) 步热量从热侧膜面传递到冷侧膜面。这包括两部分：一部分是以热传导的方式传递的，这部分热量为传导热，以 Q_c 表示：

$$dQ_c = \lambda_m (T_{mh} - T_{mc}) dA / \delta \quad (7.9-10)$$

$$\lambda_m = \varepsilon \times \lambda_a + (1 - \varepsilon) \lambda_p \quad (7.9-11)$$

式中 λ_m 、 λ_a 、 λ_p ——分别为膜、空气和膜材料的导热系数。另一部分是水蒸气携带的潜热，即

$$dQ_e = H_v \times J \times dA = H_v \times dG \quad (7.9-12)$$

式中 H_v ——水的蒸发潜热（此处假设两侧膜面温度下水的蒸

发潜热均等于平均温度 T 时的蒸发潜热)；

J ——水通量。

上述是刘茂林等人对直接接触膜蒸馏的过程机理进行研究的结果。由此不难看出，膜面温度、膜面处溶液浓度下的水蒸气压差是过程的直接推动力。

(2) 气隙膜蒸馏或减压（气隙）膜蒸馏

它与直接接触膜蒸馏的区别在于膜冷侧与冷凝壁之间有一层水蒸气活动间隙如图7.18(b)

所示。倘若进一步利用抽气泵不断地抽出间隙中的水蒸气，并在膜器外冷凝器冷凝，这就是减压(气隙)膜蒸馏技术。

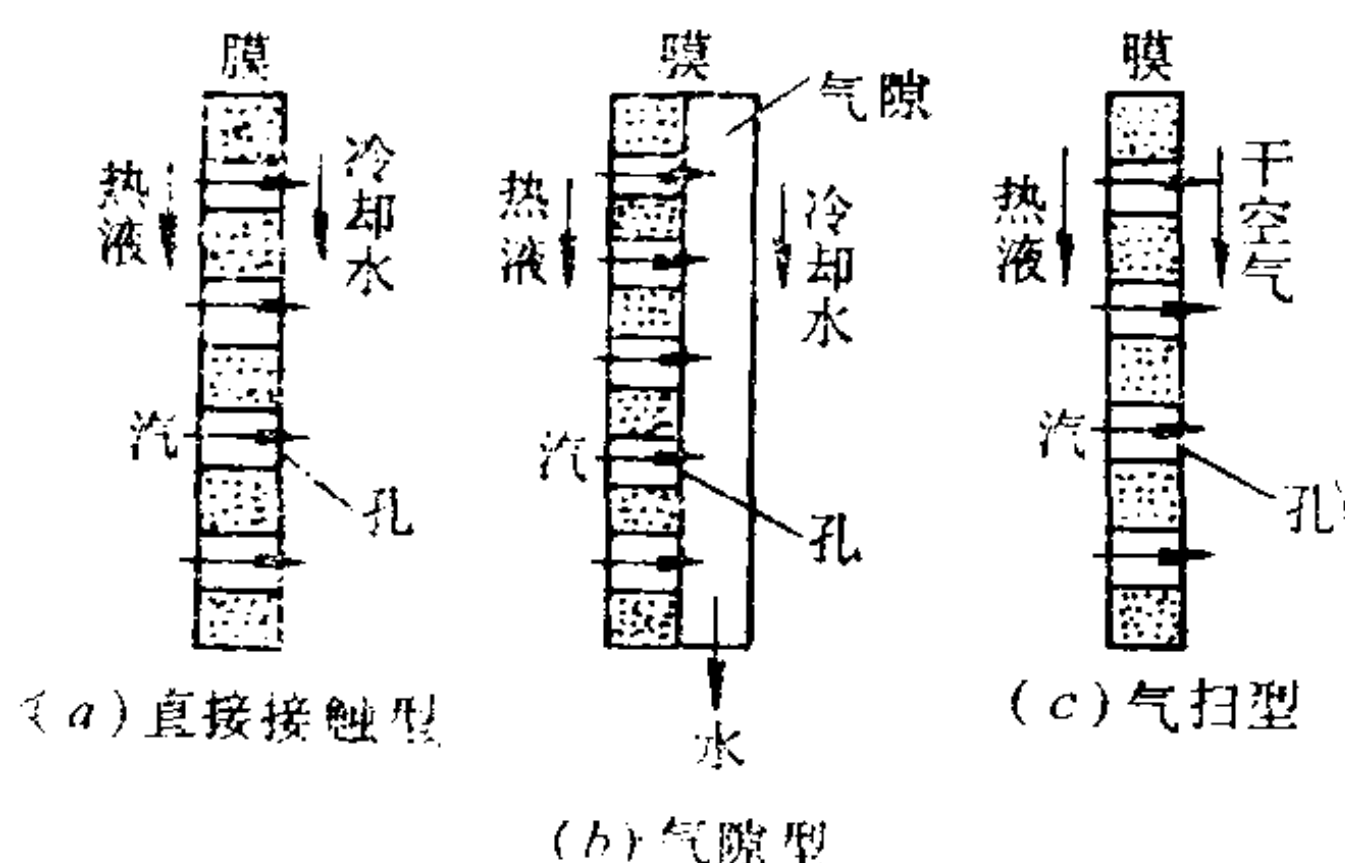


图 7.18 各种膜蒸馏型式

(3) 气扫膜蒸馏

这是一种利用干空气扫过膜冷侧以带走自热侧传递过来的水蒸气[参见图7.18(c)]。

膜蒸馏的重要工艺指标主要有三个，即

(A) 截留率

它表征膜蒸馏过程制取纯水和浓缩含非挥发性物质或难挥发性物质溶液的效果，截留率高则分离效果好。

(B) 水通量

此与膜两侧热、冷温差密切相关。热液温度越高，或冷却水温越低，则水通量越大，也就是水通量与膜热、冷两侧流体本体温差形成的饱和水蒸气压成正比关系，但随热侧溶液不断浓缩而下降。实验表明，膜材料性质、膜厚度和孔隙率等膜结构均对水通量有影响。

(C) 热量利用率

膜蒸馏是包含相变需要消耗热能的过程，所以热量利用率对膜蒸馏的实际应用有重要意义。

膜蒸馏可应用于海水淡化，日本已有日产100吨淡化水装置在运转；Schneider等人以自己的实验表明，从自来水制取纯水采用膜蒸馏法是可行的；由于膜蒸馏法热侧溶液同时又有良好的浓缩效果，王英等人采用了聚偏氟乙烯膜对天然盐水料液进行膜蒸馏实验，将其中所溶解的 NaCl 和 Na_2SO_4 分别浓缩而结晶回收；张微明等人也以膜蒸馏法对柠檬酸溶液进行浓缩结晶；吴庸烈等人研究膜蒸馏技术用于处理人参露和洗参的水，使其中所含的人参皂甙、微量元素以及氨基酸等非挥发性的有效成分得到了浓缩；利用膜蒸馏技术尚可对水溶液中的挥发性物质（如 NH_3 、 I_2 、 H_2S 和 SO_2 等）进行分离。由于膜蒸馏具有可在常温、常压下进行操作和分离效果良好等优点，所以制备价廉、易得和性能良好的膜已成为当今重要的研究课题。

7.9.5 液膜萃取技术

所谓液膜萃取技术，实际上是一种使萃取剂形成液膜以增加液界接触面积的分离技术。它以亲油性高分子纤维编织成微孔膜（如聚四氟乙烯膜）器，此微孔膜也可作成中空管道型。管内采用疏水性的萃取剂自下而上地流动（参见图7.19），萃取剂可以完全地湿润膜孔，并渗到微孔膜的另一侧（或管外侧）而形成动态膜流。当萃取其中有效成分的溶液自膜外由上而下地流动时，就在溶液与萃取剂液膜接触界面进行传质，致使萃取剂中的有效成分由于萃取而不断地增多。有人将此技术用于含稀土元素溶液的萃取，可以使其增浓了100倍；据报道，通过采用乳化液膜回收对苯基丙氨酸的研究已有了中试；Dahuron等应用中空纤维膜萃取了各种蛋白质；Chrisfen等人使用支撑液膜萃取发酵液中抑制发酵反应的乙醇产品，致使发酵体积产率提高了2.5倍，转化率维持在95%以上，同时所萃取收集的渗透液中醇

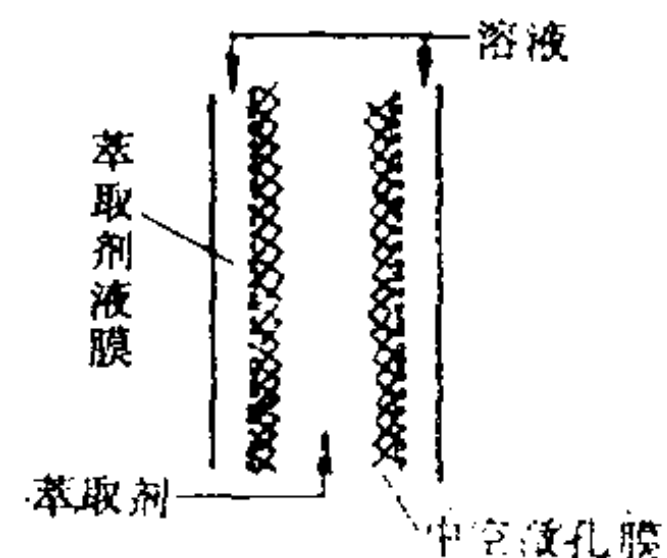


图 7.19 液膜萃取示意

的浓度提高了4倍。

随着稳定性等技术问题的进一步解决，液膜萃取将被开发成为一种高分离技术而用于生物工程产品的分离。

7.9.6 渗透蒸发

渗透蒸发也是近年来膜分离技术中令人瞩目的研究领域之一。它是以高分子膜（如聚四氟乙烯）作为支撑体，将亲水性良好的展开液涂布于此支撑体上形成高分子复合膜而用作渗透薄膜的。若将欲分离的混合液体置于高分子复合膜一侧，另一侧采取气扫或抽气或冷却等减压措施，此时复合膜选择性地让混合液某一组分优先透过而在膜减压侧蒸发，再经冷凝即可达到分离的目的。一些沸点很接近的混合液体（如苯-环己烷溶液）和共沸溶液（如水-乙醇或水-1,4-二氧六环），要靠一般的分馏技术来达到各组分分离之目的是困难的，但是应用渗透蒸发技术却能得到较好的分离效果。实验表明，将亲水性良好的*N*-乙烯吡咯酮溶液涂布在聚四氟乙烯膜支撑体的极薄复合膜，对水-1,4-二氧六环共沸混合溶液有一定的分离效果。其分离系数为

$$\alpha_{\text{水/1,4-二氧六环}} = \frac{\text{透过液(水/1,4-二氧六环)的浓度比}}{\text{原液(水/1,4-二氧六环)的浓度比}} = 20$$

透过速度为 $100\text{kg/m}^2 \times 24\text{h}$ 。

目前，Groot正在开发直接从发酵过程中分离乙醇。

膜渗透蒸发与膜蒸馏的区别，在于后者所用的疏水性多孔膜只允许热侧水蒸气通过微孔到冷侧冷凝，而膜渗透蒸发则是依靠欲分离的料液组分自非针孔型微孔隙膜上游侧渗透，或从上游侧溶于膜内进行分子扩散，通过膜而在其下游侧气化，然后经低温冷凝。因此，渗透蒸发技术的关键是膜性能，膜的渗透性（渗透通量）与选择性（分离系数）是渗透蒸发过程的两个基本参数，即膜材料的选择是渗透蒸发取得良好分离效果的重要课题。当今世界各国正在继续探讨的有机高分子膜（或无机膜）大致有以下几种膜结构：

(1) 对称均质致密膜

其制备常采用自然蒸发凝胶成膜法，膜孔径在1nm以下，可认为无孔状。这类膜的选择性好，但渗透通量偏小。

(2) 复合膜

它是由不同材料的多孔性（孔径为 $10^{-1}\mu\text{m}$ 数量级）支撑层与活性表面层（厚度在 $1\mu\text{m}$ 以下）组成的。活性表面层的形成既可用浸渍或各种覆盖的方法，将合成聚合物稀溶液粘附于支撑膜上，经干燥或交联而成复合膜，也可使单体直接附着在多孔支撑体表面上进行膜内聚合而成复合膜，最后经热处理而促使膜结构稳定。

目前还有离子交换膜、接枝表面改性膜和掺杂分子筛的高分子膜等应用于渗透蒸发的研究。这些膜对溶液组分的相对渗透力和分离效果，取决于渗透组分和膜之间的吸引力、排斥力以及立体效应的影响。当膜与渗透组分间的吸引力（如偶极力，色散力或氢键）增加时，会引起渗透组分易溶于膜相而增大其渗透通量，但相互吸引力如太强，反而由于渗透组分在膜相滞留致使渗透通量减少，严重时膜会溶胀甚至溶解。若溶液中各组分的性质相似，则膜就可按组分分子有效尺寸大小的立体效应给予渗透分离。由此认为，反映分子间力对渗透分离影响的溶解度参数 δ 是可作为选择膜材料的一个重要参考参数。

从化学热力学分析，溶液组分溶解高分子材料时都会引起体系很大的熵增，根据自由能变化公式

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

可知， ΔG 的正负取决于 ΔH 大小，而高分子溶液中最常用于估算 ΔH 的方法是以Hildebrand-Scott公式

$$\Delta H = V_m [(\Delta E_1/V_1)^{1/2} - (\Delta E_2/V_2)^{1/2}] \Phi_1 \Phi_2 \quad (7.9-13)$$

式中 V_m ——高分子溶液的摩尔体积 (m^3/mol)；

ΔE ——内聚能 (J/mol)；

V ——溶液中各组分的摩尔体积；

Φ ——组分的体积分数；

$\Delta E/V$ ——内聚能密度；

$(\Delta E/V)^{1/2}$ ——组分的溶解度参数 δ 。

由上式可知，聚合物与溶剂（溶液中组分）的溶解度参数越近， ΔH 就越趋于零，而 ΔG 将是一很大负值，聚合物也就越容易被组分溶解。所以，待分离组分与膜之间的溶解度参数差值如太小，膜则会溶胀甚至发生溶解而被破坏。若其差值太大，又不利于其溶解扩散而达到良好的渗透蒸发分离效果。但以溶解度参数为依据的膜材料选择法，由于未考虑它们的立体效应和多元组分之间相互影响的伴生效应，故实际的膜材料选择还需与实验相结合。

表 7-5 水-乙醇体系渗透蒸发的优先透水膜

开发者	膜 材 质	原液温 度℃	原液浓度 % (wt)	分离系数* $\alpha_{\text{水/乙醇}}$	渗透通量 J (kg/m ² × h)
联邦德国 GFT公司	由支撑膜载以马来酸交联的PVA膜所形成的复合膜	80.0	95.0	9500	0.91
美国Dow chemical公司	以钾盐处理的羧甲基纤维素80%与聚丙烯酰胺20%的混合物膜	25.0	80.0	1735	
联邦德国 Uni of koeln	在PAN底膜上进行的等离子聚合膜	70.0	80.0	100~4000	0.30~0.50
日本工技院	褐藻酸钴膜	60.0	93.0	78700	0.10
日本通产者 基础产业局	聚丙烯酸与紫罗烯型聚阳离子的聚离子络合复合膜	70.0	95.0	3310	1.69
国际膜学会 (1987)	壳聚糖硫酸盐膜	60.0	90.0	6500	0.13
日本工技院	PAN中空丝底膜上载有壳聚糖硫酸盐膜的复合中空丝膜	60.0	95.0	2700	0.38

* $\alpha_{\text{水/乙醇}} = \frac{\text{通过液的水/乙醇浓度比}}{\text{原液的水/乙醇浓度比}}$

法国的乙醇脱水生产无水乙醇渗透蒸发工厂是联邦德国GFT公司开发的技术。其膜材料情况见表7-5, 原料乙醇的进料浓度约93%, 温度为84~98℃, 膜上游侧溶液压力 $4 \times 10^5 \text{Pa}$, 下游侧真空度约1000Pa, 真空容器的冷凝温度分三段, 即分别为10℃、0℃和-35℃。日生产能力为150m³/d, 产品乙醇浓度>99.8% (wt)。

日本引进一套联邦德国GFT公司的渗透蒸发装置用于异丙醇(IPA)水溶液的浓缩, 这比蒸馏操作的生产成本降低近一半。

7.9.7 滤膜与亲和膜过滤技术

在生物产品分离提纯中得到应用的膜过滤技术, 主要是孔径在2~50nm范围的超滤膜和孔径为50nm以上至10μm范围的微滤膜, 在溶液流体压差驱动下进行错流表层过滤, 让溶剂和小分子透过膜, 大分子和悬浮体被膜表层截留。因此, 在酵母细胞循环发酵过程中, 可使发酵液(如含醇或酸等产品)连续通过膜, 其中会抑制反应的产物都可随着滤出, 从而提高发酵产率, 且所截留的酵母细胞浓缩后尚能放回发酵罐循环使用。对于酶的分离方面, 通常是采用超滤膜过滤技术, 利用它进行蛋白质类大分子产品的浓缩和提纯。

由于其流动方式采用错流, 它较之传统过滤有诸多优点, 目前我国对超滤膜的研制和开发颇为活跃。例如, 李凭力等人研制了以二醋酸纤维素(CA)为超薄复合层、聚砜(PS)为基膜的低分子量级内壁涂层中空纤维超滤复合膜, 它在0.3MPa压力下对聚乙二醇($M_w 1000$)水溶液的截留率高达96%, 对应的透水率 $0.42 \text{ml/cm}^2 \times \text{h}$; 邢丹敏等进行了改性聚氯乙烯超滤膜的研究; 丁马太、余乃梅等研究了PVC/PAN共混超滤膜, 其中一种膜对1%牛血清蛋白的截留率为87.8%, 相应的透水率 $6.78 \text{ml/cm}^2 \times \text{h}$; 张玉忠等人对荷电超滤膜进行了研制。

最近正在开发亲和膜过滤技术, 用于从复杂生物体系中纯化含量极微的高价值产品。亲和膜是以微孔滤膜为基体, 将亲和配

位体分子湿润该滤膜微孔内壁并进行膜内反应，使其进行共价结合而附着在微孔内壁，在错流操作下，悬浮杂质被滤膜表层隔离于外侧，渗透滤液中的目标产物渗过膜内壁时与大分子配体相结合（或吸附）而被捕获，经过循环操作直至目标产物全部回收，然后冲洗而除去不纯的杂质，再洗涤出目标产物，大分子配体复原又可重新使用。据报导，水溶性亲和高分子配位体，可以从胰凝乳蛋白酶存在下的混合液分离出纯度为98%的胰蛋白，还能自粗尿液分离提取尿激酶。

目前，膜技术正处于发展时期，随着新膜材料、新膜构型、新膜过程的不断开拓，可以预见，膜技术将会在生物工程等领域中展现更广阔的应用前景。

第八章 表面改性与功能材料

8.1 表面性质及其功能

8.1.1 表面性质是材料性能的重要决定因素

通常，所谓材料性质是由其内部结构引起的机械强度或热的性质等及与此对应的材料界面性质，而材料内部也存在不同非连续面所造成的表面性质。对材料内部和表面而言，随着其形成物质原子或分子聚集状态和电子状态的完全不同，它们就具有各自的特征性质。表面性质还可由外部给予而使之在量或质上发生转变，从而导致其表面性质呈现了新的功能。

自古以来，人们所觉察到的表面性质如手触感、光泽、光亮程度等，早已成为材料的重要价值因素。从染色过程、分离过程、粘结过程、各种动力机械、输送物质机械、运输机械到药剂，表面性质也成为其重要性能的支配因素。现在大多数的新功能材料均由材料表面性质所贡献，因此，材料功能中的大部分可称为材料的表面功能。微电子学中所用的材料、高级功能性陶瓷、高性能催化剂、超微粒子材料、薄膜材料等，另外，从人工内脏的生物体适应性到细胞融合的生物工程，它们都与其表面最基本功能的发现有关。所以材料表面性质不仅对提高材料的附加价值至关重要，而且在材料表面之上只要形成一不同物质的薄层，即可使材料性质发生本质上的改变。

人们所取得表面性质支配因素的信息，大致上可分为材料表面本身的信息和外部物质与其表面相互作用的信息。前者是表面上构成元素的组成比、原子结构与分子结构、组成与排布及键合

方式、聚集状态、由此决定的电子状态和结构、表面均一性、表面结晶形状、空隙形状、颗粒界面形貌等信息；后者是材料表面与外部物质相互作用的形式和规律性等信息。由这些表面微观因素所决定的宏观性质信息，其中有以人们直觉能感到的触感、光亮程度和光泽等表面性质，还有疏水性或亲水性、化学反应性、催化活性、耐腐蚀性、湿润性、粘结性、生物体适应性等。随着微观信息量的增多，微观信息与宏观性质的关联也就渐渐地清楚，此时就会使经验摸索发展为从理论上设计制取一部分符合所需性质要求的材料变成可能。

8.1.2 表面性质与加工技术

实用的表面功能几乎全是材料与外界之接触面所呈现的，如上述之手触感、光泽、光亮度等。此外，还有润滑性、粘结性、

表 8-1 表面处理方法

方 法	处理技术的原则	主要的应用
添加剂处理	用表面活性剂等将表面浸透	A、B、C
除去添加物的溶剂处理或蒸气处理	除去添加的可溶性物质或低分子物质而形成粗糙面和细孔	D、E、F
药品处理	采用腐蚀和化学反应实现表面功能基团化	D、E
耦联处理	用耦联剂形成表面层	A、B、C、D G、H
吸附单体聚合处理	表面吸附单体层进行聚合反应	B、C、D、E G、H
聚合物涂布处理	以聚合物涂布而形成聚合物膜层	B、C、D、E G、H
表面接枝处理	使表面活性化后进行接枝共聚	D、E
紫外线照射处理	以紫外线为主的高能射线照射进行表面功能基团化(一般是氧化)	D、E
等离子体处理	用等离子体(冲击放电、电晕放电、电弧放电)产生激活的非活性分子进行处理	D、E
等离子体聚合处理	利用有聚合性能分子的等离子体激发而形成聚合膜	A、B、C、D E、F、G、J
离子射线束处理	由离子射线束刻蚀	D、E、J
机械处理	用表面的机械擦伤和变形，使表面活性化	D、E

注：A：润滑性；B：防止带电；C：防混浊；D：粘结性能；E：印刷、油漆性能；F：防止反射；G：耐擦伤性能；H：屏障性能；J：电子功能转变。

湿润性、印刷油漆性、透明性、防曇性、透过性、耐擦伤性、生物体适应性、电与电子感应性等。这些功能均取决于原子或分子聚集体的宏观表面性质，而所有这些性质并非各自相互独立，它们都由表面上的功能基团种类和分布、交联结构情况、粗糙程度、结晶构造和定向性、表面能、自由的游离基存在情况、外界物质及其相互作用性、电子状态、电性质、光导电性等所支配，人们对此进行了各种水平上的研究和评价。

为了将一些性质赋予材料表面或新表面性质的开发，表面层的形成方法和各种表面改性的加工技术竞相发展起来，每年都有为提供特征的新表面功能材料而发明了新的加工技术。现将表面处理方法和表面层形成的加工技术按其原理概括地整理列于表8-1和表8-2。

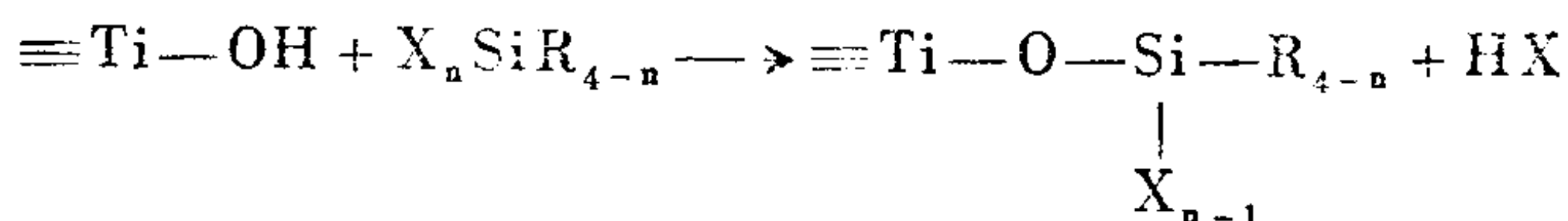
表 8-2 表面层形成的加工技术

表面层 类型	加工 方式	加 工 技 术					
		分子	离子	电子	光子(UV)	放射线	等离子体
涂布层	干式				紫外抗蚀 保护膜		
	湿式	高分子涂层 电镀 陶瓷涂层					
沉积层	干式	CVD, PVD	离子	电子束线	光化学气相 沉积	放射线处 理	等离子体 聚合
		吸附膜 累积膜	喷镀沉积	喷镀沉积			
功能层形 成	湿式	接枝化		电子射线处 理	UV处理	接枝化	等离子体 处理
	干式	接枝化			UV接枝	接枝化	
腐蚀层	湿式	接枝化					
	干式	腐蚀	溅射				等离子体 处理
注入	湿式		化学腐蚀				
	干式		离子注入				
	湿式						

注：CVD：化学气相沉积；PVD：物理气相沉积。

表面改性的方法很多，分类方法也不少。根据表面层的形成大致可分为化学和物理的方法。还可按表面改性剂与被改性物表面间有无化学反应，分为表面化学改性和表面覆盖改性两大类。

表面化学改性是使表面改性剂与待改性物表面的一些基团反应，从而达到改性的目的。如许多金属、金属氧化物和无机非金属材料的粒子表面存在—OH基，它可以和一些表面改性剂反应，例如钛白粉与硅烷反应，在粒子表面形成硅烷的单分子膜：



实验表明，在1平方毫米的钛白粉表面上吸附两个三甲基硅烷基，就可以使原表面转变为亲油的表面。

表面覆盖改性指表面改性剂与被改性物表面无化学反应，覆盖物与待改性物表面间靠物理或物理化学作用而粘结的改性方法。如在粒子悬浮体中加入高聚物溶液，高聚物吸附在粒子表面上，待溶剂挥发后即可形成高聚物覆盖膜。例如，在粘土-水分散体系中加入阳离子表面活性剂，活性剂吸附在粘土表面形成有机层，它在油中的分散性和悬浮性都很好，可用作油漆颜料的防沉剂和油基钻井泥浆等。

各种改性形成的表面层，人们可从结构情况和机械性能评价其厚度，它应是呈现其功能的最小足够厚度，大于此厚度值往往会产生各种负效果。

各种表面改性方法和形成表面层的加工技术都有各自的特点，对它们的选择取决于材料种类和所要求的表面结构及其功能。给予塑料表面所期望的特性，一般可通过层压和涂布手段来实现。

8.2 表面层压改性

表面层压有湿式和干式层压(见图8.1)之分。按其工艺技术

情况又可分为挤出、热熔和共挤出层压及热压粘结等。通过层压手段所制取的表面层具有多层结构，一般呈现宏观的复合形态，大多数表面层是由数 μ 以上的厚度所构成。此外，还有相当微观塑料合金组织分散体系的多层结构。

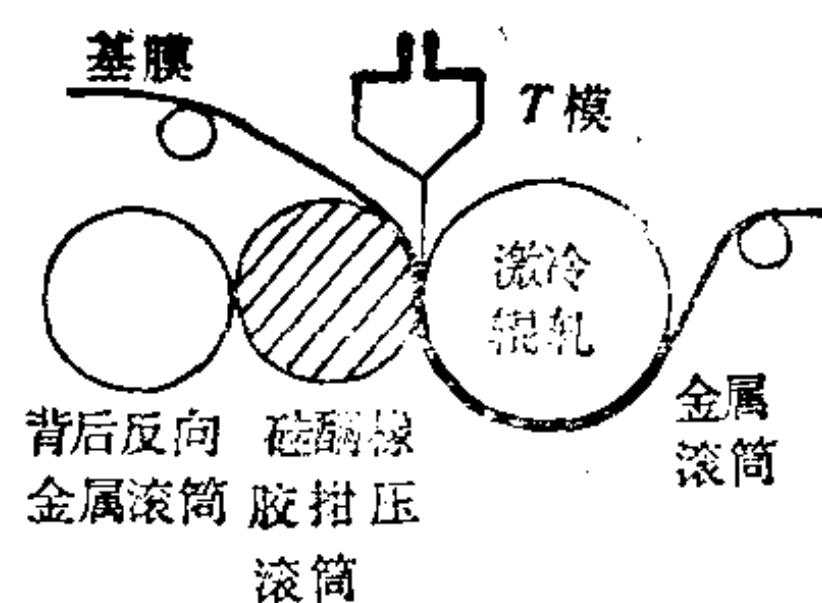


图 8.1 干式层压装置

8.2.1 湿式和挤出层压

(1) 湿式层压

它通常是以液体胶粘剂将两片膜压合的一种技术。这往往应用于赛璐玢玻璃纸、纸等和塑料薄膜或铝箔等粘合的较多，但一般不用于塑料薄膜间的粘合。湿式层压中所使用的胶粘剂有聚乙烯醇水溶液和聚醋酸乙烯乳胶。

(2) 挤出层压

为了得到多层层压的塑料薄膜，广泛地使用了挤出层压技术。另外，也采用干式与共挤出层压。挤出层压又常称作挤出涂布或多层重叠结构层压。

挤出层压改性是将聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚体、离子型聚合物等从挤出机模具内挤出，利用其所形成的膜尚呈熔融状态与基材压合粘结，由于即刻冷却而成为层压制品。为了使基材与薄膜的粘结牢固，常对基材表面预先进行锚定处理，即采用溶于有机溶剂的有机钛酸酯系、硅烷系、异氰酸酯系和聚乙烯亚胺系等锚定剂，涂布在基材表面上进行干燥。但在基材为金属箔的情况下，而挤出的树脂是离子型聚合物和顺丁烯二酸酐变性的聚烯烃时，如果不预先使用锚定处理而进行挤出层压，也可得到良好效果。对于以尼龙类塑料膜为基材的情况下，采用通常的方法就难于得到满意的粘结，使之成为今后的研究课题。

8.2.2 共挤出层压

这是将一种或不同种类的树脂进行加热，使之成为熔融状

态，并在模内部或模的开口部位挤合而制取多层薄膜的一种方法。它是为了改善挤出膜的特性，解决结构多层薄膜化和多功能化的课题而提出的。

根据共挤出层压的模结构和熔融树脂挤合位置的不同，大体上可分为圆形模的吹塑，T模平口模头挤出、带有块料馈入让各树脂合流的接合适配装置的单集合管T模挤出、多集合管模内接合挤出和多槽挤出外接等几种方式，如图8.2所示。

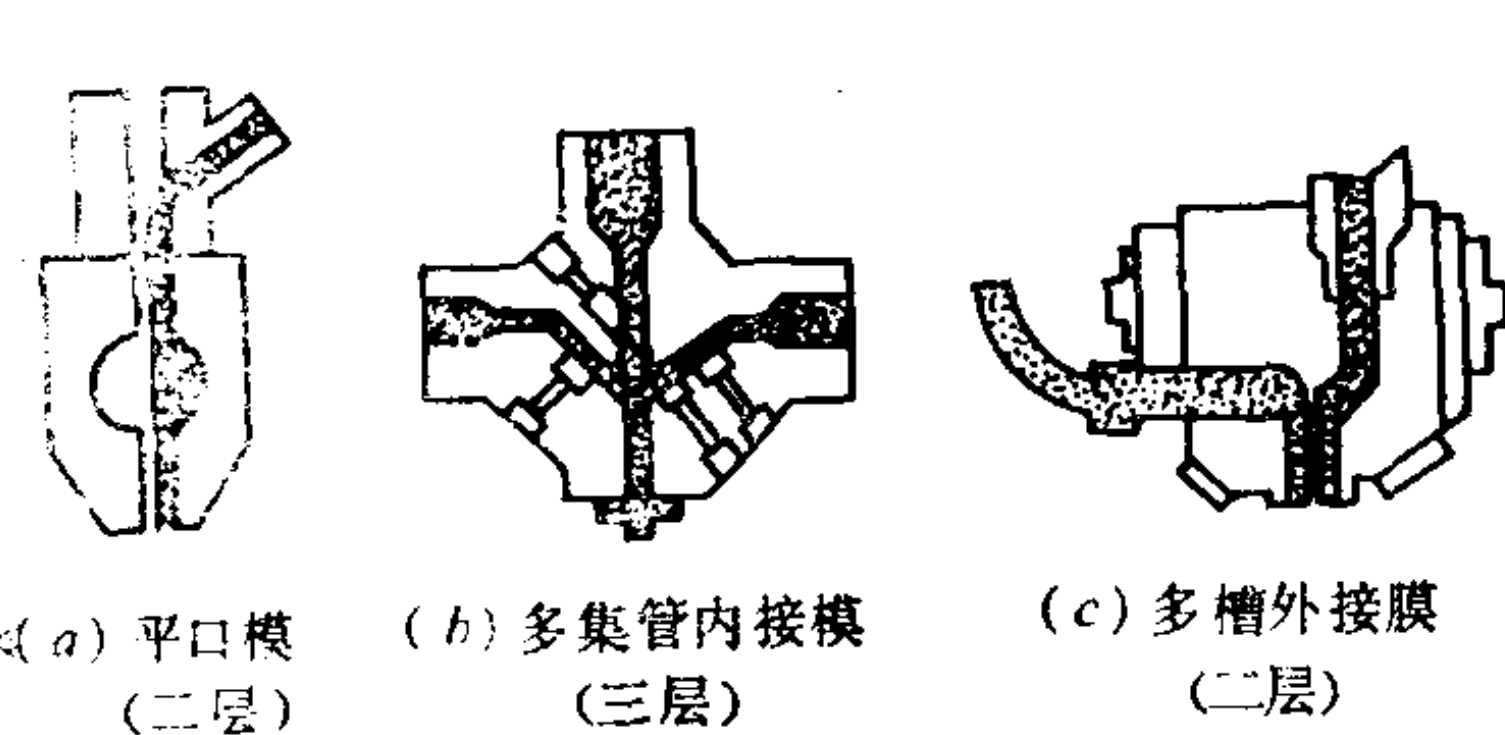


图 8.2 挤出模结构

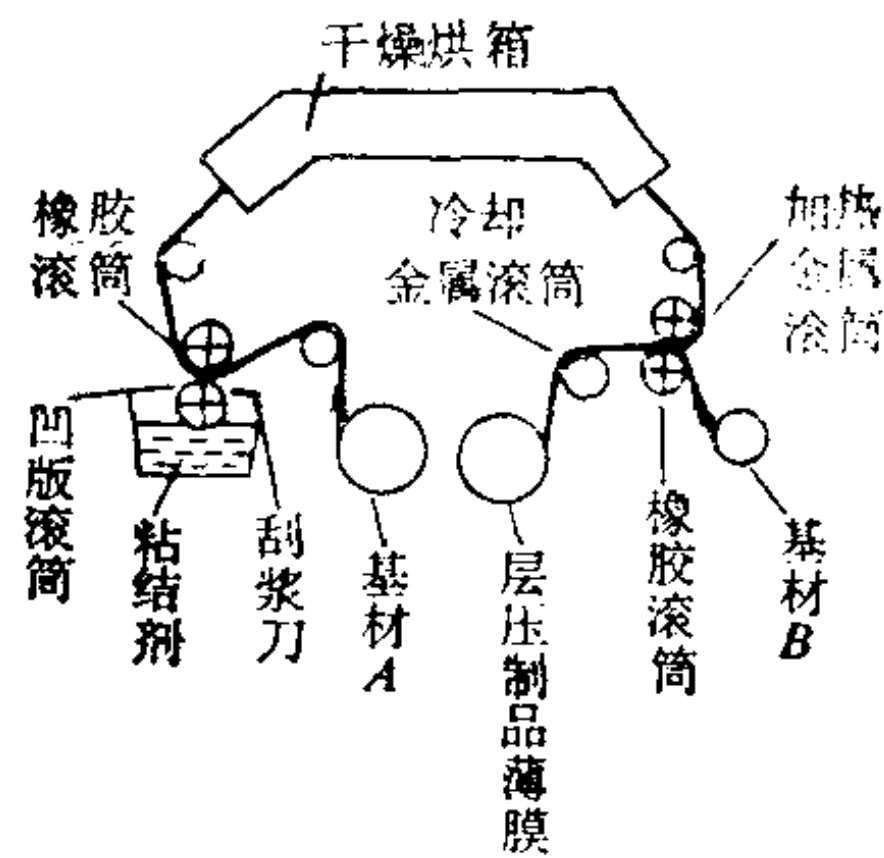


图 8.3 层压成形过程

共挤出层压的优点是经济，又可得到极薄的膜。对于单独成膜困难的树脂，以此与成膜性良好的树脂组合，就有可能成膜。对于易分解的树脂或粘性大的树脂，可使其夹入中间层，这样成膜也就有了希望。共挤出层压的缺点是有些不同种类材料层界面间的粘结性不够理想，于是树脂的组合受到了一定的限制。

表面覆盖改性中所使用的以不同种类薄膜复合而制成的多层膜，其各层间的粘结性将成为非常重要的因素。对此解决的办法一般是采用：在干式层压中用异氰酸酯体系的硬化型胶粘剂；在挤出层压中将基材表面涂布锚定剂。其层压成形过程见图8.3所示。在上述情况下，各薄膜表面与胶粘剂的湿润特性将成为重要的参数。在此务必考虑的是湿润张力 ΔF ，即

$$\Delta F = \gamma_s - \gamma_{s,l} \tag{8.2-1}$$

式中 γ_s ——固体膜的表面张力；

γ_{sl} ——固体膜与液体胶粘剂的界面张力。

倘若 ΔF 的正值大，则胶粘剂就可在膜表面上完全铺展湿润，这有利于得到良好的粘结效果。所以，当 $\gamma_s > \gamma_{sl}$ 时，对粘结有利。

由于尼龙、聚氯乙烯、聚二氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲醛等的 γ_s 大，而极性相似者相互间的界面张力一般是小的，故它们的粘结性良好。但聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃的 γ_s 小，要与上述 γ_s 大的聚合物层压成膜则需预先进行表面改性。如想制备具有隔离氧和水蒸汽及热密封性的功能包装材料，就需要使用对氧具有良好隔离性的尼龙或乙烯-醋酸乙烯共聚体等极性强的聚合物。若与对水蒸汽的隔离和热密封性能良好的聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃压合成双层膜，其层间的粘结性势必欠佳。

根据以上的讨论，聚烯烃类在干式层压的场合，必须预先进行电晕放电处理，促使其改变表面特性；在挤出层压中提高熔融挤出温度，促进挤出熔融膜的表面氧化也是重要的。同理，不难看出由共挤出层压所得到的多层薄膜各层间界面的粘结性会受熔融树脂界面张力的影响。

当以不同种类材料共挤出制备多层膜时，为了增强其各层间的粘结，使用了离子型聚合物或以顺丁烯二酸类羧酸接枝改性的聚烯烃等具有粘结性树脂，即将它们作为中间层而采取3层共挤出层压的办法。在极性树脂和聚烯烃共挤出层压粘结的场合，有不少的情况是预先将离子型聚合物与改性聚烯烃掺和，然后通过共挤出制膜。

近年来正在进行的一项研究，即期望通过薄膜压延等办法，使隔气性、透明性、耐热性、滑溜性、防带电性、层间粘结性或印刷适应性等各种性能得到改善。为了改善层间粘结性，有人提议，在层压之后进行加热或者24小时老化（如用异氰酸酯系作锚定剂的情况下，在潮湿的大气中进行老化），但这些办法会在生产作业上造成累赘。因此，最近正在研究以电子束照射卷绕的薄

膜，促使这种作业成品化。

8.3 表面涂布有机涂料改性

8.3.1 表面改性涂层的要求

聚合物表面的湿润性和疏水性随其表面的基团不同而发生显著地变化，只要这些基团在表面上形成一单分子层，就足以使表面的这些性质产生变化，甚至基团小于此数量也有可能改变聚合物表面的性质。但从聚合物制品改性之后的表面性质应具有长寿命来考虑，只附上一单分子层的这类基团是不充分的。必须在其表面上形成比此厚得多的涂层，这样的改性即使聚合物表面磨损，也还能长时期地维持其表面功能。对于赋予纤维耐水性或耐污染性，或者为了防止透明塑料表面损伤而进行表面硬化改性等，都要求其形成表面耐久性的改性层皮膜，这类涂层也称作覆盖层。

假如以加水分解硅烷为主成分的醇系溶剂所组成的溶液，将它涂布在聚合物表面上即进行加热，由于其中的硅烷醇基团脱水缩合，往往会生成类似于玻璃的表面硬化层。若用单体、低聚物或聚合物溶液，根据需要而添加交联剂，然后进行加热或干燥，也可形成硬化皮膜。在这相同的情况下，假如利用电子射线或紫外线促进硬化也行，不过要加反应引发剂和光增感剂。

值得注意，表面改性的涂布层与聚合物基材间要有紧密的粘结性。如果涂布液对聚合物表面的湿润性欠佳，那么，涂层与聚合物表面间就无法产生紧密粘结力。所以粘结的条件是胶粘剂能湿润被粘结面，即胶粘剂层和被粘接面间的界面张力要小。例如，当期望在聚乙烯膜的表面上涂布水溶性树脂时，需预先将聚乙烯进行放电处理等，使其表面变为极性基团化，从而导致表面张力增大，且减少与涂布液间的界面张力。在此所指的粘结力可以是纯分子间引力、给予氢键力或通过反应所生成的共价键

力。

8.3.2 涂层体系的设计

所谓涂层设计，是指以临界表面张力(γ_c)为参数而对涂布液在固体表面上的铺展情况进行推定。设涂布液的表面张力为 γ_l ，当 $\gamma_l > \gamma_c$ 时，涂布液难于湿润固体表面，而涂布液铺展不良，势必严重地影响涂层在固体表面上的粘结和表面改性效果。若 $\gamma_l < \gamma_c$ ，则涂布液对固体表面的湿润容易。因此，可以按照该原则进行涂层设计，即选择具有表面张力比待改性的聚合物临界表面张力小的涂覆剂。此外，为使被涂布表面持有比涂覆剂表面张力更大的临界表面张力，必须预先对被涂布的聚合物表面进行改性。

对于具有极性基团的聚合物，因其成形加工条件不同而引起极性基团在表面上的取向不同，这导致了聚合物表面与涂层的紧密粘结性能产生差异。所以，为了表面改性而进行涂层设计时，要先弄清楚聚合物的表面状态。

涂层体系选择的指标之一是上述的临界表面张力，可参见2.5和2.6有关的内容。另一个指标是以分子凝聚能的平方根表示的溶解度参数(δ)，在3.4中已阐明。更进一步的考虑还应有氢键和永久偶极效应的因素。

为了得到均一的涂层，要求涂布液能同样地湿润聚合物表面，此时往往需要利用界面活性剂，另外还要考虑涂布方式。关于涂布液有将涂覆剂溶于有机溶剂或水的溶液体系、热熔融树脂体系和紫外线或电子射线引发的固化树脂无溶剂体系等。涂布方式也有凹版印刷涂布、直接辊涂、气动刮涂、金属丝刷涂布等几种，对此可根据涂布的目的而进行选择。

除了以上所述之外，为使涂层和聚合物表面能十分牢固地粘结，还必须降低界面上残留的应力，且不让此残留应力集中于局部表面。一般而言，硬涂层剥离时应力易集中，柔软涂层剥离时由于应力分散而导致剥离的阻抗变大。参见图8.4。所以在涂层

设计中也有考虑之必要。

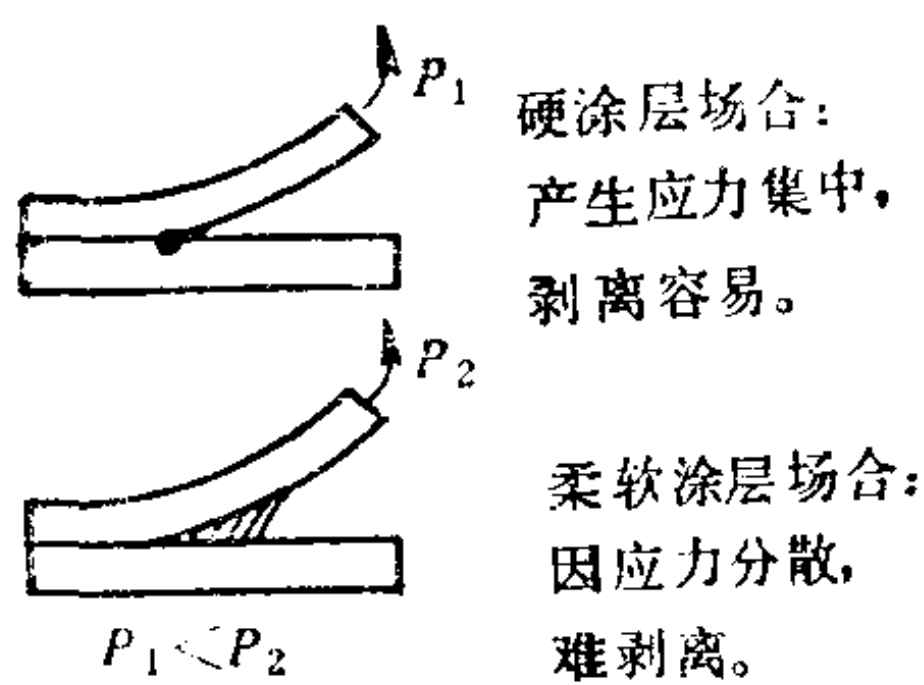


图 8.4 涂层硬度与剥离难度

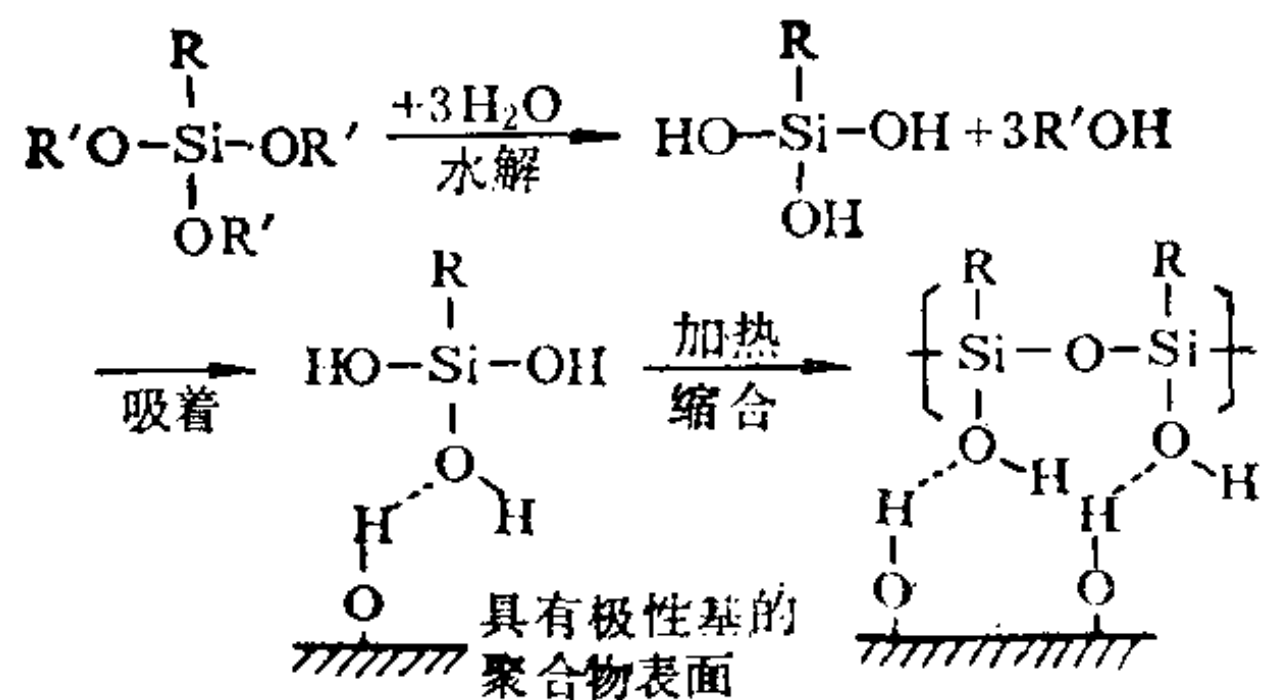


图 8.5 硅烷偶联剂的涂层作用过程

8.3.3 涂层的实例

(1) 使用硅烷偶联剂的涂层

硅烷偶联剂可用以下结构式表示：



硅烷偶联剂中烷氧基(OR)由于水分而发生水解反应，生成的硅烷醇基(SiOH)能使该无机表面与含极性基的聚合物表面结合。硅烷偶联剂中的有机官能基团(Y)又可与有机层结合。所以，在具有极性基团的聚合物表面上涂布有机层时，使用偶联剂就能达到将它们两者强键合之目的。然而，上述Y基团不仅能改善与有机层的粘结性能，又可作为涂料的功能基团对聚合物表面改性。为此，具有各种功能基团的多样化偶联剂相应地被合成。现将硅烷偶联剂在含极性基团聚合物表面上的作用过程示于图8.5，经加热缩合即形成坚固的涂层。

例如，甲基三甲氧基硅烷 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3]$ 可作为塑料表面耐摩耗性或拒水性处理的涂覆剂。由于它既能与聚合物表面上的—OH基作用，也能和—NH₂、—COOH、—CONH等基团进行反应，因此，也可用于尼龙纤维表面改性以防污染，防水和增大其表面强度等。

此外，使用硅酮树脂和聚四氟乙烯涂料可得低能表面。有机

官能基团为高氟烷基的硅烷也是实现低能表面的涂料。当形成高氟十二烷酸（月桂酸）单分子膜时，其临界表面张力 γ_c 只有6达因/厘米。

（2）表面改性涂料

现在开发了许多不仅可用在装饰且能利用于表面改性的功能涂料。功能涂料之一例是塑料表面的硬化改性，其中有热硬化的三聚氰胺氨基甲酸乙酯醇酸树脂、紫外线或电子射线硬化的多丙烯基官能团等涂料。硅酮体系涂料能以三维网络结构的硅氧烷形成表面硬化膜。

根据以上所述，可作为表面改性功能涂料的条件是：

- （A）要有设计的涂膜功能；
- （B）要有与塑料表面的紧密粘接性能；
- （C）要求涂膜具有耐久性或者膜表面的功能基团寿命长。

硅酮体系涂料中硅烷虽然硬度优良，但因有机基团少，故与塑料表面的紧密粘结性差，对此补救的办法是设法涂上底漆层。

（3）容易剥离的涂层

粘结容易剥离也容易已是当代要求胶粘剂涂层或表面改性涂料层的特性之一，这种特性通常是在印刷电路版制作或平版印刷中所需要的。如为保护塑料制品表面不受污染和伤害而涂布的涂层，当不需要它时即可容易地剥去，这在平版印刷中是常用的技术。要防止平版上现像之后版面画像部位在安装印刷机时遭受撞伤或污染，通常在版面画像部位涂布阿拉伯树脂，并干燥成为膜层。由于此保护涂层是亲水性的，因而画像部位涂层不溶化于印刷油墨中，印刷时必须用水等能容易地洗去。

当涂层功能不需要时，可以容易且完全地除去，这也是涂层的表面改性技术之一。现在已研究成功和应用了光剥离涂层。

8.3.4 旋转涂布与膜厚度控制

旋转涂布应用的一例，即是半导体元件如集成电路制造过程

中光刻胶或抗蚀剂涂层的一种涂布技术，它能满足严格控制涂膜厚度和操作自动化的要求。该技术是将试样基板(如硅单晶片)真空吸着在能高速旋转的试样台上，抗蚀剂溶液定量地从喷嘴滴在试样片上，使基板以每分钟1000~8000转的高速旋转，滴在基板表面上的抗蚀剂溶液大部分从基板表面飞散而排出，留下的在表面上形成未干状态的抗蚀剂覆盖膜，经烘炉干燥等组合的工艺过程。它能以1%精确度形成 $1\mu\text{m}$ 左右厚度的薄膜，达到无尘化再现性高的期望。

旋转涂布技术的工艺条件和涂布液物性是实现抗蚀剂涂膜厚度控制的影响因素。

(1) 涂布溶液物性

影响涂膜厚度的溶液物性有溶剂蒸气压，树脂分子量和固体成分浓度等所引起的溶液粘度。还有用作光抗蚀剂的树脂分子量会直接影响显像的清晰度和灵敏度等，溶剂也是影响显像特性的

一个基本因素。当为解决这些因素而选定之后，即可调节固体成分进行膜厚控制。

(2) 工艺过程条件

图8.6是以苯酚-甲醛清漆树脂为主要成分的光抗蚀剂溶液粘度在某些值时，利用试样基板转速来控制涂膜厚度的情况。旋转开始之后的旋转加速度也是影响膜厚的重要因素。

(3) 涂布时的大气气氛

定性地讲，若涂布时所处大气中的溶剂蒸气压高，则抗蚀剂膜的干燥速度变慢，致使涂膜的厚度变薄。涂布器内的

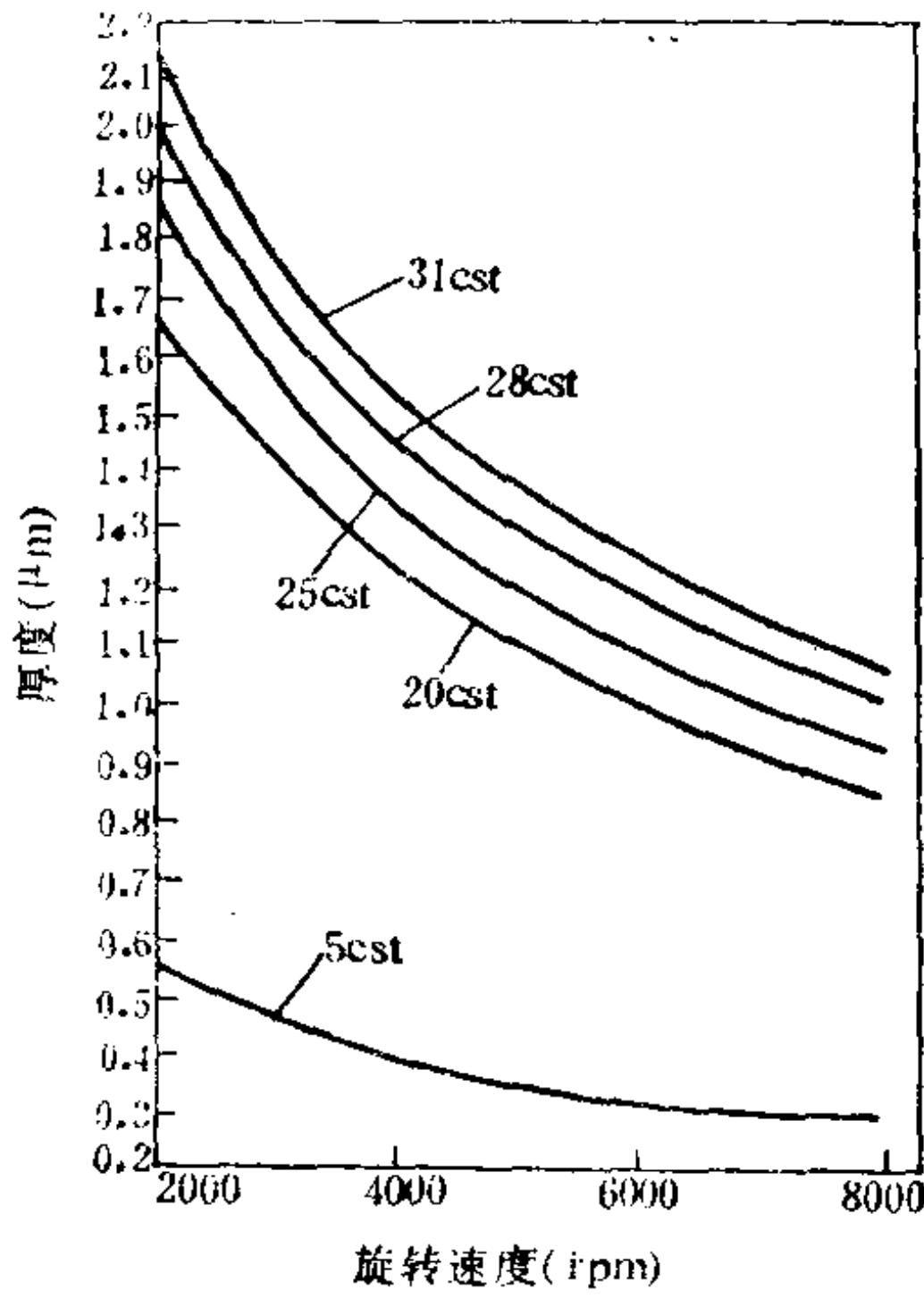


图 8.6 控制光抗蚀剂涂布厚度与旋转速度、溶液粘度的关系
(cst: 粘度运动单位centi stokes
 $\frac{1}{100}$ 厘米²/秒)

溶剂蒸气压，会因飞散而残留在此器内的抗蚀剂溶液量及其排气量和排气方向等因素的影响也有不同，它们影响着涂膜的均一性，所以也是务必要制订的工艺条件。该技术将有可能应用于制造计算机的大型圆磁盘片方面。

8.4 表面非电解镀改性

非电解镀是通过化学的氧化还原反应，使用还原剂(如甲醛、葡萄糖、次亚磷酸、氢化硼等)将金属离子(例铜、镍、钴、银、金、钯等)变成金属原子并在坯料上析出而形成镀层。

金属析出时的析出电位和还原剂的还原电位间存在一定的关系，金属析出电位即还原电位趋向于正值越大，则该金属离子变成金属原子的自由能变化 ΔG 的负值也越大。所以，一般地说，离子化倾向小的金属(金、银、铜等)可用还原能力弱的葡萄糖、甲醛等进行化学镀。对于那些比铜更难析出的 Ni、Co 等离子，则要使用还原能力强的次亚磷酸(HPO_2H_2)、氢化硼等作还原剂，方能进行化学镀。

为了利用上述方法使坯料表面形成厚的保护镀层，掌握促进还原反应的条件至关重要。其中，使用还原反应已析出的某些金属为催化剂发生自催化作用，从而加快析出反应的进行，对此自催化镀的掌握也很有必要。

根据离子化倾向的差异，让还原电位低的金属置换还原电位高的金属离子析出，如钢铁上的铜镀。这种置换镀也是非电解镀方法中之一，但当钢铁表面上均一地覆盖了一层铜后，此置换反应就终止，于是获得厚镀层很难。

8.4.1 表面装饰方面的应用

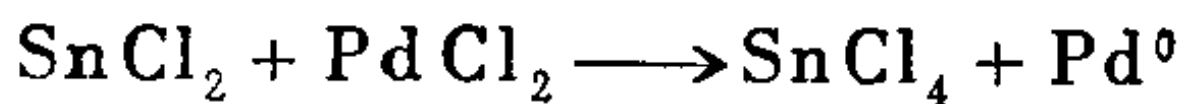
高分子制品表面不像金属可成为镜面状态，且易污染和见光易老化及不耐热等。对于其缺点有的可用金属覆盖表面而给予改进。现以 ABS 树脂表面覆盖金属镀层为例来说明。

(1) ABS树脂与金属镀层间的粘结性处理

利用铬酸-硫酸混合液对ABS树脂表面进行腐蚀处理,即将ABS树脂中的B(丁二烯)溶出而形成孔穴便可锚定,同时在树脂表面上还会产生化学官能基如羰基、羧基等。ABS树脂与金属镀层间就靠此机械性的锚定和官能基团的化学结合力紧密地粘结。对此粘结机理的研究结果表明,也可用等离子体和无水硫酸进行处理。

(2) 金属自催化核的形成

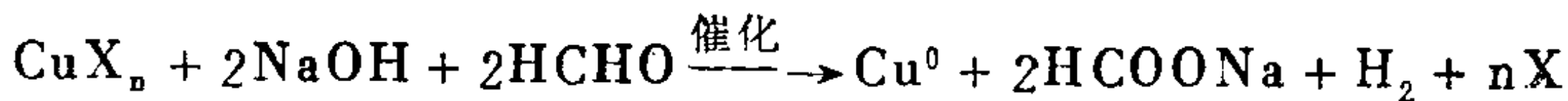
在分子树脂表面上直接进行化学镀是困难的,因此,在其表面上先形成能促进化学镀反应的钯、银等核是必要的。钯核的形成反应以下式表示:



(3) 化学镀反应

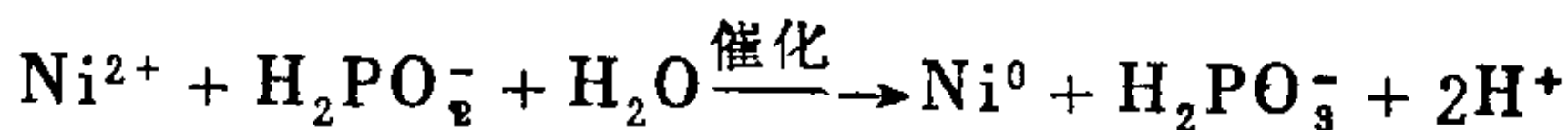
钯核催化活性中心可以促进化学镀反应。

化学镀铜的析出反应由下式表示:

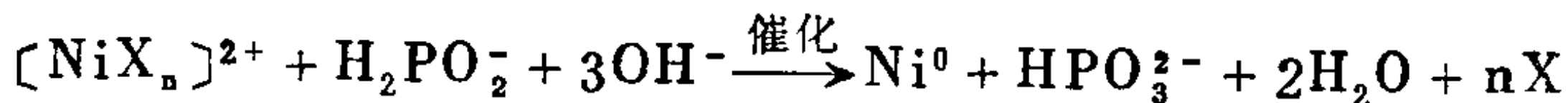


式中X为配位体(EDTA、酒石酸盐)。

化学镀镍在酸性范围内的反应式为:



在碱性范围内析出镍的反应式如下所示:



其中的X配位体为氢氧化铵产生的 NH_3 、柠檬酸、酒石酸、甘氨酸等。在此场合下,还原镍析出所使用还原剂溶液的含量为30~40%。当还原剂是次亚磷酸时,它与水会发生析出氢气的反应,而存在镀层中的氢与亚磷酸等反应,会引起镍与磷作用生成镍的磷化物钻入镀层,其量因镀液的pH值和次亚磷酸含量而异,大约在4%~15%。

在一般情况下,应用化学镀来改性高分子表面,会使之具有

导电性能，这往往是用低温（20~60℃）的镀浴进行之。

（4）高分子制品表面金属化

若需要ABS树脂表面金属化，可在化学镀形成具有导电性能的镀层之后，首先电镀一层（数 μm ~20 μm 厚）与高分子树脂的热变形性极其接近的铜，然后在其上电镀数 μm ~30 μm 厚的镍，最后进行电镀铬（0.1 μm ~0.3 μm ）以形成金属保护层。在家用电气制品中也有以锡-钴或锡-镍作为终镀的。如终镀是铅，可制成二氧化铅电极。

由以上方法所得到的金属镀制品，机械强度显著地提高。如在ABS树脂上镀铜45 μm ，其抗拉强度约在425~502公斤/厘米²；ABS树脂的变形温度由78℃上升到114℃，说明耐热性能也提高；此外，吸水性、耐污染性和抗恶化性也有所改善。然而，表面金属会生锈，为了减慢生锈速度，采用微孔和微裂缝镀铬，且以全面均一腐蚀代替局部腐蚀的防护处理方法。

8.4.2 印刷电路接线基板方面的应用

在具有绝缘性能的高分子树脂层压胶合板表面上制成导电性的印刷电路接线基板中，大体上有以下几种制造工艺都应用了非电解镀铜技术。

（1）标准法

在铜箔高分子层压胶合板上钻出接线孔，继而对孔部位施以形成钯核的增感处理，然后进行化学镀铜，再于板面上电镀铜并按图案印刷涂布保护层，接着对图案未加保护层的接线孔和线路部位进行电镀铜及电镀防护处理，最后除去保护层且对该部位蚀刻而制成印刷线路基板。

（2）干膜添加层法

将上述方法中的化学镀铜或再进行电镀铜之后的印刷涂布保护层，改用干膜添加层来保护接线孔和线路部位，然后蚀刻还未有干膜添加层所保护的部位（亦就是上法的蚀刻部位），继而除去干膜添加层而获得与上法制作的同样效果。

(3) 完全化学镀

将钻孔了的高分子树脂层压胶合板表面上不允许导电的部位进行印刷涂布保护层而永久遮蔽起来, 然后对接线孔和线路部位进行化学镀铜。此法免去了蚀刻铜的工序, 但化费的时间较长。这是由于化学镀铜的析出速度不宜过快, 如果以每小时约 $3\mu\text{m}$ 厚这样慢的析出速度进行, 那么要形成 $30\mu\text{m}$ 厚度的电路, 显然时间过分花费。

(4) 电镀铜

首先对钻孔后的高分子树脂基板上进行化学镀铜, 使基板具有导电性能, 接着印刷涂布保护层以暂时遮蔽非电路部位, 即可对图案电路部位进行电镀, 然后除去保护层将电路以外的化学镀铜快速蚀刻。

8.4.3 电磁波屏蔽材料

具有绝缘性能的高分子树脂, 作为电器或电子仪器的筐体, 虽然对防止漏电有利, 但不能屏蔽电磁波。所以, 务必通过表面处理而赋予高分子树脂电磁波屏蔽性能, 如涂布含金属银、镍、铜等导电性涂料(油漆)、表面化学镀金属(Cu、Ni、Cr等)或真空镀膜、溅射镀、电镀、喷镀等方法将金属附着在高分子树脂表面上。此外, 也有采用铝和石墨覆盖玻璃纤维织品, 镍覆盖石墨纤维, 甚至直接使用金属(Al、Cu、黄铜、Ni等)纤维或薄片等方法。

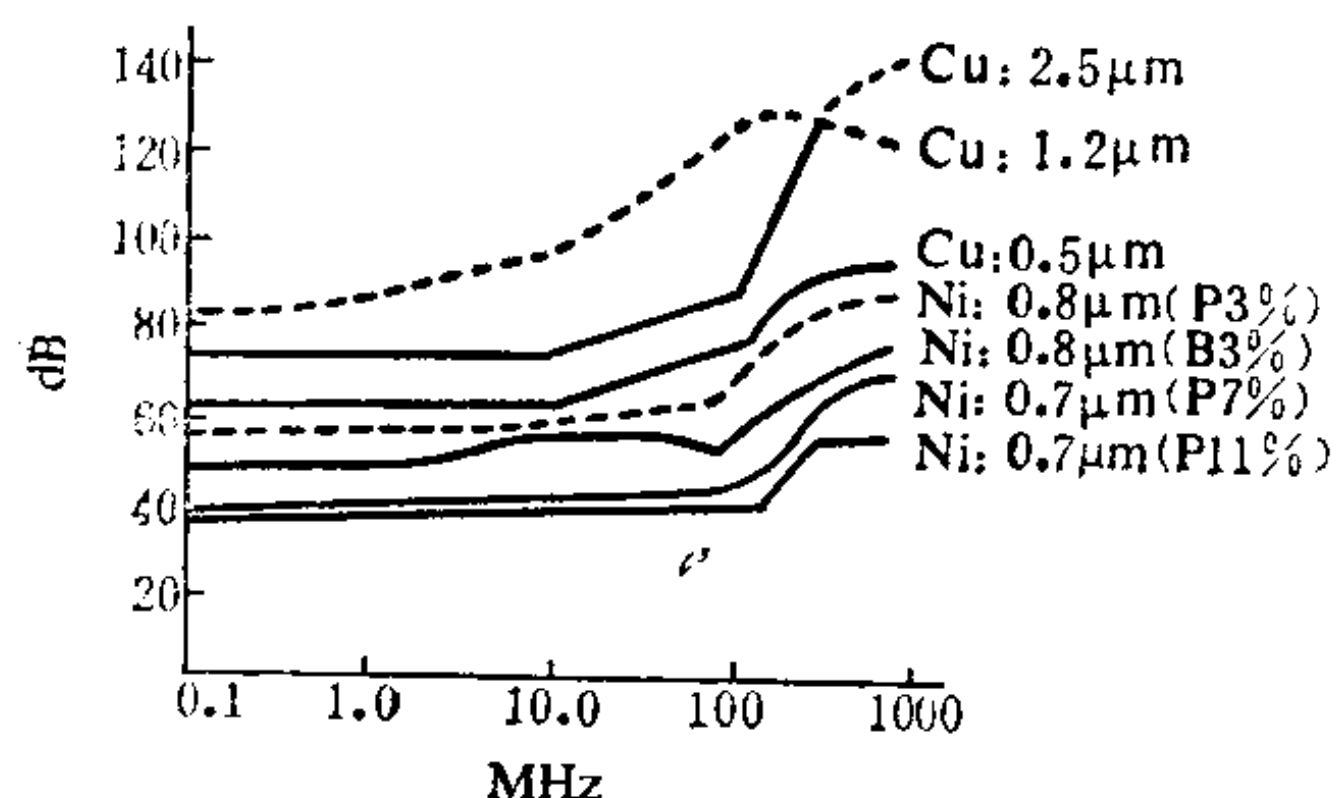


图 8.7 非电解镀铜或镍的屏蔽性能比较

图 8.7 示出非电解镀铜和镍的厚度与电磁波屏蔽性能间关系的比较。非电解镀铜厚度在 $0.5\mu\text{m}$ 时即有约60分贝(dB)的屏蔽性, 而非电解镀镍含磷量为3%时要达到同样的屏蔽性则需其厚度在 $0.8\mu\text{m}$ 以上, 表明导电性良好的铜比镍的电

磁波屏蔽性能优越。另外还可看出，同一厚度镍的屏蔽性，以含磷量少的较好。在恶化试验中，铜比镍容易恶化，表明铜与镍各自有其长处和不足。

虽然在72小时的盐水喷雾试验中相对于非电解镍从40dB降低至30dB而言，铜的电磁波屏蔽性降低得较少些，但于336小时的耐湿试验中，非电解镍的屏蔽性几乎没有降低，而铜却完全恶化失去了屏蔽性。所以，若在非电解镀铜之后，又在其上进行非电解镀镍，即可使上述缺点得到改善。

以上的事实说明，高分子树脂的非电解镀金属化不仅使其具有装饰功能，且能形成均一薄膜而赋予其它新的功能。

8.4.4 真空蒸镀

非电解镀除了化学镀之外，还有真空蒸镀和累积膜形成法等。累积膜形成法在7.4中已阐述，在此不重复，而真空蒸镀的重要作用在于蒸镀过程是真空气氛中进行的，这可以优化其镀膜。

(1) 真空蒸镀简介

在真空条件下蒸镀，可以防止空气分子与蒸镀物质或待镀基件表面的相互作用以致在高温下发生反应，避免其形成化合物而恶化镀膜。同时，又可使环境气氛接近清净，使不纯物甚至空气分子混入的可能性减少到最低的程度。另外，也可控制空间的蒸镀分子达到基板表面，由于与空气分子碰撞而彼此间凝集，促使蒸镀均一化。

蒸镀膜的厚度可以蒸镀物质的加热蒸发速度和向基板表面的粘附速度即蒸镀速度来控制。由于电子束加热法容易破坏有机的蒸镀分子，所以一般采用电阻加热法，即以熔点高的钨、钼和钽等金属制成舟形，在舟中装入待蒸发分子，蒸发速度由流过金属的电流来控制。向基板表面的粘附速度是受空间蒸镀物质量和基板温度等影响。

(2) 影响镀膜结构的因素

镀膜的结构也依赖于基板结构、温度和蒸镀速度。当NaCl、KCl等单晶(001)面上蒸镀聚乙烯膜时,聚乙烯在加热蒸发过程中分解为分子量(约2000)较低分子,并在基板晶体上定向外延生长,形成了漂亮的膜。蒸镀膜中的聚乙烯按基板面上(110)方向以棒状结晶生长之。根据聚乙烯斜方晶体三维单元的三晶轴长度 a 、 b 、 c 分别为0.741、0.491和0.255等nm,其中 a 与 b 晶轴长度的不同反映了各大分子在曲折伸展的长链排布中,有规律地形成分子链节构象相同的部位间却具有两种不同的距离,而 c 轴长度就是大分子链节伸展方向的重复距离。该结晶的 c 轴在基板面上平行配置,引起均一的网孔状分布。如果基板温度是在150℃以上,即会发生熔融再结晶, c 轴则变成垂直于基板而呈现圆板状结晶。蒸镀结晶过程的规律犹如稀溶液中晶体的生长规律似的,蒸镀速度越迟缓(蒸镀室空间浓度越稀薄)则越有良好结晶性的倾向。

此外,还发现硬脂酸也会在碱金属卤素化合物单晶的(001)面上定向外延生长。若蒸镀速度为 10×10^{12} 分子/厘米²×秒,粘附速度是3nm/min,相对于基板温度25℃时,硬脂酸分子横着排布与垂直基板排布的结构比率为25%左右,蒸镀速度越慢,硬脂酸分子在基板上垂直排布的比率越多。还有,基板温度越高,则垂直排布的分子比率也越多。这表明形成镀膜缓慢的均显示出有利于分子垂直定向。因此,可以认为,过饱和度依赖于镀布室体系的温度和对该体系的镀布物质补给速度,过饱和度越小,硬脂酸分子垂直排布越容易。

待镀基板材料表面的亲水性和疏水性差异,有可能形成不同定向的分子镀膜,如硬脂酸分子在亲水性表面上会将亲水基团(羧基)向着基板,垂直并排地形成一分子膜,进而也可形成2层以上的累积膜,各层的分子取向倒转相间。相反,在疏水性表面上,硬脂酸分子将疏水性的烷基定向基板一侧。又如全氟羧酸在玻璃板上蒸镀形成单分子膜时是以羧酸基团垂直定向基板一

侧，但由于全氟烷基间的分子引力小，未发现可形成2层以上的累积膜现象。全氟辛酸和癸酸单分子膜的临界表面张力分别为13和11达因/厘米，它可使基板成为低能表面。

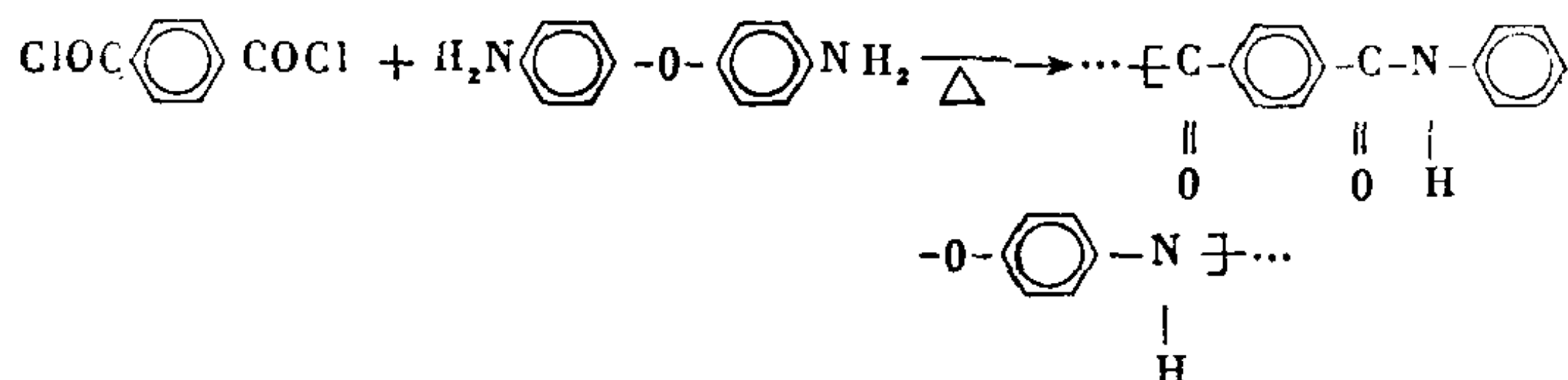
上述例子说明真空蒸镀法可用于制备结晶性高的膜、累积膜或单分子膜等。如果蒸镀两种以上的成分，就有可能形成共蒸镀膜。

8.4.5 化学蒸镀合成

化学蒸镀合成指单组分或多元的反应气体通过气体输送而混在非活性的载气中，并在待镀基体近旁的空间经高温加热，流到被镀基体表面区发生分解和反应，析出生成物而堆积成膜的一种镀膜法。它要求基体温度高于反应温度时，反应生成物的蒸气压还是十分低。为此，化学蒸镀对反应气体品种的组合和基板材料的选择方面有许多限制。所以，它主要用于基材上制取金属或无机化合物膜。例如，热分解形成膜、不成化合比例的互化膜、热聚合或氧化还原反应形成膜以及氮化、碳化或硼化膜等。现在也有一些是在玻璃、陶瓷、金属或有机聚合物表面上制备所需有机化合物膜的实际例子。

(1) 聚酰胺膜

倘若以卤灯加热使对苯二甲酸二氯化物从一方蒸发进入装有基板的减压 ($4 \times 10^{-2} \text{Pa}$) 反应装置，而4,4'-二氨基二苯基醚自另一方蒸发通入装置，前者温度为 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ ，后者温度是 $150 \pm 2^\circ\text{C}$ ，基板温度为室温，其反应是在它们的分子比为1:1的情况下进行，析积于基板上的聚合物薄膜为



它具有稳定的耐热性，在 300°C 附近几乎还未发现失重，耐酸和

溶剂等药品性能良好。

(2) 聚亚胺膜

在上例的同样装置内，分别导入均苯四甲酸二无水酸酐($150 \pm 2^\circ\text{C}$)和4,4—二氨基二苯基醚($150 \pm 2^\circ\text{C}$)，且在真空($1 \times 10^{-3}\text{Pa}$)情况下进行反应，反应产物与单体共沉积于基材表面上而形成混合膜，如对此加热至 190°C 而进行热处理1小时，即可得脱水的聚亚胺膜。该膜除了耐碱性较差之外，其它的如耐酸和溶剂等性能与聚酰胺膜类似。但温度超过 400°C 时就开始产生热分解。

(3) 铜聚酞菁膜

将四氰基苯放入坩埚内加热至 90°C 蒸发，而铜置于钼舟中加热至 1000°C 蒸发，且分别导入真空为 $2.6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的装置内，并在 90°C 玻璃基板上进行二元蒸镀而形成薄膜。然后在 10^{-1}Pa 的真空下以 140°C 进行热处理约2小时，所得的膜呈黑色，它不仅具有催化特性，且还有电光变换功能。

8.4.6 光化学蒸镀合成

光化学蒸镀合成是以光的能量激发气相中分子和吸附在基板表面上的分子发生光化学反应而制备薄膜的一种方法。它具有以下的一些优点：

(A) 光照射所激发的合成反应，其损伤少可得优质膜；

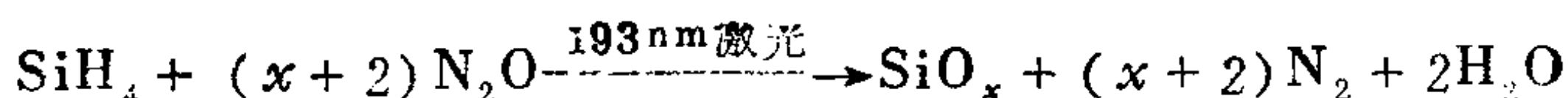
(B) 利用光的方向性和局部性，可以形成局部晶体点阵膜，从而得到与设计图样一致的多样化膜；

(C) 可在低温下制备薄膜，这对于高分子材料表面的改性特别有利；

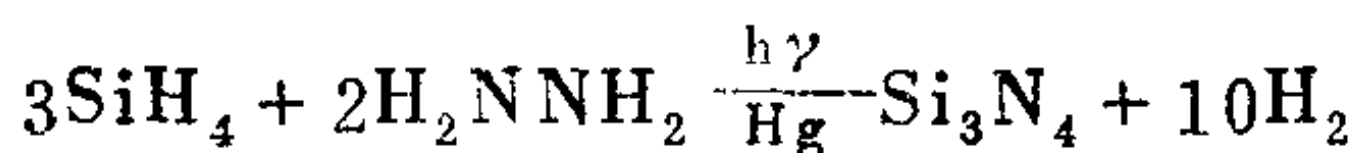
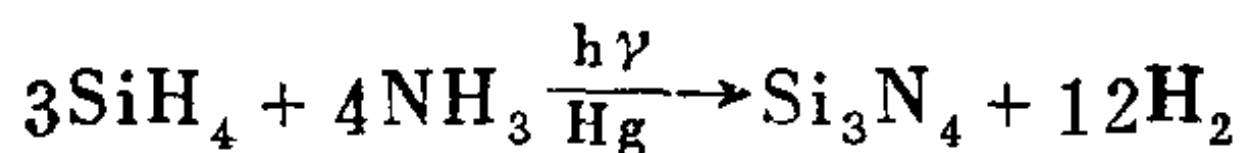
(D) 光源有水银灯、电弧灯和各种波长的激光等，可按需要挑选，容易操纵。

(1) 无机含硅膜

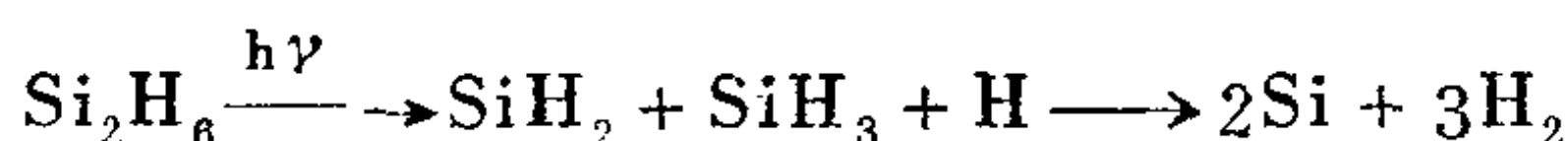
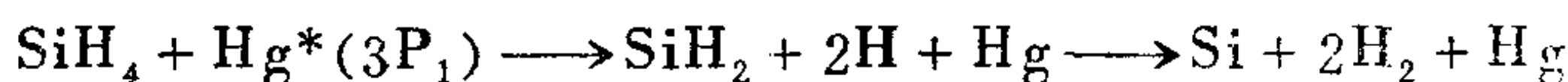
若使用ArF193nm激光照射硅烷和 N_2O 的混合气体，能直接获得光分解的氧化硅类膜，即



对于硅烷和 NH_3 或 H_2NNH_2 的混合气体,若添加增感剂 Hg ,则在低压水银灯照射下即可得氮化硅类膜。



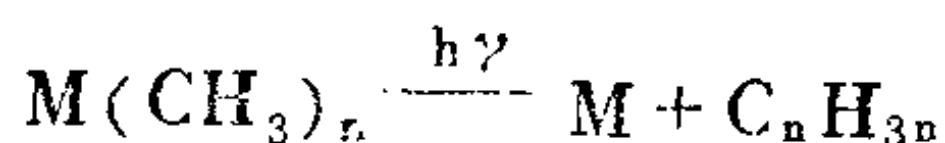
在低压水银灯照射下,增感剂 Hg 变为激发态 $\text{Hg}^*(3\text{P}_1)$,可使硅烷直接光解而形成非晶体硅膜,即



这是由于表面上吸附的游离基 SiH_2 和 H 引发了反应生成 Si 沉积而成的。

(2) 金属镀膜

当 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ 等烷基金属化合物蒸气受到 ArF (193nm)、 KrF (249nm)、氩离子(257nm)激光或200~400nm弧光灯等照射时,可以分别得到 Al 、 Se 、 Cd 、 Zn 、 Sn 或 Ge 的薄膜,也就是



$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 等金属羰基化合物蒸气,以249nm KrF 激光、260~270nm铜离子激光或弧光灯(200~400nm)照射,即可分别得到 Fe 、 Mo 、 W 或 Cr 金属膜。

(3) 高分子膜

通过光化学蒸镀合成高分子膜早已获得了应用。含有气相汞或 Cd 增感剂的乙烯、丙烯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯和氯乙烯,在高压水银灯照射下引起激发反应,形成了高聚物。此外,由于气相丙酮的共存下,丁二烯、苯乙烯、甲基异丙烯基甲酮、氯乙烯、丙烯腈等也可采用这种方法合成高聚物。

在紫外光照射下,六氯丁二烯随着曝光条件的不同可形成负

画像和正画像两个方面的光致抗蚀膜。由均苯四甲酸二亚胺可以制取具有导电性能而无气孔的薄膜。

8.5 表面化学药物处理改性

8.5.1 药物的氧化还原处理

采用药物溶液浸渍的方法，使表面上的物质与药物发生氧化还原反应，从而引起固体表面上生成所需的各种官能基团，这是药物氧化还原处理的特点。但其改性的效果与药物的组成、处理条件和温度密切相关。

以铬酸-硫酸水溶液体系处理聚烯烃时，不仅会使其表面产生 $-OH$ 、 $-C=O$ ，而且还可能使硫进入官能基团等，于是能改善聚烯烃表面的湿润性和粘结性。对于聚乙烯和聚丙烯的处理，其处理温度分别是在 $70^{\circ}C$ 和 $90^{\circ}C$ 以上。如将聚乙烯放入 $72^{\circ}C$ 的铬酸中浸渍5分钟，继而又在 $50^{\circ}C$ 的70%硝酸水溶液里浸泡处理15分钟，则其表面上就产生了一 $COOH$ 官能基团。这种官能基团具有化学活性，能与各种有机化合物反应，致使聚乙烯表面进行多样的化学改性成为可能。

若将聚四氟乙烯等含全氟化合物放入分散金属钠的氨溶液中浸渍而处理其表面，对于水的接触角即可降低至 50° 度。X射线光电子能谱的分析结果表明，聚四氟乙烯表面上有一部分氟已在被处理中失去而成为含氧的官能基团。

对于聚苯乙烯，如果浸渍在 $80^{\circ}C$ 以上的浓硫酸中，只需要数秒钟就可使其表面与水的接触角变至 10° 度以下，成为非常容易被水湿润的表面。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)，如以铬酸-硫酸水溶液、过氧化氢和硫酸、过硫酸盐和过硫酸、氯酸与过锰酸盐和磷酸等溶液进行浸渍处理，其表面不仅粗化，而且还会产生极性官能基团，这对于改善表面与电镀析出的金属膜间相互粘结性能

具有良好的效果。

当应用吸湿性小和电感应介电性能好的聚碳酸酯制取各种电器部件时，由于其表面没有强极性官能基团而存在粘结性能欠佳的缺点，这可采用处理聚烯烃表面的同样方法，即进行铬酸-硫酸体系水溶液浸渍处理而求得其改善。若将聚碳酸酯置于温度为90℃的1,6-己二胺和N,N-替甲基1,3-丙二胺水溶液里浸渍5~10分钟，则其表面上的主链被切断而导入了胺基，这种表面发生氨基化反应的处理可使其对色素等的染色亲和性能得到改进。

此外，尚可利用气态药物与表面物质发生反应。如在氟气氛中可分别与聚乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等表面进行反应而导入氟元素，这能使其表面层的折射率变小，表现出具有防止反射的效果。倘若使用CS₂蒸气与聚乙烯接触，经紫外线照射即可在其表面获得-SH基团，也就是说，聚乙烯表面有与各种物质发生反应的可能，于是能对聚乙烯表面进行丰富多彩的化学修饰。

8.5.2 溶剂处理

通常，实用塑料含有各种添加剂，而且其构成的高分子树脂中也有分子量小的成分，它们往往由于生产过程中所造成的表面分凝条件而集积表面，形成了粘结强度弱的弱界面层。经溶剂处理的目的之一就是除去此弱界面层和洗净其表面。

利用溶剂既可进行表面粗化，相反也能使表面平滑化。

倘若将聚丙烯浸渍在正己烷中，则其表面球形集合晶中的无定形物质部分易被溶解而成多孔性，导致其与电镀金属膜的粘结强度增大。ABS等在铬酸-硫酸水溶液处理前，预先用轻质汽油等浸洗会得到更好的药物处理效果。对于聚苯乙烯的表面处理，先使其与可溶胀的溶剂接触，然后又用不溶性溶剂处理其表面，则在表面上产生凹凸不平而有利于印刷性能的提高。与此相反，如果将丙烯酸类树脂用丙酮与聚乙二醇的含水混合溶剂进行浸渍处理，其表面就会变得非常平滑。

8.5.3 偶联剂处理

当前, 作为偶联剂的化合物是多样化的, 它有硅烷系、钛系、铝系、有机磷酸系和硅烷基过氧化物系等。现以硅烷系偶联剂的应用为例来说明, 其代表结构是 $R-Si(OR')_3$, OR' 为甲氧基或乙氧基等, 它可提供 一个 OR' 和塑料表面的官能基团 (如 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 基团等) 进行反应而连接, 另外两个 OR' 基会引起偶联剂间在表面上的相互结合; 其中的 R 基团可以是 $CH_2=CHCH_2- \dots$, $CH_2-CH-CH_2- \dots$, $NH_2CH_2CH_2- \dots$

$$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

等, 当偶联剂与表面连接之后即变为最外层(表面), 从而改变塑料表面的性质。由于 R 基的结构决定其临界表面张力, 所以, 适当的 R 基能使印刷料、涂料或胶粘剂的湿润性良好, 且以具有反应性某 R 基的偶联剂来处理塑料表面, 则可提高其与印刷料、涂料或胶粘剂的粘结力。

由于聚烯烃类塑料表面上没有 $-OH$ 和 $-COOH$ 等官能基团, 所以当使用硅烷偶联剂时, 务必预先采用其它处理方法以制取所需的表面。

假如以 $Si(OR')_4$ 和 $RSi(OR')_3$ 等混合硅烷偶联剂来进行表面处理, 即可在塑料表面上制成具有适量 R 基的硅氧烷网状结构膜。调节它们的配比和采用不同的 R 基团, 也就是对硅氧烷膜中的 R 基团数目及其化学结构进行控制, 便能调整各种硅氧烷膜的硬度和柔性, 从而改善耐擦伤性, 这种技术已应用于制造塑料透镜。

此外, 偶联剂也用于防止润滑油脂对纤维的附着, 提高聚酰胺塑料表面的润滑性能, 防止纤维带电和尼龙的防水处理等多方面。

8.5.4 界面活性剂处理

采用界面活性剂处理塑料表面的方法有两种, 一是外部处理

法，另一是添加法。前者是将塑料浸渍在界面活性剂溶液中，从而形成界面活性剂层。虽然该方法非常简单，但务必同时考虑一个可长期保持此改性效果的方法。后者是在不改变塑料本体特性的情况下，在塑料中添加界面活性剂，但应按实际研究所得表面处理有效结果的添加条件。以界面活性剂作改性剂处理表面的技术，在塑料等表面上已获得亲水性处理层，给予防止带电性，或者形成防污染的憎水、憎油表面，以及在制备润滑性良好和表面能小的表面层等方面得到了应用。

为了使外部处理所制取的界面活性剂表面层具有持久性，科技工作者研究了各种方法以求得表面层中的界面活性剂分子牢固地被锚定着。例如，预先对表面进行等离子体处理；以上述的硅烷化合物处理；或将界面活性剂高分子量化；也有使界面活性剂分散在亲水性丙烯酸酯中进行表面涂覆等。此外，还有以界面活性剂制取防电层再用硅酮体系树脂覆盖其表面而形成保护层的方法。

若以添加的方法使含氟体系界面活性剂富集在塑料表面上，其临界表面张力即可下降至非常低的程度；如果在塑料中添加脂肪酸酰胺，同样也能使临界表面张力降低，从而导致表面的润滑性能提高。

8.5.5 表面接枝处理

(1) 接枝反应

光、高能射线或低温等离子体可引发表面接枝反应，如用 γ 射线照射 Al_2O_3 表面时，表面基团发生裂解而产生自由基，它能使苯乙烯在表面聚合，以致改变 Al_2O_3 的表面性质；接枝反应所需的能量，也有来自预先提供的化学能，如预先以含0.29%臭氧的氧气流处理聚乙烯，当排气至 10^{-2}mmHg 压力后，将聚乙烯冷却，此时让丙烯腈蒸气流过而凝聚在聚乙烯表面上，接着加热促进其反应，形成了接枝化薄膜。该反应所需的能量是臭氧处理预先提供的化学能。

由上可知，表面接枝处理也是在表面上形成薄膜的一种技术，它可赋予材料表面新的性能，从而满足应用的要求。例如，将亲染料单体接枝于纤维表面，可使纤维的染色性提高，满足纺织业的需要；将极性单体接枝在非极性材料表面上，可使材料表面的粘附性得到改善；将亲水性单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺等接枝于基材表面，可使材料表面的亲水性提高。

Chapiro等将辐射接枝方法分成3种，即直接接枝法；预辐射接枝法和过氧化物接枝法，后2种可统称为场外接枝法。这些接枝方法均有各自的特点。

将基材和单体一起辐照而引发的接枝称为直接接枝法。由于辐照后体系中产生自由基，接枝反应也是按自由基历程进行聚合。此方法的特点是自由基的利用率高，因此所需的剂量低；工艺简单；由于单体保护可防止主链聚合物的辐射降解；易生成均聚物。

基材在惰性气氛或真空中受到照射会产生自由基，移出场外与单体接触时，可直接引发接枝反应，称为预辐射接枝法。该方法的特点是产生均聚物的量极少；场外的接枝反应能在室温进行；所需辐照剂量较高；不适用于辐照降解型高聚物和非结晶高聚物。

当基材在空气中照射时，由于产生的自由基会转化为过氧化物和氢过氧化物，移出场外与单体接触，一旦加热过氧化物就分解，可引发接枝反应，称为过氧化物接枝法。这种方法的特点是生成的过氧化物在室温相当稳定，有利于基材的贮存和运输；产生的均聚物较少；需照射的剂量较高；不适用于辐照会降解的高聚物。

(2) 影响表面接枝反应的因素

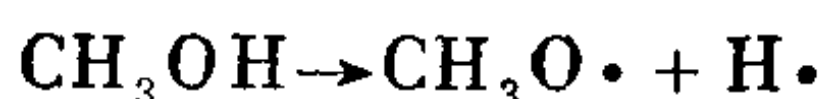
(A) 阻聚剂

在直接接枝法中，如果单体对射线敏感，则极易产生均聚，使接枝反应难以进行，但添加金属盐，由于它对均聚和接枝阻聚

程度的差异,可使接枝反应顺利地顺利进行。对于过氧化物接枝法,由于氢过氧化物分解会产生 $\cdot\text{OH}$,它能引发均聚,所以也要添加少量的阻聚剂。不过,阻聚剂的加入有利于接枝向基材内部进行,不添加阻聚剂则接枝反应只发生于表面。

(B) 溶剂

在某些接枝体系中加入可溶胀基材且在辐射下能产生自由基的溶剂,可以促进接枝反应,如甲醇在辐照时能产生较多的自由基氢,即



以致促进基材产生更多的自由基。然而,良溶剂有利于基材整体接枝,不良溶剂有利于基材表面接枝,若单体为良溶剂,通过添加不良溶剂,也可使接枝局限于表面。

(C) 单体形式和浓度

参与表面接枝反应的单体,虽然也有以液相形式供给基材,如羊毛表面用四价铈离子作催化剂而进行的聚醋酸乙烯酯接枝反应,就是液相接枝处理表面中的一例,但采用气相接枝法,即单体以气体形式供给基材的方法,由于射线能量主要被基材吸收,这不仅可以避免均聚物的产生,而且能促进其接枝,尤其是气态单体对基材的渗透困难,所以气相法接枝仅限于基材表面改性。

E.L.Hegazy通过截面分析发现,单体浓度低时有利于接枝反应向基材内部进行,并在较低接枝率下达到整体接枝。T.Momose认为较低接枝率下达到整体接枝是由于单体扩散速度大于接枝速度所致。

(D) 促进剂

在接枝体系中加入少量接枝促进剂,可以促进接枝反应。S.Dilli报导了在体系中添加少量硫酸,提高了接枝率,酸效应既可适用于不同的基材和单体,也能适用于场外接枝法。陈鹤鸣通过观察接枝物表面,发现酸效应有助于接枝反应在基材表面进行。J.L.Gannett发现向体系中加入酸,接枝链长度下降。

(E) 剂量率($\text{rad} \times \text{S}^{-1}$)

剂量率提高有利于接枝在表面进行。

8.6 离子注入和等离子体改性

离子注入改性是将所需的元素或盐在离子气化室中进行气化,通过高频放电使其离子化,以外加电场导出、聚束和加速,使形成高能细小的离子束而打入作为靶的固体材料表层,从而改变表层物理和化学性质的方法。

等离子体可定义为是一种气体状态物质,其中含有原子、分子、离子亚稳态和它们的激发态,还有电子、游离基、光子等,而正电荷类物质与负电荷类物质的含量大体相等。它大致上可分为高温等离子体和低温等离子体。通常,表面处理所用的是低温等离子体,它是从低压下气体辉光放电而获得的。等离子体处理仅使材料表面在微米之内发生变化而不影响材料主体的性质。由于气体的种类不受限制,因此以各种气体组合的等离子体可得到多样的处理效果,所以是理想的高分子材料表面之处理方法。

8.6.1 离子注入技术

用于离子注入技术通常是阳离子,可用磁场质量分析器选择其中所需的离子,注入固体材料的离子在反复与原子碰撞过程中传去能量而停留于其内。所以,离子的注入不仅引起掺杂效果,且会切断高分子等有机材料的化学键而产生表面碳化反应。由于此处理方法是热力学的非平衡过程,所以处理过的表面可获得与化学计量不一致的分子集合状态。注入离子在表面层内的深度分布与该离子质量、离子能量(加速电压控制)、注入量和固体材料密度等有关。

向半导体晶体注入Al、B等离子,在它们所通过的途径中会产生许多晶格缺陷,不过,这些缺陷可用热处理消除,因而仅呈现出Al、B等不纯物的掺杂质效果。

如果向有机高分子材料注入离子,其表面层的结构变化是无法像半导体那样能以热处理来消除。通常,微薄表面发生碳化的结果使高分子材料表面层的导电率显著地增高,甚至接近于导体。近年来,和田、雀部等人报导了在聚乙炔 $(CH)_n$ 导电性高分子材料内注入离子,可明显地调节其p型、n型半导体性和导电率,且由于表面碳化层充当了保护层的形成,使 $(CH)_n$ 的耐环境性能显著地提高。注入钠离子时可使 $(CH)_n$ 成为n型半导体,如果将 $(CH)_n$ 基板预先以碘制成p型半导体,则在钠分布密度最大的深度附近会形成极微水平上的p-n结而引起表面膜厚方向具有整流性。由此可知,根据注入离子的选择,可以调节固体材料表面的各种电性质。

采用高能量的氩离子聚成的细束,很容易促进高分子材料表面碳化层的形成而获得极微细的导线。

离子注入是一种新的表面改性技术,预期将成为分子电子学的基础技术之一和在高分子领域中得到多方面的应用。

8.6.2 等离子体处理

等离子体处理技术已在有机材料、无机材料、金属材料等领域中迅速地开发,特别是在塑料和纤维等高分子材料方面。尽管高分子材料具有本身特性的优点,但其表面在湿润性、粘结性、染色性、带电性、表面硬度或泄漏性等方面也存在着一定的缺点,因此在实用上受到了许多限制。表面等离子体改性处理可赋予材料附加价值和高功能化,从而成为高分子材料表面改性以适应广泛和多样化需要的不可缺少技术。它与放射线、电子射线或电晕放电(电场强度高的情况下带电体表面局部放电现象)等比较,其所具有的优点不仅是可处理 $25\mu m$ 以下厚度的薄膜表面,而且也能处理复杂形状的材料表面。

等离子体处理能对高分子表面改性的原因大致上是由于以下三点:

(A) 表面的化学组成变化;

(B) 表面层高度网孔状交联;

(C) 表面蚀刻变成多孔性。

应用等离子体处理的例子列举如下:

(1) 薄膜表面改性

聚乙烯、聚丙烯等厚度为 $20\mu\text{m}$ 以下的薄膜通过等离子体处理其表面,可获得以层压法薄膜热封口的良好效果。采用其它的表面处理方法所不能得到优异效果的聚酯、聚亚胺、聚四氟乙烯或尼龙等,应用了等离子体技术也是有效的。

(2) 软质聚氯乙烯的改性

由于农业、包装、医疗等领域广泛使用的软质聚氯乙烯所含低分子量增塑剂向表面扩散,因此,它的泄漏性就成为实用上的障碍,但使用含一氧化碳的各种气体等离子体进行表面处理即可防止该缺点,而且会使其表面亲水化。此外,通过了等离子体处理还可改善表面的防污染性、防粘结性、保持形状耐热性、防墨水转移性、防增塑剂溶出和金属蒸镀性能等。

(3) 生物体适应性

材料表面的特性是决定人工制备的材料与血液或组织等生物体接触是否具有适应性能之关键。塑料表面通过了等离子体处理,就易于被胶原等生物体成分包贴而生成相类似血管和组织的表面,尝试用于修补人工血管和人工脏器所需的材料正在取得良好进展。这也表明等离子体处理能有效地进行管道内表面的改性。

(4) 防止带电和表面硬化的改性

防止高分子材料表面带电和提高表面的耐损伤等性能,这是高分子表面改性中最不容易解决的课题。然而,最近发现以有机硅酮气体等离子体处理,可赋予表面具有良好的防止带电和表面硬化之效果,能使原有表面的电阻值降低 $10^4\sim 7\Omega$,摩擦带电的电压也降低了 10^2 数值,而表面硬度却成倍地提高。

另外,等离子体处理还可改善纤维(尤其是聚酯纤维)表面的

染色牢固程度和增色性能以及吸水性等。

8.6.3 等离子体聚合

等离子体聚合与等离子体处理的区别在于：后者是以氩、空气、氮气等单纯气体所形成的等离子体照射表面，主要引起材料表面及表面层变化；前者是在有机气体共混下等离子体引发聚合而使材料表面形成有机薄膜的一种表面改性技术，通称为“等离子体聚合”。但实际应用所出现的现象有许多是难于区别的，这是由于以等离子体处理时，可引起高分子表面分解而放出的气体又发生新聚合反应，从而形成薄膜或表面层结构发生很大的交联变化所致。

等离子体聚合反应是个复杂的过程，体系中的活性物种连续不断地发生解离和键合，故其聚合机理还不很清楚。根据等离子体聚合的特征有以下一些特点：

(A) 能气化的一切有机和有机金属化合物均有参与聚合的可能；

(B) 可形成耐热性、耐摩耗性和耐药品性良好的高密度交联而具有网孔结构的薄膜；

(C) 能在复杂的基材表面上形成薄膜。

不过，影响的参数很多，如真空减压程度、供给气体流量、共存气体内容、放电功率和频率、处理基材的形态和温度、反应器形状等，这些决定了等离子体聚合膜的生成速度、结构和性质。一般，等离子体聚合膜是平滑、不溶和不熔的，且为非晶状。

Tibbitt等人的报导，乙烯等离子体聚合膜中6~10个碳原子约有一分支的高密度网孔结构，即使在沸腾的二甲苯中也是稳定的。二氯甲烷等离子体聚合膜具有高耐热性，它在800℃时尚有80%未分解。Whitman等人发现，四甲基硅烷中混存的氧气越多，其等离子体聚合膜的硬度越高。近年来，又开展了以甲烷和乙烷等有机气体合成非常硬的金刚石或石墨状碳结构之无机等离子体聚合膜研究。

Beale等人利用等离子体聚合技术的同时,将小于微米的铝、镍或硼等微小粒子分散到膜内,使一般透过90%以上可见光的无色透明聚合膜变为青、绿或红等着色膜,表明金属种类、粒径、分散状态和膜厚度是决定膜颜色的因素。

等离子体聚合用于制备保护膜、分离膜、电功能材料和光学材料(如有机整流元件、传感元件或电光变换材料等)以及生物医学材料等方面的研究也很活跃,由此方法已制成了具有高导电性的四甲基锡聚合膜和电光变换功能及催化活性的金属酞菁聚合膜等。

等离子体技术在表面进行的接枝聚合,是表面改性显示巨大潜力的一个领域。在利用各种挥发性单体和非挥发性单体处理羊毛以及防止纤维的收缩、污染和阻燃而不改变材料本体性质方面都取得了相当大的成功。

8.7 聚合物的共混改性

近年来,发现不均质的宏观或微观相分离结构的聚合物共混体系或嵌段聚合物,具有在均质掺和体系中无法得到的特异功能性质,且已应用于工业上。相分离的聚合物共混体系是2个或2个以上不同成分互相混合时分离而形成的不相容多相非均质混合物,常对此美称为聚合物合金。大多数的聚合物互相混合都呈现出这种相分离的现象,这是热力学条件决定的,所以,聚合物共混改性不可避免地会遇到不相容的相分离问题。现在,聚合物与聚合物的相分离不仅在学术上引起人们的兴趣,而且在材料工业方面也成为极其重要的研究对象。

8.7.1 共混的相分离热力学

假定2组分的异种分子相混合,其混合的Gibbs自由能 ΔG 可用下式表示:

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S_c + \Delta S_s) = \Delta H - T(\Delta S_{mix})$$

式中 ΔH ——表示混合焓；

ΔS_c ——混合熵；

ΔS_e ——混合过剩熵；

$\Delta S_{c,e}$ ——混合熵和混合过剩熵之总和；

T ——绝对温度。

当 $\Delta G < 0$ 时，两者相容， $\Delta G > 0$ 则不相容而发生相分离。 ΔH 可用 Flory—Huggins—Scott 焓公式表达如下：

$$\Delta H = -\frac{V}{V_s} kT x Y_1 Y_2 \quad (8.7-2)$$

式中 V 、 V_s ——分别表示整个分子摩尔体积和链节摩尔体积；

Y_1 、 Y_2 ——分别表示组分1和2的摩尔分率；

k ——波兹曼常数；

x ——Flory的相互作用参数。

而 x 又可用下式表示：

$$x = ZW/kT \quad (8.7-3)$$

式中 Z ——最邻近接触分子的配位数；

W ——交换能。

W 的表示式为

$$W = \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) - \epsilon_{12} \quad (8.7-4)$$

式中 ϵ_{ij} ——最邻近接触的各成分分子间的相互作用能。

ϵ 等于反抗 Lennard-Jones 势能曲线所表示的相互作用在同种或异种分子间引力，从分子间平衡距离拉至无穷远时所作的功。其中包含有色散、偶极/偶极、偶极/诱导偶极间外，还有静电、 π 键、氢键、电荷转移及金属键等全部作用能。 W 与 ϵ 的关系可用图 8.8 表示。

Hildebrand 等采用 ΔH 与各成分的溶解度参数 δ 的关系来表达，即

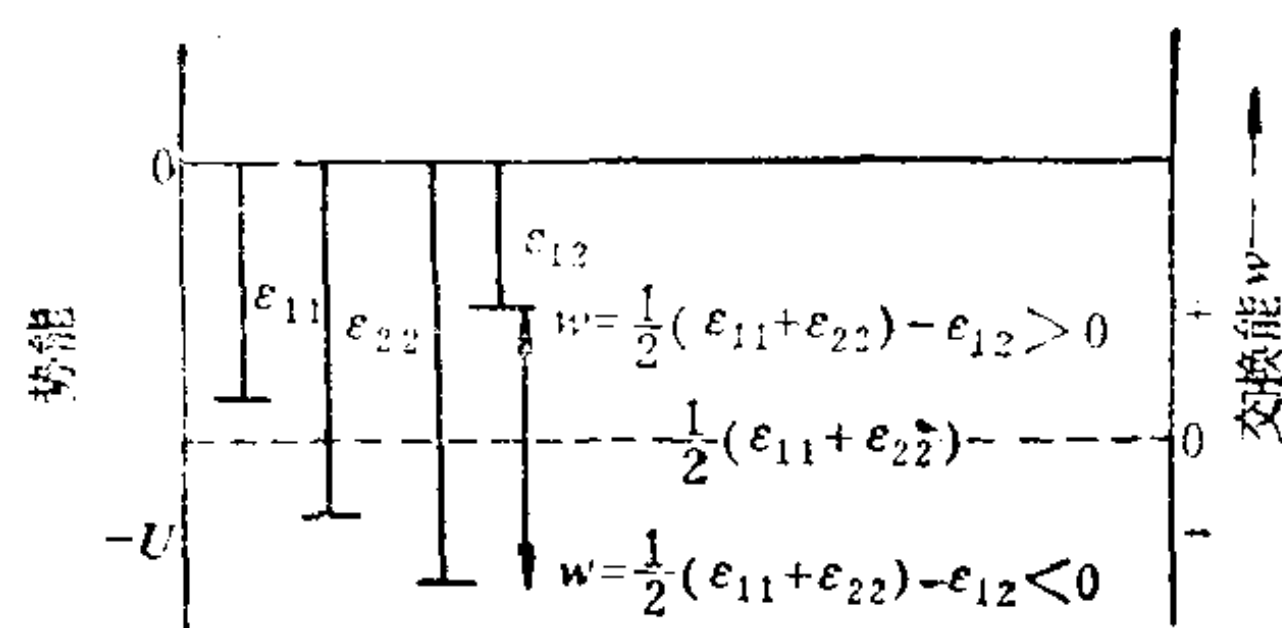


图 8.8 混合引起分子间作用能的变化

$$\Delta H = V (\delta_1 - \delta_2)^2 Y_1 Y_2 \quad (8.7-5)$$

将(8.7-5)式与(8.7-2)式合并, 则 χ 可由下式表示:

$$\chi = V_s (\delta_1 - \delta_2)^2 / kT \quad (8.7-6)$$

Flory—Huggins提出用下式来描述混合熵;

$$\Delta S_c = -R \left[\frac{Y_1}{V_1} \ln Y_1 + \frac{Y_2}{V_2} \ln Y_2 \right] \quad (8.7-7)$$

式中 V_1 、 V_2 ——分别表示组分1和2的摩尔体积。

根据混合时所引起的自由体积变化, 混合过剩熵一般取负值, 相对于 ΔG 值, 它是在正值方向起作用。 $\Delta S_{c,0}$ 还与聚合物链的构象变化有关, 当自螺旋态向伸展态转变时, 会引起 $\Delta S_{c,0}$ 降低。如果 ΔH 和 $-T \Delta S_{c,0}$ 的总和为正, 则混合体系就发生相分离。

由(8.7-2)式可知, 若混合之后分子间的相互作用中极性基效应变大, 则 ΔH 可以取负值。从(8.7-5)式可以认为, δ 的差值越大, ΔH 的正值也越大。另外, 根据(8.7-7)式, 如 V 变大即聚合度变大, 有关 ΔS_c 值就会收敛至零。所以, 上述这些因素都会影响 ΔG 值。

根据界面物理化学概念, 相分离的标志是 Good-Gilifalco 的相互作用参数 Φ , 即

$$\Phi = (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}) / 2(\gamma_1 \gamma_2)^{1/2} \quad (2.1-17)$$

按照Fowler等的见解, 即

$$\Phi \sim \epsilon_{12} / (\epsilon_{11} \times \epsilon_{22})^{1/2} \quad (2.1-18)$$

它表征粘结能对二组分内聚能的几何平均值之比。当 $\Phi > 1$ 时，聚合物之共混物体系相容； $\Phi < 1$ 则聚合物的共混物体系发生相分离而形成界面； $\Phi = 1$ 就是众所周知的Fowkes公式。

8.7.2 共混体系的相变及其形态

影响共混体系相分离 ΔG 的主要因素是 x 、 V 、 Y 和 T 等。根据图8.9的相图考察，一般共混体系大致上可分为三个相区。在高于上限临界共容温度($UCST$)和低于下限临界共容温度($LCST$)的温度范围内，共混体系为均一相，而在 $UCST$ 以下的温度范围，随着 Y 改变相分离的临界温度也发生变化，若 x 值变小，则 $UCST$ 就向下方位移。由于 ΔS_c 反比于 V ，即反比于聚合度 n ，所以，聚合度越大， ΔS_c 就越小，而 $UCST$ 便会向上直移。与上述相反，在 $LCST$ 以上温度范围发生相分离，一般认为此现象的发生除了 x 值变小的影响之外，是由于混合的自由体积减少而导致 ΔS_c 负的越多，它超过了共混体系热扰动所引起亲和性增大所致。

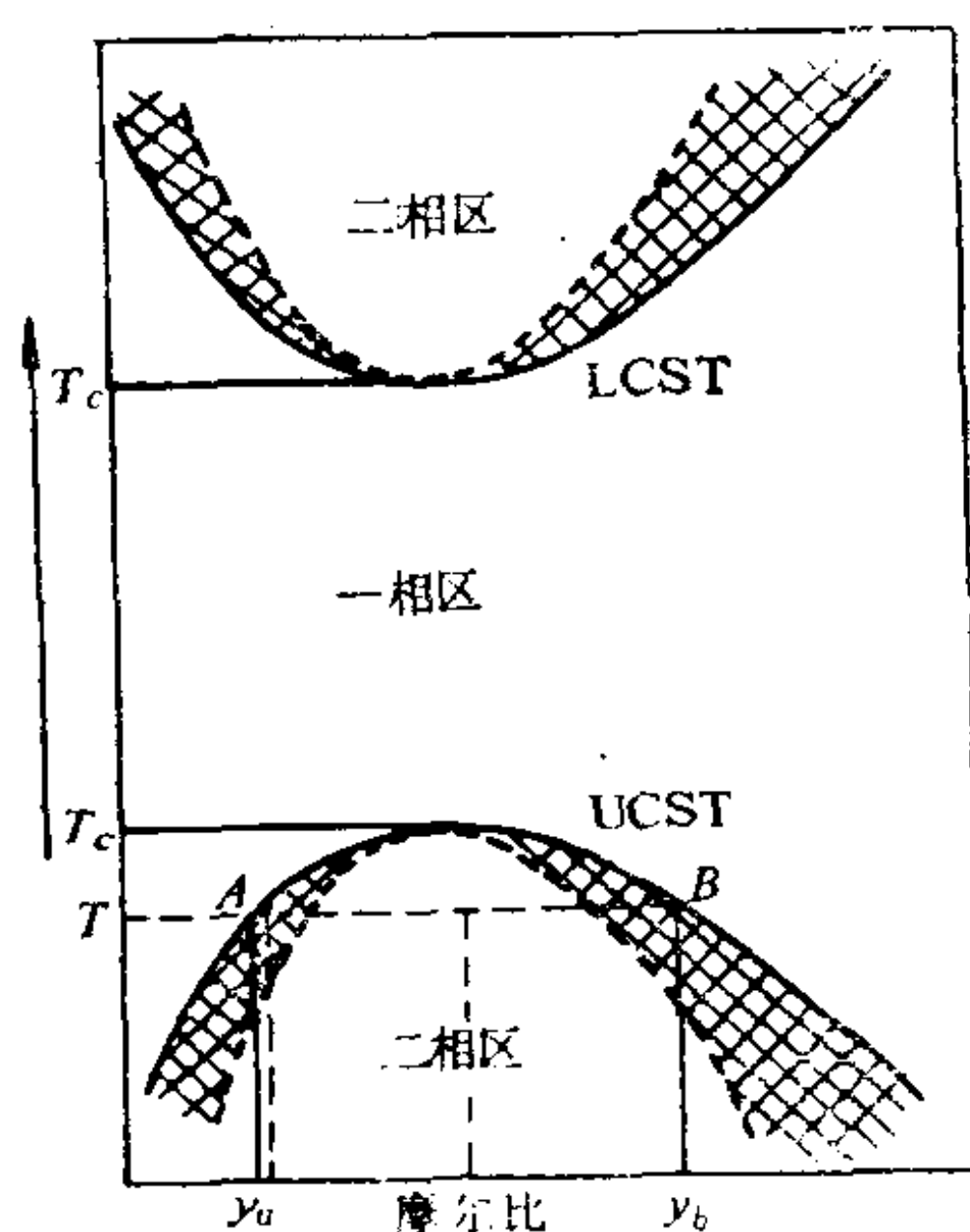


图 8.9 异种聚合物共混体系的相变化

不相容聚合物共混体系，根据它们之间不相容的特性，可以呈现出不同的相图，即具有 $UCST$ 或 $LCST$ 的，也有两者兼之。这种 $UCST$ 和 $LCST$ 共存现象的体系存在着可混容区， $UCST$ 和 $LCST$ 离开一定的距离。但是如果不相容的程度很大，两者则必重叠，且也有遍及全温度范围呈现钵型相图的相分离体系。

通常，在 $UCST$ 和 $LCST$ 处不仅均存在由于共混体系浓度任意微小变化而产生的自发相分离，从而出现核生成和核增长的不稳

分相(Spinodal)现象,且在浓度变化较大时呈现自由能降低所引起的相分离情况以前,会因生成两相而产生自由能稍有一定程度升高的亚稳分相(Binodal)现象。从亚稳态相分离到造成不稳态相分离所需成核的自由能的最小增量可称为成核活化能,此值相当于核胚表面自由能的 $1/3$,如果核胚是球形的,仍然可用与(1.8-6a)的相似公式表示。当体系形成具有临界半径核胚时,体系就会自发进行核增长的不稳分相过程。

聚合物共混体系和嵌段(接枝)共聚物的相分离形态,分别与各组分的相容程度、组分比及链节比等密切相关。其分散良好时则只呈现微观相分离(光学或电子显微镜才能观察到两相的存在),这样就有可能达到改善性能的目的。共混体系的相容性太差,异种聚合物两相间的亲和性极低,共混物内出现了粘附作用极差的宏观相分离,显然已失去其实用价值。一般,含量低的形成分散相,含量高的形成介质连续相,随着分散相含量的增加,分散相可自球状或块状分散转为棒状分散,甚至在含量相近时形成层状分散等微相分离区。微相分离区大小取决于高分子的均方链端距的平方根。通常,共混体系有数nm的微相分离区。Helfand和Meier等对共混和嵌段共聚物体系分离相界面分子和界面区混合状态进行了研究,指出上述两体系的相间界面区密度分布不同,嵌段共聚物界面区厚度较厚,共混体系较薄,且随分子量增大而变得更薄。图8.10仅是示意,实际上高分子链的构象复杂得多。聚合物分子中的碳原子由于热运动可从一个旋转态过渡到另一个旋转态,分子链既可形成许多螺旋形构象,在一定相容性的条件下也存在伸展形构象,但一般的高分子是处于两者的中间形态,即不仅有螺旋部分,也有伸展部分。此外,许多聚合物内部往往存在折叠链片晶。

井上等人以计算的方法求出各种共混体系异种聚合物分离相界面厚度和界面张力,且绘成图如图8.11所示。

相分离的形态和分散相的分散度,可通过组分的形状和混合

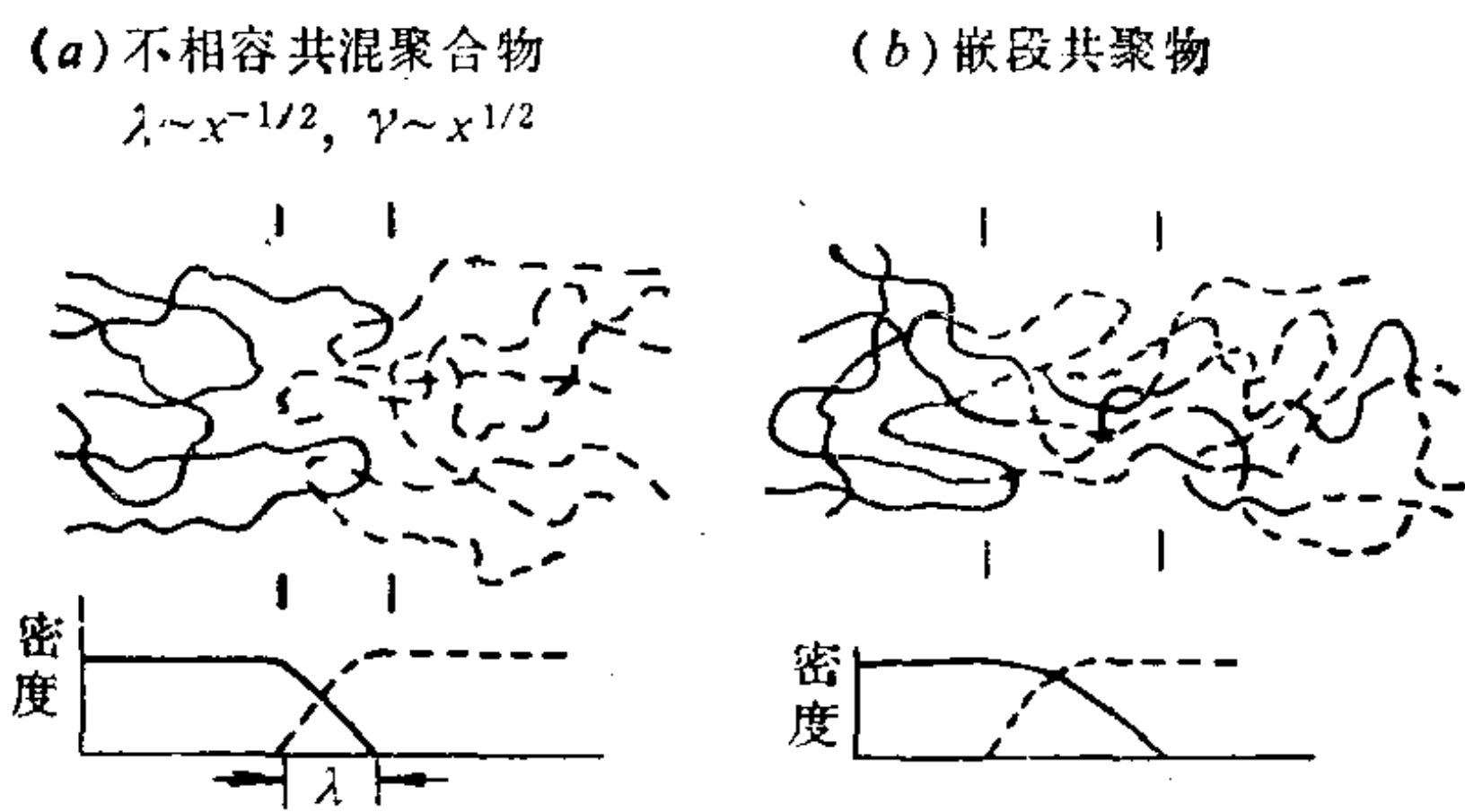


图 8.10 相分离的聚合物体系界面状态和界面密度分布(界面厚度 λ)

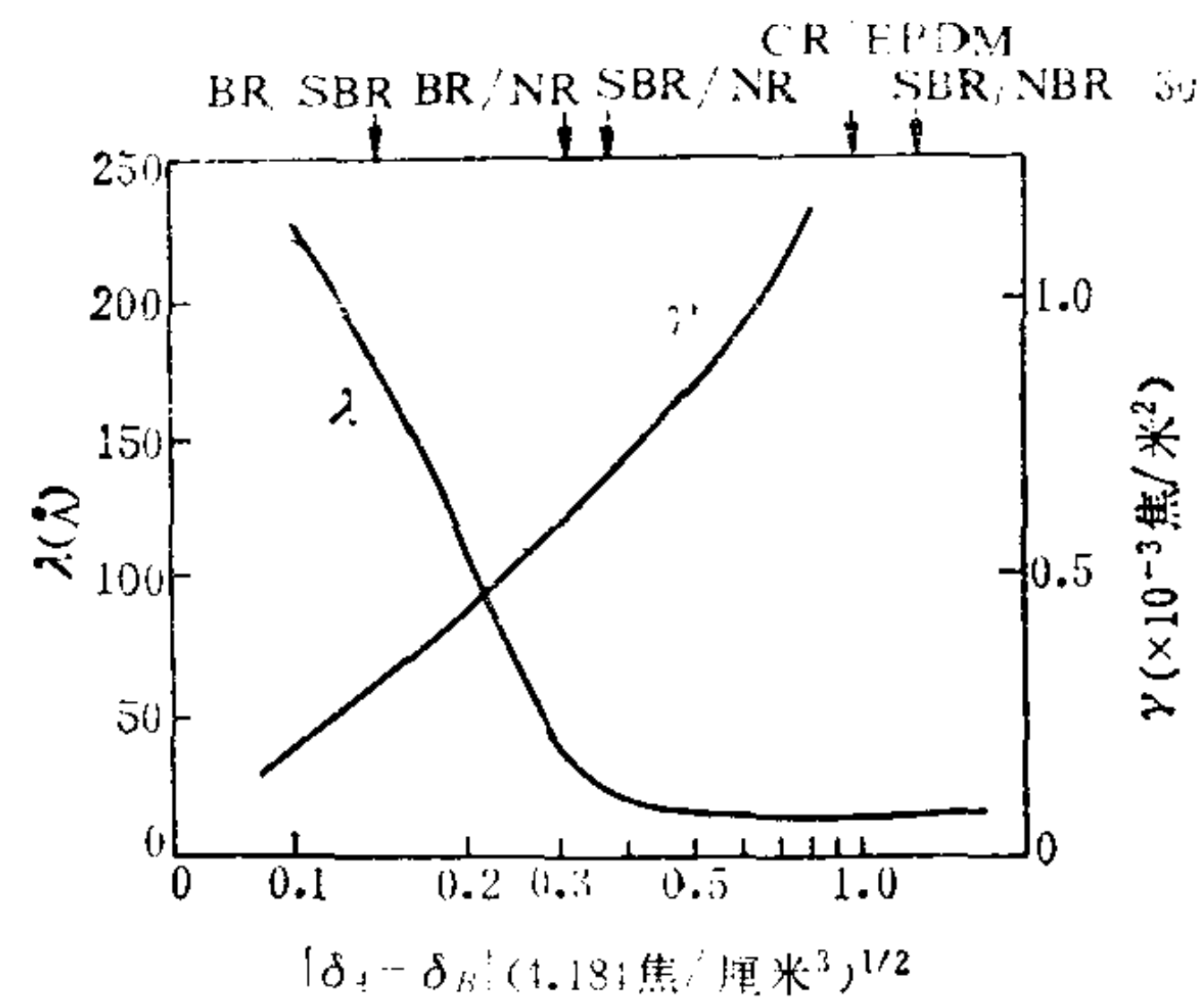


图 8.11 各种弹性体共混体系的比界面自由能和界面厚度计算值

方式、相容性能、分子量、摩尔比、温度和溶剂等的调整来控制。

8.7.3 相分离在表面改性中的应用

近年来，对于相分离功能膜的应用，已引起了人们的注目。

通过调节不相容共混体系的相容性和界面能，可得到两种聚合物上下重叠的宏观相分离膜。Murase等人提出，由环氧树脂和丙烯酸树脂所制成的复层粉末混合物，在高温熔融过程中，环氧树脂定向凝集在底基金属材料表面上，丙烯酸则在环氧树脂上进

行定向凝集而朝向空气(或聚合物),从而实现一次涂布即可形成担负防腐蚀和耐候性双功能的复层涂膜。

一般,含亲水性和疏水性基团的聚合物具有生物体亲和性,因此不会引起蛋白质凝集。Okano等发现,2-羟乙基甲基 丙烯酸酯(HEMA)与苯乙烯(St)嵌段共聚物具有微观相分离薄片层结构,它能显著地降低血小板的粘结数。这样的效果在均聚物和无规共聚物中未见过。

井上等对丙烯腈-苯乙烯、聚乙烯基苄基氯化物的改性研究,是以光激交联法制取荷电膜。它是由中性相隔离的阳离子相和阴离子相组成的,其中各相能贯穿膜两面的嵌镶荷电膜。当此膜用于盐渗析时,对氯化钠与蔗糖的透过率比为70.4,说明具有选择地透过盐的性能。Coran等人通过采用二甲基苯酚引起聚丙烯与丁腈橡胶交联,制取其嵌段共聚物。它在不相容共混聚合物体系中能起界面活性剂的作用,对于类似的均聚物分子链有增容效果。所以,将其少量地加入聚丙烯与丁腈橡胶不相容体系中,也会产生增容作用,且能提高该共混物的抗张力等机械强度。

在接近玻璃化转变温度的玻璃态-橡胶态转变温度范围内,聚合物链节的配位运动速率很难和振动力场(机械或电的)同步,致使大量的能量以热的形式散失。共混物的玻璃化温度范围比均聚物宽且可调配,所以若在谐振振动体系中给予应用,则有可能衰减不必要的噪音和阻尼振动。

将以丁二烯-丙烯腈共聚物增塑的聚氯乙烯加入硫化丁腈橡胶中的共混物,其表面耐揉曲龟裂、抗撕强度、耐日光和臭氧等性能均较优于丁腈橡胶的,不过抗张强度较低。

8.8 表面层积体系功能材料

8.8.1 高分子膜层功能材料

可赋予高分子材料新功能的方法有多种,其一是发掘高分子

自身的化学结构、分子结构或分子集合体结构所支配的功能，从而进行设计和调节，如利用聚氟化亚乙烯基（ $\text{CF}_2 = \text{C} =$ ）等具有压电、热电性能而设计压电或热电性材料，将聚乙烯吡唑等设计成光电导性材料等；其二是把具有新功能的分子或微粒分散到基材树脂中，以致形成具有新功能的分散系复合材料；其三是在高分子基板上层积功能膜的层积系复合材料。然在此只阐述层积系高分子复合材料。

现在有许多重要的工业制品，如照相薄膜、磁带、柔性印刷电路、薄膜电容器等，都是以高分子作基板层压功能膜层而制成复合材料。磁带的基板中也有用聚酯等高分子膜，即将磁粉分散在胶粘剂中而层压于基板膜上，对于光磁盘是使用丙烯酸树脂和聚碳酸酯树脂的成型物。除层压功能膜的方法外，还有应用有机功能膜时的涂布（油漆工艺）法，近来又发展了Langmuir-Blodgett法；采用无机功能膜时，常使用物理蒸汽沉积（PVD）法和化学蒸汽沉积法。这能充分利用高分子的透明性、可挠性和轻量性等长处，且在大面积基板上涂布膜和分担各功能的多层膜方面都有较方便的优点。制备层积系高分子复合材料时，必须十分重视高分子基板和功能膜的附着力，而其附着力 F_{pf} 可用下式表示：

$$F_{pf} = \sqrt{\gamma_p \times \gamma_f}$$

式中 γ_p ——基板的表面张力；





γ_f ——功能膜的表面张力。

高分子基板的 γ_p 一般较小，所以常出现粘附力小的现象。若要使 γ_p 变大，就必须对基板表面进行处理。除此之外，还要注视高分子基板的耐热性和尺寸稳定性及表面平滑性。

8.8.2 多层膜功能材料

根据实用上的需要，在高分子基板上形成功能膜时，往往要预先制作内涂层后方层积功能膜，还可将几个功能膜层压一起，再覆盖保护层，所以功能材料也就是由多层膜制成的层积系复合材料。现列举一些代表性的例子于表8-3。

表 8-3 多层膜功能材料示例

功能		基本结构	组成	特性	制取方法	用途
透明 绝热 薄膜		防止可见光反射层	TiO ₂ 等	透明, 高折射率	喷镀或涂布	冷冻或冷藏 商品的窗 户绝热
		红外反射层	Ag合金	可见光透明 红外反射	喷镀	
垂直磁 性记录		垂直记录层	CoCr	垂直取向	喷镀	高密度数 字记录
		高透磁率层	坡莫合金 (NiFe)	软磁性 高透磁率	喷镀	
可挠性 电致发 光		金属电极	Al	导电性	蒸镀	面照明显 示(像)器
		发光层	ZnS(Mn)	高辉度发光	涂布	
		透明电极	氧化锡铟	透明导电性	喷镀 蒸镀	
太阳 电池		透明电极	氧化锡铟	透明导电性	喷镀 蒸镀	光发电
		光致发电层	非晶体硅	光电变换	GD—CVD	
		下部电极	金属	高反射 低阻抗	喷镀	

注: PET——聚对苯二甲酸二乙酯

GD——气体沉积法

对于能使可见光透射而红外线有高反射能力的透明绝热薄膜,是由于Ag体系薄膜和具有高折射率的透明电介质多层化干涉所产生的效果,因而呈现出选择性反射功能。

垂直磁性记录在原理上采用了CoCr/坡莫合金(强磁性铁镍合金)2层介质和单磁极磁头的组合方法,它适用于高密度记录。CoCr是垂直磁性记录层,坡莫合金层能将磁束聚焦帮助磁头工作,这是CoCr/坡莫合金2层膜的磁性耦合而呈现出的功能。

在聚酯基板上镀氧化铟·锡所形成的透明导电性薄膜,可作为透明电极。进一步使此薄膜的功能膜多层化,即能成为各式各样的高级功能材料。可挠性电致发光材料就是在此膜上涂布着胶粘剂中分散了所掺入之Mn等的ZnS微粒层,然后在其上蒸镀金属

膜电极，如在透明电极和金属电极之间外加交流电压，其ZnS会发光而成为可挠性面照明体和显示器。

聚酯膜上顺次层积下部金属电极，非晶体硅和透明电极就构成多层膜太阳电池。为了有效地利用光能，必须满足光学匹配。要完成光载流子生成、分离和收集的任务，势必要电子耦合(金属-半导体结等)。例如，透明电极务必满足以下要求，即对阳光波长范围内的吸收少，要达到能防止光反射功能的厚度，必须具有低电阻，且与非晶体硅结界面是欧姆接触等；下部电极既要满足低电阻，与非晶体硅结界面是欧姆接触，也要能将非晶体硅层未吸收的光，通过扩散、反射再返回非晶体硅层。高分子基板的太阳电池具有轻和易成曲面等在玻璃基板上所没有的优越性。

由以上简介的数例可知，多层膜层积系复合材料中的各组成层分别担负了诸功能，且在各界面上能发生相互作用，所以它们可成为高档次功能材料。

8.8.3 光盘功能材料

二十世纪激光和计算机的发展，是综合了许多科技领域的成果而创出新的技术领域。在此基础上所发明的光盘是当代杰出的成就之一。一般，所谓光盘(Optical Disk)是指用微小光点以旋转方式进行储存和再生情报的圆盘。这种使用大体上集束到衍射临界值阈的激光，作为高密度蓄积巨大量情报的记录媒介物，是藉助于高度表面技术进行光记忆(储存)的，它将成为光电子学的核心。其特点在于能非接触记录和再生，有长期使用的高度信赖性，且具有比磁盘记录容量大2位数的高密度储存能力，还能高速地将记录读出。

只读储存型(Read Only, Rom)是用激光点切屑加工铸模的表面，将输入信号以凹凸槽结构的环状储存写入此原版模，再用热塑性透明树脂射入具有凹凸信号的模具成型转写，并以蒸镀法在其上形成铝等金属反射膜，然后覆盖保护膜，即可制得光盘。现已能将动画、音声、计算机软件等情报复制而提供用户。已商

品化的有影象盘和袖珍盘。由于低输出或其它波长的激光在凹凸信号深度的干涉效果而呈现反射光量的变化，致使记录再现。

录后直读型(Write Once, Direct Read After Write, DRAW)是采用激光点曝光，使记录层(或感光层)熔融、升华、相变化或形态改变等，均能发生不可逆的光学上变化，于是信号被写入而录制成光盘。关于录制方式，有人提议用Te-C、Te-Se-Pb、TeCS₂等金属和有机色素作为此方式的记录层，这是由于它们经熔融、升华和分解，可在记录层开坑(或孔)而进行槽形录制；又有人建议将Au-Pt、Te合金等无机膜和树脂组合，因为有气体生成和热膨胀-收缩而形成泡形，以致达到录制目的；还有人提出Te-O_x具有在激光点激发下发生非晶-结晶等相变化和表面形态改变而引起光学上变化的机理。

可消除改录型(Erasable, E-DRAW)光盘在型式上有多种。光磁记录是一面在一定方向磁化了的垂直磁化膜上加一相反方向的弱磁场，一面接触激光点，若该膜处于居里温度之上，磁化则逆转，记录又可进行。当光盘接触低输出偏振光时，由于电介质的Kerr电光效应，偏振光面变成与磁化方向相反，通过偏振光滤光器检出反射光量变化，从而引起记录再现。也有人认为可用GdCo、TbFe、GdTbFe、TbFeCo等非晶体薄膜作为垂直磁化膜。

按照相变原理制作的可消除改录型所用的是TeO_x及SnTeSe合金体系等，它基于激光点照射后，在其缓慢地冷却过程中制成的记录层具有高反射率的晶体结构，而在急速冷却的情况下可制得低反射率的非晶态结构，根据这两不同相在激光输出和脉冲时间的差别，创作成具有消除和记录功能的可逆光盘。

此外，还有随着加热的温度，使吸收光谱发生变化的Ag-Zn合金等无机体系呈现光致变色现象，也有由于相状态变化而引起体积变化，致使光盘表面产生凹状，从而进行信息储存，并能借助于加热徐冷方法实现其消除记忆的In-Sb合金等的可逆光储存器。

以四羟基顺己二烯二酸酐化合物和硫代螺旋吡喃等有机化合物为记录层，利用光子能量使它们发生光异构化反应和光二聚反应而引起吸收光谱变化的途径，试制高密度化、多路化和高感度化的光盘正在研究之中。然而，激光源的适应性和记录对再现光的稳定性尚存在一定的问题，对于固体膜中的反应动态还有不清楚之处，有待于进一步研究。

由上可知，基板表面和记录层膜组合的光盘表面各种性质是影响光盘功能的诸因素，如基板的表面张力也会深深地影响其上记录膜形成中所产生的缺陷率和信号槽的制作，而基板表面形状则可影响记录时的周波数信号对杂音之比(C/N)等，其它的如热传导性、光学性质和耐热性等均与制作光盘的记录密度和感度、噪声、耐久性等密切相关。记录层薄膜的光吸收特性、耐热性和耐蚀性会影响其记录感度、激光源选择、耐久性等，其光反射特性关系到C/N比的大小。总之，光盘存在着基板-记录层之间，记录层-保护层(或空气环境)间的许多界面问题。所以，制作高信赖性的光盘制品时，有关精细的表面技术是不可缺少的。

8.9 光学功能材料

8.9.1 界面的基本光学性质

物质的光学特性与材料表面或界面功能有关，其基本特性是由于折射率的变化。在折射率分别为 n_1 和 n_2 的相异物质界面上，入射光的一部分被反射，另一部分入射光发生折射。根据Snell折射定律，入射角 θ_1 与折射角 θ_2 有如下关系式：

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (n_i = c/v_i) \quad (8.9-1)$$

式中 n_1 、 n_2 ——分别代表第一媒质和第二媒质对真空作为入射光媒质的绝对折射率；

c 、 v_i ——分别代表光在真空和媒质中的传播速度。

当强度为 I_0 的光在垂直界面入射时，一部分在界面上反射，其它

的光一面吸收或散射，一面传播到相对的一侧界面，在此又有一部分光反射，只有强度为 I 的光透过。由Fresnel定律可知，反射率 R 与折射率关系式为

$$R = (n_1 - n_2)^2 / (n_1 + n_2)^2 \tag{8.9-2}$$

若折射率 n_2 的物质厚度为 l ，吸光系数为 $\alpha(\text{cm}^{-1})$ ，则透过率 T 的公式可以写为

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha l}}{1 - R^2 e^{-2\alpha l}} \tag{8.9-3}$$

即使吸光系数为零，物质折射率所依赖的界面上仍有Fresnel反射，也有光透过率 T_0 ，由(8.9-3)式可知

$$T_0 = (1 - R) / (1 + R) \tag{8.9-4}$$

当体系中界面很多时，随着Fresnel反射，光损失明显地增大。在这种情况下，对其表面蒸镀低折射率的防反射膜，以求提高其透过率是必要的。一般，反射率随光的入射角 θ 和偏振光方向而变化，但在 $\tan \theta = n_1 / n_2$ 的情况下，反射光则完全成为平面偏振光，即垂直于入射光与反射光所成平面的偏振光。

下面就几个与物质表面功能有关的光学材料进行说明。

8.9.2 塑料光纤

创造性地应用光反射和折射现象的光学材料之一是光纤。光纤中既有可被光通过的核心部分和光反射的包层部分所造成的阶跃指数型，也有核心部折射率由中心向外周平方律分布地变低的递级指数型。实用的高分子体系光纤是阶跃指数型。塑料光纤的折射率分布是由粗核心层和薄包层所造成的漂亮阶跃构造。

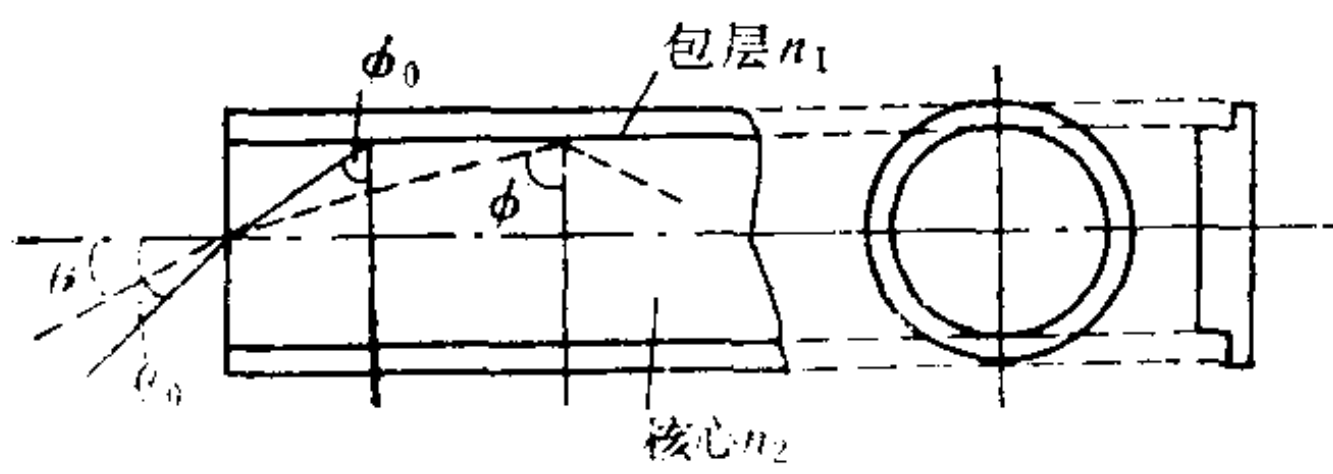


图 8.12 塑料光纤中光传送

如图8.12所示，若在光纤一端入射的光，其入射角 θ 比在核心—包层界面上全反射条件的临界角 ϕ_c 大，则没有折射。由于全反射，光在纤维

中透过或边散射而传送到光纤维的另一端。其进入光纤维的光量可用数值孔径 NA 表示, 即

$$NA = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \quad (8.9-5)$$

当 NA 大时, 光纤维的受光角也大, 光的入射量就多。塑料光纤维与玻璃体系光纤维比较, 前者的核心和包层的折射率差值更大, 即容易将 NA 调大。由此可见, 从发光二极管等发光光源射出的放射状光有可能高效率地导入塑料光纤维内。

有关光纤维核心, 可选择采用透明性优越的非晶质聚合物, 如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, $n_2 = 1.49$)或聚苯乙烯(PS, $n_2 = 1.59$)。在包层方面, 相对于PMMA核心可使用偏氟乙烯共聚物等氟系聚合物($n_1 \sim 1.40$); 相应于聚苯乙烯核心则用PMMA。通常, PMMA核心光纤维的 NA 为0.51, PS核心光纤维的 NA 是0.55, 它们远大于石英系光纤维数值孔径($NA = 0.2$ 左右)。关于塑料光纤维的光线透过率, PMMA核心的比PS核心优异。以重氢化的PMMA作为核心的光纤维, 基于碳氢键的红外分子振动高次谐波吸收显著地降低, 可使透光损失值减少。

8.9.3 高分子波导

将高分子表面层直接氟化, 可形成折射率分布, 这就开发了制取高分子光波导材料的可能途径。在同一条件下, 表面层的折射率分布随材料结构的不同而异。相对于聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC)显示出阶跃指数结构的折射率分布, PMMA成为递级型剖面。波导材料剖面折射率分布的差异与氟化量及其深度有关。根据透明聚合物和氟气的接触, 其氟化变性的深度 d 及所用时间 t 的关系为

$$d = k \times t^{1/2} \quad (8.9-6)$$

虽然表面氟化反应受氟气的扩散所制约, 但氟化变性深度还有可能自图8.13所显示出的可见光谱干涉条纹间接地求得, 即

$$d = \frac{N}{n} [\lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_1 - \lambda_2)] \quad (8.9-7)$$

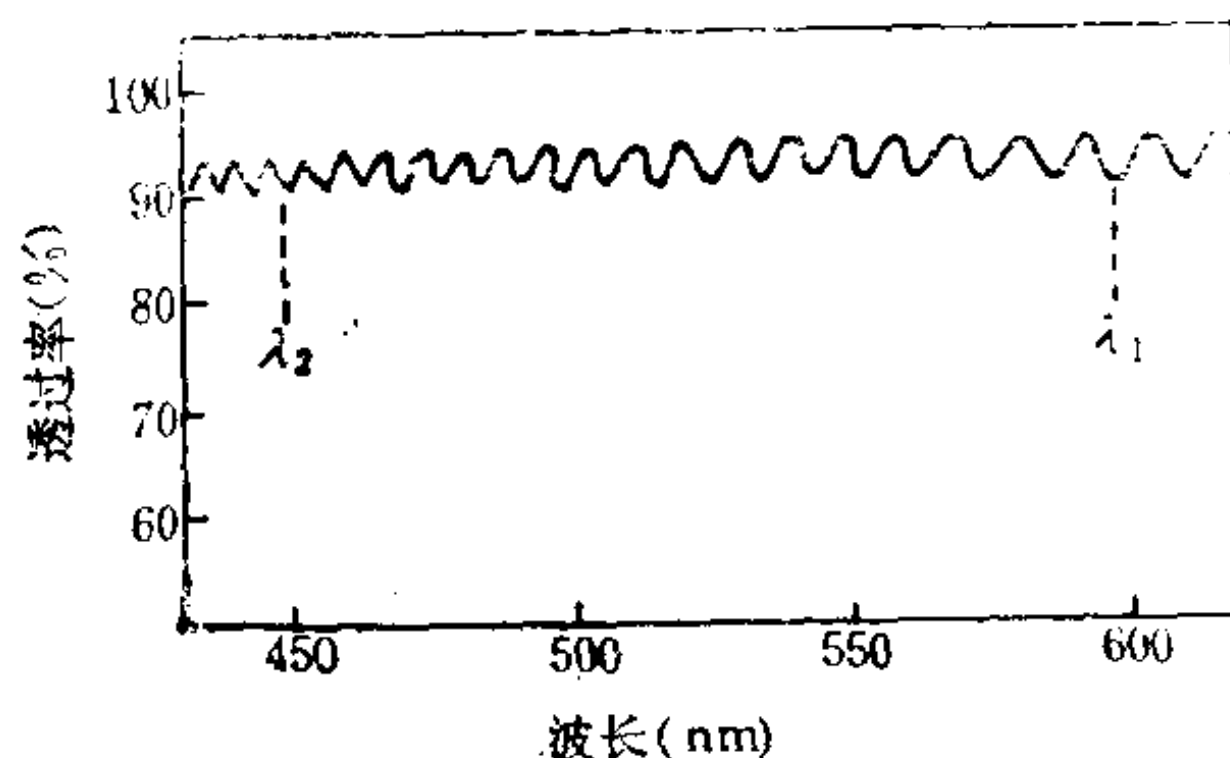


图 8.13 氟化聚合物的可见光谱

式中 N ——代表波长 $\lambda_1 \sim \lambda_2$ 间的峰数；

n ——聚合物的折射率。

8.9.4 液晶聚合物衍射光栅

液晶化合物在光学上有广泛的应用，含液晶聚合物所具有的衍射光栅功能，已被有效地用于作光学元件。胆甾类的液晶聚合物是由右卷或左卷的螺旋结构组成。在可见光波长范围的情况下，螺距呈现出光的选择性散射、圆偏振光二向色性、旋光色散等，特别是在螺旋轴垂直膜面排列的薄膜，这些特性会更显著地表现出来。当波长 λ 的光以入射角 θ 射入螺距为 P 的定向胆甾类液晶时，根据 Bragg 反射条件，有以下关系式：

$$P \cos \theta = \lambda / n \quad (8.9-8)$$

式中 n ——液晶的平均折射率。

若液晶扮演了 $\frac{P}{2}$ 衍射光栅，就产生选择性散射。例如，左圆偏振光入射在左卷胆甾类液晶聚合物膜上，便会产生衍射，于是光被反射回来，倘若使用右圆偏振光，则光可以透过。

这种胆甾类液晶聚合物薄膜的制备，即将作为内消旋源的缩多氨酸等和乙烯基单体混合而成为感胶液晶，并以紫外光照射而引发乙烯基单体聚合。缩多氨酸分子链在乙烯基聚合物中成为具有螺旋结构排列的聚合物复合体，它可作成轻量、便宜、大面积的光学元件。

除了以上所介绍的几种光学功能材料之外，还有截除紫外光薄膜、偏光膜、选择性透光膜等能有效地利用有关聚合物膜功能的材料。如果在聚酯中添加二苯甲酮 $[(C_6H_5)_2CO]$ 体系的紫外线吸收剂所制成的薄膜，或将乙烯基聚合物膜浸渍在溶有紫外线吸收剂的溶液中所得的截除紫外线薄膜，都可用于防止药品变质和药品老化。

聚乙烯醇(PVA)等单轴取向的膜，在胶束间吸收 I_2 等二向色性物质所得的偏振光膜，用于显示器中作偏振光板具有光信号处理功能。关于有效地利用界面现象的光学材料，最近也有以LB法累积的聚丁二炔(PDA)薄膜，人们期待可将它应用于制作非线性光学元件。非线性光学材料如波长变换元件、光逻辑元件等是光电子学发展上不可缺少的材料。PDA，3次非线性极化率大，与具有Kerr效应的无机化合物代表 CS_2 比较，PDA的非线性折射率大了2位数以上。另外，还发现具有侧链基结构的PDA类化合物也有2次非线性效应。

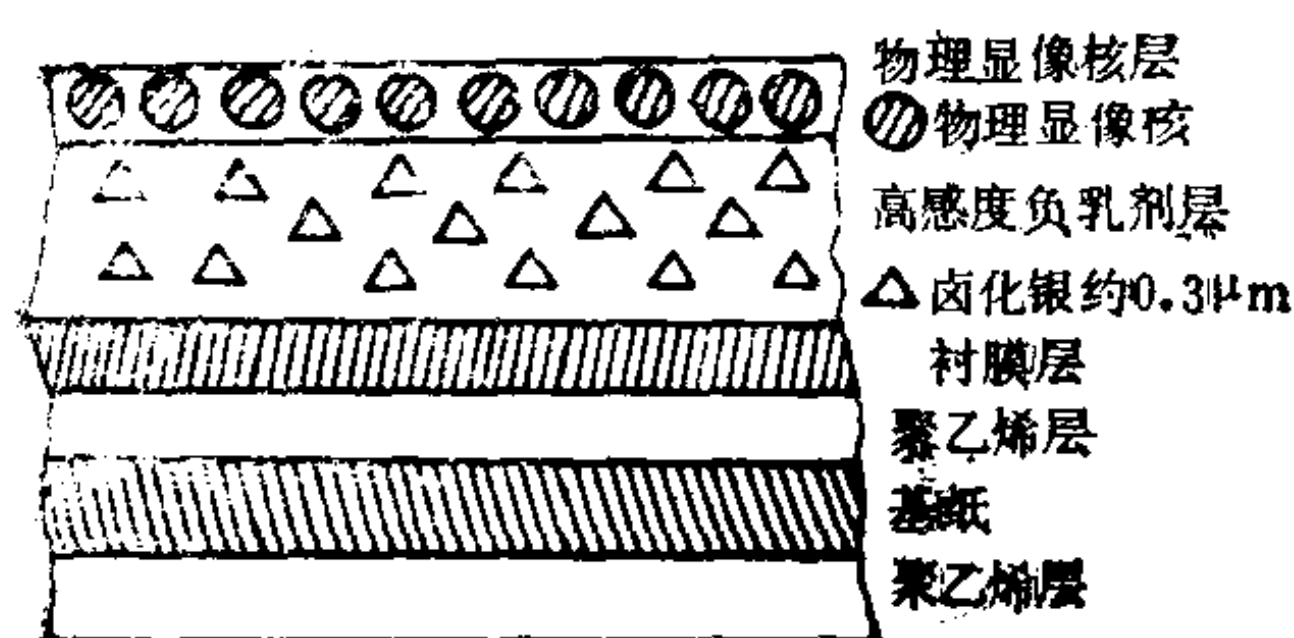
8.10 纸系感应性材料

纸系功能材料有多种，在此仅介绍纸系感应性材料，它们可用于作光、热和压力等能量变换的情报记录纸。

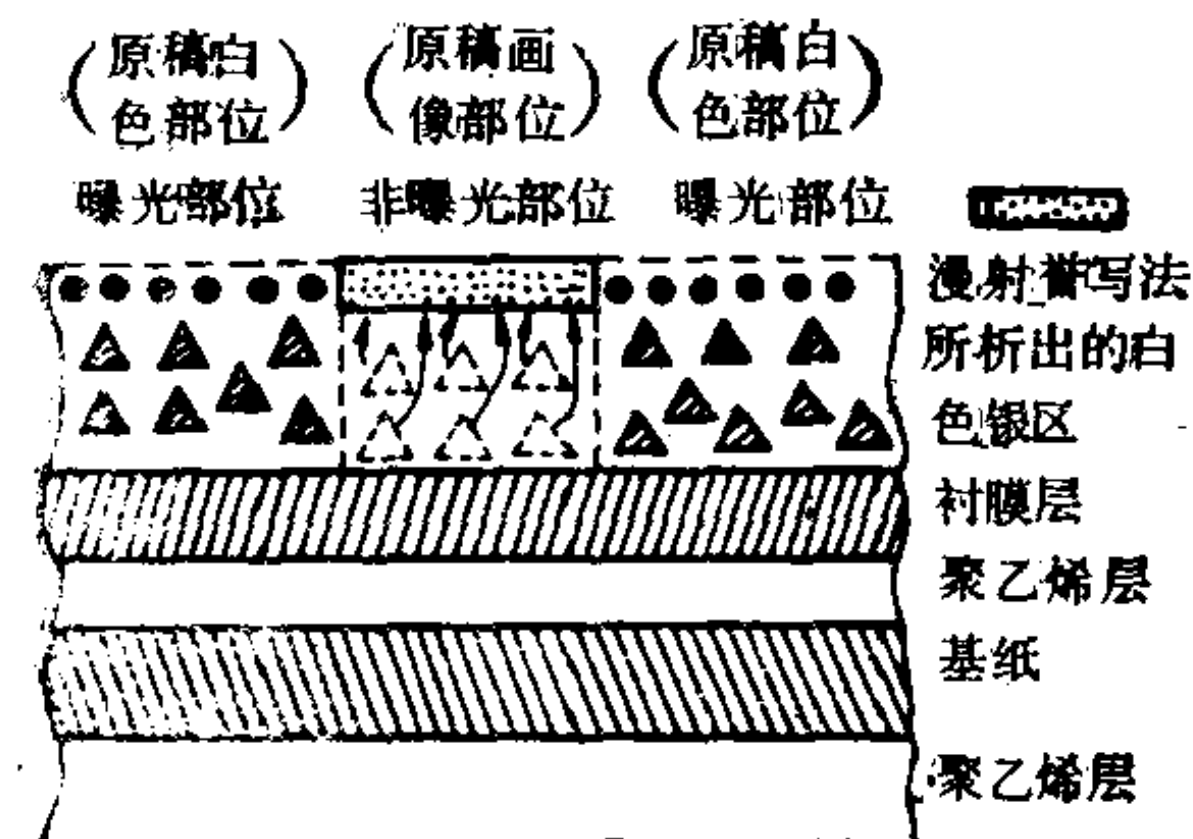
8.10.1 感光纸

利用卤化银的感光性和改变银盐照像方式的漫射誊写法，即使用了能够照像和形成具有亲水、亲油两面性直接印刷可能画像的功能层，并将此功能层设置在基纸表面上而成为直接制版材料。对于已使用的银盐漫射誊写法方式的直接制版材料有各种类型，这里只介绍一种画像再现性良好的制板材料，其基本结构与制版原理见图8.14的(a)和(b)。

在表面涂布熔融聚乙烯的耐水性基板上，分别按顺序多层涂布兼有确保耐刷、辅助粘结和防光晕以致提高光学分辨能力的黑

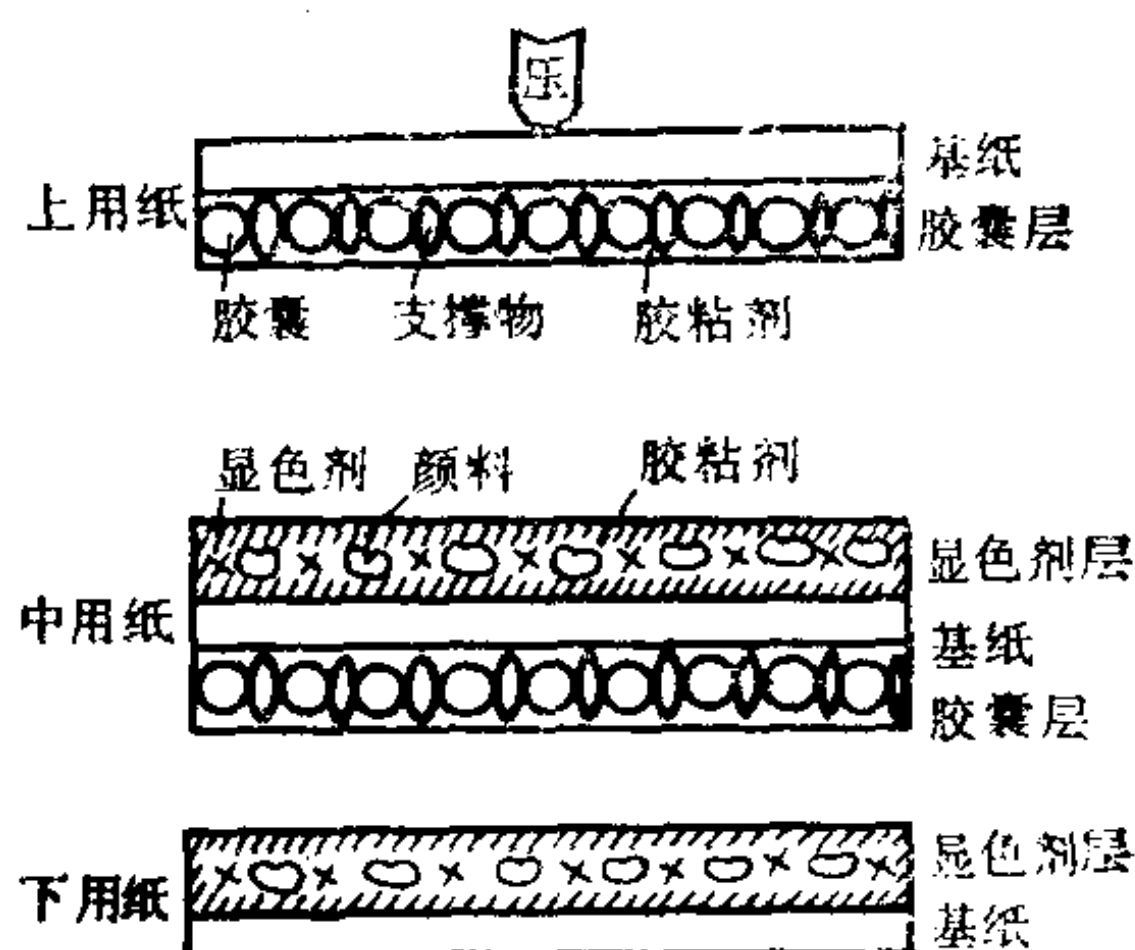


(a) 银原版录像片的构造

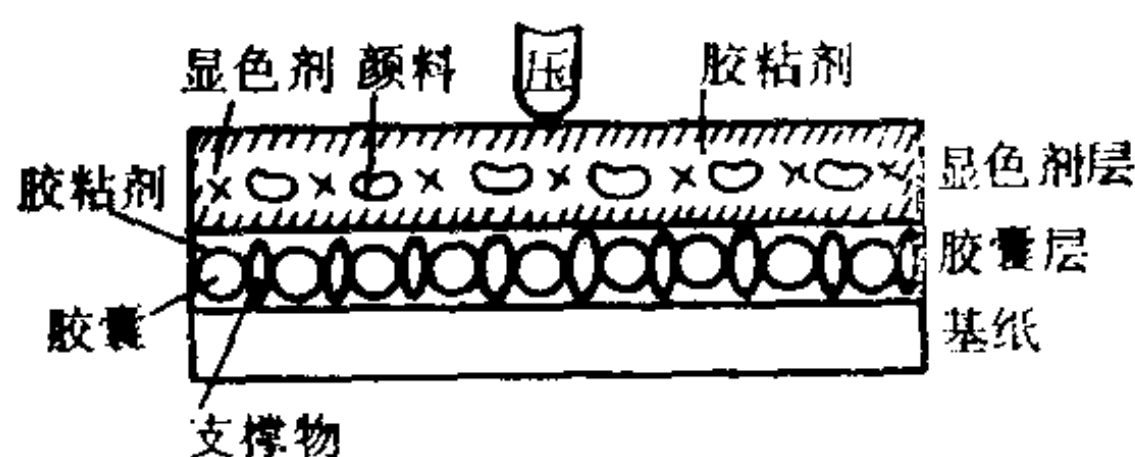


(b) 制版原理

▲ 潜影的显像核
 △ 由于漫射曝光法处理，溶解的卤化银变成银络盐向表面扩散



(a) 复合纸



(b) 自含纸

图 8.14 感光纸基本结构和制版原理

图 8.15 压感记录纸的结构

色衬膜层、高感度卤化银乳剂层和物理显像核层。其中物理显像核层是透明的。要期望得到良好的画像重显性，所用胶粘剂的量务必控制在30%以下，且物理显像核的粒径应在20~80 Å范围内，粒子间距离为50~200 Å如此的小，还需均匀地涂布。若使用备有转印反射镜的暗箱可对原稿进行摄影，当影像处理〔参见图8.14(b)〕时，由于从原稿白色部分之反射光所引起的曝光部位成为亲水性，对应于画像部分的未曝光部位，在物理显像核上析出白色银而变成亲油性，这样就制成了印刷版。

8.10.2 感压记录纸

感压记录纸由包有无色染料不挥发性油溶液的微胶囊（粒径微米级）层和接触吸附染料酸性显色剂层组成，通过胶粘剂（糊化淀粉等）将它们涂布和固定在基纸表面上而制成记录纸，这已

广泛地应用于计算机输出打印机等所需的纸。只要记录冲头的压力即可破坏胶囊而促使染料与显色剂产生显色反应。感压记录纸的结构如图8.15所示，它可分为两个类型：一是将染料胶囊层和显色剂层各自设置在纸上，然后相对垒合在一起，从而形成复合记录纸，记录时通过笔头压力就可使染料微胶囊破坏而在显色剂层上发色；另一是在基纸表面上重垒涂布各含染料胶囊和显色剂的膜层，组成2层结构或混合涂布其含染料胶囊和显色剂的一层结构感压记录纸。如果进行多张重垒也可用于复写。

必须指出，作为感压记录纸应具有一定的性能，如达到压感所要求的感度和浓度等发色特性；制成画像要求的耐光保存性；耐显色污染和摩擦性；可防胶囊破坏的耐湿、热和溶剂性等。因此，用合成树脂制得的胶囊形状和膜厚，紫外线吸收剂的添加，染料和显色剂种类的选择与组合等，都会影响感压记录纸的性能、质量和成本。

通常，胶囊层中有支撑物，这是为了保护胶囊的，一般是将淀粉、微细纤维素组织加入胶囊而制成的。

8.10.3 感热记录纸

感热记录纸是将加热显色成像的功能层设置在基纸表面上的记录纸。它主要是利用无色的隐色染料和酸性显示剂的热熔融显色反应，即以显色型的有机染料为主用于非冲击一次显色的复写和印刷记录纸。其构造和记录方法示于图

8.16。无色的隐色染料和显色剂微细粉末是以胶粘剂充分地

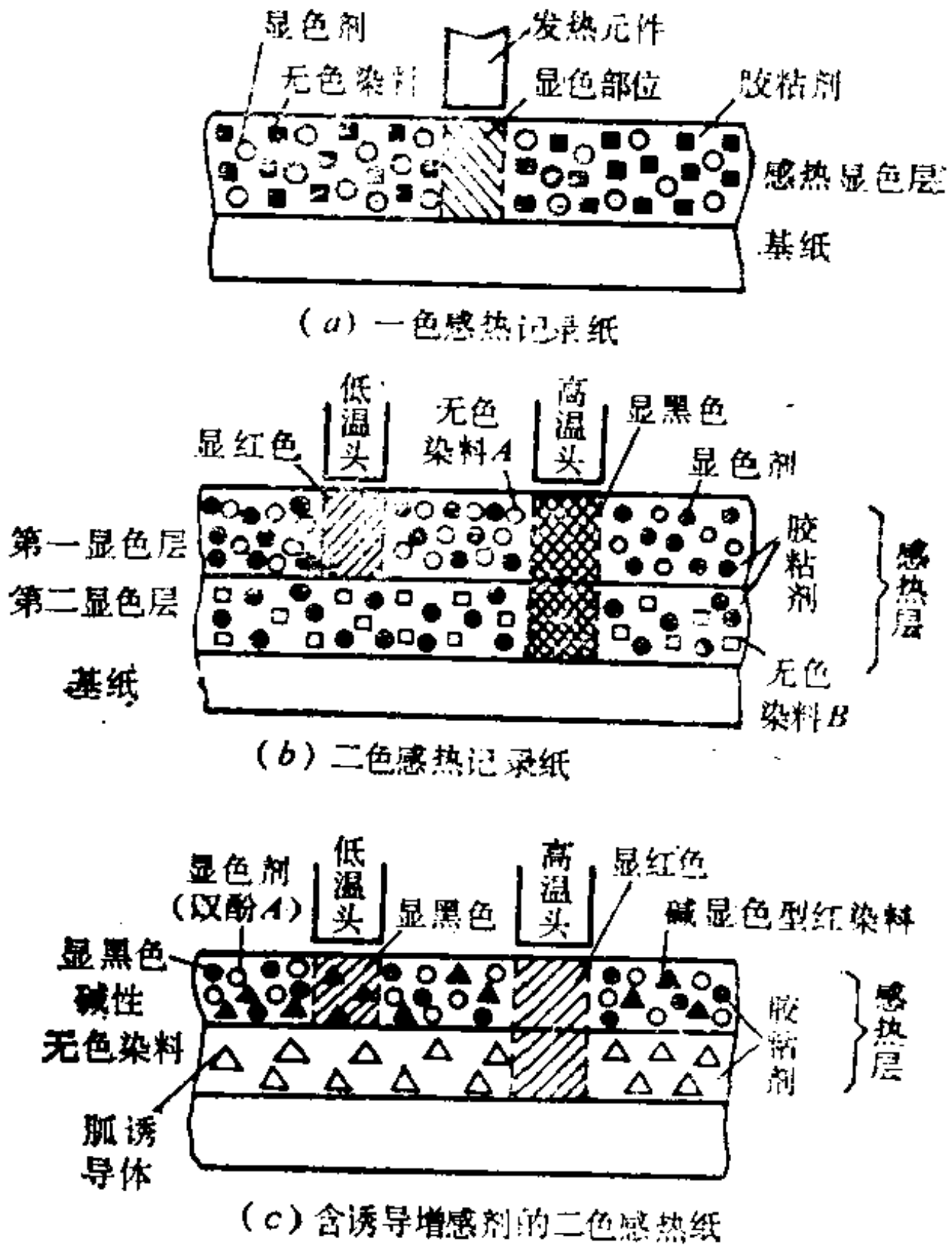


图 8.16 感热记录纸的结构和记录方法

分散和隔离，再按 $5\sim 10\mu\text{m}$ 厚度在基纸表面上平滑而均一地涂布〔见图8.16(a)〕。此外，还可根据需要外涂保护层和底涂含增感剂衬膜，有时为了防止药物类从基纸背面渗透，也常加背面辅助涂层。现在，随着隐色染料的改进，显色稳定性良好的显色剂双酚A高感度化，高灵敏度P-羟基苯甲酸苄酯的稳定化，以及使画像稳定性较高的增感剂开发等，显色性能和画像稳定性的提高已有了较大的进展。

随此感热记录纸原理的发展，对于按热高低而显示出二色的感热记录纸研制已获得成功，其基本结构和记录方法如图8.16(b)、(c)所示。当低温触及上层时则显红色，而高温时由于上、下层混融则显黑色；另一种类型是低温显黑色，高温时上层的黑色消失且出现了红色。笔者在基纸表面上涂布12-钼磷酸(或硅钨酸)与聚醋酸乙烯酯(或聚乙烯醇等)固容体膜层时，也发现有上述的二色现象，即温度较低时显蓝色，温度较高时呈现黑色。X射线光电子能谱、电子自旋共振谱的测试结果表明，这是由于该体系发生了热电子转移反应所致，即杂多酸的 Mo^{6+} 在不同温度下被高聚物侧基还原成不同的价态，也就是温度较低时部分 Mo^{6+} 被高聚物侧基还原为 Mo^{5+} 而显蓝色，温度较高时 Mo^{6+} 不仅被还原成 Mo^{5+} ，还有一部分可继续被还原到 Mo^{3+} ，几种不同价态金属钼离子共存并显示各自颜色的结果，则呈现出其混合色而变黑。

除了上述感热记录纸外，还有能防再热显色和涂改的干式定影型重氮感热纸，按热能信号形成凹凸立体像的点描感热立体记录纸，可用水消去录像重复使用的感热记录纸等，均在研究之中。对于感热记录方式的机器高速化、多样化和相应此高速记录热响应性的提高与画像稳定保存的研究，以及为此所需染料、显色剂、增感剂和稳定剂等开发均在积极进行。

在当今信息社会的进展中，不断地提出对各种类型(光、热、磁、电等)感应记录纸和各层次(单色、多色、全色、各种情报等)记录纸的新要求，正在推动着这类技术的发展。

8.11 其它表面功能材料

8.11.1 传感功能

传感功能是指可检出外界任何物理量或化学物质量,并具有变换为电信号的能力。其装置常称为传感器,能检出光、温度、磁、压力等的装置为物理传感器;感应到水分(湿气)、气体、离子或生物体成分等化学物质的装置称作化学传感器。检出其中各基本量的又称一次(或基本)传感器,将一次传感器组合表达的称二次(或组合)传感器。例如,将温度和湿度组合传感成人类愉快和适度的指示器,或利用光传感将产品物体个数检知和尺寸大小分级组合一起等二次传感器。作为传感材料,过去主要是采用金属、半导体和陶瓷等,现在已知的有机化合物品种约600万以上,分子结构上自由度大,根据人脑与神经的仿生与生物工程研究成果的启发,有机化合物及其高分子领域是寻求新传感材料的广阔天地。

干燥状态的高分子电解质是绝缘体,在固体状态如果吸湿也会发生解离。对此施以外加电场,虽然高分子离子不能行动,但低分子的配对离子可移动而成为电荷载体,于是呈现出导电性能。因此,可根据高分子电解质的电阻值随其吸湿或脱湿程度的变化而检测出外界的湿度。此高分子电解质吸湿离子的导电性能被发现以前,也有人利用吸湿毛发的伸缩程度来测定湿度。

湿度传感器有以下的基本特点:具有湿度所引起电阻变化的感湿功能;具有灵敏响应性跟踪外界的湿度变化和长期使用的可信赖性。影响这些基本特点的因素不仅是高分子感湿材料的化学结构(包括高分子离子的疏水-亲水性平衡和离子基种类或配对离子大小),而且还有该材料的表面积和厚度。

另外,其它传感器也有利用含共轭双键的高分子薄膜,它能检出具有电子接受性能的 SO_2 、 NO 和 NO_2 等气体而成为其检测

传感器；利用延伸了的聚偏二氟乙烯（PVDF）压电性能所制成的压电传感器，可应用于话筒、扬声器和超声波换能器上；尚有使用 PVDF 的热电性能而制成的红外线传感器和以聚 N-乙烯基吡唑等具有光导电性能的聚合物作为印刷机上光传感器（感光体）。

选择性结合目的离子的识别元件称之为选择性电极型的离子传感器。例如，含多量增塑剂的聚氯乙烯膜可作为担负选择性吸附离子的活性物质。笼络离子的活性物质也可以是能与目的离子形成离子对的离子交换剂或电中性的中性载体。如图 8.17 所示，缬氨霉素可将羰基向着环内侧，由于偶极-离子的相互作用，能使 K^+ 稳定地限制在环中心而形成配位化合物。因其疏水基朝着环外侧，致使离子在疏水性基质中成了可溶性。这类电极是检出电中性载体-正离子的复合体，且能变换为电信号的元件。对于氨的检出，可用角质类（nonacutin 和 monacutin）混合物作为选择性笼络该离子的活性物。以中性载体有效地笼络阴离子的课题正在研究中。别的传感器有兴趣者可自看参考书，在此不再作介绍。

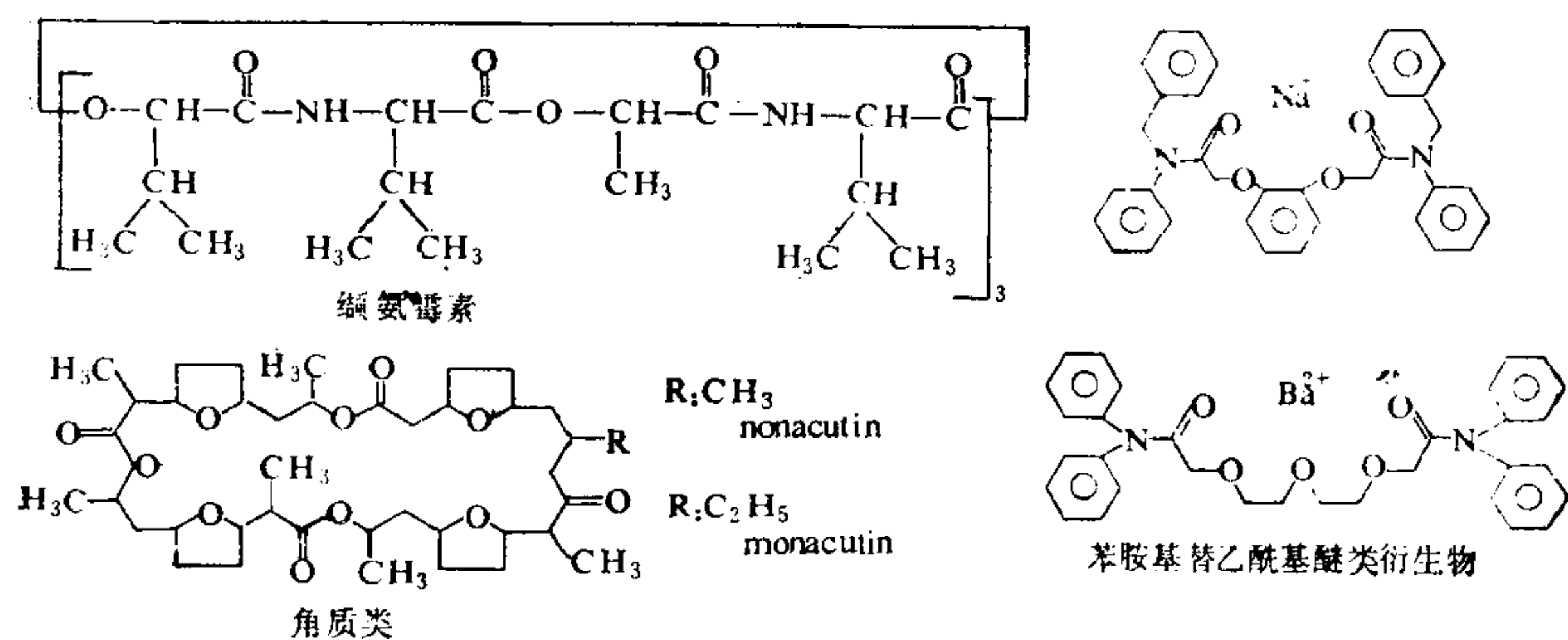


图 8.17 离子选择性中性载体的化学结构

8.11.2 表面生物体适应性材料

应用于临床的医用材料领域中的人工骨、人工血管、人工透镜、人工气管、肌腱重建等，如果与务必连接的部位有强固的接合性能，且其表面上的再生组织不能被剥离，对生物体也没有导致发热性、变态反应性、催诱变异性和致癌性等毒性表现，即可认为该材料与生物体具有相容性，通常称之为生物体适应性材料。当材料与生物体接触时，最初所引起生物体的反应是界面上生物体成分如蛋白质的吸附和细胞（担当生物体防御的白血球或淋巴球等）的粘附，还有是遇血处形成血栓，连续从纤维芽细胞或骨芽细胞等产生创伤治愈物质，在结合组织处藉胶原纤维包化。这些是生物体对侵入异物的本能防御反应之必然结果。因此，在生物体适应性材料（特别是表面具有与生物体的相容性）的开发中，生物体成分难附着材料（肌腱重建部位要易滑动而不被粘附等）和易附着材料（人工角膜和眼内透镜等）都是需研究的重大课题。

对于与血液接触的情况下，则需制取与蛋白质难于相互作用的材料表面。例如，对呼吸不全患者设置人工肺所用之膜，势必要与血液接触多日，于是溶血或生成血栓就成了忧虑的问题，依赖于抗血液凝固剂的连续使用是困难的，可是如让蛋白质沉积附着在膜表面上，会使膜的透过性能降低，所以需要与细胞、蛋白等不会发生相互作用的表面。

当埋置人工心脏、身体内部与外部连接的导管或导尿管时，需要能与生物体有关软组织结合良好的表面材料。

对于有关齿或骨这类硬组织的人工材料，则要求其具有组织结合性功能，而露出外部的牙齿又不能与齿垢有结合性。

总之，生物体各组织的人工材料应具有不同要求的生物体适应性，但是万能的生物体适应性材料是不存在的。模仿生物体的物质是人工制造生物体适应性材料的一捷径，粘膜表面是非结合性的生物体组织，胶原或含羟基的磷灰石组织却是具有结合性的

材料。

8.11.3 表面催化功能材料

通过采用超滤法调制的层积型高分子复合体酶固定化膜，能有效地控制酶活性的降低。将高分子电解质聚阳离子和聚阴离子分别溶于NaBr水溶液后再混合，NaBr的作用是抑制高分子复合体的生成。所得的均质混合液经超滤膜滤去NaBr与水后，就形成了第1层均匀高分子复合体膜层。接着将含酶的上述混合液按同样方法超滤，即形成第2层高分子复合体膜层。第3层膜层制备与第1层相同。由此所制得的膜称为层积型固定酶膜。如蔗糖分子通过高分子复合固定蔗糖酶膜，几乎全部水解，水解的最大速度比裸露蔗糖酶约高200倍。

分别配制15%聚乙烯醇水溶液、菌悬液（湿菌体与0.9%生理盐水之比为1:1.4）和0.1%固化剂水溶液。当此聚乙烯醇水溶液冷却至40℃时，取其6.6份，在不断搅拌下一次性地加入2.4份菌悬液，继续搅拌均匀后，再添加1份上述配制的固化剂水溶液，待搅拌均匀倒入盘中，置于-10℃以下的冰箱中冷冻20小时，取出于室温下软化后切割，填充于玻璃柱中。当富马酸由此柱中的间隙通过与其固定酶表面接触时即生成苹果酸。

高分子金属配合物大部分用作均相体系催化剂，用于非均相体系的并不多。然而高分子金属配合物膜则可作为非均匀体系反应的催化剂，且兼有分离输送功能。取厚度为20μm前面介绍笔者所制备的褐藻酸-铜(Ⅱ)配合物膜或聚乙烯醇-铜(Ⅱ)配合物膜，还能催化过氧化氢加速分解，并具有在配合物膜内将氢醌氧化为苯醌的功能。

将强酸性或强碱性的离子交换树脂制成薄膜用于化学反应，不仅可作为催化剂进行催化反应，而且还有可能使反应与分离同时连续进行。例如，聚苯乙烯磺酸系强酸性阳离子交换膜，能用作乙酸与各种醇类酯化反应的催化剂，且分离生成的酯类，其反应速度远大于盐酸催化的酯化反应。

在 高 分 子 膜 载 体 上 ， 催 化 功 能 膜 大 致 可 分 为 上 述 的 固 定 酶 膜 、 高 分 子 金 属 配 合 物 膜 和 高 分 子 催 化 剂 膜 3 类 。 所 谓 催 化 功 能 膜 是 将 催 化 剂 固 定 在 分 离 膜 的 表 面 或 膜 内 ， 赋 予 膜 以 催 化 反 应 的 功 能 ， 使 作 为 反 应 场 的 分 离 膜 兼 具 反 应 与 分 离 双 功 能 。

第九章 表面活性剂

9.1 表面活性剂的分类

根据化学结构的基本特征，表面活性剂是由两种以上亲媒性（或以极性区别）显著不同的原子基团构成，即一部分是非极性原子基团，它具有亲油性（或疏水性）特征，另一部分是具有亲水性特征、极性相当高的原子基团，也就是说，表面活性剂是这两种性质相异基团连接成一体的双亲媒结构分子。按其在溶液中的表现，表面活性剂能选择性定向吸附在溶液和其它相的相接界面上，使界面性质和状态发生显著变化；通常，在较高浓度时，分子往往会自发缔合而形成胶束，导致溶液呈现出多种的实用性能。

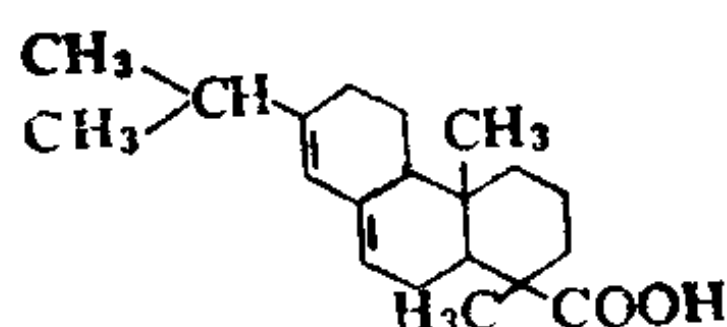
从上述对表面活性剂的描述不难看出，其品种繁多罄竹难书。现只能大致上以亲水性基团在水溶液中是否电离或电离后所带电荷的正负来分类，即分为阴离子、阳离子、非离子和两性等表面活性剂。但表面活性剂在非水溶液中所处的环境非常复杂，它所表现出的性质千变万化，不像水溶液的那样简单，具体的表面活性剂在一些非水溶剂中所呈现的性质，可能与上述的分类有所差异，因此，对表面活性剂的上述定义不应生搬硬套。

9.1.1 阴离子表面活性剂

(1) 羧酸负离子基

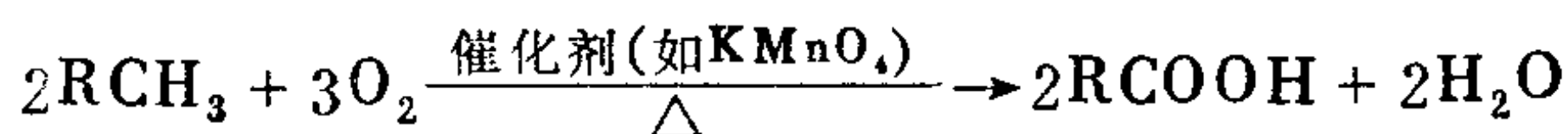
一般，脂肪酸(钠)盐在水中电离可形成带羧酸负离子基表面活性剂，它是由动植物油脂加碱(通常是NaOH)共煮促使皂化而制得，俗称肥皂，其主要成分是 C_8-C_{20} 直链（或支链）烷基（甚至

烯基)羧酸金属盐。典型的例子为硬脂酸、软脂酸和油酸等钠盐,它们不适宜在含钙、镁等硬水中应用。植物油脂中还有松香酸,其结构式为

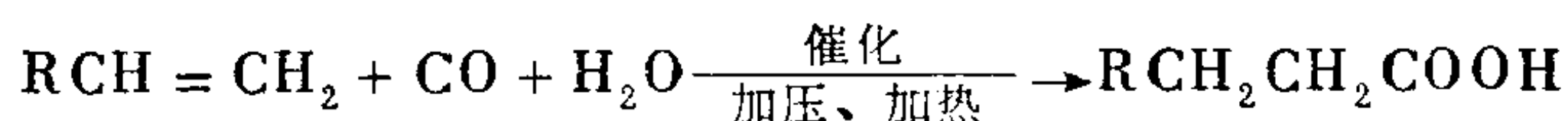
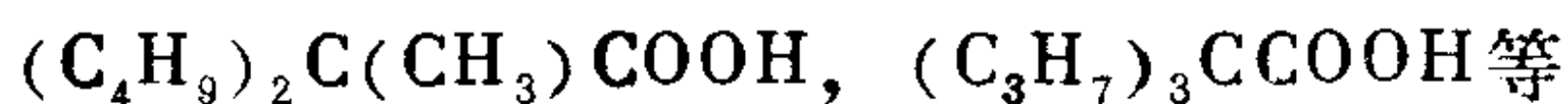
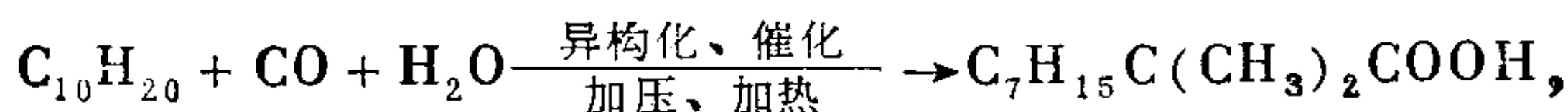


它与NaOH中和可制成松香皂,其具有较好的水溶性和抗硬水性能。

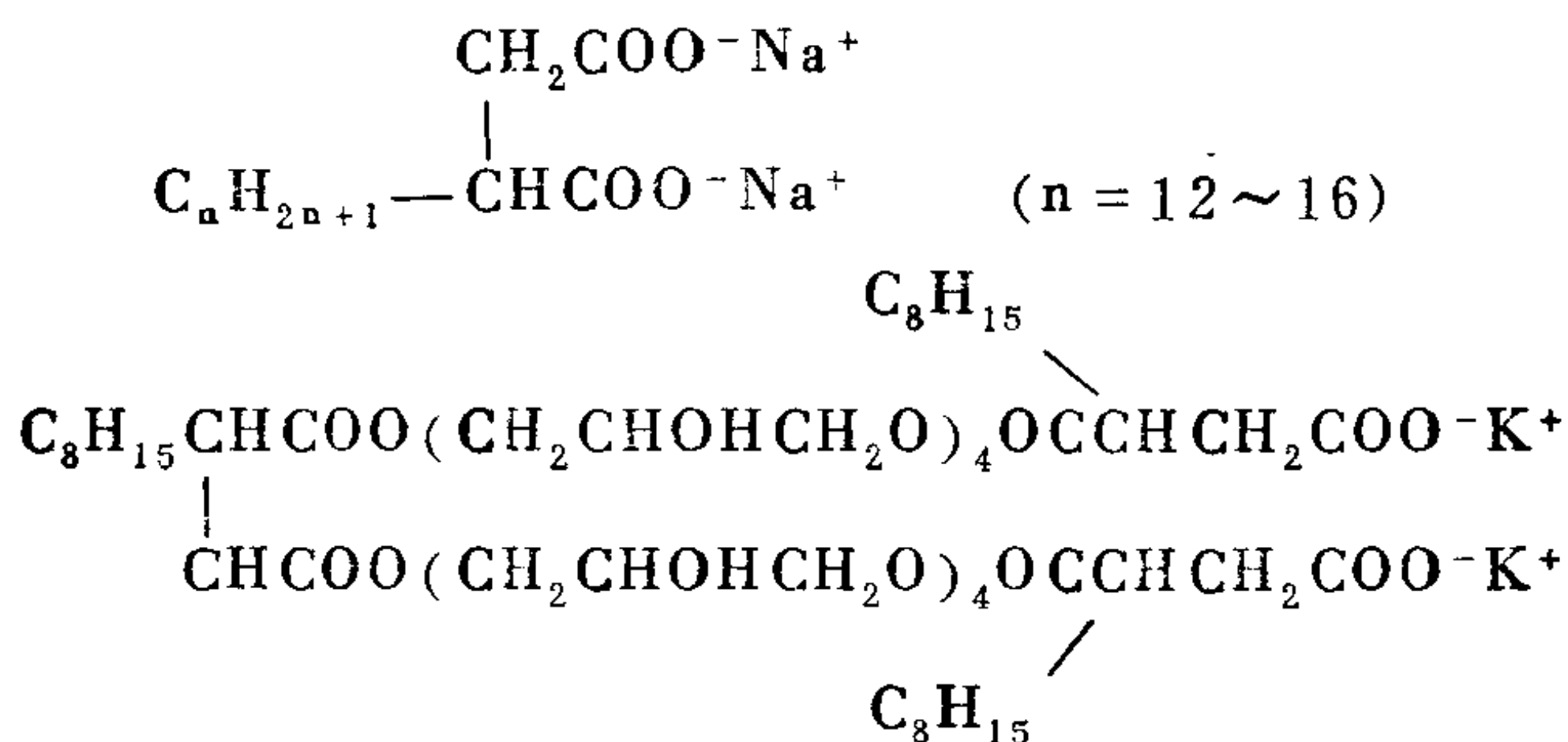
自从石油化工大发展之后,就开始以石蜡为原料合成脂肪酸,即



产物经分离、纯化而取其符合要求的R基脂肪酸制成金属盐。还可由烯烃制取高度支链结构的新酸等盐类。例如:



为了某些特殊的应用,还制取了多羧基表面活性剂,如

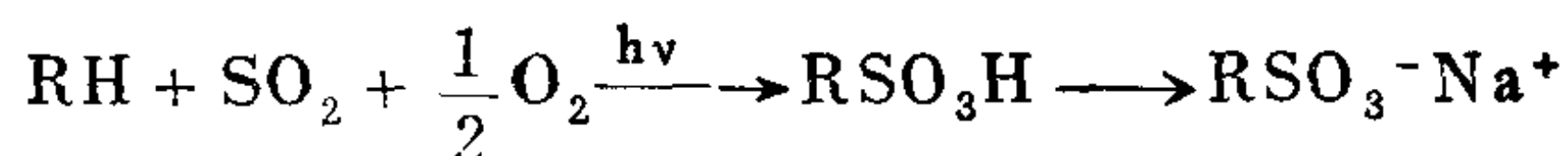


在胶片工业中可用作湿润剂。

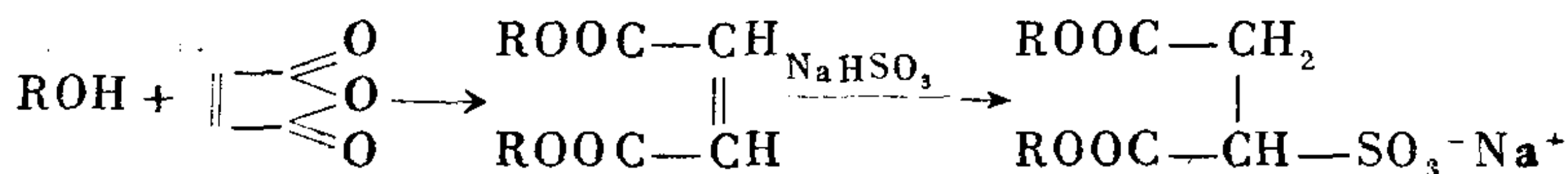
(2) 磺酸负离子基

磺酸负离子基盐类表面活性剂的品种较多。现可通过烷烃的

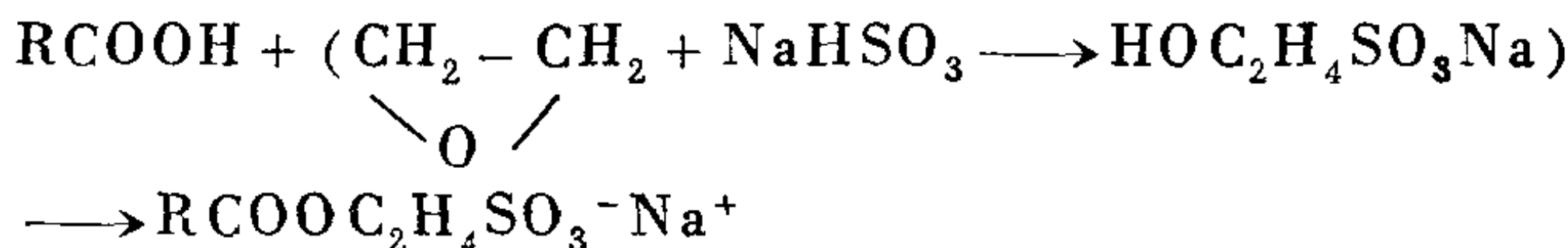
“磺氧化”法合成而制得烷基磺酸盐，即



一般常用的有十二烷基磺酸钠。琥珀酸酯磺酸钠是一类优良的表面活性剂，商品名为Aerosol OT阴离子型。其中二辛酯(2-乙基己酯)化合物可用于干洗溶剂中，它是一种良好的湿润去污剂。

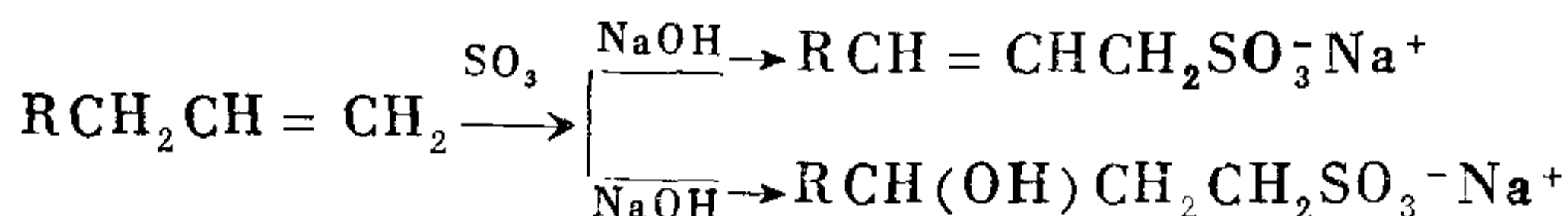


R的碳原子数为4~8。还有



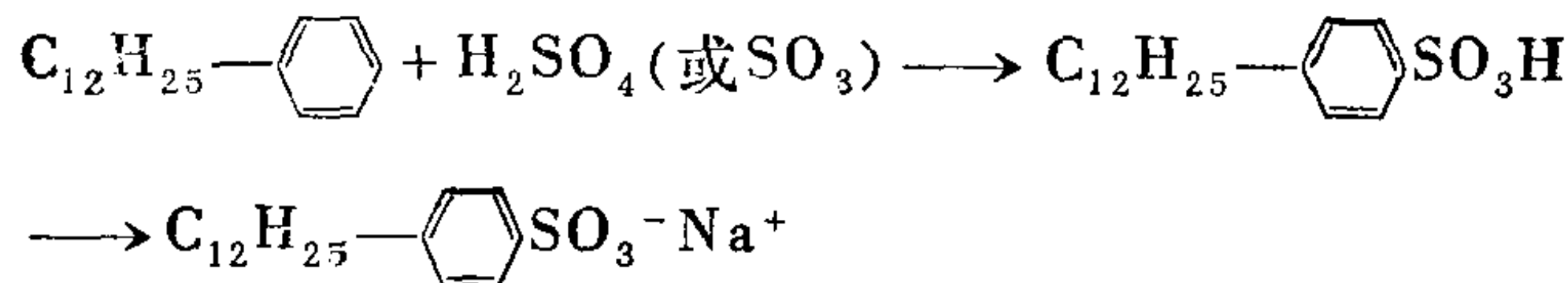
称为IgeponA阴离子型表面活性剂。

以直链 α -烯烃为原料与 SO_3 作用，即可得烯烃磺酸盐和羟基烷烃磺酸盐的混合物，即

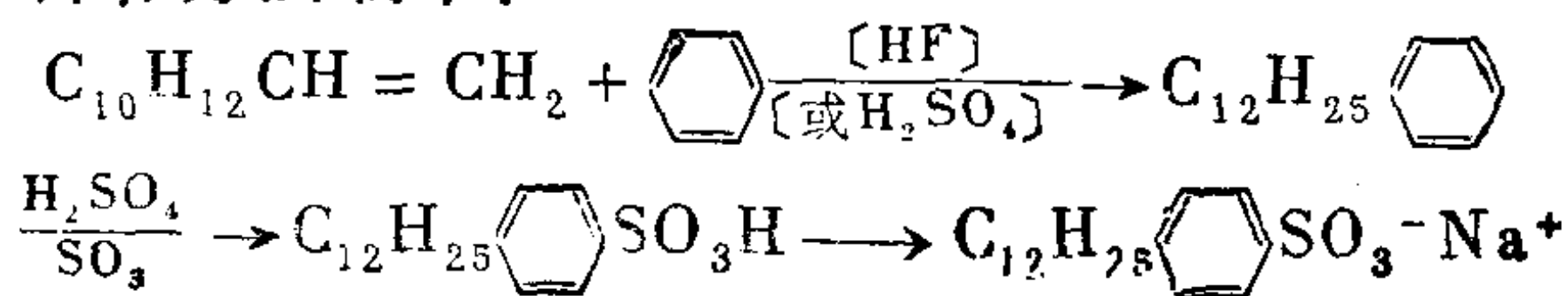


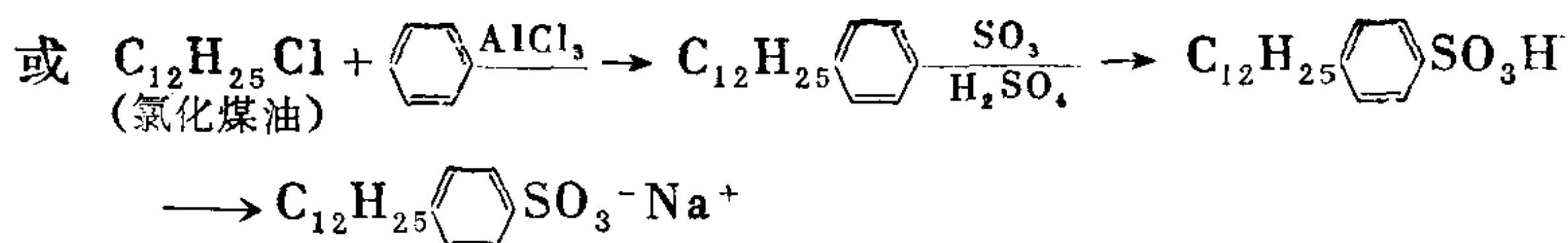
它们的性质与烷基磺酸钠相似，不过，其具有毒性和对皮肤的刺激性较小而较易发生生物降解的优点。

以石油中的烷基苯为原料经磺化可制成烷基苯磺酸钠：

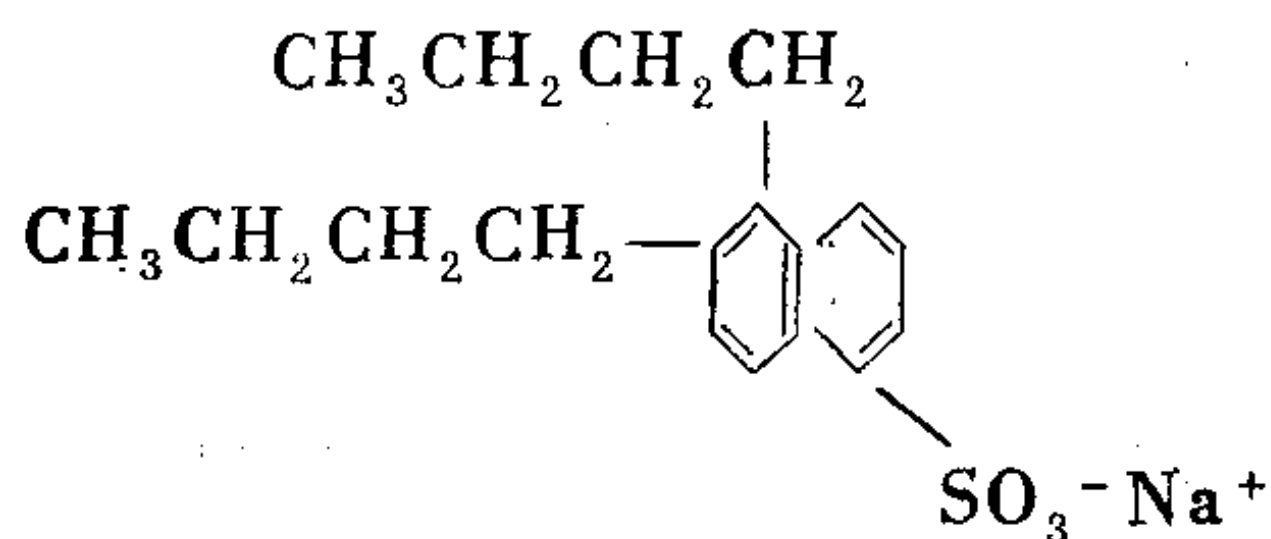


其典型的例子就是日常洗衣粉中所用的十二烷基苯磺酸钠，它具有不与钙、镁盐生成沉淀，且能耐酸、碱的特点。但烷基带支链越多就越不容易生物降解。直链的十二烷基苯磺酸钠还可用于以下的原料和方法制取：





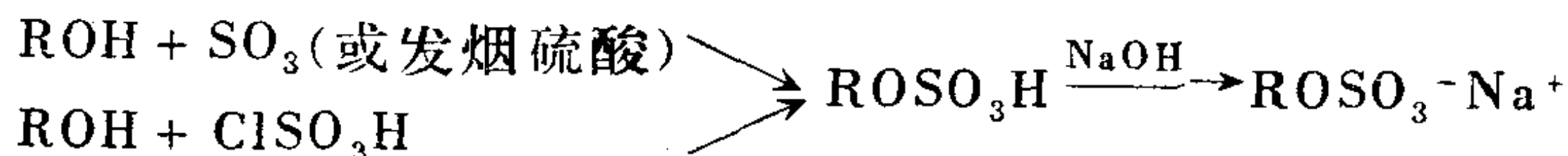
烷基萘磺酸盐如二丁基萘磺酸钠，其结构式为



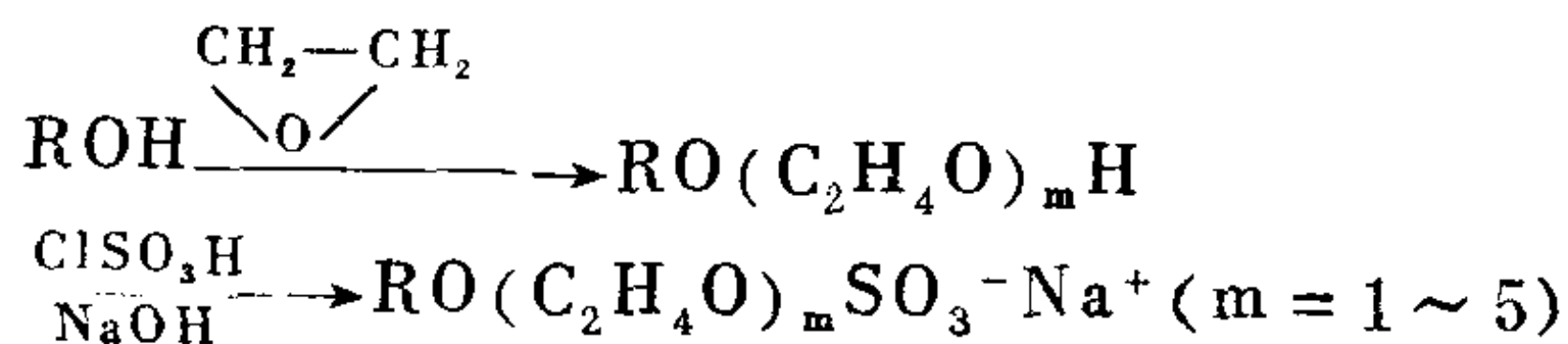
它可由萘和丁醇在发烟硫酸作用下反应，并以碱处理而生成1,2或1,4-二丁基萘磺酸钠，俗称“拉开粉BX”，可用作纺织、印染、制革、农药等的湿润剂和油漆、油墨等的分散剂及合成橡胶工业的乳化剂等。应用于切削油或农药中作乳化和分散剂而在矿物浮选中作为起泡剂等的石油磺酸盐，是提炼白矿油的副产品，即烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐和其它烃类磺化物等复杂混合物。

(3) 硫酸负离子基

硫酸负离子基表面活性剂的典型代表是十二烷基硫酸钠（或称月桂基硫酸钠），它具有良好的乳化和起泡性能，若混杂了十二醇（月桂醇）则更为有效。烷基硫酸钠（硫酸酯盐）的制备方法是



R一般为C₁₂~C₁₄最好。现已将烷基醇硫酸酯盐用环氧乙烯进行聚乙氧基化，从而成为另一新品种，即



这种烷基乙氧基硫酸酯表面活性剂对于污垢有较好的分散和抗盐能力，其起泡能力亦是较强的。

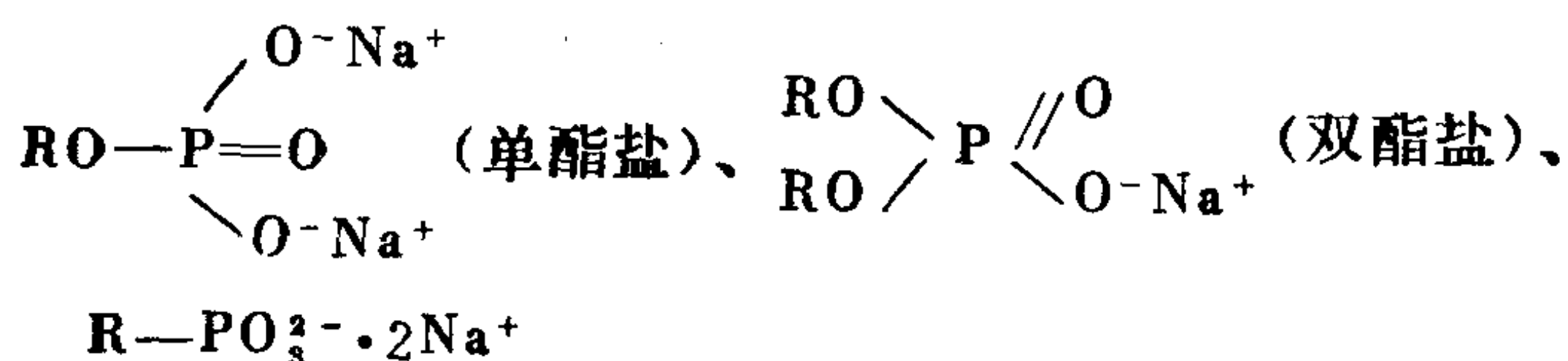
另外，有一类学名为烷基硫酸酯二乙醇胺

ROSO₃⁻H₂N⁺(C₂H₄OH)₂或三乙醇胺ROSO₃⁻HN⁺(C₂H₄OH)₃的表

面活性剂，对皮肤的刺激性比烷基硫酸酯 (AS) 小，但在水中的溶解性和漂洗的去污能力却比 AS 好，常用于保持 pH 中性的洗发香波和羊毛以及丝绸的洗涤。

(4) 磷酸和磷酸负离子基

磷酸基类表面活性剂可以有单酯盐和双酯盐，而磷酸类常是单烷基磷酸盐，即

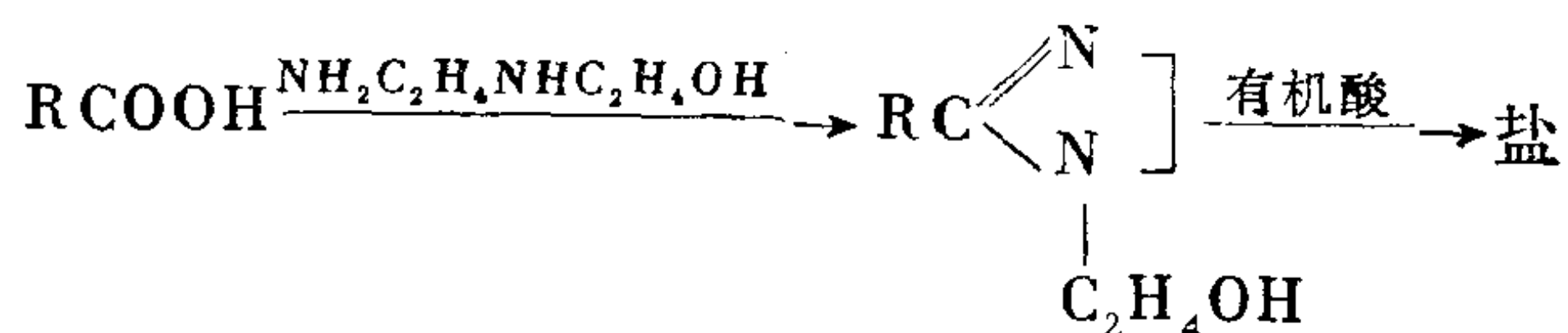


还可进行聚乙氧基化等，它们属于低泡表面活性剂，常作为乳化剂、抗静电剂等使用。

9.1.2 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂的绝大部分都是含氮的有机胺衍生物。例如，有机胺的盐酸盐 $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$ 或其醋酸盐 $\text{RNH}_2 \cdot \text{HAc}$ 等。由于它们的氮具有孤对电子能以氢键和酸中的氢结合，当水溶液中酸电离时，使有机胺的胺基带上一价正电荷而成为阳离子基表面活性剂。所以，它们在酸性介质中才能作乳化分散剂或湿润剂，在 pH 值较高 (大于 7) 的溶液中，容易析出而失去了表面活性。若它遇到一些能与其表面上的 $-\text{NH}_3^+$ 相互作用之矿石或颜料，即可成为该类物质的表面疏水基或浮选剂。

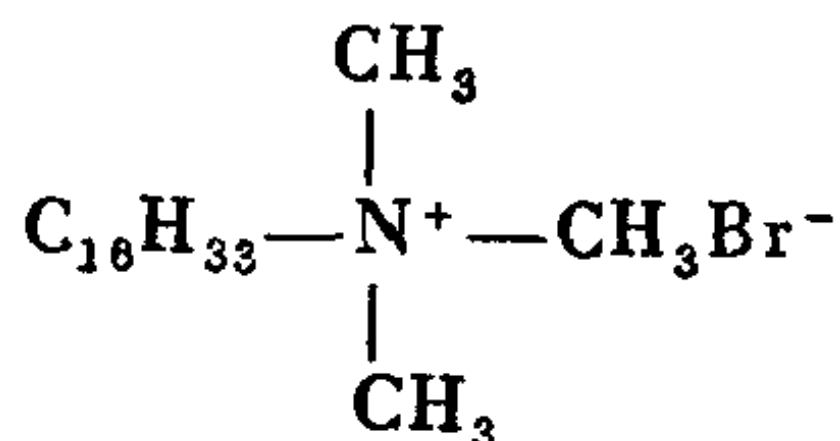
一种咪唑基阳离子表面活性剂已被开发，它的制备简介如下：



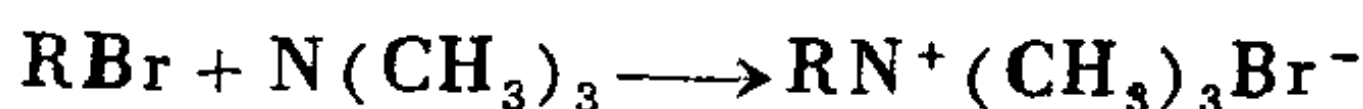
还有一种聚乙烯胺 $\text{R}-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_m\text{H}$ 阳离子表面活性剂，它在中性或碱性水溶液中可作为非离子型表面活性剂使用。

一般，常用的阳离子表面活性剂为季铵阳离子型

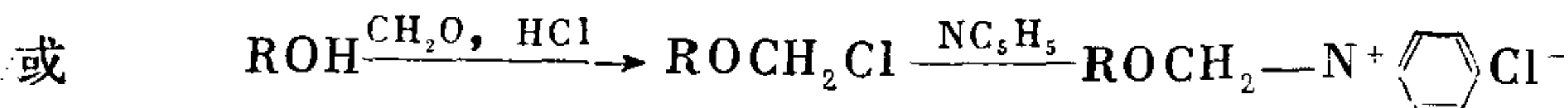
$R_1R_2R_3R_4N^+$ ，氮最外层一个价电子给予了氯或者溴（即形成 Cl^- 或 Br^- ）而成为正一价离子，其余4个电子用 SP^3 与四个R基以 σ 键连接，通常R基中仅有1~2个是碳氢链，其它的大多数是甲基或乙基。例如：十六烷基三甲基溴化铵，它的结构式为



其合成方法主要是季铵化反应

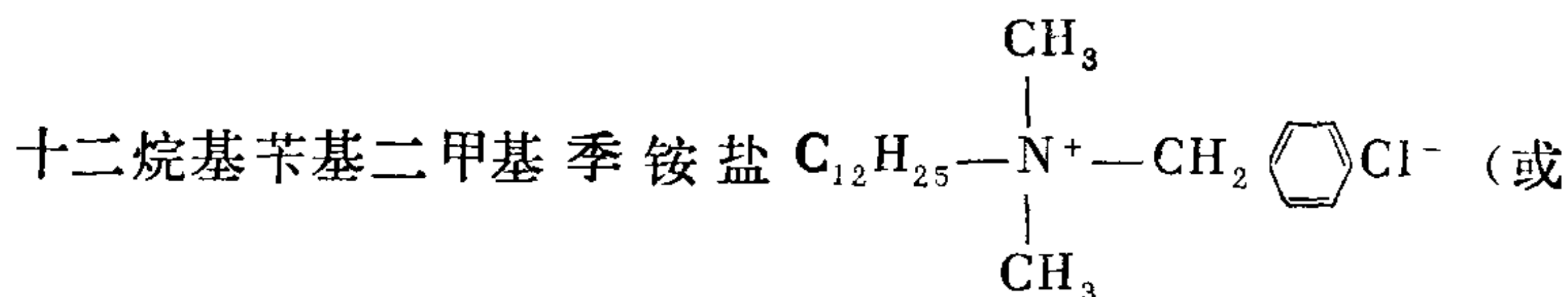


以吡啶(NC_5H_5)作为阳离子基的吡啶鎓盐也属于季铵盐类，其合成方法是



(VelanPF型)

典型的例子是十二烷基吡啶盐 酸盐 $C_{12}H_{25}N^+C_5H_5Cl^-$ ，十二烷基可自椰子油中提取。



Br^-)不仅是阳离子型表面活性剂，而且还是一种典型的杀菌剂，它在水溶液中有很强的杀菌能力。由此可见，季铵基团表面活性剂具有胺盐表面活性剂所没有的优点，即在溶液中不管pH值处于酸性、中性或碱性的情况下，季铵离子均能稳定地存在，且都有一定的杀菌能力。由于一些固体表面在水介质中(尤其是pH较高的情况下)往往带负电，导致其容易吸附在这些固体表面上，有利于表面改性为疏水性，促使油性物质易铺展在固体界面上。

为了提高其水溶性，往往在它的分子中插入聚乙氧基，如

$R(OC_2H_4)_m-N^+(CH_3)_3Cl^-$ 和 $R(OC_2H_4)_m-N^+ \text{ (苯环) } Cl^-$, 分子式中的 m 为 $2 \sim 4$ 。还有 $RN^+CH_3[(C_2H_4O)_mH]_2Cl^-$ 季胺盐不仅是一种阳离子表面活性剂, 且带有非离子型的性质。可以作为抗静电剂、匀染剂、防蚀剂、乳化分散剂; 对于脂肪酸、脂肪胺等极性有机液体也具有将其在水中乳化的性能。

根据以上所述, 这类阳离子表面活性剂能作为一些固体易脱附的浮选剂或分散剂, 以及易破乳的乳化剂; 另外, 在纺织工业中还可用作柔软剂与抗静电剂等。但它们的洗涤性能一般较差, 价格较高。

此外, 人们也制得了铈盐 $RS^+(CH_3)_2Cl^-$ 和磷盐 $RP^+(CH_3)_3Cl^-$ 表面活性剂, 不过, 很少被使用。

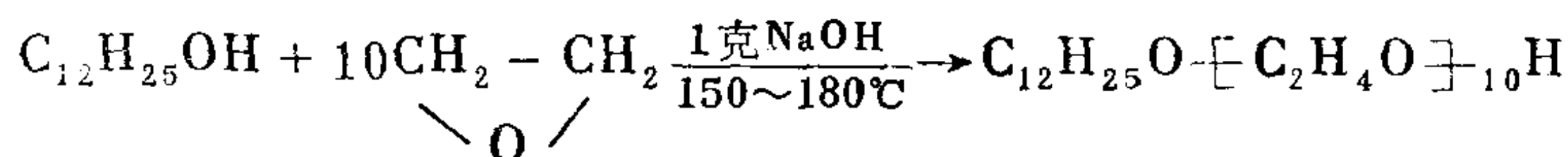
9.1.3 非离子型表面活性剂

非离子型表面活性剂的特征是在水溶液或其它任何介质中不电离, 其亲水基团一般以醚基和羟基等含氧基团构成。由于它在溶液中不呈离子状态, 所以, 非离子表面活性剂比离子型表面活性剂在某些方面优越得多, 即稳定性较高, 不易受无机盐强电解质、酸、碱的影响, 能有效地与其它类型表面活性剂混合使用而改善其功能, 且一般不会在固体表面上发生强烈地吸附。

现在所使用的非离子型表面活性剂, 主要是以聚氧乙基 $[-C_2H_4O-]$ 和多醇类(如甘油、山梨醇、葡萄糖、蔗糖、季戊四醇等)充当亲水基而构成的。

(1) 脂肪醇聚氧乙烯醚

由脂肪醇(ROH)与多个环氧乙烷在催化剂作用下生成脂肪醇聚氧乙烯醚 $RO[-CH_2CH_2O-]_nH$ 。通常使用的月桂醇聚氧乙烯的合成为



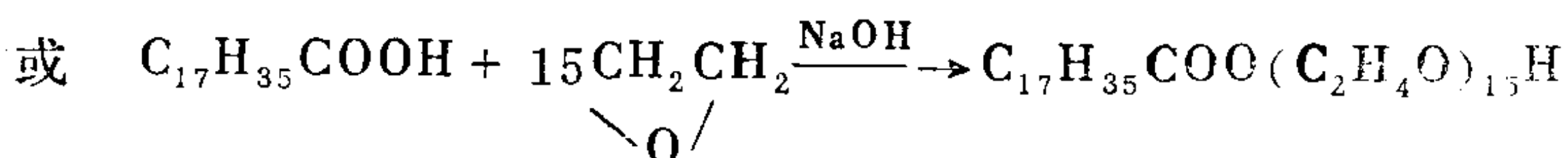
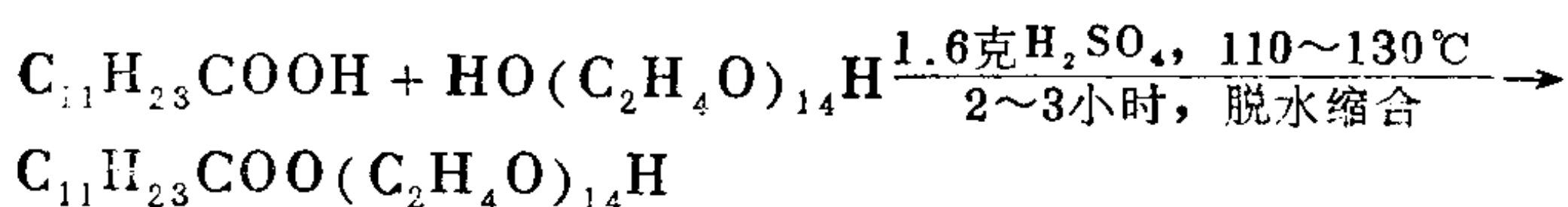
分子中的疏水基为 $C_{12}H_{25}$, 亲水基是 $[-C_2H_4O-]_{10}H$ 。由于醚键

较稳定,使该表面活性剂的稳定性较高,它是一种良好的乳化剂。由饱和脂肪醇制取的与不饱和脂肪醇合成的比较,其流动性较差而润滑性能较好。它们有较好的湿润性和水溶性,较易生物降解。

某些含羟基的天然油酯如蓖麻油,以适量的环氧乙烷进行聚乙氧基化,即可制成性能良好的表面活性剂。

(2) 脂肪酸聚氧乙烯酯

以脂肪酸(RCOOH)与聚乙二醇或多个环氧乙烷合成脂肪酸聚氧乙烯醚的具体实例:

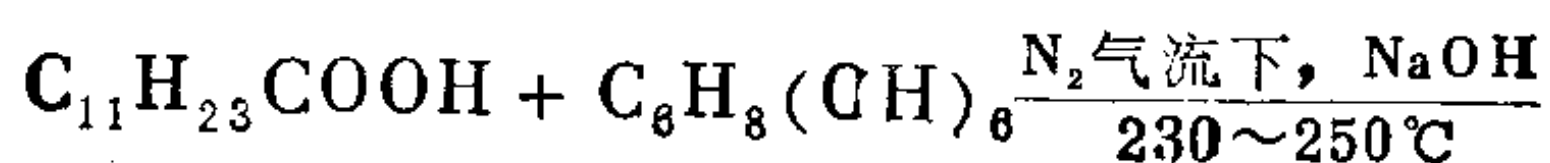


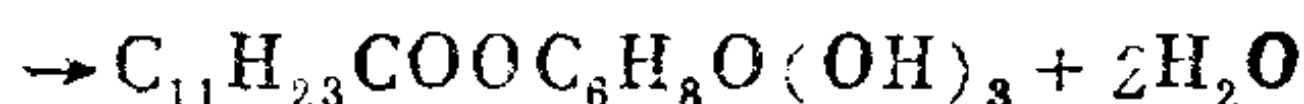
采用不同分子量的聚乙二醇或不同量环氧乙烷即可制得含不同数目 $[-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-]$ 的酯,实际上尚混有双酯 $\text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{OCR}$ 和聚乙二醇 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 。所以,当生产条件变化时,所得产品的含量也不相同,则产品的性能会有差异。

由于脂肪酸聚氧乙烯分子是以酯基连接,故在热酸性或碱性溶液中均易水解,因而不如以醚结合的脂肪醇聚氧乙烯醚稳定。它虽具有较好的乳化作用,但其起泡性能较差。

(3) 多醇类表面活性剂

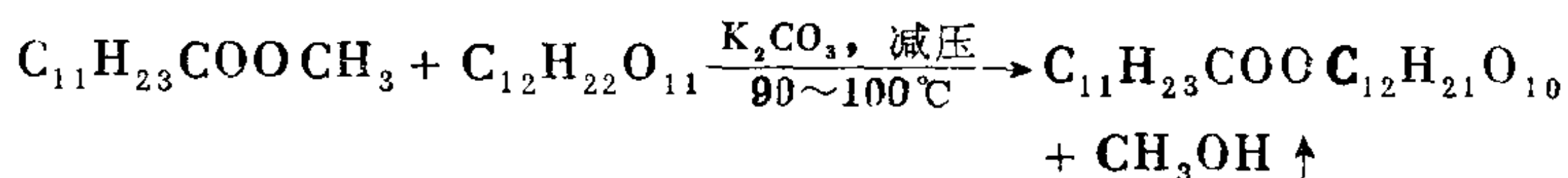
该类表面活性剂主要是由脂肪酸和多羟基化合物缩合而成的酯。常用的是以山梨醇分别与月桂酸、硬脂酸、软脂酸和油酸等化合所生成的失水山梨醇单月桂酸酯 $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOC}_6\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_3]$ 、失水山梨醇单硬脂酸酯 $[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOC}_6\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_3]$ 、 $[\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_6\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_3]$ 和 $[\text{C}_9\text{H}_{18}=\text{C}_8\text{H}_{15}\text{COOC}_6\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_3]$,商品名为Span,沿用译音名司盘。以山梨醇与月桂酸的酯化反应为例,即





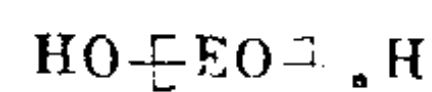
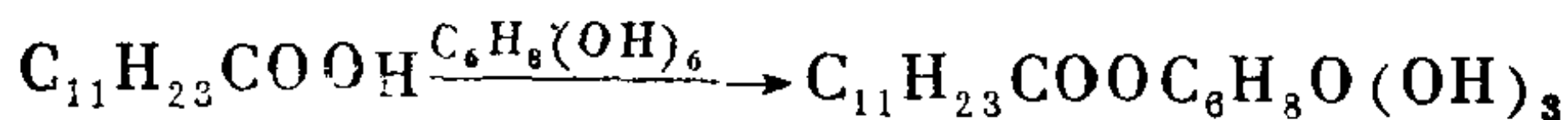
还有部分产物是 $C_{11}H_{23}COOC_6H_8O_2(OH)$ ，所以工业上生产的商品都是混合物。一般，它们不易溶于水，但可溶于许多有机溶剂。由此可知，它们都是油包水型乳化剂。

除了以上所述之外，常见的还有甘油酯、聚甘油酯、糖酯等。例如： $C_{17}H_{35}COOCH_2CHOHCH_2OH$ （单硬脂酸甘油酯）、 $C_{11}H_{23}COOCH_2-CHOHCH_2OCH_2CHOHCH_2OH$ （单月桂酸双聚甘油酯）、 $C_{11}H_{23}COOCH_2CHOHCH_2OH$ （单月桂酸甘油酯，混有双月桂酸甘油酯和三月桂酸甘油酯副产物）、 $C_{11}H_{23}COOC_{12}H_{21}O_{10}$ （蔗糖单月桂酸酯）。其中蔗糖单月桂酸酯是用月桂酸甲酯与蔗糖在二甲基甲酰胺介质中加热至 100°C 以下进行酯的交换反应而获得的，也就是



由于蔗糖分子中含极性的羟基团较多，使该表面活性剂变成易溶于水。多醇表面活性剂不仅具有一般非离子型的良好表面活性，而且还有无毒性的特点，所以，常用于食品和医药工业。蔗糖单脂肪酯更是无毒、无臭、无味，它尚有低起泡性能。上述这些表面活性剂都可作为乳化剂和洗涤剂。

为了改善多醇类表面活性剂的水溶性和乳化性能（如水包油型等），往往引入聚乙氧基团，如失水山梨醇单脂肪酸酯聚乙氧基(EO)_n加成物，它按以下反应式制成：



\rightarrow Tween20（非离子型）其学名为聚氧乙烯山梨（糖）醇酐月桂酸酯。硬脂酸酯的为 Tween60，以油酸制成的为 Tween80。这些分子中可有1~3个（聚乙氧基）_n亲水链，亲水链越多，则水溶性越好，而且 $n > 3$ 时它们在水溶液中的乳化分散能力也增强。所以，这些表面活性剂能溶于水，且易分散，它们是

水溶液中良好的乳化剂，但遇到水杨酸、鞣酸、间苯二酚或百里酚等，可以发生相互作用而失去乳化作用。

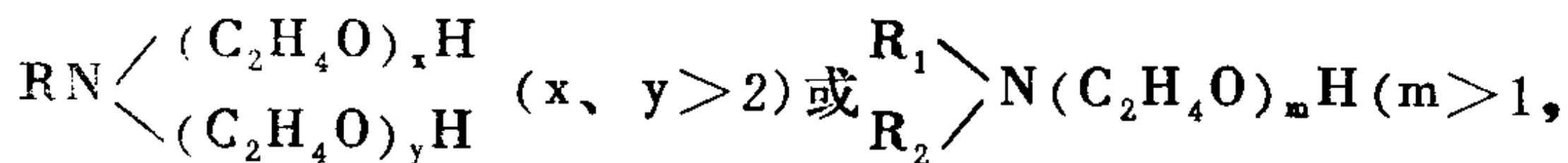
(4) 烷基苯酚聚氧乙烯醚

烷基苯酚聚氧乙烯醚分子的基本结构即是 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ，而R基一般为8~9个碳的烷基。例如，9个碳的壬基酚聚氧乙烯醚 $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$ ，当 $n=1\sim3$ 时，该表面活性剂为油溶性而不溶(或难溶)于水，可作为油包水型的乳化剂； $n=3\sim6$ 的依然溶于油，但也能稍分散于水，对于油污具有湿润和渗透的能力； $n>7$ 的则变为溶于水而稍难溶于油，即可成为水包油型的乳化剂；当 n 为8~9时，则呈现出良好的湿润和乳化性能，这作为洗涤剂显然其去污能力是强的；如果继续增至 $n>10$ ，它们的增溶能力升高。

烷基苯酚聚氧乙烯醚的化学性质很稳定，且耐强酸和强碱，往往配于金属酸洗剂或强碱性洗涤剂中。在较高温度下不易变质，不易被次氯酸盐、过氧化物等氧化剂氧化，但它对生物的毒性比其它非离子型表面活性剂稍大些，且不易生物降解。

(5) 烷基醇胺与烷酰醇胺

十二烷基二乙醇胺 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]$ 和十二烷酰二乙醇胺 $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]$ 均为人们所常用，若干分子的醇基团接入聚氧乙烯，即可分别成为聚氧乙烯烷基胺和聚氧乙烯烷(基)酰胺，也就是



R_2 为H或等于 R_1) 和 $\text{RCN} \begin{cases} \nearrow (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H} \\ \searrow (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y\text{H} \end{cases} \quad (x, y > 2) \quad \text{或}$

$\text{RCONH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H} \quad (m > 1)$ ，当R的碳子数较多而聚乙氧基数目 (x, y, m) 较少时，它们类似于非离子型表面活性剂，不溶于水而溶于油，但由于有机胺的结构，它们往往可溶于低pH值的酸性水溶液中。只要调配聚乙氧基的数目，若使之变大(即环氧乙烷聚

合数增多),就能改善其水溶性。如果在氮气流下既加热又不断搅拌,将月桂酸与2倍于其摩尔的二乙醇胺混合而进行缩合反应,即



其中未反应的二乙醇胺可与生成的酰胺结合,使之变为可溶于水的复合物(还混杂了3%~5%的月桂酸醇胺皂)。它的水溶性与洗涤性优异,既能使所产生的泡沫稳定,又可增加水溶液的粘度,也是一种增粘剂。

聚氧乙烯烷基胺耐酸而不耐碱,具有一定的杀菌性和兼有非离子型及阳离子型表面活性剂的一些特性等。若调节乙氧基数目使之增多,它的非离子性则随之增强,也就不会像脂肪基胺盐类那样在碱性溶液中析出而失去其表面活性。它常用在人造丝的喷丝生产中,可保持喷丝孔不积污垢等,也用于洗涤液中使显示出较好的表面活性。

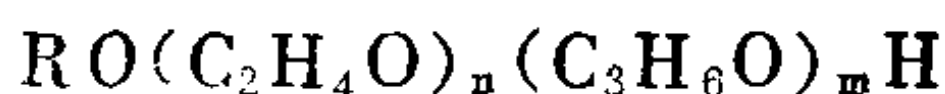
聚氧乙烯烷基酰胺类化合物〔如 $n=1$ 时为烷(基)酰乙醇胺类〕也是一种良好的稳泡剂和乳化剂,常取少量用于洗涤剂 and 干洗皂中。还具有对钢铁的防蚀性能,所以它们也可作防锈剂。此类表面活性剂的稳定性良好,即使是在碱性水溶液中也不易水解。

(6) 聚氧烯烃嵌段共聚表面活性剂

聚氧烯烃嵌段共聚的非离子型表面活性剂是新开发的Pluronic类活性剂,分子量一般在1000以下,其典型实例是聚氧乙烯(或环氧乙烷)与聚氧丙烯(或环氧丙烷)共聚而制成的。分子内聚氧丙烯基(即聚丙氧基)是亲油性部分,而聚氧乙烯基(即聚乙氧基)是亲水的部分。因为其分子亲油性和亲水性的相对强弱取决于亲油部分与亲水部分的大小,它们若以不同的比例和排列方式进行聚合,可导致各式各样的结构,从而得到呈现出各不同性质的Pluronic非离子型表面活性剂。

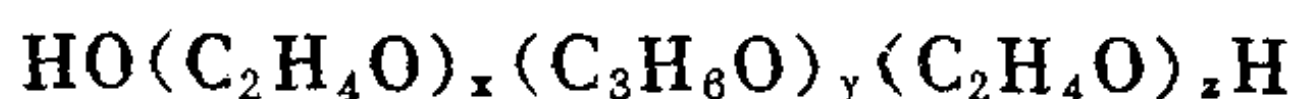
应用最广泛的是烷基聚醚,它的化学式为 $\text{RO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$,其中R是烃基,只有 $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_m$ 的 $m>5$ 之后其疏水

基性质才会明显地表现出来，通过调节 m 与 n 值可以得到不同性质的表面活性剂。倘若将聚合的次序颠倒一下，就可得另一种性质的产物，即



它的性质与 $\text{RO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 有很大的差别。其亲水性和起泡性能显著地降低，这是由于 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$ 亲水部分夹入两疏水部分 $[\text{R}$ 与 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m]$ 之间所致。

若以丙二醇为反应生长点，按顺序加入环氧丙烷、环氧乙烷，即可制得Pluronic类型穿插嵌段共聚物，如



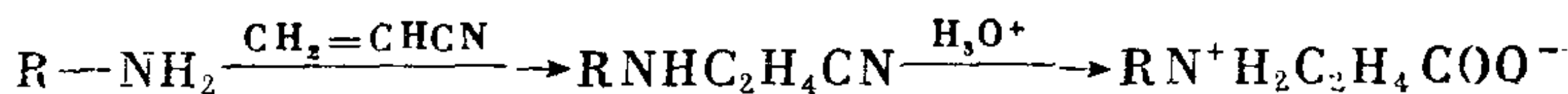
当 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的总量占20%~90%时，在 $y \geq 15$ 的条件下调配聚氧丙烯与聚氧乙烯的重量百分比，可得到系列的聚醚。聚氧丙烯量小时其湿润性能较好，而洗涤和起泡性能都较差；随着它的量增加，洗涤性能和起泡作用渐渐变好；当其量很大时，其洗涤性能反而有所下降，且湿润性能也不好，不过，分散能力有增高。此类表面活性剂有两部分的聚乙氧基 $(x+z)$ ，这有利于亲水性的提高，所以，它们不仅因聚丙氧基也是极性基团而可溶于卤化烃、芳香烃和极性有机溶剂中，且还能溶于水，但不溶于非极性的烷烃，不过，在烷烃中添加少量的低分子极性溶剂如乙二醇等，即可增加其溶解度。

在一般情况下，这类聚醚是无臭、无味、无毒和无刺激性的，它有很好的稳定性，与酸、碱及金属离子都不起化学反应。因此，对钙皂有良好的分散作用，且有防止遇硬水产生沉淀的能力。如果调节 x 、 y 、 z 值能获得许多品种，在低浓度时就有较显著地降低水溶液界面张力的能力，可分别成为水包油或油包水型的乳化剂，有的是具有低泡性质可用于人造血液中作乳化分散剂，甚至能用于工业上作消泡或抑泡剂。使用多官能基团的分子如甘油、多元醇、乙烯二胺等作聚醚的生长点，按照顺序加入环氧丙烷、环氧乙烷，也能制得各种其它类型的聚氧烯烃嵌段共聚

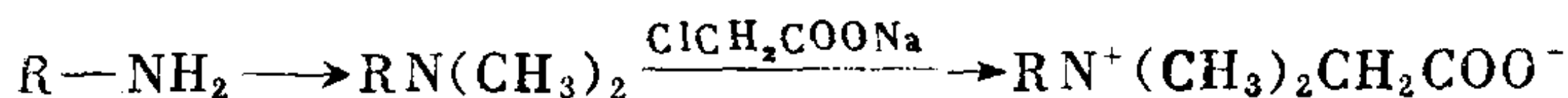
表面活性剂。

9.1.4 两性表面活性剂

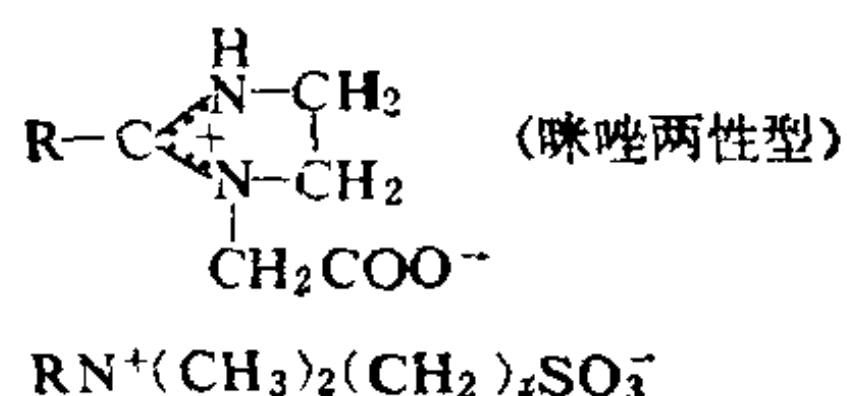
两性离子型的特征基团有氨基酸($-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOH}$)、甜菜碱 $[-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-]$ 、氨基硫酸酯($-\text{NH}_2^+\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3^-$)和磺基甜菜碱 $[-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3^-]$ 等。由此可知,它的特点是在一分子中同时存在酸性基团和碱性基团,酸性基团主要是羧基、硫酸基或磺基(也有磷酸基)等,碱性基团主要是胺基或季铵基,它们易形成“内盐”。典型的两性表面活性剂有:



(氨基丙酸两性型) 和



还有



磺基甜菜碱的阳离子部分是季铵离子,阴离子基团是强酸根,所以都是强电离基团,它在任何pH值时均处于电离状态,其性质基本上与溶液的pH值无关,所形成的“内盐”也呈中性;甜菜碱的阴离子属弱电离性质,在pH值较低(<等电点值)时显示出阳离子性质,但在pH值较高(即在等电点值以上)溶液的环境下,它则形成“内盐”而不呈现阴离子性质;氨基酸和咪唑类两性型的性质也是随溶液pH值而变化的,即pH较低于等电点时呈现阳离子性,而pH值较高于等电点时则显阴离子性。

由于两性表面活性剂在水中均显示离子电离态(可以是阴离子态、阳离子态、两者兼有的状态),故它们不仅溶于水,甚至在浓的酸、碱或无机盐溶液中也能溶解,但不易溶于有机溶剂。它们不易和碱土金属离子或其它一些如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+}

等金属离子发生化学反应。

一般而言，两性表面活性剂在杀菌剂、颜料分散剂、纤维柔软剂、抗静电剂和乳化剂等方面的作用较阳离子表面活性剂柔和，对皮肤的刺激性小。此外，它们的毒性也较低。

9.2 高分子表面活性剂与特殊表面活性剂

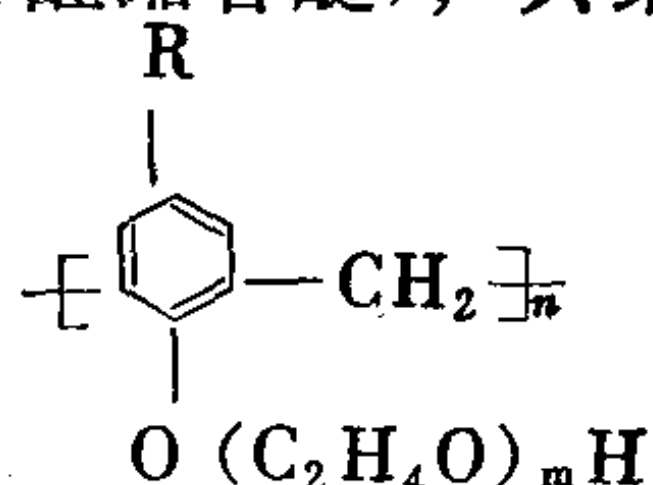
9.2.1 高分子表面活性剂概述

通常，分子量为300以下至300左右而具有表面活性的都称作低分子表面活性剂，而以聚乙氧基为亲水基的非离子型表面活性剂中，聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物类型的分子量一般在1000以下，甚至可达1000~2000之间。分子量大于上述范围到某种程度（约2000~3000）以上且具有表面活性的化合物，即无论是水溶性的还是油溶性的，当它易吸附在某种界面上，导致界面以及溶液的状态与性质发生变化，并在表面化学上有实用意义的物质可称为高分子表面活性剂。

现在已有许多合成高分子如聚乙烯醇、聚丙烯酸钠等，它们具有乳化分散作用和凝聚作用。为数众多的天然水溶性高分子物质如藻朊酸钠、淀粉衍生物、蛋白质类等均有表面活性，即有能吸附在界面上而使界面能降低的特征。但不能理解为表面张力降低的能力越大，则一定就是优异的表面活性剂，而表面张力降低能力差的就没有什么表面活性。高分子表面活性剂如聚乙烯醇类降低表面张力仅几达因/厘米，笔者却发现适当分子量的聚乙烯醇与水溶液中初生的氢氧化铜、氢氧化铁等相遇时，由于在不同pH值条件下长链亲油基和多亲水基有不同的定向分布以及羟基脱质子程度的差异，因而具有分散和保护胶体作用或发生交联凝聚作用。根据离子性质归类，它们也可分为阴离子、阳离子、两性离子和非离子型等。

9.2.2 人工合成高分子的表面活性

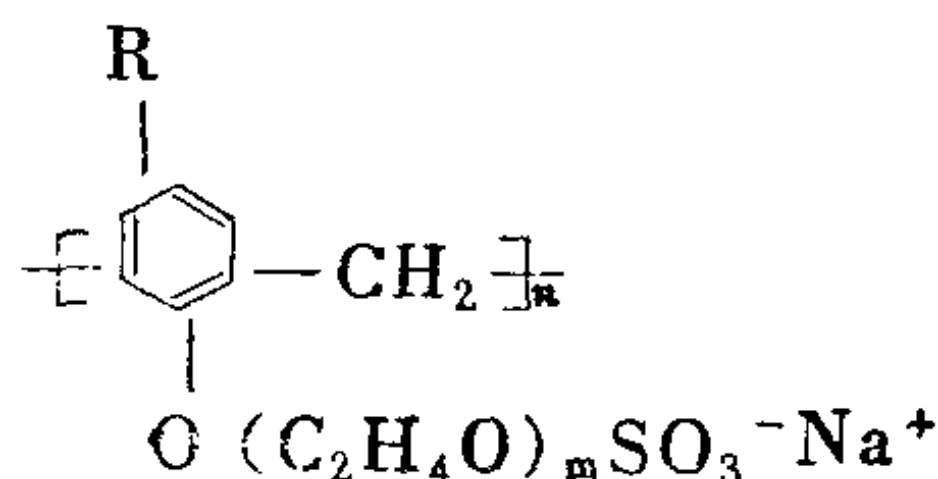
将对位烷基苯酚与甲醛缩合所得的线性高分子，用环氧乙烷与其酚类缩合，即可得水溶性的非离子型高分子表面活性剂（聚氧乙烯烷基酚醛缩合醚），其结构式为



还有以环氧丙烷与环氧乙烷进行嵌段共聚而得分子量大的聚醚是典型的非离子型表面活性剂，它的系列中超高分子量的可达数百万，已用作原油的破乳剂。

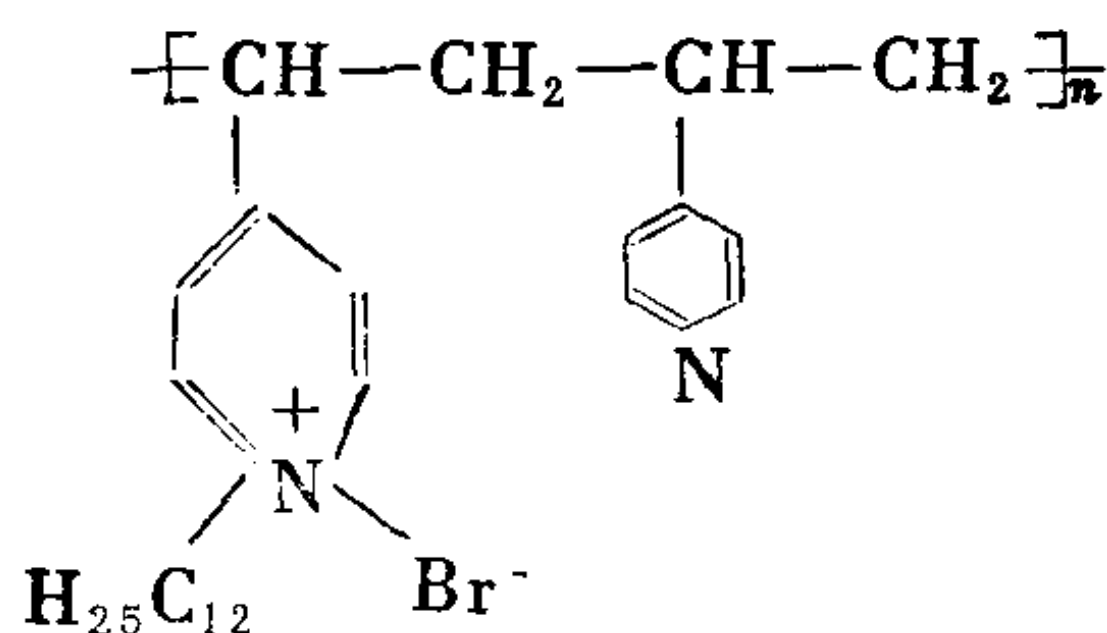
聚乙烯醇是应用于植物油、矿物油和蜡等的重要非离子型乳化剂。它们的分子量大致上分别为17~25万、10~13.5万和2~3.5万，即为三种高、中、低粘度的产品。它们由聚醋酸乙烯加水分解而得，并以加水分解率为76%~79%、87%~89%、98%~100%作其代表。其中以分解率为98%~100%的中粘度对保护和分散氢氧化铁胶体的效果较好，而低粘度的加水分解率为98%以上的聚乙烯醇，在水溶液中会产生包合而分散 I_2 缔合物，用作碘量法指示剂，其滴定终点较清晰。不过，一般仍与其它表面活性剂配合使用以提高它们的效果。

聚丙烯酸钠就是一种阴离子表面活性剂。如果将聚氧乙烯烷基酚醛缩合醚进行硫酸化，也可成为阴离子型高分子表面活性剂，例如：



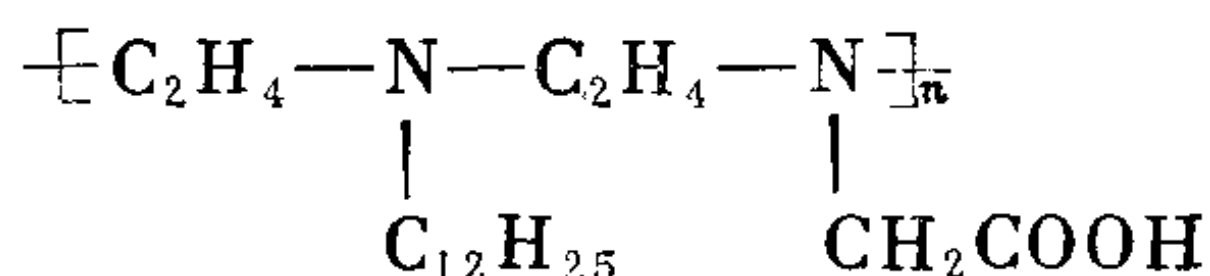
聚4（或2）-乙烯吡啶与溴代烷（例如 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ ）反应，就生成相当长的主链亲油基，同时形成季铵化支链状结构的阳离子

型高分子表面活性剂，它的结构式为



此类表面活性剂是由一些普通活性剂连结成的，因此常称为聚合皂 (Polysoap)，其表面活性较原高分子（如聚乙烯吡啶）的高，在极稀的水溶液中对苯与十二烷有增溶作用。

高分子也有既能作阴离子又可作阳离子的两性型表面活性剂。例如，将 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ 与聚乙烯亚胺的部分亚胺基反应后，再以部分亚胺基与一氯醋酸 ClCH_2COOH 反应，所得产物是其一例，即



呈现洗涤作用的高分子表面活性剂有聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇，它们一般用在牙膏中。聚乙烯吡咯烷酮 $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{CH}_2 \text{NHCOCH}_2 \text{---}$ 类表面活性剂还具有凝聚作用的特殊功能，若在啤酒中加入 $100 \sim 120\text{ppm}$ ，即可选择性地只使其中的单宁产生沉淀，从而改善啤酒的味道，且久存不变味，不易变浊，泡沫的持续性也会转好等。

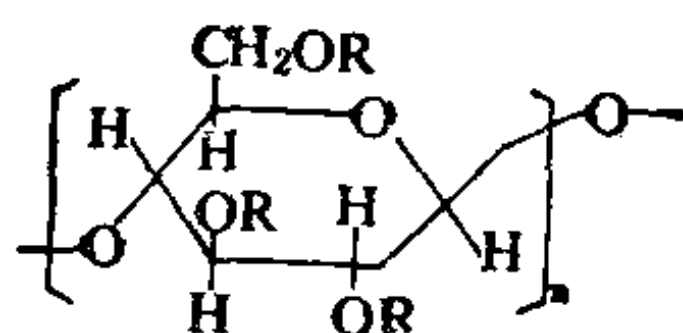
由乙二胺与环氧丙烷加成作亲油基，然后与环氧乙烷加成作为亲水基的产品，可以用作增溶剂或乳化剂。亲油基中的聚丙氧基分子量可在 $870 \sim 3770$ ，甚至增大为 4698 、 5684 、 6728 ，当聚乙氧基的摩尔数为 $20 \sim 500$ 时，随着亲油基分子量的增大和亲水基聚合摩尔数增加，对眼或皮肤的毒性也变小。因此，实际上可作为无毒的增溶剂或乳化剂等。现在，具有各种功能的合成高分子表面活性剂正在不断地开发和研究。

9.2.3 天然高分子的表面活性

一般，天然的水溶性高分子降低表面张力的能力不太大，所以往往用作乳化稳定剂、泡沫稳定剂、分散剂，或利用其保护胶体的功能等。它们也是根据疏水部分和亲水部分的适当平衡而显示其表面活性。水溶性多糖化合物和蛋白质各是其中重要的一员。

(1) 纤维素衍生物

纤维素类属于多糖化合物，它含 β -1,4-糖甙的葡聚糖，每一个葡萄糖基有3个羟基，这些羟基发生氢键作用，使纤维素分子间有相当大的相互作用力，导致其不溶解于水。倘若将纤维素适度地甲醚化，即解开氢键的束缚而成为水溶性的甲基纤维素(MC)，它的结构式为



结构式中的R: CH_3 — 甲基纤维素(MC);

C_2H_5 — 乙基纤维素;

$\text{HO}(\text{CH}_2)_2$ — 羟乙基纤维素;

HOOCCH_2 — 羧甲基纤维素;

$\begin{cases} \text{HO}(\text{CH}_2)_2— \\ \text{C}_2\text{H}_5— \end{cases}$ 乙基羟乙基纤维素;

$\text{HO}(\text{CH}_2)_3$ — 羟丙基纤维素。

它具有表面活性，甲氧基的含量为27.5%~32.0%的甲基纤维素水溶液的表面张力是47~53达因/厘米(25℃)，在石蜡界面上的界面张力为19~23达因/厘米(25℃)。浓度在0.001%~1%范围内，上述数据的变化都不太大。

乙基纤维素几乎与甲基纤维素具有相同的性质，但其取代度不同所引起的溶解性差异较显著。取代度表示着乙基引入纤维素

分子链中替代了羟基氢的平均比例量，乙氧基的存在会抑制纤维素分子间借氢键的相互作用力，导致未取代的—OH基只能以氢键发生水合而溶于水。所以，当取代度为0.5~0.7时可溶于4%~8% NaOH水溶液中，在0.7~1.3时能溶于冷水。然而乙基取代H后则倾向于亲油性，取代度的继续增加，对有机溶剂的溶解性也必然增大，取代度为1.4~1.8时可溶于乙醇，取代度在1.8~2.2能溶于一般有机溶剂，取代度为2.7~2.9时就接近于分子中每个—OH基都被取代的程度，因此可溶于烃类而完全不溶于水。即使取代度较低，加热也会使其分子脱去水合，乙基纤维素分子间的相互作用力会因失去亲水的水合层而变大，从而发生凝聚作用。因此，多糖水溶液保持稳定性的重要因素是分子间相互作用力与水合力的适当平衡，而表面活性就在冷水可溶性的范围内取代度大的情况下显示出来。

乙基羟乙基纤维素含有疏水乙基和亲水性的羟乙基。如果这些基团的取代度不同，其水溶液的表面张力则随之而变化。当乙基和羟乙基的取代度分别为0.7和0.9时，乙基羟乙基纤维素1%水溶液的表面张力约为48达因/厘米。若乙基和羟乙基的取代度依次为1.3和0.5时，上述浓度水溶液的表面张力即变成40达因/厘米。表明多糖类的表面活性也是由分子内疏水部分与亲水部分的适当平衡所左右。

这些非离子型纤维素衍生物能有效地用作分散剂、乳化稳定剂、乳化剂或增稠剂。但作为乳化剂却比低分子表面活性剂的效果小得多。

引入羧甲基亲水性基团而使纤维素增溶于水的羧甲基纤维素(CMC)，对其水溶液的表面张力几乎没有影响。不过，由于它是水溶性且多阴离子，能使溶液的粘性增高，可在相当宽的浓度范围内被用作稳定剂或增稠剂等。作为分散剂用的羧甲基纤维素盐，适用于防止污垢对棉布的再吸附。它的聚合度在200~500间，取代度以0.6~0.8为好。其与低粘度聚乙烯醇合用的效果更

好。

(2) 其它多糖类

藻朊酸丙二醇酯、阿拉伯树胶或阿拉伯半乳聚糖等均是具有表面活性的多糖类化合物。由藻朊酸与环氧丙烷反应所生成的藻朊酸丙二醇酯与藻朊酸不同，在酸性或二价以上金属盐存在的水溶液中也能溶解，且由于引入丙二醇基，适度地调大其亲油性，因而呈现出乳化剂性能，可应用于酸性食品作增稠剂或果子露、乳酸菌饮料、色拉调味汁、化妆品、医药品中作乳化稳定剂等。

由D-半乳糖和L-阿拉伯糖以6：1组成的阿拉伯半乳聚糖是杂多糖类，分子量为72000~92000。阿拉伯半乳聚糖易溶于水，且与大多数水溶性多糖类水溶液具有高粘性相反，它是低粘性的，故它具有便于调制成浓度相当高的溶液。阿拉伯半乳聚糖和阿拉伯树胶在相当宽的pH条件下都有乳化作用，不易受共存电解质的影响，但前者比后者的乳化作用更强。

(3) 蛋白质的表面活性

明胶是将纤维性蛋白质骨胶原以酸、碱或加热水分解而制成的一种具有表面活性的蛋白质。它有优良的起泡性能和保护胶体的性能。不过，它是易受pH、温度和共存电解质影响的两性型，在工业上常用作起泡剂，也曾用于氯乙烯的悬浮聚合中充当分散剂。

卵白蛋白、牛乳酪蛋白、大豆蛋白质等均是用于糕点制作中的起泡剂。蛋白质吸附在气-液界面上是按亲水性基团向着水中、疏水基团伸入空气中定向地排列而形成单分子膜。由于它有此表面活性，则能与磷脂质形成混合的杂累积膜体系而作为生物膜。

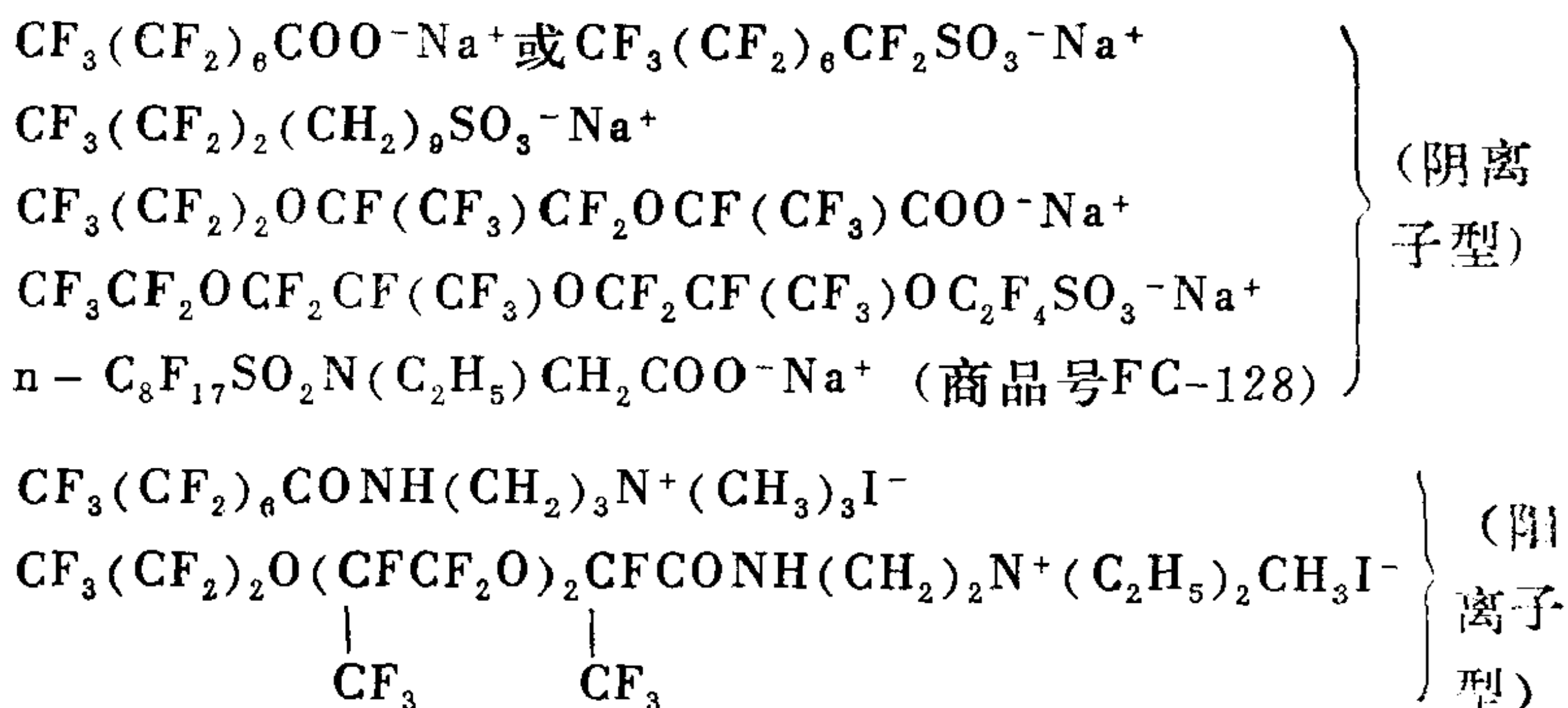
在生物体内，血浆中的蛋白质起着使脂溶性物质形成稳定胶体的作用，它能与胆甾醇、脂质、脂溶性维生素或激素等形成保护胶体而完成输送。视觉物质视网膜的母体维生素A是结合在视网膜蛋白质上被输送的。

9.2.4 特殊表面活性剂

(1) 含氟表面活性剂

它是指表面活性剂碳氢链中的氢原子被氟原子取代了的碳氟链表面活性剂。它的碳氟链尤其是全氟的与一般碳氢链的性质有显著地不同。相对于相同碳原子数、相同极性基的分子，其不仅疏水作用比碳氢链的更强，且具有疏非极性碳氢化合物油类液体的性能。如果固体表面上预先吸附而铺展了单分子层全氟表面活性剂，就不能再被烷烃液体铺展湿润。全氟表面活性剂不但会显著地降低水的表面张力，也能降低碳氢化合物液体和其它有机溶剂的表面张力，所以它具有非常高的表面活性。

一些典型的含氟表面活性剂列举如下：



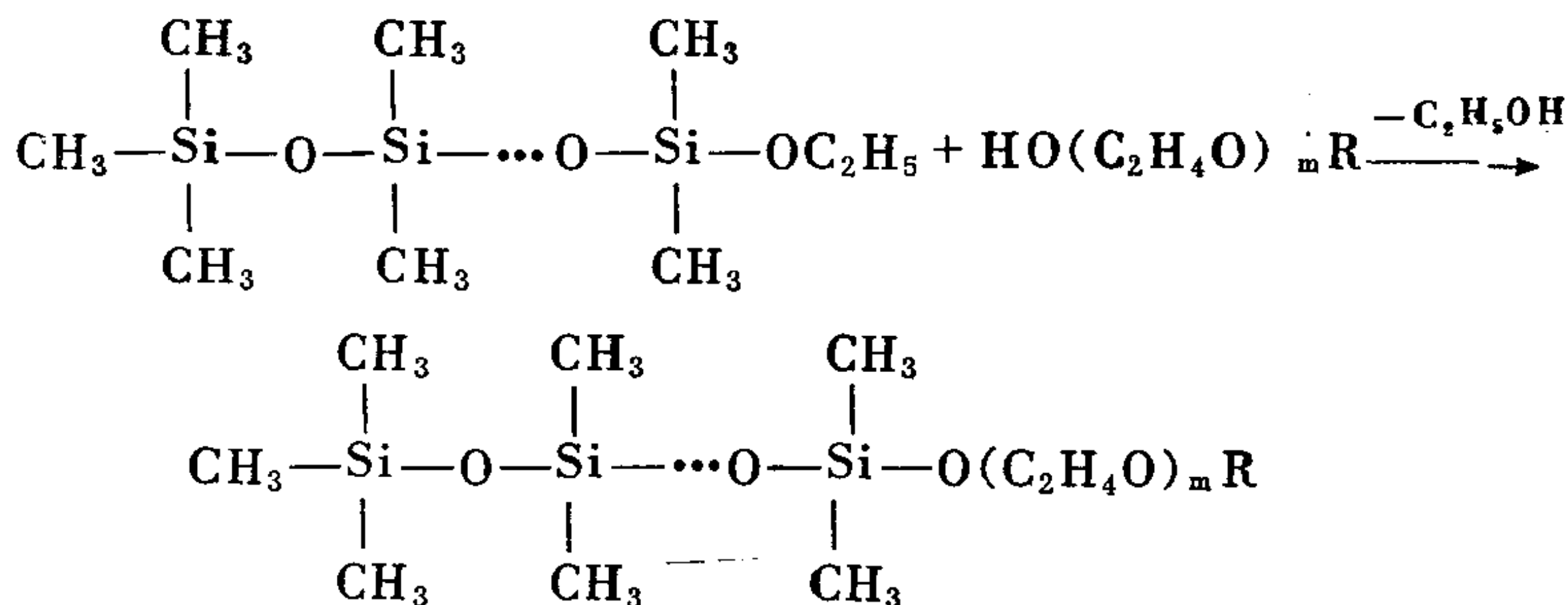
含氟表面活性剂是目前能使水溶液表面张力降低到最低(15~20达因/厘米)的化合物，它的化学性质远较其它表面活性剂稳定，且可耐高温、强酸和强碱，甚至连一些强氧化剂也不能与其反应。氟表面活性剂上含氟的碳原子数一般不超过10个，否则太多了就难溶于水而无法使用。

由于氟表面活性剂具有高稳定性和高表面活性，故常用作油类及汽油火灾的高效灭火剂，它能将溶液表面张力和油水界面张力降得极低而使水变成“轻水”，从而铺展在油面上隔离了油与空气的接触；它也常用作含氟有机化合物乳胶的乳化剂，将它附着

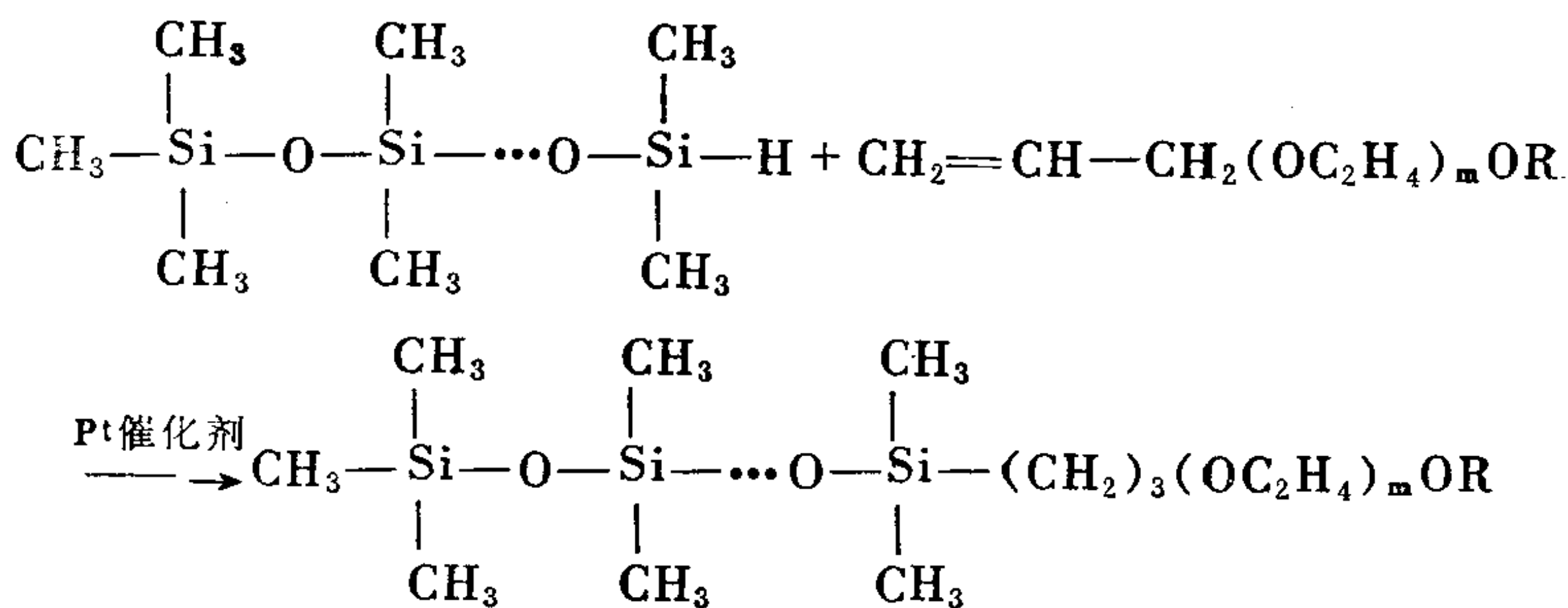
在纺织品、纸类或皮革上，既可防水透入又能防油污染。

(2) 含硅表面活性剂

聚硅氧烷是常见的一种SiO型的含硅化合物，例如硅油和硅树脂，它们的疏水性非常强，只有将其作为亲油部分，在其不长的硅氧烷链上引入亲水基团，以达到亲油和亲水平衡方能具有表面活性，例如：



此类非离子型表面活性剂中的Si—O—C键在酸性或碱溶液中均易水解，若将Si—O—C键转变为Si—C键可得较稳定的含硅表面活性剂：

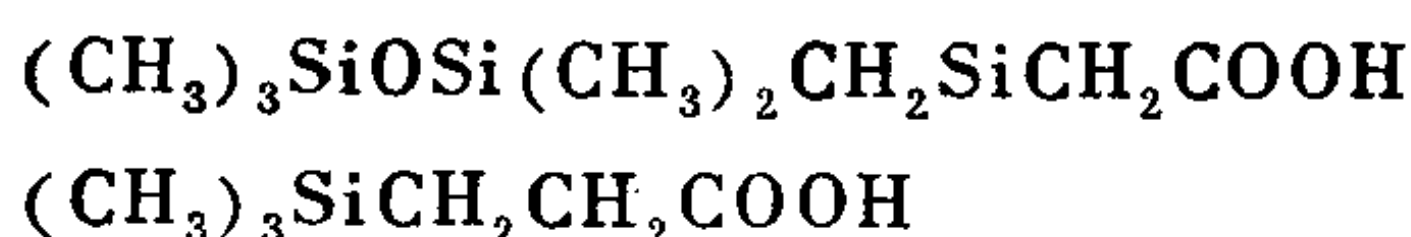


$m = 13.4$ 或 8.2 的此含硅化合物水溶液 ($10^{-4} \sim 10^{-5}\text{M}$) 的表面张力可低达20达因/厘米左右。它的表面活性比一般表面活性剂的高。基于Si—O键的极性，使SiO型的疏水基变成横卧在水面的定向吸附，而甲基形成密集填充的膜状。

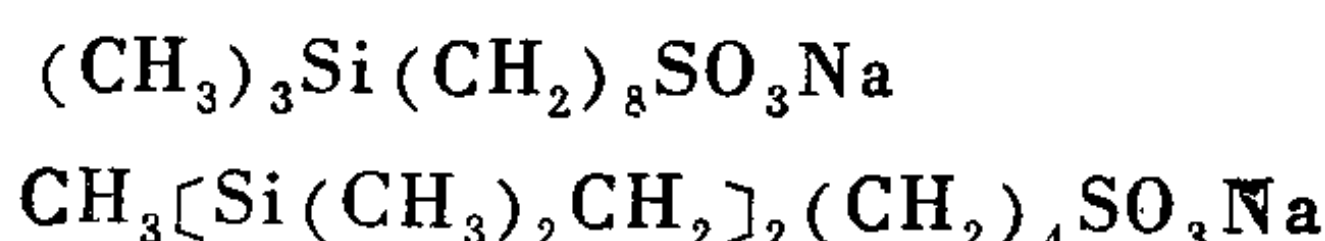
SiC型和SiSi型的含硅表面活性剂典型的例子有：

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{1\sim 2}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ (SiC型)
 和 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{1\sim 2}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ (SiSi型)
 其水溶液最低的表面张力为 25~26 达因/厘米。与 SiO 型的
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_{1\sim 2}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ 比较, 它们容易形
 成直立的定向吸附。

链较短的含硅化合物接上羧基或磺酸基也能使这些化合物具有表面活性, 例如:

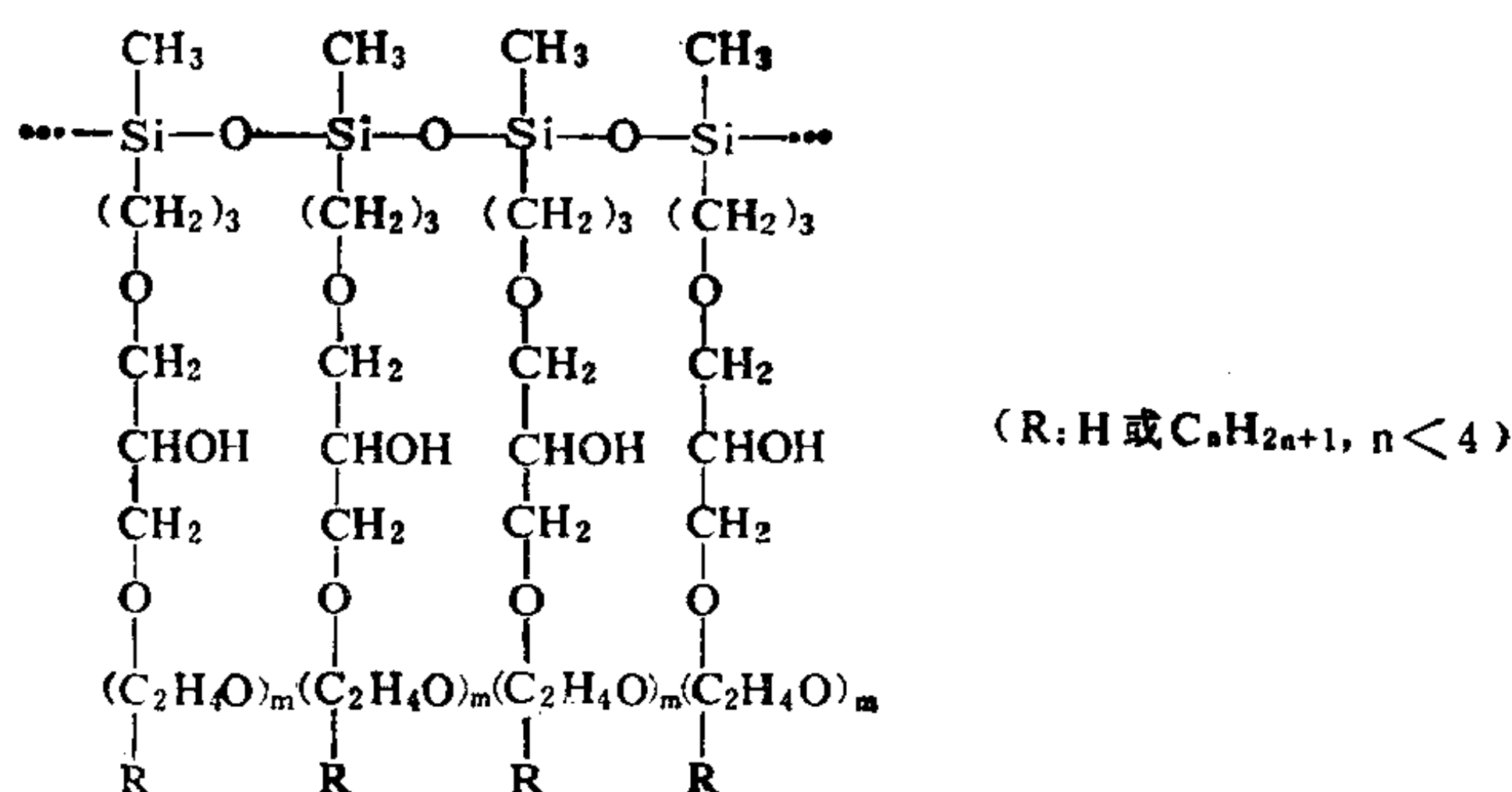


在碱性溶液中可作为硅油乳化剂使用, 其效果良好。又如



它们在水溶液中的最低表面张力分别约可达到 31.6 达因/厘米 (20℃) 和 24 达因/厘米 (30℃), 比相应的全 CH 型表面活性剂的湿润和起泡性能有很大提高, 所以, 在 CH 型的 ω 位以 CF 或 Si 的短链基置换, 对其表面活性的改变有明显的影响。

若在聚硅氧烷链基础上与环氧乙烷共聚, 会生成含硅高分子表面活性剂:



9.3 表面活性剂在溶液中的状态及物性

表面活性剂在溶液中的行为明显地表现在两个方面，即能降低溶液界面张力，引起界面吸附而在界面区富集并于溶液中发生胶束化。

9.3.1 表面活性剂在溶液界面上的吸附状态

对于非离子型表面活性剂在溶液界面上的吸附情况，可用 Gibbs 溶液界面上吸附公式 (6.1-10a) 来描述，并将 2 组元体系化为：

$$-d\gamma/RT = \sum_i \Gamma_i d\ln a_i \quad (9.3-1a)$$

$$\text{或} \quad -d\gamma/RT = \Gamma_2 d\ln a_2 \quad (9.3-1b)$$

式中 Γ_2 、 a_2 ——分别表示表面活性剂(2)在溶液表面的吸附超量和在溶液中的活度。

在一般情况下，非离子表面活性剂的浓度很小 ($<10^{-2}M$)，故 (9.3-1b) 式可写为

$$-d\gamma/RT = \Gamma_2 d\ln C_2 \quad (9.3-2)$$

其稀溶液的界面吸附等温式根据 (6.1-17) 式可得

$$\Gamma_2 = (b/RT) C_2 \quad (9.3-3)$$

从 (6.1-18) 式可知，界面吸附一非离子型表面活性剂分子的理想二维状态方程是

$$\pi\sigma = kT \quad (9.3-4)$$

式中 σ ——表示每个吸附分子在表面所占的平均面积（简称分子面积），即 $\sigma = 1/\Gamma_2 \times \hat{N}$ ；

k ——Boltzmann 常数（气体普适常数 R 除以 Avogadro 常数 \hat{N} ）。

当脂肪醇等极性分子的浓度较大时，必须对 π 和 σ 进行校正，仿 vander Waals 状态方程的一种形式为

$$\left(\pi + \frac{400m}{\sigma^{3/2}} \right) (\sigma - \sigma_0) = kT \quad (9.3-5)$$

式中 $\frac{400m}{\sigma^{3/2}}$ ——代表碳氢链 (m 为碳氢链中 CH_2 基数目) 间 van der Waals引力对表面膜压 π 的校正项;
 σ_0 ——代表对分子活动面积的校正项 (它意味着分子本身具有的极限面积)。

在油/水界面上, $400m/\sigma^{3/2}$ 项可认为已消失, 则 (9.3-5) 式可变为

$$\pi (\sigma - \sigma_0) = kT \quad (\text{流动吸附}) \quad (9.3-6)$$

还可由Langmuir吸附等温式 (6.3-7) 和Gibbs吸附公式 (6.1-20) 得出的定位吸附界面状态方程来表示, 即

$$\pi = (kT/\sigma_0) \ln(\sigma/\sigma - \sigma_0) \quad (9.3-7)$$

对于离子型表面活性剂水溶液, 由于存在正负离子和水的解离平衡, 因此表面相中的情况比较复杂。例如, 不发生水解的1-1型离子表面活性剂 Na^+R^- , 若基本上完全电离, 根据 (9.3-1a) 式可得

$$-d\gamma/RT = \Gamma_{\text{Na}^+} d\ln a_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{R}^-} d\ln a_{\text{R}^-} + \Gamma_{\text{H}^+} d\ln a_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{OH}^-} d\ln a_{\text{OH}^-}$$

因 $a_{\text{Na}^+} \times a_{\text{R}^-} = m_{\text{Na}^+} \times m_{\text{R}^-} \times f_{\pm}^2$, 又设表面区中 $\Gamma_{\text{Na}^+} = \Gamma_{\text{R}^-}$, 且根据电中性原则 $\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{R}^-} + \Gamma_{\text{OH}^-}$ 和水平衡条件 $a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-} = k_w$, 故吸附公式可改写为

$$-d\gamma/RT = 2\Gamma_{\text{R}^-} d\ln m_{\text{Na}^+\text{R}^-} \times f_{\pm}^2 \quad (9.3-8)$$

在很稀的溶液中, 上式可简化成

$$-d\gamma/RT = 2\Gamma_{\text{R}^-} d\ln m_{\text{Na}^+\text{R}^-} = 2\Gamma_{\text{R}^-} d\ln C_{\text{Na}^+\text{R}^-} \quad (9.3-9)$$

式中 m ——表示重量摩尔浓度;

f_{\pm} ——表示平均活度系数;

C ——表示体积摩尔浓度。

如果溶液中所加的无机盐 (例 Na^+Cl^-) 使离子强度基本维

持恒定（一般是无机盐过量时），按强电解质理论所提出的各种离子活度系数也近于不变，故不水解的1-1型离子表面活性剂溶液中的氢离子和氢氧离子浓度也是不变的， Na^+ 和 Cl^- 的吸附量分别与溶液中存在的各自浓度比较， m_{Na^+} 几乎未变而 Cl^- 的吸附量极小可略。于是

$$-d\gamma/RT = \Gamma_{\text{R}^-} d\ln m_{\text{R}^-} \approx \Gamma_{\text{R}^-} d\ln C_{\text{R}^-} \quad (9.3-10)$$

对于在水中易水解的表面活性剂 Na^+R^- （如烷基羧酸钠），它可生成部分HR，所以必须考虑， H^+ 浓度也成为变数，因而得

$$\begin{aligned} -d\gamma/RT = & \Gamma_{\text{Na}^+} d\ln a_{\text{Na}^+} + (\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{HR}}) d\ln a_{\text{R}^-} \\ & + (\Gamma_{\text{HR}} + \Gamma_{\text{R}^-} - \Gamma_{\text{Na}^+}) d\ln a_{\text{H}^+} \end{aligned} \quad (9.3-11)$$

倘若过量地加入一种含共同离子（ Na^+ ）电解质，则（9.3-11）式能简化成

$$\begin{aligned} -d\gamma/RT = & (\Gamma_{\text{R}^-} + \Gamma_{\text{HR}}) d\ln m_{\text{Na}^+\text{R}^-} \\ \approx & (\Gamma_{\text{R}^-} + \Gamma_{\text{HR}}) d\ln C_{\text{Na}^+\text{R}^-} \end{aligned} \quad (9.3-12)$$

一般，离子型表面活性剂的吸附层是电离的，所以，它们的吸附二维状态方程中除了对碳氢链间的内聚力校正外，还需对同种电荷的排斥力进行校正，因此

$$(\pi + 40(m/\sigma^{3/2} - \pi_r)(\sigma - \sigma_0) = kT \quad (9.3-13)$$

式中 π_r ——代表同种电荷的排斥力对表面膜压 π 的贡献。

π_r 可看作表面单层分子电离和双电层形成的自由能降低（ $-\Delta G_r$ ）。 $-\Delta G_r$ 可由表面电荷密度 σ 对表面电势从0至 ψ_0 积分求得，对于1-1型电解质，可导得离子强度不大时的公式：

$$\pi_r = 2kT/\sigma - 6.1C^{1/2} \quad (9.3-14)$$

于是（9.3-13）式离子型表面活性剂的吸附状态方程应为

$$(\pi + 400m/\sigma^{3/2} - 2kT/\sigma + 6.1\sqrt{C})(\sigma - \sigma_0) = kT$$

或 $\pi(\sigma - \sigma_0) = 3kT - 400m/\sigma^{3/2}(\sigma - \sigma_0) - 6.1\sqrt{C}(\sigma - \sigma_0)$

$$- \frac{2kT}{\sigma} \sigma_0 \quad (9.3-15)$$

当表面活性剂的浓度足够小时, (9.3-15) 式即可简化成

$$\pi\sigma \approx 3kT \quad (9.3-16)$$

由此说明, 表面活性剂离子化的影响很大。其溶液在没有盐类加入时和恒定离子强度(一般加入过量的无机盐)下的吸附等温式分别是

$$\Gamma_2 = KC^{2/3} \quad (9.3-17)$$

$$\Gamma_2 = KC^{1/3} \quad (9.3-18)$$

9.3.2 表面活性剂在固-液界面上的状态

表面活性剂在浸入溶液的固体与溶液界面上的吸附情况, 一般可分别以(6.3-7) Langmuir型吸附等温式、(6.3-10) 电解质吸附等温式、(6.3-16) Freundlich经验吸附等温式和B·E·T型吸附等温式, 描述表面活性剂在固体吸附剂上吸附的相应等温曲线。但由于表面活性剂的化学结构多种多样, 吸附剂的表面结构也有很复杂的差异, 以及性质不同的溶剂影响, 所以, 表面活性剂在固体上的吸附情况和机理尚未清晰地了解。根据现有的认识, 一般认为表面活性剂在固体表面上吸附的是单个表面活性离子或分子, 但很多学者已发现, 在固体表面上的某些吸附有胶束存在。

对于在固体表面上进行离子交换形式的吸附或表面活性离子吸附于具有相反电荷的固体空吸附位上的情况, 表面活性离子改变了在水溶液表面将疏水基伸向气(或油)相而亲水基插入水溶液表面区的那种排布方式, 将亲水基吸附于固体表面而疏水基伸向水溶液表面区, 致使表面活性剂在极稀水溶液中产生逃逸出该溶液的倾向。当浓度稍大时, 原有将疏水基伸出水溶液表面倾向的表面活性离子, 就有可能在界面上与吸附离子的疏水基以Van-der Waals力相互吸引, 形成尾尾相依附的部分双分子吸附层, 导致固体又带了相反的电荷。这样, 有些表面活性离子在固体表面极限的饱和吸附甚至可趋近于双分子层而不是单分子层。此时, 加入中性电解质, 往往会使离子型表面活性剂的最大吸附量

有所增加，这是由于溶液中离子（或电荷）密度增加所致。溶液的pH值也能影响最大吸附量的变化，尤其是对羧基类。此类的吸附等温线常呈S型。

以氢键或配位键与固体表面极性基团结合吸附的表面活性剂分子或离子，往往因这些键合的方向性使分子不完全是直立姿态，同时有更多的溶剂水分子介入吸附而影响固-液界面吸附分子（或离子）的紧密排布。烷基羧酸类表面活性剂在聚酯上发生的吸附属于这一类。

对于那些表面活性剂中含富有 π 键电子芳香核等的分子，当它与吸附剂表面强正电性吸附位相吸引而吸附时，常以这些键的平躺姿态吸附在固-液界面上，致使表面活性剂分子也倾向于平躺固体表面，因此界面吸附层较薄。同时，吸附分子所造成的空间位阻会影响表面活性分子更多的吸附。

只依靠色散力在非极性固体吸附剂表面上吸附的表面活性分子或离子，一般都有相似的Langmuir型吸附等温线，它们在溶液中胶束化开始的浓度附近达到单层饱和吸附。表面活性剂离子或分子在固体表面上吸附的初始是平躺或倾斜，非极性碳氢链以色散力与非极性固体表面相吸引而倚附，其极性端朝向水中。随着吸附的继续进行，吸附离子或分子逐渐趋向于直立定向排布，直至达到单层饱和吸附，表面活性基的极性亲水端完全指向水中。 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}^+$ 在石墨化炭黑上的吸附就是其中很好的一例。

9.3.3 表面活性剂在溶液中呈现的物性

一般，表面活性剂在溶液中有一定的分子分散浓度饱和值，超过这一浓度时就会从单分子或单离子缔合成为胶束的胶态聚集体。形成胶束时会引起溶液物性发生突变，此时的浓度称为临界胶束浓度（简写成cmc）。这种胶束化作用是表面活性剂在其溶液中极为重要的表现行为。人们提出的各种胶束模型参见图9.1。一些表面活性剂在水溶液中的胶束聚集数可见表9-1。

离子型表面活性剂在水溶液中有一个溶解度明显地上升的温

表 9-1 一些表面活性剂在水溶液中的胶束聚集数

表面活性剂	介 质	温度 (°C)	胶束 聚集数	测定 方法	胶束量	cmc 摩尔/ 升
$C_{10}H_{21}SO_3Na$	H_2O	30	40	光散射		
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	H_2O	<40	54	光散射	14700	0.010
$(C_{12}H_{25}SO_3)_2Mg$	H_2O	60	107	光散射		
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	H_2O	23	50	光散射		
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	H_2O	室温	62	光散射	18000	0.0031
	NaCl(0.01N)	25	89	电泳		
	NaCl(0.1N)	25	112	电泳		
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	H_2O		36.4	光散射		0.068
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	H_2O	<30	50	光散射	15000	0.016
$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	H_2O	室温	55.5	光散射	12300	0.014
$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	NaCl(0.0157N)	室温	92	光散射		
$C_{12}H_{25}NC_5H_5Br$	H_2O	室温	54		17700	0.016
$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$	NaCl(0.0584N)	约31	117	光散射		
$C_{12}H_{25}COOK$	H_2O	室温	50	光散射	11900	0.0125
$C_8H_{12}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	30	41	光散射		0.0098
		60	210	光散射		
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	25	400	光散射	180000	8.7×10^{-5}
		35	1400	光散射		
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$ (商品)	H_2O	25	123	光散射		
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$ (商品)	H_2O	25	81	光散射		
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	34	16600	光散射		1×10^{-6}
		25	2430	光散射		
$C_9H_{19} \text{ (苯环) } O(C_2H_4O)_{10}H$	H_2O	25	276	光散射		
$C_9H_{19} \text{ (苯环) } O(C_2H_4O)_{20}H$	H_2O	25	62	光散射		1.35×10^{-4}
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O	30	83	光散射		
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	$H_2O + 2.3\%$ 正癸烷	30	90	光散射		
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	$H_2O + 8.5\%$ 正癸烷	30	109	光散光		
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{11}CH_3$	H_2O	30	65	光散射		
$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	H_2O	21	24	光散射		
$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	H_2O	21	31	光散射		

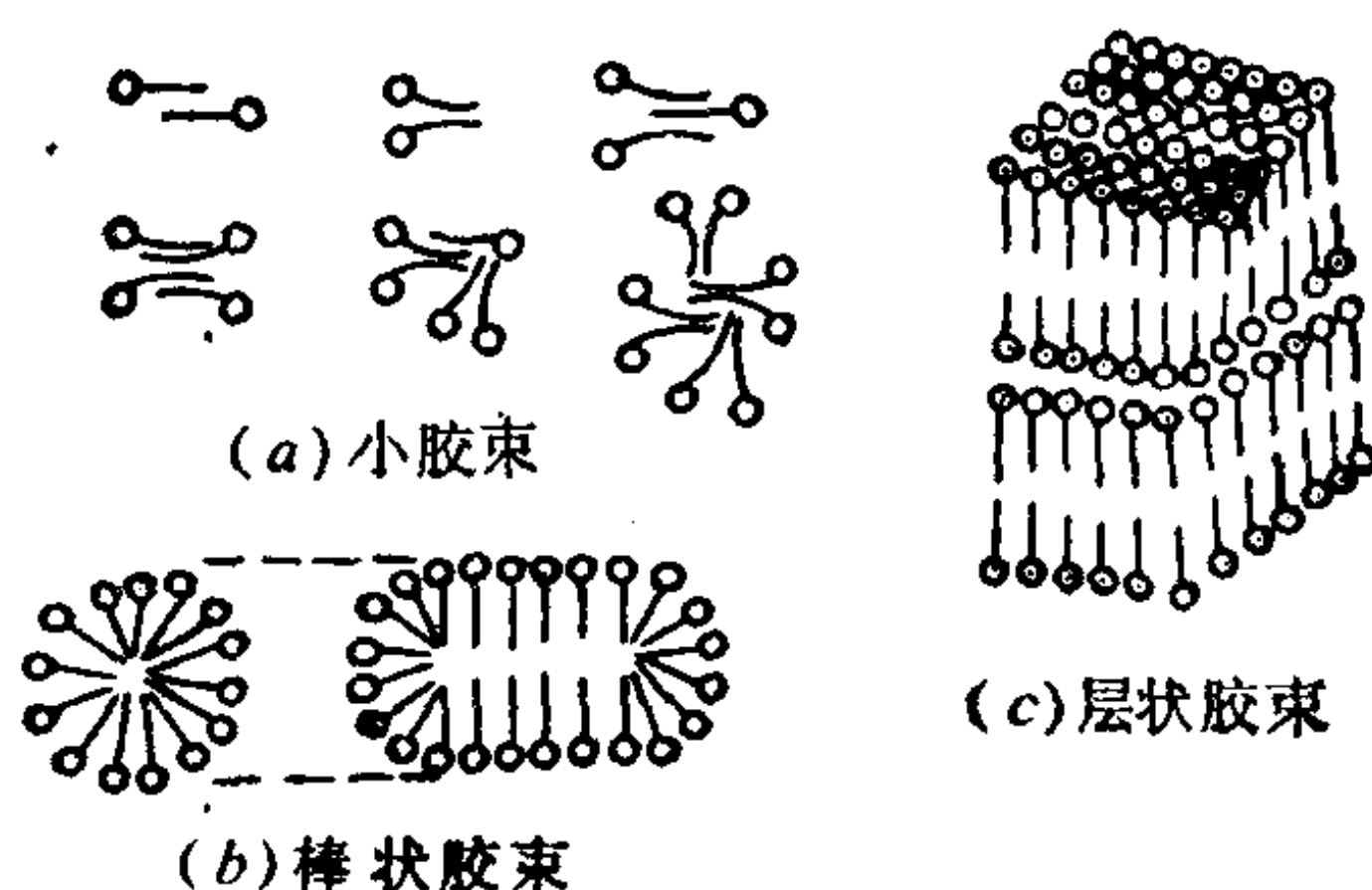


图 9.1 水溶液中胶束模型
(○亲水基, —疏水基)

度称作Krafft点 (KP), 实际上它是一窄的温度范围, 往往取溶解度随温度变化曲线突变处两斜率不同的切线交点作为此转折点温度。在Krafft点以上, 离子型表面活性剂的溶解度显著地增大, 因此KP越低, 其在水溶液中的溶解度就越大。所以, 通常将KP作为离子型表面活性剂的水溶性量度。同系物中R基的碳原子数越多, KP越高 (见表9-2), 而溶解度却越低, 导致胶束化也越容易。

对于非离子型表面活性剂, KP低至测量不出。但它在水溶液中的水合性随着温度上升而降低, 当温度升至某一温度时, 水溶液就呈现浑浊状态, 此时的温度称为浊点。在此非离子型表面活性剂相自水中分离出来的温度以下, 即低于CP时, 该活性剂分子大部分成为胶束状态, 而此胶束仍以任意比例溶解于水中, 因此, CP可作为非离子型表面活性剂分子的水溶性量度。CP越低, 非离子型表面活性剂形成胶束状态的性能越强。同系物中R基的碳原子数 (N) 越多, 则CP越下降, 然而聚乙氧基数 (\bar{m}) 越多, CP却越高, 但含支链R基会使CP降低 (见表9-2)。

溶液的表面张力 (或界面张力) 是随溶液中表面活性剂含量的增加而降低, 当浓度增加至临界胶束浓度时, 表面张力会发生突变, 随后达到一定值而基本不变。此临界胶束浓度时的溶液表面张力 (或界面张力) 可记作 γ_{cmc} (或 γ_{cmcb}), 一些表面活性

表 9-2 一些表面活性剂的 KP 、 CP 、 cmc 和 γ_{cmc} 等数据

类型	结 构 式	KP ℃	CP ℃	$cmc \times 10^3$ 摩尔/升	γ_{cmc} 达因/厘米
阴离子型	$H(CH_2)_8SO_3Na$	<0		140(40)*	44.0(40)*
	$H(CH_2)_{12}SO_3Na$	37.5		9.1(50) 9.2(35)	37.3(50) 40.8(35)
	$(CH_3)_3C(CH_2)_8SO_3Na$	47.0		16.7(50)	33.1(50)
	$H(CH_2)_{12}OSO_3Na$	15		7.8(40)	38(40)
	$H(CH_2)_{13}OSO_3Na$	27		—	33.1(室温)
	$H(CH_2)_{11}CH(CH_3)OSO_3Na$	21		—	35.0(室温)
	$H(CH_2)_6CH(CH_3)(CH_2)_5OSO_3Na$	<0		—	34.2(室温)
	$H(CH_2)_{10}CH=CHOSO_3Na$	32.5		70(40)	40(40)
	$n-C_{11}H_{23}COONa$	19		26(25)	37.1(25)
	$F(CF_2)_8SO_3Na$	75		8.5(75)	"40.5"(25)
	$F(CF_2)_3(CH_2)_5SO_3Na$	<0		45(40)	33.4(40)
	$F(CF_2)_3(CH_2)_9SO_3Na$	34.6		9.2(40)	29.5(40)
	$CH_3[Si(CH_3)_2CH_2]_2(CH_2)_4SO_3Na$	<0		10.4(30)	24.6(30)
	$(CH_3)_3Si(CH_2)_8SO_3Na$	24		7.0(20)	31.6(20)
阳离子型	$n-C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Br^-$	~3		15(30)	39(30)
两性型	$C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+CH_2COO^-$	—	—	1.8(23)	38~40 (室温)
非离子型	$H(CH_2)_{12}O(EO)_mH^{**}$ $\begin{cases} \overline{m}=6 \\ \overline{m}=7.3 \end{cases}$	<0	50	0.08 (20)	32.0(20)
			68.0	0.085(20)	33.6(20)
	$H(CH_2)_{13}O(EO)_mH$ $\overline{m}=9.7$		87.5	0.050(20)	35.8(20)
	$(n-C_6H_{13})_2CHO(EO)_mH$ $\overline{m}=9.7$		36.0	0.130(20)	28.6(20)
	$(n-C_4H_9)_3CO(EO)_mH$ $\overline{m}=9.8$		44.0	0.47 (20)	28.7(20)
	$H(CH_2)_{10}CH=CHO(EO)_mH$ $\overline{m}=7.2$		52.0	1.30 (20)	35.5(20)
	$n-C_{11}H_{23}COO-$ 蔗糖	<0	>100	0.34(27.5)	33.4
半极性键	$C_{11}H_{23}CON^--N^+(CH_3)_3$	<0	>100	1.2 (25)	34.2(25)
	$C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+-O^-$			2.1 (20)	

* 括号中为温度(℃); ** (EO) $_m$ 为 $[-C_2H_4O-]_m$; "与 cmc 不同温度的数据。

剂的 γ_{cmc} 数据也列于表9-2。评价表面活性剂降低表(界)面张力的能力通常有二种方法：一种是根据表面张力 γ 降低到一定值以下，比较所需的活性剂浓度来评价，以表征活性剂的效率(efficiency)，这常以 γ 降低20达因/厘米或给予表面压($\pi = 20$ 达因/厘米)所需活性剂的溶液浓度 $C_{\pi=20}$ 为比较值， $C_{\pi=20}$ 越低的表面活性剂，其效率越高，所以也有用 $\log(1/C_{\pi=20})$ 来表示效率的；另一种是在一定浓度(一般在 cmc 附近)下比较溶液可能降到的 γ 最小值，一般就是 γ_{cmc} ，以此评价活性剂的有效度(effectiveness)。于是有效度亦可用表面压的最大值 π_{cmc} 来表达，也有人提出，当饱和吸附膜的分子占有截面积小(饱和表面过剩量 Γ_{max} 变化不大)时也能用 $cmc/C_{\pi=20}$ 比值来表示有效度值，即 $cmc/C_{\pi=20}$ 比值大，单碳氢链活性剂的有效度值就高。但并非使 γ 降低越大的表面活性剂就越优良。

此外，溶液的一些其它物性也是如此，例如渗透压随表面活性剂浓度的增加而由增大到突变为基本不变，且渗透系数 g 随 \sqrt{C} 增加有一急剧下降的转折点，等等。

由上可知，多数表面活性剂在一定温度下，其 cmc 与单碳氢链中的亚甲基($-\text{CH}_2-$)或碳原子数 N 有如下的关系式：

$$\log(cmc) = A - BN \quad (9.3-19)$$

上式的 A 和 B 常数取决于亲水基的结构。这可从热力学平衡和表面扩散双电层基础的理论推导而得到定性的解释。单链疏水基的1-1型离子表面活性剂的 B 值约为0.3，非离子型的 B 值约为0.5。亲水性羧基的 A 值为2~2.4，亲水性磺基的 A 值为1.4~1.6而硫酸基的 A 值约为1.42~1.52，亲水性聚乙氧基的 A 值是2左右。分子中的支链对 A 和 B 值也有影响，如 $\text{R}_2\text{CHSO}_4\text{Na}$ 的 A 为1.12，而 B 为0.219； $\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 的 A 值是2.75， B 为0.271； $\text{RCH}(\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_4\text{Na}$ 的 A 为1.47， B 为0.266；二正烷基琥珀酸酯硫酸钠的 A 、 B 分别是1.76与0.307。此公式对于离子型表面活性剂仅在 $N = 8 \sim 18$ 范围内方成立，而非离子型的则在 $N > 12$ 后该公式就

未必能成立。 cmc 随 N 奇碳数和 N 偶碳数的变化规律也有所不同。

关于聚氧乙烯烷基醚非离子型表面活性剂 $RO(EO)_mH$ ，其 cmc 和分子中聚乙氧基平均数 m 的关系式为

$$\log(cmc) = A' + B'm \quad (9.3-20)$$

一般认为此式在 $m > 12 \sim 20$ 范围内均可使用。式中常数 A' 为负数而 B' 是正值， 25°C 时的 B' 值是 $0.02 \sim 0.04$ ， A' 值为 $-3.8 \sim -6$ 。

9.3.4 表面活性剂溶液的一些性能

表面活性剂水溶液的一些性能，例如湿润力、起泡性、分散力、乳化力、去污洗涤力等是与表面活性剂的分子结构有关，即因亲水基和疏水基的分子量以及其亲水疏水平衡值(HLB)的差异而有所不同。因此，对于离子型表面活性剂，可由疏水基碳原子数 N 的增减或平衡离子种类的变化来调节 HLB 值，以使某水溶液呈现所需的性能；关于非离子型表面活性剂，则可控制聚乙氧基数 m 或 OH 基数的增减，或配入不同 HLB 值的活性剂而调节总的 HLB 值，以达到水溶液具有某种所需性能之目的。

根据Griffin提议的计算亲水疏水平衡值 HLB_G 公式为

$$HLB_G = 20(M_H/M) \quad (9.3-21)$$

式中 M_H ——代表亲水基分子量；

M ——代表表面活性剂的分子量〔它等于 M_H 加上 M_L （疏水基分子量）〕。

HLB_G 值可从0至20。根据 HLB_G 值将表面活性剂在溶液中所呈现的一些性能按大致规律分类于表9-3。对于离子型表面活性剂，各种性能的 HLB_G 范围都有一个最佳疏水基碳数(N)值。非离子型的各种性能也有一个最佳 m/N 比。这最佳 HLB 值有时称为临界 HLB 。

非离子型活性剂彼此混合时，有大体的 HLB 加成性，能任意而细致地调节所需的 HLB 值。如果设 A 和 B 两种非离子型表面

表 9-3 离子型和非离子型壬基酚(EO)_n的HLB₀值
范围和其性能对照

离子型 HLB范围	通用性能	壬基酚(EO) _n 为例的溶解性能		
		<i>m</i> 与HLB ₀	CP(℃)	溶解性能
3~6	油包水型乳化剂	<i>m</i> =1, 3.3	<0	极易溶于矿物油, 不溶于水
7~9	湿润剂和渗透剂	<i>m</i> =4, 8.9	<0	易溶于矿物油, 在水中稍有分散
8~15	水包油型乳化剂	<i>m</i> =5, 10	<0	可溶于矿物油, 在水中乳油分散
		<i>m</i> =7, 11.7	5	稍难溶于矿物油, 可分散于水中
13~15	洗涤剂	<i>m</i> =9, 12.9	54	难溶于矿物油, 易溶于水
15~18	增溶作用			

活性剂分别以重量 W_A 和 W_B 混合使用, 其HLB的计算式则为

$$HLB_{AB} = [(HLB_A)W_A + (HLB_B)W_B] / (W_A + W_B) \quad (9.3-22)$$

Davies提出了另一种计算HLB值的方法, 即

$$HLB_D = 7 + \Sigma L + \Sigma H \quad (9.3-23)$$

式中 L ——代表疏水基数;

H ——代表亲水基数。

此方法对表面活性剂分子各原子团结构与其亲媒性的关系有较明显的意义(参见表9-4), 但是对于有机物千差万别的原子团结构而言, 其数据显得太少而无法广泛的应用。

在表面活性剂水溶液的一些性能中, 还有一种能使有些不溶或微溶于水的有机物发生溶解的增溶作用, 这种增溶作用是在 cmc 以上随其浓度增加而快速地增强, 它与胶束的形成、增多和长大有密切的关系。

9.3.5 非水溶液中表面活性剂的行为

非水溶液的溶剂有各式各样的化学组成和结构, 其极性千差万别, 有极性很强易形成氢键的溶剂, 如甘油、甲醇、乙二醇或

表 9-4 Davies HLB基数

疏水基数, L		亲水基数, H			
$-\text{CF}_2-$	-0.870	$-\text{OSO}_3\text{Na}$	38.7	$-\text{COOH}$	2.1
CH_3-	-0.475	$-\text{COOK}$	21.1	$-\text{OH}$ (游离)	1.9
$-\text{CH}_2-$		$-\text{COONa}$	19.1	$-\text{OH}$	0.5
$ \text{CH}-$		$ \text{N}$ (叔胺)	9.4	(失水山梨醇环中)	
$-\text{CH}=-$		$ \text{O}$			
$-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})-$	-0.15	 		$-\text{O}-$	1.3
		$-\text{CO}-$	6.8		
		(失水山梨醇环中)			
		O		$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})-$	0.33
		 (游离)	2.4		
		$-\text{CO}-$			

甲酰胺 (HCONH_2) 等, 无形成氢键基团的溶剂有酮和醚类等; 非极性溶剂有烷烃、芳烃、环烷烃等; 中间还有众多不同程度极性的溶剂, 所以表面活性剂在其中也随之发生许多变化。因此, 表面活性剂非水溶液体系相当复杂, 人们对它的研究尚未达到像水溶液中的那样可系统地归纳的深度。

表面活性剂在苯或环己烷之类非极性溶剂中的溶解性, 也可按正规溶液的溶质和溶剂1摩尔混合自由能变化 ΔG_m 来进行推测, 即

$$\Delta G_m = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + V_m \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.4-7)$$

显然, 两组分的 δ 值越接近, ΔG_m 就越小, 溶解也就越容易。已知二壬基萘磺酸钠盐的 δ 为10.5, 伯、仲、叔烷基胺盐(或酸盐)的 δ 分别为13.5、12.5、10.5, 壬基酚聚氧乙烯醚为8.6。非水溶液中表面活性剂的溶解度和离子型表面活性剂在水溶液中的情况相似, 有一个溶解度开始急剧增加的温度。

在非水溶液中表面活性剂也能形成胶束(参见表9-5), 例如 α -单油酸酯的环己烷溶液, 由实验确认在较窄小的浓度范围内有一较确定的临界胶束浓度 cmc 。一般认为, 非水溶液中表面活性

表 9-5 一些表面活性剂非水溶液的胶束聚集数和cmc

表面活性剂	介质	温度 (°C)	浓度 (%)	胶束 聚集数	测定方法	cmc 摩尔/升(°C)
α -甘油单癸酸酯	苯 氯苯	室温	0.2~1	42	光散射	1×10^{-3} (28~30)
$C_{11}H_{23}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	苯 氯苯	室温	0.2~1	73	光散射	3.65×10^{-3} (28~30)
$C_{15}H_{31}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	苯 氯苯	室温	0.2~1	15	光散射	1.8×10^{-3} (28~30)
α -甘油单硬脂酸酯	苯 氯苯	室温	0.2~1	11	光散射	4.47×10^{-3} (28~30)
α -甘油单油酸酯	苯	20	0.01~0.06	19	光散射	
$n-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_2H$	苯	室温	<1.2	34	光散射	
$n-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	苯	48	0.06~0.3	1.22	蒸气压	
$n-C_{11}H_{23}O(C_2H_4O)_6H$	苯	室温	<1.2	99	光散射	
$n-C_{11}H_{23}O(C_2H_4O)_6H$	苯	48	0.08~0.3	1.1	蒸气压	
$n-C_8H_{17}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30		约5	核磁共振	$(1.5 \sim 1.7) \times 10^{-2}$ (30)
	CCl ₄	33		5	核磁共振	$(2.6 \sim 3.1) \times 10^{-2}$ (30)
	氯苯					$(5 \sim 5.5) \times 10^{-2}$ (30~36)
$n-C_8H_{17}N^+H_3C_5H_{11}COO^-$	苯	30		约3	核磁共振	
$n-C_8H_{17}N^+H_3C_{11}H_{23}COO^-$	苯	30		约7	核磁共振	
$n-C_{10}H_{21}N^+H_3C_2H_5COO^-$	CCl ₄	33		4	核磁共振	
$n-C_{12}H_{25}N^+H_3C_3H_7COO^-$	环己烷					5.1×10^{-2} (30)
$(C_7H_{15}COO)_2Zn$	甲苯	111	无限稀	6.3	沸点升高	
$(C_{11}H_{23}COO)_2Zn$	甲苯	111	0.6~1.9	5~6	沸点升高	
$(C_7H_{15}COO)_2AlOH$	苯	30	0.08~0.3	200~370	蒸气压	
$(C_{11}H_{23}COO)_2AlOH$	苯	30	0.02~0.4	200~920	蒸气压	
$C_9H_{19}COOLi$	异辛烷	32	0.2~0.6	37~96	蒸气压	

续表 9-5

表面活性剂	介质	温度 (℃)	浓度 (%)	胶束 聚集数	测定方法	cmc 摩尔/升(℃)
琥珀酸二丁酯磺酸钠	苯	40	0.4~4	9~25	蒸气压	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ (25℃ 荧光法)
琥珀酸二辛酯磺酸钠	苯	40	0.4~4	9~18	蒸气压	
二壬基萘磺酸钠	苯	35	0.5~10	7	蒸气压	
$[(C_8H_{17})_2N^+H_2]_2SO_4^-$	苯	5	0.3~6.7	1.0~2.8	凝固点	
$[(C_{10}H_{21})_2N^+H_2]_2SO_4^-$	苯		0.2~1.1	38	光散射	
$[(C_8H_{17})_3N^+H]HSO_4^-$	苯		2~8	2	光散射	
$(C_{12}H_{25})_3NHBr$	甲苯	50	0.2~5	1.1~1.7	蒸气压	
$(C_{12}H_{25})_4N^+Br^-$	甲苯	50	0.3~3	2.1~12.6	蒸气压	
$C_{12}H_{25}(C_3H_7)N^+(CH_3)_2Br^-$	苯	40	0.3~3	2~9	蒸气压	
$(C_{12}H_{25})_2N^+(CH_3)_2Br^-$	苯	50	4	6	水加溶法	
$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O(EO)_6H$	苯	37		2	水加溶法	
$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O(EO)_7H$	苯			2	水加溶法	

剂所形成的胶束，有时是二聚体、三聚体以及胶束的缔合体。其胶束结构往往是烷基部分在外侧而伸向溶液，极性基部分在内侧而相互缔合，它是与水溶液中相反类型的胶束。因此，其非水溶液会呈现出一些与水溶液截然不同的性能。离子型表面活性剂在非极性溶剂中不电离，它仅以离子对形式存在于非极性溶剂的溶液中，于是，胶束的形成主要是借助于离子对间的偶极-偶极作用力。因而，胶束聚集数较小且胶束的大小分布较宽，有一个胶束化分布平衡存在，没有明显的cmc值。

研究非水溶液胶束大小的方法，一般仍可运用探索水溶液中胶束的实验技术，如凝固点下降、沸点升高、蒸气压降低以及渗透压测定等依数性方法，还有光散射，超离心沉降等其它方法。

非水溶液体系中表面活性剂形成胶束的原因和阻碍胶束成长的因素，分别是极性基团间的相互吸引（非离子型的往往还有氢

键作用力)和烷基的空间位阻。一般随着烷基碳原子和支链程度的增加,会更多地阻碍胶束的形成。烷基相同而极性基不同的表面活性剂,随其极性基的不同而胶束聚集数多少的顺序为:阴离子型>阳离子型>非离子型。它还由于平衡离子的不同而变化,如离子体积较大的就不易形成胶束。此外,相似于苯基硬脂酸碱金属盐的苯溶液一类体系,在无水存在时形成链状胶束,稍有水分存在时变成聚集数少的球形胶束,表面活性剂分子的极性基团间相互吸引,并与水分子作用,将极性基团带着水分子微细聚集体缔合于球心,而疏水基伸展到非极性溶剂中。

通常认为表面活性剂在水溶液中对有机物的增溶现象是由于形成胶束所致。然而,发现它在非水溶液体系中的增溶水等不完全由于胶束的存在,例如在低浓度壬基酚聚氧乙烯醚的苯溶液中即使没有形成胶束,也能增加水或甲醇等的溶解度,这可能是由于极性分子在非极性有机溶剂中与表面活性剂极性基团相互作用的结果。这种增溶的特性会引起原在无水时不形成胶束的一些非离子型表面活性剂产生胶束,或胶束量少的一些磺酸盐型阴离子表面活性剂进一步增大胶束量等。

从琥珀酸二酯磺酸钠(Aerosol OT)溶液中水的增溶来看,起始时水是结合在胶束中活性最大的部位,所以增溶热 ΔH_s 是水与表面活性剂极性基的结合热,随着水增溶量的增多,其增溶热逐渐接近于水分子的凝聚热(约46千焦/摩尔)。在表面活性剂非水溶液中水的增溶也能促使第二种水溶性物质(如无机电解质或水溶性染料)增溶于水中,这种二次增溶的性能与水溶液中油溶性物质溶于已增溶的有机油类一样,都具有重要的实用意义。

一般,有机溶剂的表面张力都较低,加入表面活性剂之后,非水溶液的表面张力一般变化不大,甚至还往往升高(氟碳链表面活性剂是例外),如 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ 的乙醇溶液和 $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{N}\cdot\text{HBr}$ 的甲苯溶液,它们的表面张力随活性剂浓度增加几乎不变,但到一定程度后却呈现明显的上升,此现象正好与水溶液中

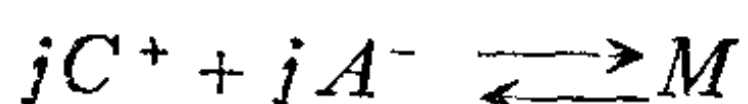
的情况相反，所以在水溶液中对表面活性剂的一些描述观念不一定能套用于非水溶液中。

9.4 胶束形成的热力学及其影响因素

9.4.1 相分离理论

这是一种将胶束化当作相分离的处理方法，它认为胶束是溶液中产生的一种液状“假相”(Pseudo Phase)，相分离是从 cmc 开始， cmc 为尚未达到相分离时表面活性剂的饱和浓度。

关于离子型表面活性剂溶液中胶束的形成有以下平衡：



式中 C^+ 、 A^- ——分别代表表面活性剂的阳离子和阴离子；

M 、 j ——分别代表胶束及其聚集数。

胶束是由 j 个表面活性离子的聚集体和在四周会集的反号离子组成的。每摩尔活性剂分子形成胶束的标准自由能变化为

$$\Delta G_{ps}^0 = -RT \ln [a_M^{(1/j)} / a_+ a_-] \quad (9.4-1)$$

式中 a_M 、 a_+ 、 a_- ——分别为胶束、正离子和负离子在水溶液中的活度；

ps ——表明相分离理论。

这样，胶束作为一相存在，则 $a_M = 1$ 。而且

$$a_+ a_- = f_+ x_+ f_- x_- = f_{\pm}^2 x_+ x_-$$

式中 f_+ 、 f_- 、 f_{\pm} ——分别为正负离子活度系数及它们的平均活度系数；

x_+ 、 x_- ——分别为正、负离子的摩尔分数。

有关表面活性剂溶液的 cmc 往往很小，可以认为 $f_{\pm} = 1$ ， $x_+ = x_- = cmc(x)$ ，它是以摩尔分数表示。于是

$$\Delta G_{ps}^0 = RT \ln f_{\pm}^2 x_+ x_- = 2RT \ln cmc(x) \quad (9.4-2)$$

基于Gibbs-Helmholtz公式

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

因此，每摩尔活性剂分子形成胶束的标准热焓变化和由公式

$$(\Delta H_{p,s}^0 - \Delta G_{p,s}^0)/T$$

求得的标准熵变化分别为

$$\Delta H_{p,s}^0 = -2RT^2(\partial \ln cmc(x)/\partial T)_p \quad (9.4-3)$$

$$\Delta S_{p,s}^0 = -2R \ln cmc(x) - 2RT \left(\frac{\partial \ln cmc(x)}{\partial T} \right)_p \quad (9.4-4)$$

对于非离子型表面活性剂溶液中胶束的形成可用如下的平衡表示：



在此相平衡中，每摩尔活性剂分子(N)形成胶束的标准自由能变化是

$$\Delta G_{p,s}^0 = -RT \ln a_M^{(1/j)}/a_N \quad (9.4-5)$$

式中 a_N ——表示非离子型表面活性剂分子在水溶液中的活度。采用上述离子型表面活性剂的类似处理方法，可近似地得到

$$\Delta G_{p,s}^0 = RT \ln cmc \quad (9.4-6)$$

$$\Delta H_{p,s}^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln cmc}{\partial T} \right)_p \quad (9.4-7)$$

$$\Delta S_{p,s}^0 = -R \ln cmc - RT \left(\frac{\partial \ln cmc}{\partial T} \right)_p \quad (9.4-8)$$

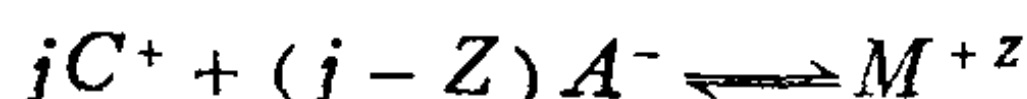
从实验测定发现，在 cmc 区域的物理性质随表面活性剂加入总浓度的增加而发生连续性变化，这说明具有物性不连续性变化的胶束成“相”之设想偏离了事实。另外，在实验中还发现，不少表面活性剂溶液如一些烷基硫酸钠水溶液，在总浓度继续增至 cmc 以后，溶液表面张力仍随之不断地下降，这也表明相分离理论对于成“相”的胶束与水溶液中活性剂分子达到平衡后两相化学势相等，从而促使水溶液相中表面活性剂活度在总浓度达 cmc 以

后能保持恒定，导致表面张力基本不变的描述并非完全符合实际。它只限于活度为恒定值的活性剂，对于解释添加物（无机盐或高级醇等）引起 cmc 减少等现象是适用的。所以，相分离理论未能确切地描述胶束的形成，它只不过是一种处理方法而已。

9.4.2 质量作用定律描述

质量作用定律描述的基本观点认为胶束形成是一种缔合的过程，表面活性剂溶液中浓度在 cmc 以上时，胶束与分子(或离子)是共存的，表面活性剂分子(或离子)以半衰期约为 10^{-3} 秒的速度不断反复地集散合离，与所形成的胶束建立了一动态平衡。

对于离子表面活性剂在溶液中的平衡可表示为



这是以阳离子表面活性剂为例的缔合平衡式。

式中 M^{+Z} ——是 j 个表面活性正离子和 $(j - Z)$ 个反号离子固定结合所形成的聚集体。上式的平衡常数为

$$K'_M = \frac{F[M^{+Z}]}{[C^+]^j[A^-]^{j-Z}} \quad F = f_{M^{+Z}} / f_{C^+}^j \times f_{A^-}^{(j-Z)} \quad (9.4-9)$$

式中 f ——活度系数。

若溶液较稀或各活度系数接近于常数，则

$$K_M = \frac{[M^{+Z}]}{[C^+]^j[A^-]^{j-Z}} \quad (9.4-10)$$

以质量作用定律描述胶束形成的标准自由能变化 $\Delta G_{M_a}^0$ 为

$$\Delta G_{M_a}^0 = - \frac{RT}{j} \ln \frac{F[M^{+Z}]}{[C^+]^j[A^-]^{j-Z}} \quad (9.4-11)$$

当未加电解质的溶液浓度为 cmc 时， $[C^+] = cmc \approx [A^-]$ ，若胶束聚集数较大(即 j 值大)的情况下，溶液活性剂分子浓度很小，胶束浓度(胶束量)也极小时，则(9.4-11)式中的 $\left(\frac{1}{j}\right) \ln F[M^{+Z}]$

项可略，于是

$$\Delta G_{M_a}^0 = \left(2 - \frac{Z}{j}\right) RT \ln cmc \quad (9.4-12)$$

如果所有反号离子都固定结合在胶束上, 则 $Z = 0$, 使胶束所带的有效电荷为零, 因此, (9.4-12)式可变为

$$\Delta G_{M_a}^0 = 2RT \ln cmc \quad (9.4-13)$$

此式虽与相分离理论所导出的(9.4-2)式在形式上相同, 但它们表达的标准自由能变化各不相同。在相分离理论中胶束为另一相, 溶液内各组分的总摩尔数只包括水、表面活性离子与反号离子三者的摩尔数; 而质量作用定律所描述的, 其溶液的总摩尔数中除了上述的之外, 还将胶束的摩尔数算入。在 cmc 时溶液的浓度很稀, 胶束的摩尔数更是极少, 所以, (9.4-13)与(9.4-2)两式会十分相符。若 $Z = j$, 胶束没有与反号离子结合, (9.4-12)式则成为

$$\Delta G_{M_a}^0 = RT \ln cmc \quad (9.4-14)$$

对于非离子型表面活性剂在溶液中与胶束的平衡可表示如下:



则
$$\Delta G_{M_a}^0 = -RT \ln \frac{[M]^{1/j}}{[N]} = RT \ln [N] - \frac{RT}{j} \ln [M] \quad (9.4-15)$$

当溶液浓度为 cmc 时, 尤其是在 j 相当大的情况下, 上式的 $\frac{RT}{j} \ln [M]$ 项可略而变成

$$\Delta G_{M_a}^0 = RT \ln [N] = RT \ln cmc \quad (9.4-16)$$

(9.4-16)与(9.4-14)两式在形式上是一致的。

从(9.4-12)式可知, 形成胶束的标准热焓变化及标准熵变化分别是

$$\Delta H_{M_a}^0 = - \left(2 - \frac{Z}{j}\right) RT^2 \left(\frac{\partial \ln cmc}{\partial T} \right)_P \quad (9.4-17)$$

$$\text{和} \quad \Delta S_{Ma}^0 = - \left(2 - \frac{Z}{j} \right) R \left[\ln cmc + T \left(\frac{\partial \ln cmc}{\partial T} \right)_P \right] \quad (9.4-18)$$

9.4.3 最可几胶束的处理

对于计算胶束形成的标准自由能变化，另有一种处理方法，即设想溶液里有在最可几胶束中集合或逸离一表面活性分子的平衡，例如：



于是其标准自由能变化为

$$\Delta G_{MaP}^0 = -RT \ln \frac{F[M^{+(j+1)}]}{[C^+][M^{+j}]} \quad (F = f_{M^{+(j+1)}}/f_{C^+} \times f_{M^{+j}}) \quad (9.4-19)$$

上式注脚 MaP 表示仍用质量作用定律描述的最可几胶束处理方法，其中 j 的含意与前面质量作用定律所描述的不同，它是胶束最可几聚集数。若以 cmc 时的平衡浓度计算，则

$$[M^{+(j+1)}] \approx [M^{+j}] \text{ 和 } [C^+] \approx cmc$$

当溶液很稀时， F 接近于1， $\ln F$ 可略，于是

$$\Delta G_{MaP}^0 = RT \ln cmc \quad (9.4-20)$$

此式与(9.4-14)、(9.4-16)式在形式上相同，但所含物理意义各不相同。这种处理相应的有

$$\Delta H_{MaP}^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln cmc}{\partial T} \right)_P \quad (9.4-21)$$

$$\Delta S_{MaP}^0 = -RT \left(\frac{\partial \ln cmc}{\partial T} \right)_P - R \ln cmc \quad (9.4-22)$$

利用上述三式可计算表面活性剂水溶液的热力学函数。在 cmc 时，溶液浓度一般是稀的， ΔH_{MaP} 与 ΔH_{MaP}^0 相近，在最可几胶束所建立的平衡 $\Delta G_{MaP} = 0$ ，故

$$\Delta S_{MaP} \approx \frac{\Delta H_{MaP}^0}{T}$$

关于 $C_{12}H_{25}(NC_5H_5)^+Br^-$ 水溶液在不同温度时的计算数据列

于表9-6。表上的数据说明，在标准状态下所有温度时的 ΔG_{Mop}^0 都是负值，胶束的形成可发生。但 ΔH_{Mop}^0 却随温度的升高自正值变为负值，这是由于两种因素的相互影响所造成的，一种因素是表面活性离子的聚集会放出胶束化热，另一种是表面活性离子的聚集会破坏其周围水分子在低温时以氢键联系的有序排布，因此需要吸收较多的热，故 ΔH_{Mop}^0 显示正值。当温度升高到一定值以上，水的这种有序排布由于分子的热运动随之加剧而变少，于是胶束的形成对水有序排布的破坏也就越少，所以 ΔH_{Mop}^0 显示出随温度升高而负得越多。 ΔS_{Mop} 值随着温度的提高由正值变为负值，这也是由于表面活性离子所形成的胶束从无序变为有序和水分子自有序变成无序两过程综合效应的结果。

表 9-6 $C_{12}H_{25}(NC_5H_5)^+Br^-$ 在水溶液中形成胶束的热力学函数

温度 (K)	cmc		ΔG_{Mop}^0 (kJ/mol)	ΔH_{Mop}^0 (kJ/mol)	ΔS_{Mop}^0 (J/mol×K)	ΔS_{Mop} (J/mol×K)
	(m)	(X)				
278.2	0.0115	2.07×10^{-4}	-19.6	5.56	90.4	20.0
283.2	0.0112	2.02×10^{-4}	-20.0	2.51	79.5	8.87
288.2	0.0110	1.98×10^{-4}	-20.4	0.084	71.1	2.89
293.2	0.0112	2.02×10^{-4}	-20.8	-2.26	62.8	-7.78
298.2	0.0114	2.05×10^{-4}	-21.1	-4.06	56.9	-13.6
303.2	0.0118	2.12×10^{-4}	-21.3	-5.48	52.3	-18.1
308.2	0.0122	2.20×10^{-4}	-21.6	-6.57	48.5	-21.3
313.2	0.0128	2.30×10^{-4}	-21.8	-7.41	46.0	-23.6
318.2	0.0135	2.43×10^{-4}	-22.0	-7.95	44.4	-25.1
323.2	0.0140	2.52×10^{-4}	-22.3	-8.43	42.7	-26.1
328.2	0.0148	2.66×10^{-4}	-22.5	-8.83	41.5	-26.9
333.2	0.0154	2.77×10^{-4}	-22.7	-9.25	40.3	-27.7
338.2	0.0163	2.93×10^{-4}	-22.9	-9.79	38.6	-29.0
343.2	0.0172	3.10×10^{-4}	-23.1	-10.6	36.3	-30.9

9.4.4 cmc与直碳氢链中碳原子数关系之理论解释

运用表面活性分子(或离子)与胶束的平衡关系，表面活性剂在溶液中的单体化学势 μ_d 与胶束态的化学势 μ_M 必然相等，按照

统计热力学的方法处理，它们分别为

$$\mu_M = \tilde{N} \left[-x - kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} v}{h^3} - kT - kT \ln q(T) - p v_M \right] \quad (9.4-23)$$

$$\mu_{dt} = \tilde{N} \left[-x' - kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} + kT \ln \frac{C_i \tilde{N}}{1000} - kT \ln q'(T) + p v_{dt} \right] \quad (9.4-24)$$

式中 \tilde{N} 、 k 、 h ——分别表示Avogadro、Boltzmann和Planck常数；

m 、 v ——分别表示分子质量和分子自由体积；

x 、 x' ——分别表示表面活性剂在胶束及溶液中的能量；

$q(T)$ 、 $q'(T)$ ——分别表示在上述两种状态中的分子内配分函数(在此可认为两者相等)；

v_M 、 v_{dt} ——分别表示两种状态中的分子体积(p 为常压时 $p v_M$ 和 $p v_{dt}$ 两项均可略)；

C_i ——表示表面活性剂的体积摩尔浓度，平衡态时相当于 cmc 。

于是

$$\ln C_i = \ln \frac{1000}{\tilde{N} v} - \frac{x - x'}{kT} - 1 \quad (9.4-25a)$$

$(x - x')$ 为胶束状态和分子状态的能差，其中有分子碳氢链的内聚能 $N_c W$ 变化，它是由每一个 CH_2 基的内聚能 W 和碳氢链中碳原子数 N_c 的乘积；若是表面活性离子，还有电能 E_{el} 的变化，所以，(9.4-25a)式可写为

$$\begin{aligned} \ln C_i &= \ln \frac{1000}{\tilde{N} v} - 1 - \frac{N_c W}{kT} + \frac{E_{el}}{kT} \\ &= A_1 - \frac{N_c W}{kT} + \frac{E_{el}}{kT} \quad \text{常数项 } A_1 = \ln \frac{1000}{\tilde{N} v} - 1 \end{aligned} \quad (9.4-25b)$$

离子型表面活性剂的 E_e 项与溶液的离子浓度关系，可应用扩散双电层理论求出。设胶束“表面”是平的，电势 ψ 与电荷密度 ρ 服从 Poisson 关系式，则

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = -\frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum Z_i n_i \times 10^6 \times e \times \exp\left(\frac{-Z_i e \psi}{kT}\right) \quad (9.4-26)$$

式中 ∇^2 ——表示 $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ；

ε_0 、 ε_r ——分别为真空介电常数 (8.854×10^{-12} 法/米) 和介质的相对介电常数；

Z_i ——表示离子价数(正或负)；

n_i ——表示每毫升中的离子数；

e ——表示电荷常数(它等于 1.6022×10^{-19} C)。

如扩散双电层只是在离开胶束“表面”的垂直距离 x 处分布，那么(9.4-26)式就可简化，且在等号两边乘以 $2d\psi/dx$ ，即可得

$$d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = -\frac{2 \times 10^6}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum Z_i n_i e \times \exp\left(\frac{-Z_i e \psi}{kT}\right) d\psi \quad (9.4-27)$$

胶束“表面”电势由0积分至 ψ_0 ，也就是

$$\int_0^{\psi_0} d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = -\frac{2 \times 10^6}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum \frac{Z_i n_i e kT}{-Z_i e} \int_0^{\psi_0} d\left(\exp\frac{-Z_i e \psi}{kT}\right)$$

由于 $x \rightarrow \infty$ 时， $\psi \rightarrow 0$ ，则 $\frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0$ ，于是

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}^2 = \frac{2 \times 10^6 kT}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum n_i \left(\exp\frac{-Z_i e \psi_0}{kT} - 1\right) \quad (9.4-28)$$

根据体系电中性原则，表面电荷与体相电荷的符号相反而总数相等，所以表面电荷密度 σ 与体相电荷密度 ρ 的关系为

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho dx = \varepsilon_0 \varepsilon_r \int_0^\infty \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx$$

$$= \varepsilon_0 \varepsilon_r \int_0^\infty \frac{d\psi}{dx} d\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} \quad (9.4-29)$$

代入(9.4-28)式的等号左边项, 则

$$\left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}\right)^2 = \frac{2 \times 10^6 kT}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum n_i \left(\exp \frac{-Z_i e \psi_0}{kT} - 1\right)$$

或
$$\frac{\sigma^2}{2 \times 10^6 \varepsilon_0 \varepsilon_r kT} = \sum n_i \left(\exp \frac{-Z_i e \psi_0}{kT} - 1\right) \quad (9.4-30)$$

一般, 离子型表面活性剂的多数是1-1型电解质, 现以阴离子型表面活性剂为例, 其 ψ_0 为负值, 如果 ψ_0 值较大, 则胶束“表面”电荷密度也大, 即 $Z_i e \psi_0 \gg kT$, 那么(9.4-30)式就变成

$$\begin{aligned} \frac{\sigma^2}{2 \times 10^6 \varepsilon_0 \varepsilon_r kT} &= n_+ \left(\exp \frac{-e \psi_0}{kT} - 1\right) + n_- \left(\exp \frac{e \psi_0}{kT} - 1\right) \\ &= n_- \exp \frac{e \psi_0}{kT} = \frac{\tilde{N} C'_i}{1000} \exp \frac{e \psi_0}{kT} \\ &\quad (n_i = n_+ = n_-) \end{aligned} \quad (9.4-31a)$$

此式也同样适用于阳离子型表面活性剂, 式中 n_i 可作为每毫升溶液中的反号离子数, 而 C'_i 可视为反号离子的体积摩尔浓度。将(9.4-31a)式变换成以下形式:

$$\ln \frac{\sigma^2}{2000 \varepsilon_0 \varepsilon_r \tilde{N} kT C'_i} = e \psi_0 / kT \quad (9.4-31b)$$

或
$$e \psi_0 = kT \left(\ln \frac{\sigma^2}{2000 \varepsilon_0 \varepsilon_r \tilde{N} kT} - \ln C'_i \right) \quad (9.4-31c)$$

这就是一个表面活性离子从溶液内转为胶束状态所需的电功。不过, 胶束或多或少会结合一些反号离子, 使胶束表面部分电性中和, 因此, 需要有一与反号离子结合程度有关的经验常数 K_0 来修正所需的电功值, 由此所得的 $K_0 e \psi_0$ 就称为有效电功。于是

$$E_{el} = K_0 kT \left(\ln \frac{\sigma^2}{2000 \varepsilon_0 \varepsilon_r \tilde{N} kT} - \ln C'_i \right) \quad (9.4-32)$$

将(9.4-32)式代入(9.4-25)式, 即可得

$$\ln C_i = A_i - \frac{N_c W}{kT} + K_0 \left(\ln \frac{\sigma^2}{2000 \varepsilon_0 \varepsilon_r \tilde{N} kT} - \ln C_i' \right) \quad (9.4-33a)$$

$$\text{或} \quad \ln C_i = A - \frac{N_c W}{kT} - K_0 \ln C_i' \quad (9.4-33b)$$

$$[A = A_i + K_0 \ln(\sigma^2 / 2000 \varepsilon_0 \varepsilon_r \tilde{N} kT)]$$

(9.4-33b)式定性地解释了临界胶束浓度 (因 $C_i = cmc$) 与直链碳氢链中碳原子数及其它参数的关系。它显示了(9.3-19)式中常数 A 、 B 的数值与亲水基的影响有关。此基本公式也可用其它方法导得。当外加1-1型无机盐时, C_i' 等于表面活性剂的反号离子浓度 (亦是 C_i) 和外加反号离子浓度 C_e (相当于无机盐浓度) 的总和, 即 $C_i' = C_i + C_e$ 。

倘若溶液中多种1-1型表面活性离子和外加1-1型无机盐存在时, 表面活性剂总浓度应为 C_T , 而第 i 种表面活性剂在所有表面活性剂中所占的摩尔分数为 x_i , 那么导得的公式应是

$$\ln C_T x_i = A - \frac{N_{ci} W}{kT} - K_0 \ln (C_T + C_e) + \ln x_{Mi} \quad (9.4-34)$$

式中 x_{Mi} ——代表 i 组分在胶束中的摩尔分数;

$C_T x_i$ ——代表 i 组分在溶液中与胶束平衡时的浓度。

(9.4-33b)与(9.4-34)两式联立消去常数 A , 可得

$$x_{Mi} / C_T (C_T + C_e)^{K_0} = x_i / C_i (C_i + C_e)^{K_0} \quad (9.4-35)$$

由于混合胶束中所有表面活性剂的摩尔分数和 $\sum x_{Mi} = 1$, 于是(9.4-35)式可变为

$$\frac{1}{C_T (C_T + C_e)^{K_0}} = \sum \frac{x_i}{C_i (C_i + C_e)^{K_0}} \quad (9.4-36)$$

可以认为, C_T 相当于混合表面活性剂的 cmc , 它可用此式由 i 组分表面活性剂单独存在的 cmc 值 (即 C_i) 计算而求得。

当溶液中没有外加无机盐 (即 $C_e = 0$) 时, 则

$$\frac{1}{C_T^{(1+K_0)}} = \sum \frac{x_i}{C_i^{(1+K_0)}} \quad (9.4-37)$$

然而, 对于非离子型表面活性剂($K_0 = 0$)或存在的无机盐过量($C_s \gg C_T$ 或 C_i), 即变成

$$1/C_T = \sum x_i/C_i \quad (9.4-38)$$

9.4.5 影响临界胶束浓度的因素

除了9.3.3所述表面活性剂碳氢链长及亲水基团聚氧乙烯中乙氧基链节数会影响 cmc 值外, 在表面活性分子的化学结构方面也存在碳氢支链及极性基位置的影响。例如:

$C_{10}H_{21}SO_4Na$ 和 $C_{14}H_{29}SO_4Na$ 的 cmc 分别为 3.3×10^{-2} 和 2.4×10^{-3} (M, $40^\circ C$); $C_{10}H_{21}SO_3Na$ 和 $C_{14}H_{29}SO_3Na$ 的 cmc 依次为 4.1×10^{-1} 和 2.5×10^{-3} (M, $40^\circ C$); $p-n-C_7H_{15}C_6H_4SO_3Na$ 和 $p-n-C_{14}H_{29}C_6H_4SO_3Na$ 的分别为 2.1×10^{-2} 和 6.6×10^{-4} (M, $75^\circ C$); $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$ 和 $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ 的依次为 6.8×10^{-2} 和 9.2×10^{-4} (M, $25^\circ C$)。它们在水溶液中的 cmc 值都有随碳氢链长而减少的规律。含聚乙氧基非离子型表面活性剂的 cmc 也是如此, 不过它随乙氧基链节数的增加而稍有升高(参见表9-2)。

关于支链的影响可选 $(C_8H_{17})_2N(CH_3)_2Cl$ 为例, 其 cmc 为0.0266M, 而 $C_8H_{33}N(CH_3)_3Cl$ 的 cmc 是0.0014M, 支链的空间位阻, 导致非极性基团间的相互作用减弱, 从而引起它们形成胶束所需平衡的 cmc 升高。

极性基在分子中位置的影响可举烷基硫酸钠为例, 对于硫酸基位置在烷基第四个碳原子上的 $RCH(CH_2C_2H_5)SO_4Na$, 其十四碳烷基的 cmc 为0.00515(M, $40^\circ C$), 硫酸基在第五个碳原子上的十四碳烷基硫酸钠的 cmc 为0.00675(M, $40^\circ C$), 而以硫酸基处于第七个碳原子上的 cmc 为最高(0.0097M, $40^\circ C$)。

在饱和碳氢链中的其它取代基如苯基或双键基团也会影响它的 cmc 值。例如, 含有苯基的 $p-n-C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$, 它的 cmc ($35^\circ C$ 时为 1.5×10^{-2} M)比 $C_8H_{17}SO_3Na$ ($40^\circ C$ 时的 cmc 为 $1.6 \times$

10^{-1}M)的低, 但较 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ (40°C 时的 cmc 为 $2.5 \times 10^{-3}\text{M}$)的高, 说明苯基的引入会使其 cmc 比同碳数直链烷基团的高。另外, 与饱和烷基相比, 当碳氢链中含双键时, 也有较高的 cmc , 如 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$ 硬脂酸钾(55°C , cmc 为 $4.5 \times 10^{-4}\text{M}$)与 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$ 油酸钾(55°C , cmc 为 $1.2 \times 10^{-3}\text{M}$)就是一对明显的例子。在疏水基中引入其它极性基(例如醚基 $-\text{O}-$ 或羟基 $-\text{OH}$ 等)也会使 cmc 增大, 如 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_4\text{Na}$ 的 cmc (50°C , $4.8 \times 10^{-3}\text{M}$)比 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_4\text{Na}$ (40°C , $2.4 \times 10^{-3}\text{M}$)的大。

含氟的碳链, 尤其是全氟碳链的表面活性剂具有很低的 cmc , 例如 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONa}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOK}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ 等的 cmc 分别为 0.0091M (30°C)、 0.0063M (50°C)、 0.0085M (75°C), 它们与上述的 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ 40°C 时之 cmc 值作比较, 显然均是低得多。

有机反号离子对表面活性离子的 cmc 有显著的降低作用, 而无机金属反号离子的影响不大。表面活性反号离子往往对于胶束的形成有促进作用。 25°C 时 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ 的 cmc 值为 0.016M , 加入了 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 能使其 cmc 降低达 0.00004M 。产生这种现象的主要原因是正、负表面活性离子间的库仑引力, 使其相互结合而成为 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, 它们都具有足够长的碳氢链可促使胶束形成。这种强烈的促进作用也表现在溶液的表面或界面吸附方面。

9.5 表面活性剂的应用

9.5.1 增溶和乳化

增溶是指在表面活性剂存在下使溶解性低的物质于溶剂中达到溶解度以上的表观溶解现象。一般, 常见于水不溶性物质溶入表面活性剂 cmc 以上所形成的胶束中。在易溶于水的表面活性剂中亲油基越长, 胶束越易形成, 它的增溶量也越多。增溶量的增长也会在一定程度上使其胶束变大。

倘若被增溶物质的化学结构不同，它们的增溶量也是不同的，同系物中分子越大的增溶量越小，烷基链长度相同的，极性物质的增溶量比非极性物质的大。非极性物质被增溶时常在胶束中心呈夹层或夹心溶解，如烃类物质；高级醇、胺和脂肪酸等极性的难溶物质被增溶时，在构成胶束的活性剂分子之间填充空隙呈栅状混合胶束溶解，这类增溶量会比前者更大；还有一些水溶性不大甚至不溶于水的极性物质可吸附在胶束表面亲水基部位而增溶，例如染料中的曙红、碱性蕊香红6G或橙黄OT、黄AB等，此类增溶量比第一类少得多。

将一液体以微粒状分散于另一与之互不相溶的液相中，所形成的乳状体系称为乳液或乳浊液。根据连续相介质（基液）是油相，会形成油包水型(W/O)的乳液，若是水相，生成的乳液为水包油型(O/W)的。它们的主要影响因素是作为乳化剂的表面活性物质种类。一般能较多地溶解乳化剂的液相，表面活性物质具有与之亲和的基团较多时，此液相就容易形成连续相。

工业上广泛采用制取乳液的方法是分散法，它是将一种液体以微粒状态分散到另一种溶液中而制成乳液。另一方法是凝聚法，它是将分散物质已分散成分子的一种液体（如先将欲乳化的物质溶解于溶剂中等），加至另一种溶液中，使之聚集达到所需的微粒大小。在实用上，乳化剂的选择和乳化法是乳化好坏的重要因素。作为选择乳化剂的指导常使用表面活性剂的亲水亲油平衡值(HLB)。在油水混合搅拌时，为了使乳化剂分子或离子能迅速地吸附在新生成的液滴界面上，从而形成韧性的表面活性剂膜，以降低界面能而防止油和水分分离回复原状，就务必讲究乳液的配制方法及对其采取稳定化措施。

乳液的稳定化措施，常采用：尽量缩小两液相的比重差；利用增稠剂提高连续相的粘度，讲究乳化法尽可能促使乳液中的微粒变细；选择乳化剂使乳液中的微粒表面形成扩展的双电层和韧性的吸附相。

增溶和乳化在日常生活用品中所应用的例子是化妆品，在工农业中常见的应用例子有乳液聚合（参见表9-7）和配制的杀虫

表 9-7 合成树脂和合成橡胶乳液聚合可用的表面活性剂

表面活性剂	聚合目的物*											
	PVC	PVAc	PE	PP	PS	PMA	PV,C	AS	ABS	SBR	CR	NBR
脂肪酸皂				+	+			+	+	+	+	+
歧化松香酸皂								+	+	+	+	+
烷基磺酸钠	+		+	+	+		+	+	+			
烷基苯磺酸钠			+	+	+			+		+		
烷基萘磺酸钠			+	+	+		+	+	+			
烷基硫酸钠	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	
烷基聚氧乙烯硫酸钠		+			+	+		+	+			
烷基烯丙基聚氧乙烯硫酸钠		+			+	+		+	+			
二烷基2-磺基琥珀酸钠		+	+	+	+	+		+	+	+		
二环己基2-磺基琥珀酸钠									+			
烷基聚氧乙烯磷酸钠		+	+			+		+	+			
烷基烯丙基聚氧乙烯磷酸钠		+				+		+	+			
萘磺酸-甲醛缩合物钠盐	+				+				+	+	+	+
脂肪酸甘油酯	+		+	+	+		+	+	+			
失水山梨醇脂肪酸酯	+		+	+	+		+	+	+			
脂肪酸聚甘油酯	+		+	+	+		+	+	+			
脂肪酸甘油聚氧乙烯(20)醚	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
脂肪酸失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
脂肪酸聚氧乙烯乙二醇酯	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
脂肪酸聚氧丙烯乙二醇酯	+		+	+	+		+	+	+			
烷基聚氧乙烯醚	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
烷基烯丙基聚氧乙烯醚	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物		+	+	+	+	+		+	+			
二烷基二甲基氯化铵					+							

* PVC: 聚氯乙烯; PVAc: 聚醋酸乙烯; PE: 聚乙烯; PP: 聚丙烯; PS: 聚苯乙烯; PMA: 聚丙烯酸甲酯等; PV,C: 聚偏二氯乙烯; AS: 丙烯腈-苯乙烯共聚树脂; ABS: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚树脂; SBR: 苯乙烯-丁二烯橡胶; CR: 丁二烯橡胶; NBR: 丙烯腈-丁二烯橡胶。

农药制剂。

润肤护肤的雪化膏、露液或冷霜是化妆品中最突出的一些例子。雪化膏是以护肤的角鲨烷($C_{30}H_{62}$)10%~20%或羊毛脂和液蜡类(往往还添加高级醇如硬脂醇和软脂醇等约2%)作为油相,也有用硬脂酸、软脂酸加高级醇代替的,且以单硬脂酸甘油酯、失水山梨醇聚氧乙烯单硬脂酸酯(或单油酸酯)等为表面活性剂制成的O/W型乳液,水相中尚可添加湿润和润滑剂(甘油、丙二醇等)以及少量的香料、防腐剂。油相量低于10%而水相量相应地增加,即可制成O/W型露液。倘若增加油脂和液蜡而使油相量大于50%,甚至达到85%,再加入良好的表面活性剂又可制成W/O型的冷霜,其中油脂常是羊毛脂、凡士林或橄榄油等;蜡类往往为蜜蜡和石蜡等。

利用增溶作用所制成的化妆品,主要是使皮肤柔软滋润性的化妆水,它将少量油相增溶所使用的增溶剂,一般是不含芳香基的亲水性强的非离子型活性剂。

表面活性剂用作食品添加剂是有所限制的,只有大豆磷脂、脂肪酸甘油酯、脂肪酸丙二醇酯、失水山梨醇脂肪酸酯和蔗糖脂肪酸酯等不受限制,可广泛地当乳化剂使用。

单脂肪酸甘油酯的HLB约为3~5,是亲油性的乳化剂,广泛地用于人造奶油一类的W/O型乳化食品和含起酥油脂类食品,高纯度单硬脂酰甘油常作为人造奶油乳化剂,其防止水滴分离的作用良好,但为了防止加热时发生的爆溅,往往加入卵磷脂混用。一般,单饱和脂肪酰基甘油对降低植物油与水的界面张力的性能为:单辛酰>单癸酰>单月桂酰>单豆蔻酰>单棕榈酰>单硬脂酰。较低碳的单酰基会影响食品气味,且丁酸以下的低碳单酰基甘油已无表面活性,而二酰基或三酰基甘油的混入会大大地削弱单酰基甘油降低表面张力的能力。

制作面包和饼干时添加的饱和酰基甘油可有效地防止老化,增大其容积,生成既柔软又均匀的复合体组织。单酰基甘油还在

制作糖类中起湿润剂和分散剂作用,它能有效地防止粘牙和发烊,也能抑制砂糖从巧克力、冰淇淋等之中析出其结晶而发生糖霜。

关于食品方面常用的表面活性剂还有大豆卵磷脂、脂肪酸蔗糖酯(有 HLB 由2至15的各种商品)等。它们常分别与单酰基甘油并用于蛋糕类作为 O/W 型乳化脂。

有时人们希望将稳定的乳液破坏,如原油的 W/O 型乳液和羊毛洗后的废液 O/W 型乳液等需要破乳。除了高压静电聚结沉降、超声破乳和分散相优先湿润的多孔材料过滤等破乳方法之外,尚可加入某些表面活性剂以达到破乳的目的。这就要求选择一些能强烈地吸附于油/水界面,将原有的稳固保护层中表面活性物质顶替除去,又不能形成界面保护膜的表面活性剂,加入在乳液中进行破乳。例如,分子量相当大的环氧乙烷与环氧丙烷多段嵌段共聚醚类等表面活性剂,它们是“平躺”于界面上,使膜强烈地变弱而易于破乳。

9.5.2 泡沫的生成与消除

日常在洗涤中都能见到由于皂类或洗衣粉含有表面活性剂(烷基苯磺酸钠、烷基硫酸钠等)而产生大量的泡沫,这首先是由于在洗涤过程中空气进入了有表面活性剂存在的溶液内,且被周围的溶液包围而形成气泡,此时相对于水相来说,气泡相当于疏水的油相,于是表面活性剂的疏水基伸向气泡内部而亲水基定向于水溶液相,在瞬时即可形成单分子吸附膜。当气泡逸向外部空气相时,液膜外侧又吸附了一层疏水基朝外部空气而亲水基向液膜的表面活性分子膜。被这类双分子膜中间夹带的表面活性剂溶液在排去部分液体之后,较稳定地形成薄膜泡沫,由于膜上表面活性剂为了维持表面张力最低值所需的密度,尤其是表面活性离子使液膜两侧带相同电荷而相斥的结果,会防止液膜进一步变薄流失,且薄膜的稳定程度与夹带溶液的表面粘度与表面弹性即表面活性物不断迅速地再定向和“修复”的能力有很大关系。

在工农业生产上,能引起泡膜的表面活性剂早已应用于矿物

浮选、泡沫灭火等方面。

在食品工业的糕点制作中，常使用单酰基甘油酯、蔗糖酯、失水山梨醇酯等单独或混合配入糕点，作为其起泡剂。

在洗涤方面主要依靠表面活性剂的湿润、乳化、增溶性能而产生的卷离力，在机械力的作用下，气泡的运动又加强了这种卷离力。所以，洗涤剂的起泡力强弱并不能作为去污力好坏的唯一标志，一般非离子型表面活性剂的起泡性能远不如通常的肥皂，但其洗涤性能却比肥皂好。

泡沫灭火剂需要能产生稳定泡沫的表面活性剂，它能使泡沫层和胶束吸附膜覆盖在燃料表面上以隔绝氧气，从而达到灭火的目的。泡沫中所含的水分也有冷却的效果，且由于活性剂的湿润、浸透效果，使水易于渗透到燃料内部而阻碍燃烧。这类灭火剂需要成泡能力强的表面活性剂，并要添加高碳醇（如十二烷醇）、乙醇胺类、羧甲基纤维素等来提高成泡的稳定性。可用特制的机械发泡装置产生泡沫。

一般，大量使用的灭火剂是以天然蛋白质（角朊）为主要表面活性剂原料，将角朊粉末用碱在100℃左右加水部分水解后，以酸中和，加压过滤，制得的原液具有成泡能力，只有添加亚铁盐后才得到耐热性、耐油性、泡膜稳定性较好的石油类灭火有效成分。

作为室内、坑道等有效空间灭火剂，常使用成泡能力强的十二烷基三乙醇胺、十二烷基聚氧乙烯硫酸盐等作为成泡成分，并加入提高泡沫稳定性、耐油性、耐硬水性或耐热性等各种有效成分。

含氟的一些表面活性剂如全氟羧酸、各种亲水基的 $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)_3$ 等成泡能力虽都不很理想，还要添加硅氧烷、聚氧乙烯类作为起泡剂和泡沫稳定剂，但它具有不仅使水而且也能使石油类的表面张力大幅度地下降，又因氟碳基的化学稳定性，它能在液面上迅速地铺展开而形成分子膜，从而起着

不能燃烧的作用。

泡沫也可利用碳酸氢钠和硫酸铝的化学反应产生二氧化碳而引起的，所用起泡剂是皂角苷、合成表面活性剂等，俗称为化学灭火剂。

泡沫分离法是一种将溶液中的表面活性物质，通过泡沫吸附的提纯和分离方法。例如，利用乙醇溶解和重结晶，除去 Na_2SO_4 和 NaCl 等无机盐的十二烷基硫酸钠通常仍含有十二醇杂质，如将空气通入此水溶液中形成泡沫，此时十二醇在泡沫表面上的吸附量比十二烷基硫酸钠大得多，不断移去泡沫后，就能得到相当纯净的十二烷基硫酸钠水溶液。这是根据不同亲水基团在泡沫表面有不同的吸附能力所致。同样，不同的疏水链长在泡沫表面上也有不同的吸附能力，碳氢链较长的会优先吸附于泡沫表面，随着链长的减少顺序不断地依次吸附，即可达到泡沫分级分离的目的。

泡沫分离法也可用于浮选矿石和离子，例如，在含同等浓度 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ 的 KAuCl_4 和 AgNO_3 溶液中加入少量表面活性正离子 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}]$ ，经起泡浮选，由于该表面活性正离子对 AuCl_4^- 离子有很强的吸引力，在泡沫中 $[\text{AuCl}_4^-]$ 与 $[\text{Ag}^+]$ 的比值为80.1:1。利用这类性质，采用表面活性负离子，也能把 Ag^+ 富集于泡沫之中。

消泡是指使一些物质插入已生成的泡沫双分子定向膜内，消除表面活性剂的成泡能力，破坏液沫的力学平衡，削弱表面膜强度，导致破坏泡沫或抑制成泡的现象。

消泡工艺在利用微生物制造抗菌素（如青霉素、链霉素等）、维生素等医药工业，除香槟、啤酒之外的酒类、酱油、果汁、制糖等食品工业方面，以及生物合成和分解制取复杂有机化合物中被广泛的应用。因为起泡是生产过程必然发生的现象，它给生产工艺过程造成许多麻烦。发酵工业上所用的消泡剂，通常是大豆油、玉米油、橄榄油、亚麻仁油和猪油等，液碱制固碱时的消泡也往往采用这些消泡剂，但它们的消泡能力都不很强，用量不大

时达不到满意的消泡作用，用量过多又反而妨碍微生物发酵。这是由于微生物酶的作用下，甘油酯被水解产生游离脂肪酸，既使天然油脂的消泡能力显著地降低，又对微生物的活性产生阻碍作用。从戊醇到十八醇的消泡剂性能也是如此。在工业上有用 $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$ 等消泡剂，它易于铺展而取代起泡剂分子，形成强度较差的膜使泡沫稳定性降低而易被破坏。

二甲基聚硅氧烷 (DMPS) 类的硅酮树脂已广泛应用于微生物和食品工业，对油性或水溶性发泡都有抑制作用。在实用中先利用乳化剂将DMPS硅酮油分散在水中，形成O/W型乳液后使用。聚丙二醇与环氧乙烷的加聚物也可作为发酵液的消泡剂。

单油酰甘油酯或山梨醇酯可在食品工业制作炼乳、豆腐、糖果时作为控制起泡的消泡剂使用。磷酸三丁酯等是常用于齿轮润滑油的消泡剂。

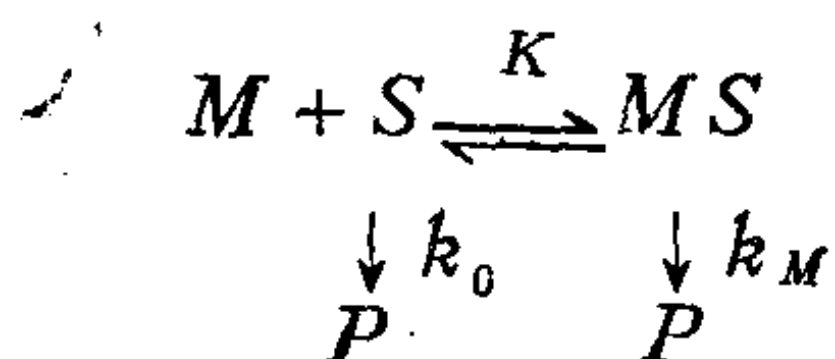
经常发现有些溶液刚加入消泡剂时能迅速地破坏泡沫和防止泡沫的生成，但经过一段时间后就失去了其效能。这是由于表面活性剂超过 cmc 溶液中的增溶作用，逐渐将迅速在表面铺展的消泡剂增溶于胶束中而相应地减弱了消泡效果所致。遇到此类现象则需再加些消泡剂。

9.5.3 表面活性剂溶液中的催化反应

(1) 水溶液中胶束的催化作用

自从对胶束的催化进行研究以来，多数的发现是属于酸碱催化机理，并较详细地研究了有 H^+ 或 OH^- 参与的加水分解反应。结果表明，阳离子表面活性剂胶束的催化作用是由于反应物(基质)因疏水基的相互结合力而进入胶束内积聚，胶束的静电力又将 OH^- 吸引而富集在胶束表面，以致形成阴离子的迁移状态，从而使基质的加水分解速度增大。对于 H^+ 催化反应，阴离子表面活性剂胶束能形成阳离子的迁移状态，导致产生显著的催化效果。

Michaelis-Menten提出，基质与胶束间的结合而进入胶束是胶束催化的重要反应阶段，其反应速度为



$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]_t}{dt} = k_0[S] + k_M[MS] \quad (9.5-1)$$

式中 M 、 $[M]$ ——分别表示胶束和胶束浓度；

S 、 $[S]$ ——分别表示基质和基质浓度；

MS 、 $[MS]$ ——分别表示胶束-基质缔合体及其浓度；

k_0 、 k_M ——分别表示体相和胶束相中的反应速度常数；

P 、 $[P]$ ——分别表示反应生成物及其在 t 时的浓度；

$[S]_t$ ——表示在时间 t 的基质浓度 ($[S]_t = [S] + [MS]$)；

K ——表示反应的平衡常数

$$\left(K = \frac{[MS]}{([S]_t - [MS])[M]} \right)。$$

上式反应的表现一级速度常数 k_a 为

$$k_a = -\frac{1}{[S]_t} \frac{d[S]_t}{dt} = \frac{k_0 + k_M K [M]}{1 + K [M]} \quad (9.5-2)$$

胶束的浓度 $[M]$ 是以下式表示：

$$[M] = \frac{C_T - cmc}{n}$$

式中：

C_T ——代表表面活性剂的总浓度；

n ——代表胶束的聚集数。

根据(9.5-2)式，它可改写成

$$\frac{1}{k_0 - k_a} = \left(\frac{1}{k_a - k_M} \right) \left[\frac{n}{K(C_T - cmc)} \right]$$

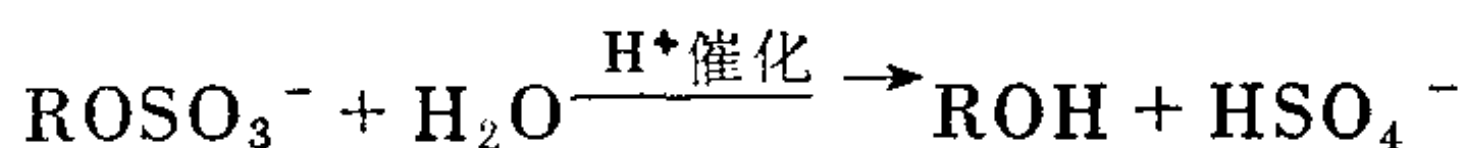
$$\text{或} \quad \frac{1}{k_0 - k_a} = \frac{1}{k_0 - k_M} + \left(\frac{1}{k_0 - k_M} \right) \left[\frac{n}{K(C_T - cmc)} \right]$$

倘若将 $1/k_o - k_o$ 对 $1/(C_T - cmc)$ 作图, 即可求得 k_M 和 K 。

对硝基苯乙酸酯和对硝基苯己酸酯在 OH^- 作用下的加水分解, 可由十六烷基三甲基溴化铵(CTmAB)胶束(或其胶束组成的液晶)进行催化, 其加水分解的一级反应速度常数 k_a 与CTmAB的浓度关系见图9.2。

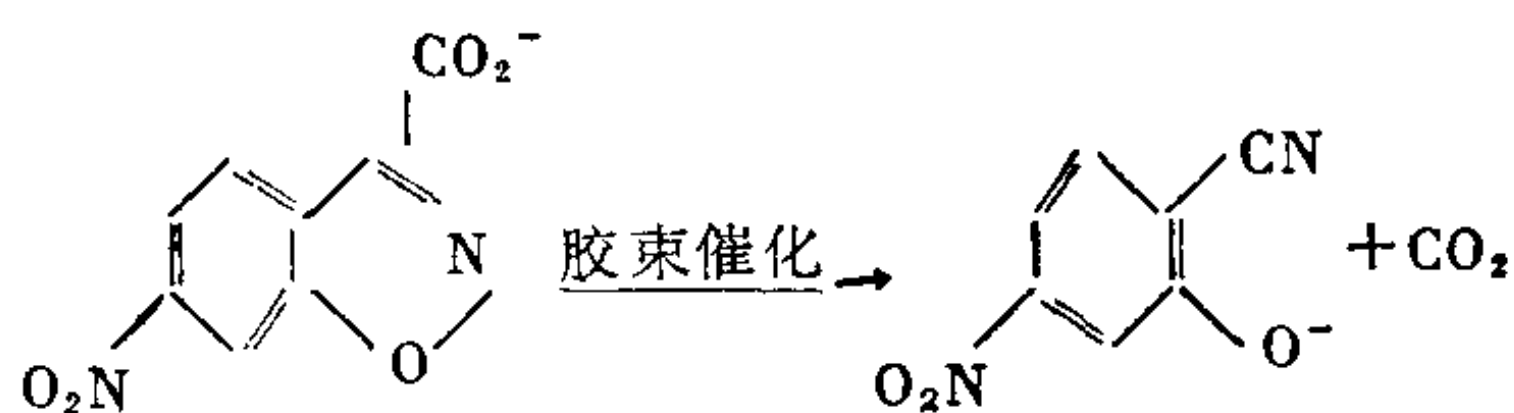
显然, 两者中具有较长疏水链的基质进行胶束催化较敏感。

单烷基硫酸盐加水分解反应, 即



由于本身能聚集成胶束, 导致酸(H^+)催化, 可形成胶束的十二烷基以上的硫酸钠, 其加水分解速度显著地增大, 且烷基越长, 速度常数增得越大, 即 $k_{a18} > k_{a16} > k_{a14} > k_{a12}$ 。

胶束催化还可利用CTmAB使6-硝基苯并异噻唑-3-羧酸酯的脱 CO_2 反应加速, 即



胶束的形成还会影响2-氨基烷烃类脱氨基反应产物的立体构型。由于2-氨基烷烃在单体状态时脱氨基会发生立体构型转化, 在胶束状态中脱氨基可保持原立体构型, 故脱氨基反应产物随着基质在一定范围浓度的增加, 转化立构所占比例减少, 并经外消旋显出保持其立体的型态。此外转化立构也随基质烷基($\text{C}_2 \sim \text{C}_6$)链的增长而减少, 以致呈现其保持立体构型。

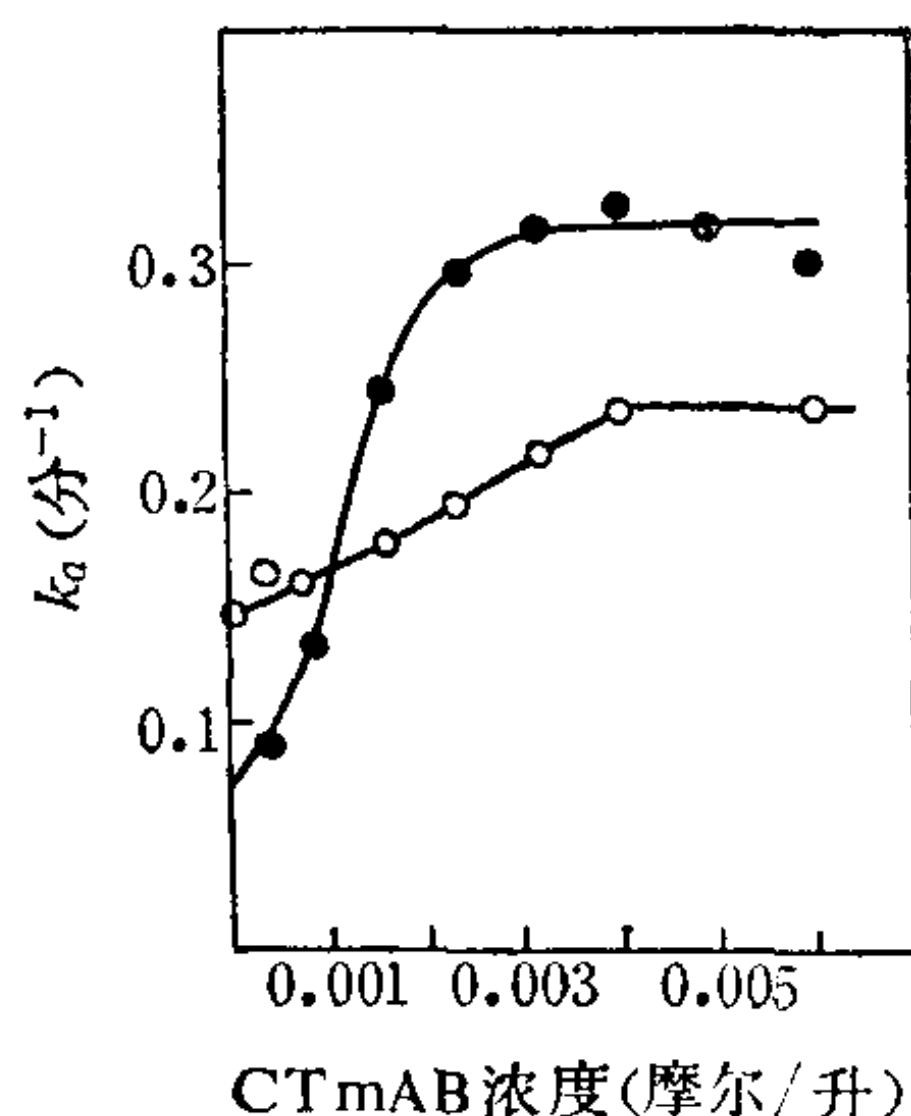


图 9.2 水解速度常数 k_a 和CTmAB的浓度关系

(○) 对硝基苯乙酸酯;

(●) 对硝基苯己酸酯。

25° pH=10.07

近年来,有人提出了一种看法,认为胶束类与酶类在反应动力学方面有其类似性,但也有差异,即水溶性胶束的加速作用很少有超过100倍的。

(2) 非水溶液中胶束的催化作用

非水溶液的胶束是逆胶束,它的催化反应是在胶束内部,这与水溶液胶束不同,而它却类似于疏水性环境中多数酶分子的活性部位所出现的催化现象。反应基质可在胶束内部进行立构规整的定向,这与表面活性剂中极性基及反应基质的种类有关。立构规整的定向会促进反应速度和立构规整性。非水溶液中增溶的水量可影响胶束内部的大小、极性和结构等,从而影响反应速度等。极性物质如咪唑、酸或胺等增溶,也可能会改变胶束内部的性质,导致阻碍或促进反应的效果。

十二烷基铵丙酸酯对于2,3,4,6-四甲基- α -D-葡萄糖的旋光改变作用速度常数的影响可见图9.3。

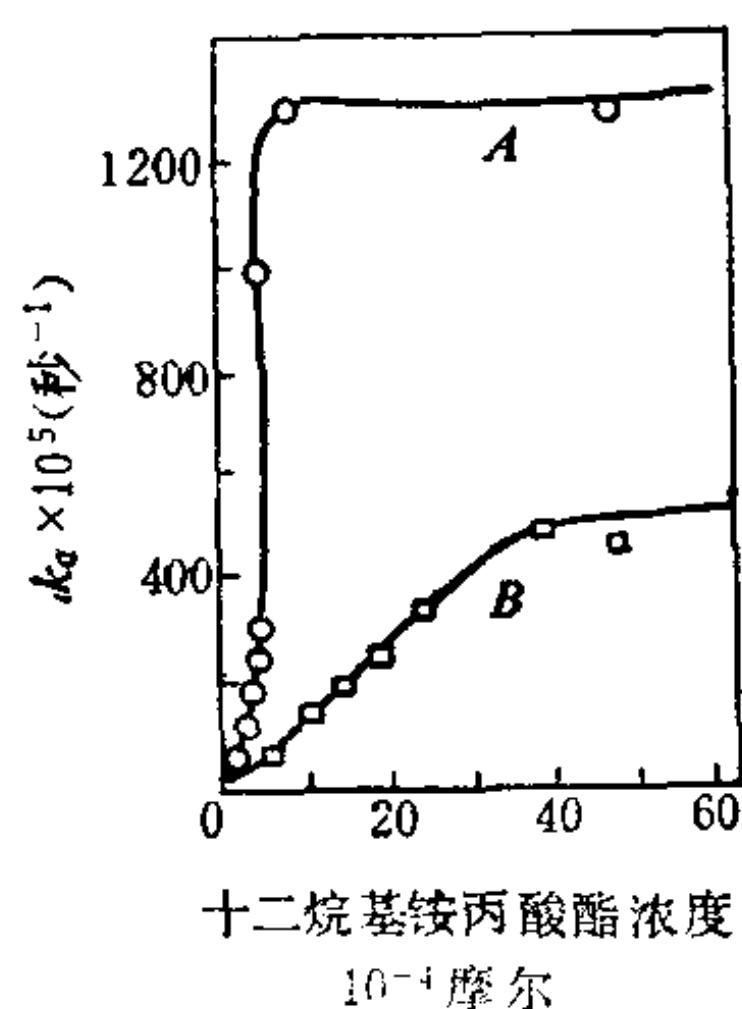


图 9.3 反应速度和表面活性剂浓度的关系

A: 24.6℃ 环己烷溶液;

B: 24.6℃ 苯溶液。

在苯溶液中 $Cr(C_2O_4)_3^{3-}$ 的水合反应或顺式 $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{1-}$ 的异构化反应均由于十二烷基铵丙酸酯或辛基铵十四烷酸酯的胶束存在而加速。水合反应速度还在一定的活性剂浓度下,随着胶束中含水量的增加而增大。

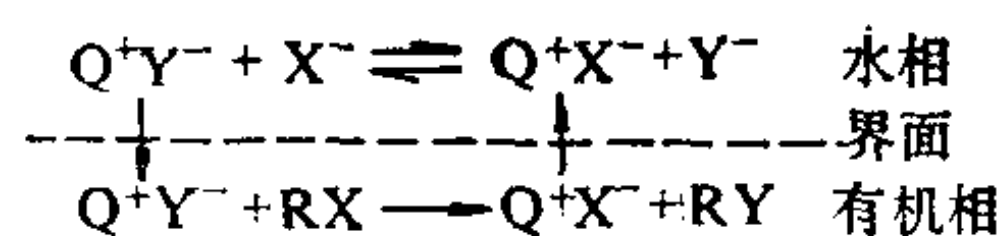
在一定浓度 Aerosol OT 阴离子表面活性剂溶液中,对硝基苯乙酸酯的分解反应在滴

加少量咪唑增溶于胶束后即产生催化作用,其反应速度常数 k_a 随着咪唑浓度的增加而增大至饱和值。

(3) 相迁移催化

除了一些表面活性剂具有胶束催化性能之外,还有一些表面

活性剂却有相迁移催化作用的特性。这种相迁移催化表现为阳离子表面活性剂 Q^+x^- 的配对反号阴离子 x^- 在水溶液中与其它阴离子 y^- 进行交换后， Q^+y^- 就可迁移而溶入有机相，且在有机相内和反应物 R_x 进行反应生成 R_y ，阳离子表面活性剂复原为 Q^+x^- ，又返回而溶入水相，这样的循环过程引起 R_x 变成 R_y 产物的反应加速。其机理概括如下：



一般，广泛使用的阳离子表面活性剂 Q^+x^- 为季铵盐，如 $(n-C_8H_{17})_3N^+CH_3Cl^-$ 、 $(CH_3)_3N^+C_{16}H_{33}Br^-$ 、 $C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3Cl^-$ 等； y^- 常是NaOH水溶液中的 OH^- ； R_x 是含 >C-H 基团的有机化合物，例如三氯甲烷等，当 Q^+OH^- 迁移至有机相后，与有机相中 >C-H 反应，生成 H_2O 和中间产物 $Q^+-C<$ ，而此中间产物不稳定，可与有机相中反应基质反应，当 >C- 是三氯甲烷时，生成的 $Q^+C_x3^-$ 能分解为 Q^+x^- （返回水相）和： C_x2 二卤烯自由基，二卤烯就易与其它烯烃形成加成物。

现已发现固体相迁移至液相后，由表面活性物质催化而与液相中基质加速反应的现象，例如，当乙酰醋酸酯用NaOH处理后生成不溶于苯的固体 $Na^+C^-H(COCH_3)(COOCH_3)$ ，它遇到溶于苯且富集在溶液表面的 $(C_8H_{17})_3N^+CH_3Cl^-$ 阳离子表面活性剂时，其就形成 $(C_8H_{17})_3N^+CH_3C^-H(COCH_3)(COOCH_3)$ 而发生迁移，溶入苯中，即容易与苯中基质 $C_6H_5CH_2Cl$ 反应，得到了产物 $C_6H_5CH_2CH(COCH_3)(COOCH_3)$ ，同时表面活性剂复原。人们还研究了利用固体催化剂在水相和有机相进行相迁移催化的现象。

其它方面的应用分散在有关章节中叙述。

第十章 表面电化学

表面物理化学所涉及的内容非常宽广，在这一章中重点讨论固-液界面的电现象及其机理。固体在溶液中的荷电性质，实际上影响着固体表面性质和界面区的电荷转移反应及其进行的速度。由于多种极其重要的表面电化学效应的发现，引起了许多科学家的重视和研究。

10.1 双电层

10.1.1 双电层的产生

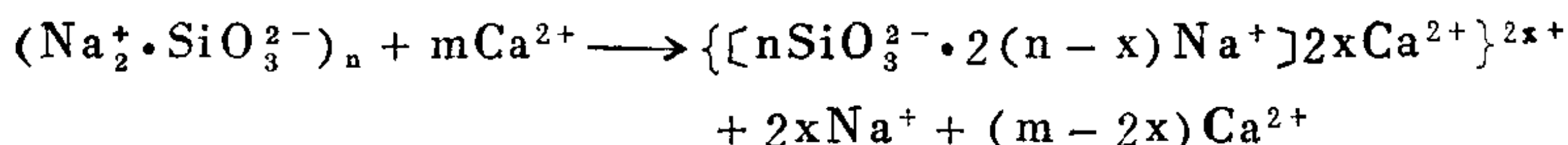
在自然界中，固体与液体接触时，固体表面的荷电现象实际上是普遍存在的。它导致了固-液界面的液体一侧带着相反电荷，两者间组成双电层而产生电位差。例如，人体内与血液接触的动静脉壁和血液中胶粒等界面区都存在双电层结构，致使血液在血管中畅通无阻地流动以输送全身新陈代谢的营养而不发生血栓。固体在溶液中荷电而构成双电层的原因，除了外加电场之外，大致上可归纳为几种情况：

(1) 电离作用

固体表面在溶液中产生电离或溶液中的电离成分依靠某种结合力与固体表面结合而使其荷电。例如，玻璃与水接触时，玻璃中的硅酸盐可电离出钾离子、钠离子或氢离子等，于是使玻璃带负电性而溶液带正电性；蛋白质分子具有的羧基($-\text{COOH}$)和胺基($-\text{NH}_2$)官能团，当pH值低时，溶液中电离的 H^+ 与胺基以氢键结合，从而使蛋白质带正电，溶液一侧带负电，pH值高于等电点时，蛋白质的羧基电离而使其带负电，溶液一侧带正电。

(2) 离子交换作用

当玻璃与 CaCl_2 水溶液接触时，玻璃中的硅酸钠之钠离子等可被钙离子取代，即



因此，玻璃变为带正电，而溶液一侧界面区带了负电。这种离子交换作用所引起的双电层现象，经常在土壤中发生。又如粘土晶格表面的 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 取代而带负电，或者其中的 Ca^{2+} 等被 Al^{3+} 取代而带正电等。

(3) 离子吸附

在一般情况下，固体物质在溶液中能选择性地优先吸附某种离子(包括一些分子)，若静电引力越强，越易生成配位键等化学键，越能形成疏媒性物质，越与组成成分性质相似的离子往往越容易吸附。如果固体表面吸附的是正离子，则该固体表面带正电，反之带负电。按照现代观念，固体金属中的电子云可以一定程度地伸展到与紧贴固体接界的溶剂分子层领域，从而引起溶剂分子或其它不带电荷的分子将偶极向着金属表面即不同程度的定向，这时离子也能依靠静电和 van der Waals 力集聚在紧贴相间界面的分子层中与金属组成荷电体。

此外，对于那些非导电固体物质在高速流动的流体(包括非电离或不水解物质的溶液)中，由于两相接触摩擦而产生电荷，从一相转入另一相表面而使固体表面荷电，一般是介电常数较大的一相荷正电。例如，苯在玻管中流动会使玻管壁带上正电而引起放电燃烧。这类荷电现象在工业生产的流动体系中时常发生，必须注意防范。

固体表面在溶液中荷电后，由于静电引力会吸引该溶液中带相反电荷的离子，它向固体表面靠拢而集积在距二相界面一定距离的溶液一侧界面区内，以补偿其电荷平衡。若固体表面的电荷为 $Q(M)$ ，液相界面区的电荷为 $Q(L)$ ，它们的普遍关系是

$$Q(M) + Q(L) = 0$$

于是构成了所谓的双电层。固体表面带电的离子称定位离子，它不仅决定表面热力学电位 ψ_0 ，而且会在垂直固体表面的 x 方向上

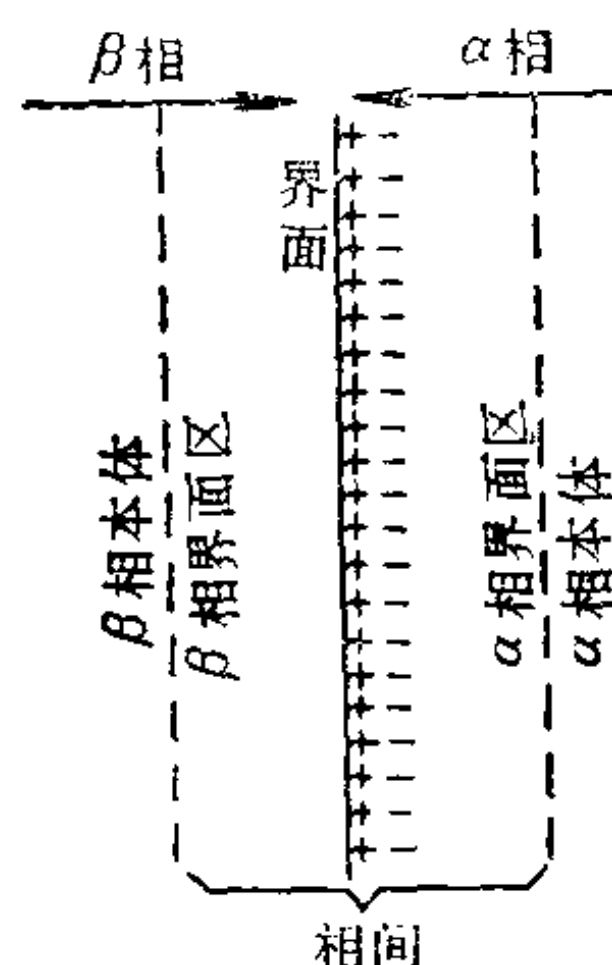


图 10.1 相间的示意与平板双电层模型

产生一电场强度 $(\partial\psi/\partial x)$ 。在溶液中被静电吸引集聚的带相反电荷之离子称为反(号)离子。Helmholtz最早提出的理论认为两个相反电层是相互平行的，且均匀地分布而整齐的排列如一平板电容器(见图10.1)，称之平板双电层模型，若二层的间距为 d ，此双电层的电位差可用赫姆霍茨公式计算：

$$\psi = \frac{d\sigma}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (10.1-1)$$

式中 ϵ_0 、 ϵ_r ——分别为两双电层间的真空介电常数和介质的相对介电常数；

σ ——代表固体表面每 m^2 表面所带的电量(称为表面电荷密度)。

假如一固体表面吸附了一个单离子层，该离子为正一价，每个离子所占的表面积为 10^3 \AA^2 ，则此固体表面电荷密度应是

$$\sigma = \frac{\text{每个离子电量}}{\text{每个离子面积}} = \frac{1.602 \times 10^{-19}}{10^3 \times (10^{-10})^2} = 0.016 \text{ 库仑/米}^2$$

设 $\epsilon_r = 80$ ，因 $\psi = 0.1V$ ， $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ 法/米}$ ，则

$$d = \psi\epsilon_0\epsilon_r/\sigma = \frac{0.1 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 80}{0.016} = 4.4 \times 10^{-9} \text{ m} = 4.4 \text{ nm}$$

或 44 \AA

10.1.2 扩散双电层模型

从固体表面在电解质溶液中的电动现象实验发现，双电层的

电位值一般总是小于固体表面电位，并随着加入任何电解质而发生很大的变化。平板双电层无法解决诸如此类的问题，所以提出了扩散双电层模型。该模型解释反离子虽受到固体表面电荷的静电引力，但它还有向溶液中均匀分布的扩散趋势。因此，反离子不可能象平板双电层那样均匀而整齐地排列，实际上是固体表面附近的反离子分布密度较大，离固体表面越远，反离子分布密度越稀，这种反离子分布的变化直至本体溶液内反离子分布密度不变为止，它形成了界面扩散区，如图10.2所示。

假定固体表面是一个无限大的带有均匀正电荷密度的平面，它的表面电位为 ψ_0 ，反离子可视为点电荷，在溶液中的分布服从波兹曼能量分布定律；溶剂对它们只是介电常数的影响，但溶液各处的介电常数不随反离子分布而不同，在一定温度下是常数。由于溶液

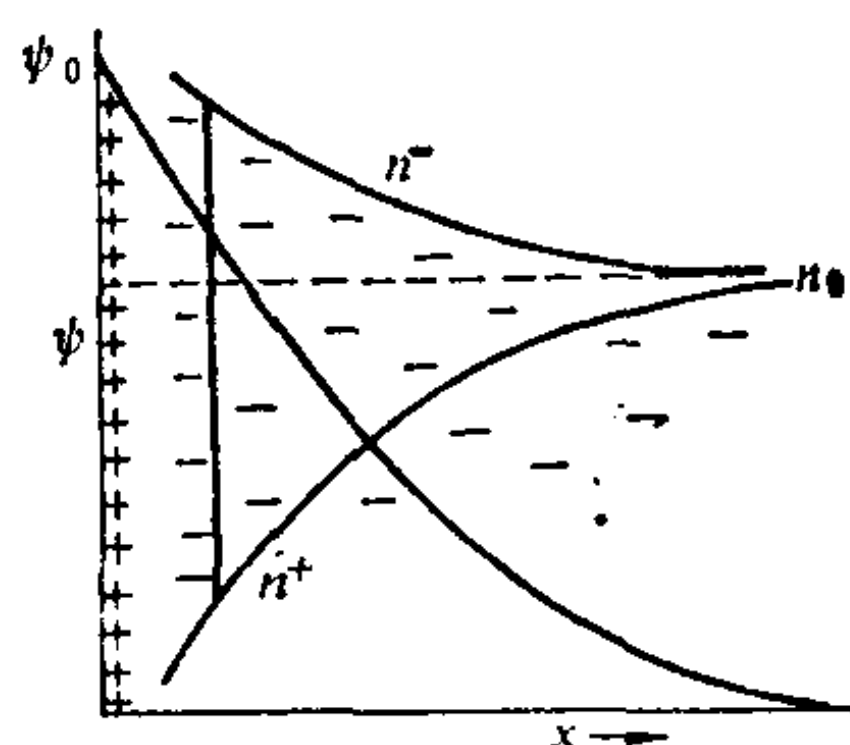


图 10.2 扩散双电层模型的溶液界面区正负离子分布情况

一侧界面扩散区内正负离子的分布不均一，该溶液界面扩散区内与固体表面距离 x 处的某一点就有电位 ψ ，它决定该处正离子受固体表面正电荷排斥而具有静电位能 $ze\psi$ ，此处负离子受固体表面正电荷吸引而具有静电位能 $-ze\psi$ 。这里的 z 是正负离子价的绝对值。因此，正负离子在扩散区的分布密度为

$$n^+ = n_0 e^{-ze\psi/kT}, \quad n^- = n_0 e^{ze\psi/kT} \quad (10.1-2)$$

式中 n^+ 、 n^- ——分别表示单位体积溶液内所含的正、负离子数；

n_0 ——表示距离固体表面适当远处溶液开始呈电中性($\psi = 0$)

时，单位体积(m^3)溶液中的正离子数或负离子数(即 $n^+ = n^- = n_0$)。

虽然表面附近溶液一侧的界面区负离子数量比正离子多，但该区的净电荷总数与固体表面所带电荷总数相等而符号相反。如

果在 $1m^3$ 溶液内负电荷超过正电荷的数值以 ρ 表示, 称体积电荷密度, 则

$$\rho = ze(n^+ - n^-) = zen_0(e^{-ze\psi/kT} - e^{ze\psi/kT}) \quad (10.1-3a)$$

它随界面区内不同位置的 ψ 值而变化, 若用双曲线正弦函数 $\sinh(x)$ 来表示 $\frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$, 那么(10.1-3a)式即可写成

$$\rho = -2n_0ze\sinh(ze\psi/kT) \quad (10.1-3b)$$

固体表面电荷密度 σ 值等于 ρ 自表面($x=0$)到无限远($x=\infty$)处的积分, 但符号相反, 即

$$\sigma = - \int_0^\infty \rho dx \quad (10.1-4)$$

上式表示了二个带电层的关系, 一个是具有单位面积电荷密度 σ 的固体表面, 另一个是向溶液扩散分布的相反符号带电层, 其体积电荷密度 ρ 随距离 x 的增大而减小。

双电层所引起溶液一侧界面区的电位 ψ 与固体表面距离的关系是经典静电学问题, 可用泊松(Poisson)方程进行数学处理, 即

$$\nabla^2\psi = - \frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon_r}$$

式中 ϵ_0 、 ϵ_r ——分别为真空介电常数和相对介电常数;

∇^2 ——拉普拉斯算符;

$\nabla^2\psi$ ——代表溶液一侧界面区指点上电位梯度的发散度

(等于 $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$) $\nabla^2\psi$ 与该点体积电荷

密度 ρ 的关系可写为

$$\nabla^2\psi = \frac{2n_0ze}{\epsilon_0\epsilon_r} \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (10.1-5)$$

设 x 为固体表面正交方向的距离, 近似地将 ψ 看作只与 x 有关的函数, 因此 $\nabla^2\psi$ 可简化为 $\frac{d^2\psi}{dx^2}$, 令 $\frac{ze\psi}{kT} = y$, 则(10.1-5)式就变成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2n_0ze}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sinh y \quad (10.1-6)$$

因为

$$\frac{dy}{dx} = \frac{ze}{kT} \frac{d\psi}{dx}$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{ze}{kT} \frac{d^2\psi}{dx^2}$$

故可得

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{2n_0z^2e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \sinh y = \kappa^2 \sinh y \quad (10.1-7)$$

式中 $\kappa^2 = \frac{2n_0z^2e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT}$, $\frac{1}{\kappa}$ 具有距离的量纲, 称之为扩散双电层有效厚度或离子氛半径。

10.1.3 扩散双电层的 ψ 表达式

(10.1-7) 式在适当的边界条件下求解, 其第一次积分令

$$\frac{dy}{dx} = \beta, \text{ 则}$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \beta \frac{d\beta}{dy}$$

将此代入(10.1-7)式可得

$$\beta \frac{d\beta}{dy} = \kappa^2 \sinh y$$

不定积分

$$\int \beta d\beta = \int \kappa^2 \sinh y dy$$

$$\frac{1}{2} \beta^2 = \kappa^2 \cosh y + c'$$

或

$$\beta^2 = 2\kappa^2 \cosh y + c$$

当 $x \rightarrow \infty$ 时, $y = 0$ 和 $\frac{dy}{dx} = 0$, 所以

$$c = -2\kappa^2$$

$$\begin{aligned}\beta^2 &= 2\kappa^2(\cosh y - 1) = 2\kappa^2(1 + 2\sinh^2(y/2) - 1) \\ &= 4\kappa^2\sinh^2(y/2)\end{aligned}$$

由于 $\frac{d\psi}{dx}$ 表示 $\psi(x)$ 曲线的斜率, ψ 随 x 增加而递减, 开方后的 β 应取负号, 即

$$\beta = -2\kappa\sinh(y/2) \quad (10.1-8)$$

然后继续进行积分, 即

$$\frac{1}{2} \frac{dy}{dx} = -\kappa\sinh(y/2)$$

$$\int \frac{d(y/2)}{\sinh(y/2)} = \int -\kappa dx$$

令 $e^{y/2} = u$, $\frac{y}{2} = \ln u$, $\frac{dy}{2} = \frac{du}{u}$, 因此上述积分式可改为

$$\int \left(\frac{1}{u-1} - \frac{1}{u+1} \right) du = \int -\kappa dx$$

积分得

$$\ln \frac{u-1}{u+1} = -\kappa x + c'$$

$$\frac{u-1}{u+1} = e^{-\kappa x} + c$$

即

$$\frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1} = e^{-\kappa x} + c$$

当 $x = 0$ 时, $\psi = \psi_0$ 称表面热力学电位。此时 $y = y_0$,

$c' = \ln \frac{e^{y_0/2} - 1}{e^{y_0/2} + 1}$, 则

$$\kappa x = \ln \frac{(e^{y/2} + 1)(e^{y_0/2} - 1)}{(e^{y/2} - 1)(e^{y_0/2} + 1)} \quad (10.1-9a)$$

或

$$\frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1} = \frac{e^{y_0/2} - 1}{e^{y_0/2} + 1} e^{-\kappa x} \text{ 或者 } y = y_0 e^{-\kappa x} \quad (10.1-9b)$$

其中

$$\gamma = \frac{e^{y/2} - 1}{e^{y/2} + 1}, \quad \gamma_0 = \frac{e^{y_0/2} - 1}{e^{y_0/2} + 1}$$

从不同的 ψ_0 值计算所得之 γ_0 值列于表10-1。

表 10-1 25℃时一价离子在不同 ψ_0 作用下所得 γ_0 值

$\psi_0(\text{mv})$	γ_0	$\psi_0(\text{mv})$	γ_0
240	0.9814	80	0.6528
200	0.9600	60	0.5249
160	0.9144	40	0.3711
120	0.8230	20	0.1968
100	0.7500		

(10.1-9a) 或(10.1-9b) 式表达了 y 是 x 的函数, 也就是电位 ψ 随距离变化的关系, 且扩散离子电价越大或本体溶液离子浓度 n_0 越大, ψ 随 x 递减越大。根据下列两种情况, (10.1-9a) 式可简化和解析如下:

(1) 当 $y_0 \ll 1$ 和 $y \ll 1$ 时, 可将 $e^{y/2}$ 以级数展开, 取前二项, 即

$$e^{y/2} = 1 + y/2 + \frac{(y/2)^2}{2!} + \frac{(y/2)^3}{3!} \approx 1 + y/2$$

代入(10.1-9a)式

$$\kappa x = \ln \frac{(2 + y/2)y_0/2}{\frac{y}{2}\left(2 + \frac{y_0}{2}\right)} \approx \ln \frac{y_0}{y} = \ln \frac{\psi_0}{\psi}, \text{ 或 } \psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (10.1-10)$$

由(10.1-10)式清楚地看出, ψ 随 x 以指数形式衰减, 当 $x = \frac{1}{\kappa}$ 时, ψ 降至 ψ_0 的 $\frac{1}{e}$, 所以 $\frac{1}{\kappa}$ 必需具有长度量纲。

(2) 若 $y_0 \gg 1$, 而在 $x \gg \frac{1}{\kappa}$ 处, $y \ll 1$, 则

$$\kappa x = \ln \frac{(2 + y/2)(e^{y_0/2})}{\frac{y}{2}(e^{y_0/2})} \approx \ln \left(\frac{4}{y} \right) = \ln \frac{4kT}{ze\psi}$$

或者

$$\psi = \frac{4kT}{ze} e^{-\kappa x} \quad (10.1-11)$$

此式反映了离表面一定远之距离处的电位(已是很小)还是服从指数衰减形式,不过它与实际的表面(热力学)电位数值无关,故称 $\frac{4kT}{ze}$ 为表观表面电位。对于一价离子,在298K时的表观表面电位约为100mV。

根据(10.1-9a)、(10.1-10)和(10.1-11)式均可计算离固体表面距离为 x 处的电位。其中 κ 是与电解质溶液的浓度有关。倘若浓度用体积摩尔浓度 c 表示,则

$$\kappa = \left(\frac{2000 e^2 \tilde{N} I}{\epsilon_0 \epsilon_r k T} \right)^{1/2}$$

而离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 C_i$$

由此可计算稀溶液的 I ,从而得到 κ 值。对于 $Z^+ : Z^-$ 型的正、负离子价相同的电解质,双电层有效厚度 $\left(x = \frac{1}{\kappa}\right)$ 与离子价数 Z 成反比,且与溶液的体积摩尔浓度的平方根成反比。例如,1:1电解质 $c = 0.01$ 时, $\kappa^{-1} \approx 30.4 \text{ \AA}$, $c = 0.001$ 时, $\kappa^{-1} \approx 96.1 \text{ \AA}$,而2:2型电解质 $c = 0.01$, $\kappa^{-1} \approx 15.2 \text{ \AA}$, $c = 0.001$ 时, $\kappa^{-1} \approx 48.1 \text{ \AA}$ 。所以溶液中电解质浓度和种类改变,势必导致双电层电位及其有效厚度的变化。

自图10.3(a)可见,(10.1-9a)、(10.1-10)和(10.1-11)三式分别计算所得的曲线偏差较大,特别是(10.1-11)式,只在 x 很大时所算得的曲线部分才靠近(10.1-9a)式曲线,所以计算时务必注意它们的使用条件。按(10.1-10)式计算 ψ 随 x 的变化曲线示于图10.3(b)和(c),解得不同 x 处的各个电位 ψ 之后,可用(10.1-2)式算出受距固体表面各 x 处 ψ 作用下的 n^+ 和 n^- 值,也就可得知 n^+ 和 n^- 与固体表面距离的关系。

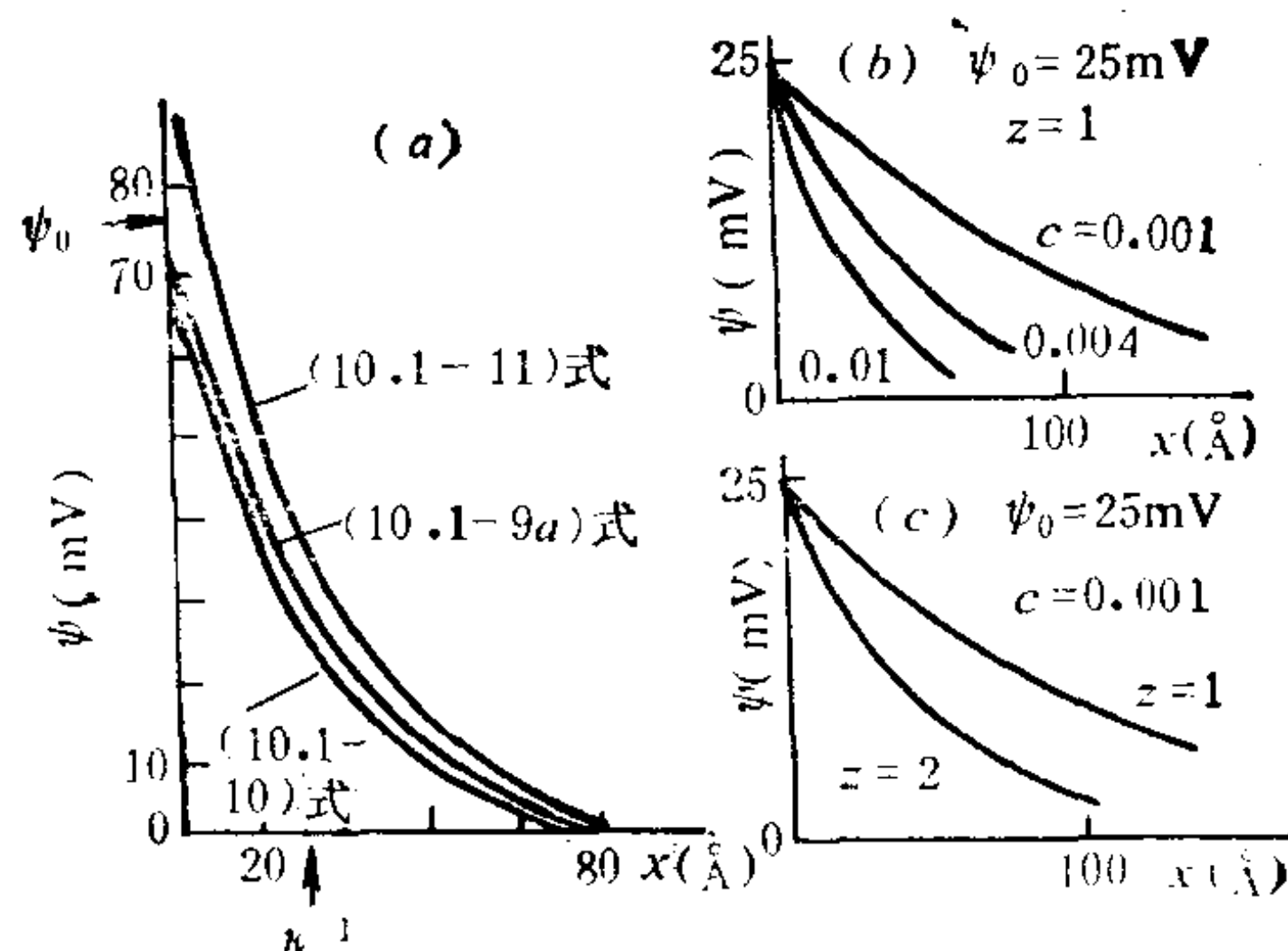


图 10.3 扩散双电层中电位随距离的变化
(a) 不同公式比较; (b) 不同电解质浓度; (c) 不同离子价

10.1.4 固体表面电荷密度和双电层表面电位关系

根据(10.1-4)式和泊松方程, 当 $x = \infty$ 时, $\frac{d\psi}{dx} = 0$, 因此

$$\begin{aligned}\sigma &= \varepsilon_0 \varepsilon_r \int_0^{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=\infty} - \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \right] \\ &= -\varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0}\end{aligned}$$

式中 $\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0}$ 是 $\psi(x)$ 曲线的初始斜率, 由此可得固体表面电荷密度 σ 。现依然令 $\frac{ze\psi}{kT} = y$, 则

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{kT}{ze} \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=0} \quad (10.1-13a)$$

在(10.1-8)式中

$$\frac{dy}{dx} = -2\kappa \sinh \frac{y}{2}$$

当 $x = 0$ 时, $y = y_0$, 代入(10.1-13a)式而变成

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{kT}{ze} \left(-2\kappa \sinh \frac{y_0}{2} \right) \quad (10.1-13b)$$

于是

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{2kT}{ze} \kappa \sinh \frac{y_0}{2} = \sqrt{8\varepsilon_0 \varepsilon_r n_0 kT} \sinh \frac{y_0}{2} \quad (10.1-14)$$

上式描述了双电层中固体表面电荷密度与固体表面电位的关系，以 σ 对 ψ_0 作图可得表面电荷密度-电位曲线。然而，电解质浓度和离子价数会影响曲线的形状(见图10.4)。

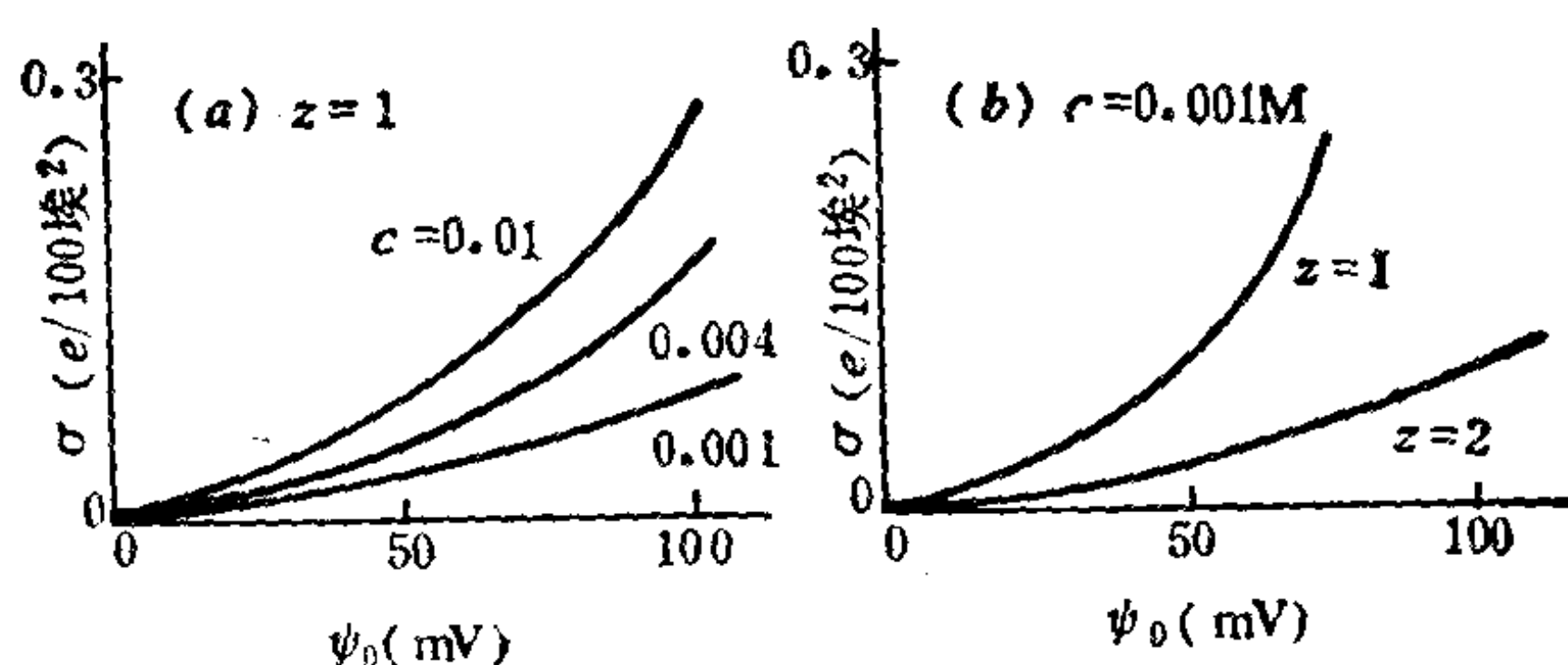


图 10.4 表面电荷密度-表面电位曲线
(a)电解质浓度的影响 (b)离子价数的影响

当 $y_0 \ll 1$ 时, $\sinh \frac{y_0}{2} = \frac{y_0}{2} + \frac{(y_0/2)^2}{2!} + \frac{(y_0/2)^3}{3!} + \dots$

$\approx \frac{y_0}{2}$, 因此可得(10.1-14)式的简化形

式:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \psi_0}{(1/\kappa)} \quad (10.1-15)$$

此式与赫姆霍茨平板双电层公式相似, 所以, 对于表面电位 ψ_0 很小的双电层来说, 可看作板间距离为 $1/\kappa$ 的平板电容器, 这时表面电荷密度和表面电位间具有线性关系。但是当达到较大的 y_0 值时, σ 随着 ψ_0 增加的关系是朝更大的方向偏离线性, 同时双电层的电容量也随之增大。

假如将一带电膜当作电荷均匀展开的平面, 并把反离子比作扩散双电层来处理, 则(10.1-14)式也可用于对带电膜表面区离子分布的解释。因而(10.1-14)和(10.1-10)两式在解释扩散层净

电荷或者 x 处的电位与水化离子靠近固相的平面上电位 ψ_0 之关系时是很有用的。

10.2 双电层的Stern处理

上述扩散双电层的处理，主要是Gouy-Chapman的贡献。但Gouy-Chapman的模型在 ψ_0 大而 κx 值小时却得出不符合实际的结论。例如，当 ψ_0 增大时，双曲正弦函数增大很快。 ψ_0 为250mV和1:1型电解质浓度为0.1M时，由(10.1-14)式计算所得的 $\sigma = 23$ 单位电荷/ \AA^2 ，即如此小的面上要有23个一价离子存在，显然这样的电荷密度在物理意义上是不可能的。若 ψ_0 为300mV，而17℃ y_0 是12， $n_0 = 10^{-3}$ 摩尔/升，从(10.1-12)式求得表面附近负离子的局部浓度竟是 $n^- = 10^{-3}e^{12} = 160$ 摩尔/升，这也是不可思议的。上述的偏差是由于在假设中忽略了离子半径，而将电荷都视为点电荷。于是在 ψ_0 很大的情况下必然会使偏差增大。本应对此进行修正，然而就离子半径的真实情况来处理双电层太困难，为此Stern发展了扩散双电层模型的处理方法。

根据扩散双电层模型，Stern提出了以下的处理，即用一假设的平面将表面附近的区域分成两个部分，该假设平面称Stern平面（或称为外Helmholtz平面，缩写为OHP）。此紧靠固体表面的第一部分包括牢固地吸附在表面上的离子和参与部分溶剂化的水分子，形成一个双电层的内部紧密层，该层称作Stern层，它符合于Langmuir(朗格缪尔)单层吸附理论，在紧密层内电位从表面电位 ψ_0 降至Stern面上电位 ψ_δ ，其变化是线性的，可参见图10.5。第二层称扩散层（或称Gouy层，粗略地假

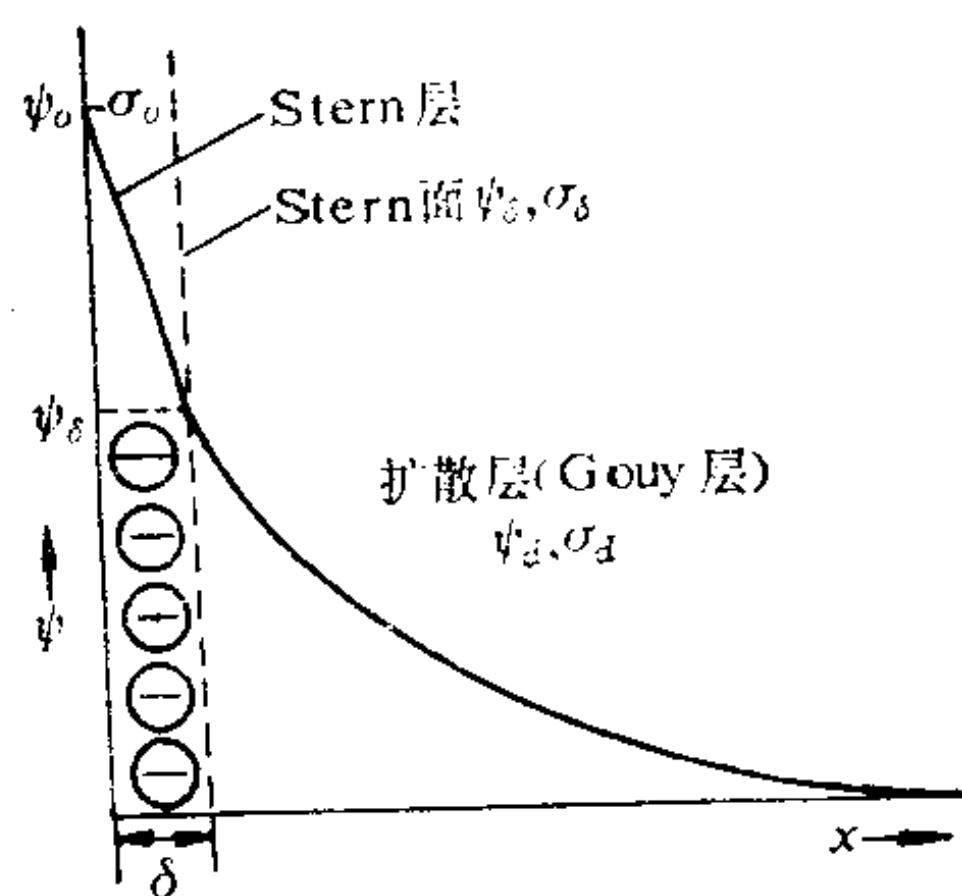


图 10.5 Stern层模型

设此层中电位 ψ_δ 是随距离 x 变化而减少至零。他认为Gouy-Chapman处理双电层的公式仅适用于扩散层；公式中的 ψ_0 实际上应是 ψ_δ 。所以公式中的 ψ_0 要用 ψ_δ 代替。

Stern处理的关键是估算有多少离子进入紧密层，即 ψ_δ 值（或 $\psi_0 - \psi_\delta$ 电位降）及其与Stern层之电荷密度 σ_δ 的关系。他把界面区和体相溶液区均分为许多可占据的位置。假设在各区中被离子占据的位置分数可通过 Boltzman 分布公式来表达，则表面吸附位都被占领后，固体表面电荷密度为

$$\sigma_0 = ze s_0 \quad (10.2-1)$$

实际的占位分数是

$$\theta = s/s_0 = \sigma_\delta/\sigma_0 \quad (10.2-2)$$

式中 s_0 ——代表表面所有吸附可占的位置；

s ——代表已被吸附占据的位置。

而占据的位置和未被占据的位置之比应是 $\frac{\sigma_\delta}{(\sigma_0 - \sigma_\delta)}$ ，故对于一个稀溶液相，Stern认为这二者之比可用下式相联系，即

$$\frac{\sigma_\delta}{(\sigma_0 - \sigma_\delta)} = N_s e^{(ze\psi_\delta + \epsilon)/kT} \quad (10.2-3)$$

式中 N_s ——溶液中溶质的摩尔分数；

$e^{(ze\psi_\delta + \epsilon)/kT}$ ——波尔兹曼因子($e^{-\epsilon/kT}$)。

其中能量 ϵ 是静电吸引位能($-ze\psi_\delta$)和任何附加的吸引位能($-\epsilon$ ，可以是范德华力引起的)之和。因而紧密层和扩散层间界面上的电荷密度 σ_δ 和 σ_0 之比为

$$\sigma_\delta/\sigma_0 = \frac{N_s e^{(ze\psi_\delta + \epsilon)/kT}}{1 + N_s e^{(ze\psi_\delta + \epsilon)/kT}}, \text{ 即 } \theta = BN_s/1 + BN_s \quad (10.2-4)$$

或者

$$\sigma_\delta = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{1}{N_s} e^{-(ze\psi_\delta + \epsilon)/kT}} \quad (10.2-5)$$

假设扩散层电荷密度为 σ_d ，由于整个体系为电中性，如固体表面带正电，则 σ_δ 和 σ_d 为负值。它们之间数值上的关系是

$$\sigma_0 = \sigma_\delta + \sigma_d \quad (10.2-6)$$

其中的 σ_d 可按(10.1-14)式计算，于是

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{1}{N_s} e^{-(ze\psi_\delta + \epsilon)/kT}} + (8n_0\epsilon_0\epsilon_r kT)^{1/2} \sinh \frac{ze\psi_\delta}{2kT} \quad (10.2-7)$$

扩散双电层的Stern处理可得如下结论：

(1) 稀释溶液时， σ_d 的减少比 σ_δ 慢得多，双电层呈现出反离子主要是在扩散层，从而表现了扩散双电层性质。

(2) 浓缩溶液时， σ_δ 数值会很快地增加，双电层表现出接近Helmholtz (赫姆霍茨) 平板双电层的形式。

假设Stern层的厚度为 δ ，因其电位降较大，所以 $\psi-x$ 曲线近似为直线，斜率是

$$\frac{d\psi}{dx} = (\psi_0 - \psi_\delta) / \delta$$

因此，Stern层的电荷密度为

$$\sigma_\delta = -\frac{\epsilon_0\epsilon_r'}{\delta} (\psi_0 - \psi_\delta) \quad (10.2-8)$$

式中 $\frac{\epsilon_0\epsilon_r'}{\delta}$ ——代表紧密层的电容 C_δ ；

ϵ_r' ——代表局部相对介电常数或“固体界面层”相对介电常数。

ϵ_r' 的数值与体相溶液的相对介电常数不同。双电层的总电容可认为是Stern层电容和扩散层电容串联组成，即

$$1/C = 1/C_\delta + 1/C_d \quad (10.2-9)$$

由于Stern以 ψ_δ 代替 ψ_0 而处理了(10.1-14)和(10.1-15)式，故 C_d 可按(10.1-15)式来计算，则

$$C_d = \epsilon_0\epsilon_r\kappa$$

如果溶液的浓度很大, C_d 值变得足够大, 即可近似地认为 $C \approx C_d$ 。

Stern处理是为了改正Gouy-Chapman模型中存在明显的缺点而作的尝试。他也注意到非库仑吸引位能³之存在。但是应用Stern的处理图象时, 将双电层分成两部分〔第一部分相当于紧密(或吸附)层, 第二部分扩散层(或Gouy层)〕也出现了一些问题。例如, 在电动现象中表明扩散层应包括“不动”层和可动层。因此, 双电层结构又发展成另一些模型。

10.3 决定电位层和Zeta电位

10.3.1 定位离子和决定电位层

首先探讨固体表面电位 ψ_0 , 现以25℃时与碘化银饱和水溶液达平衡的碘化银溶胶为例, 该实验表明, AgI颗粒表面选择性地优先吸附了 I^- , 使AgI颗粒在其自身饱和溶液中带负电, 但可认为溶液的银离子和碘离子的浓度基本相同。于是从AgI的溶度积常数($K_{sp} = 7.5 \times 10^{-17}$)求得 $[Ag^+] = [I^-] = \sqrt{K_{sp}} = 8.7 \times 10^{-9}$ 摩尔/升。如果改变溶液中 Ag^+ 和 I^- 的浓度, 添加了 $AgNO_3$, 当溶液中 Ag^+ 浓度达 3.0×10^{-6} 摩尔/升以上时, AgI颗粒即带正电; 若加入了KI, 使溶液中 Ag^+ 浓度小于 3×10^{-6} 摩尔/升, AgI颗粒就带负电。当 Ag^+ 浓度等于 3.0×10^{-6} 摩尔/升时, AgI颗粒表面电位等于零(实际上常是动电位为零), 此时固体表面吸附两种离子的数量相等, 使固体表面电荷相等的浓度称等电点浓度, 固体表面不带多余的电荷。假如 I^- 和 Ag^+ 在固体表面上的吸附量彼此不等, 就会使固体或带负电, 或带正电。

根据表面超量的含意, 固体表面的电荷密度可表示为:

$$\sigma = e(\Gamma_{Ag^+} - \Gamma_{I^-}) \quad (10.3-1)$$

当热力学电位 $\psi_0 = 0$ 时, 零电荷点(往往亦成等电点)的离子浓度以 C_{zP} 表示, 而任意 ψ_0 时溶液中的离子浓度为 C , 根据化学势

公式或蔡恩斯特方程

$$\Delta \mu = kT \ln \frac{C}{C_{zP}} \quad (10.3-2)$$

或者

$$\psi_0 = \frac{kT}{ze} \ln \frac{C}{C_{zP}} = \frac{2.303RT}{ZF} \log \frac{C}{C_{zP}} \quad (10.3-3)$$

式中 F —— 法拉第常数。

对于一价离子，25℃时 $\frac{2.303RT}{ZF} = 0.05917V$ 或 $\frac{kT}{ze} = 0.02569V$ 。 ψ_0 的变化可直接由 (10.3-3) 式计算而得。例如，上述 AgI 颗粒在纯水（或自身饱和溶液）中，其 $\psi_0 = 25.7 \ln \frac{8.7 \times 10^{-9}}{3 \times 10^{-6}} = -150mV$ ，表明在此情况下 AgI 带负电。

综上所述，通过添加 Ag^+ 或 I^- 的盐类，使溶液中 Ag^+ 和 I^- 的浓度改变时会引起 AgI 颗粒表面电位变化，甚至变为零或改变其符号。因此，吸附的 Ag^+ 或 I^- 可称为决定电位的离子即定位离子，其中之一所组成的定位离子层称为决定电位层，显然它不属于 Stern 层部分。这些定位离子既不一定是在原固体表面上，也不一定与固体表面的组成相同。例如 Cl^- 能与固体表面的金原子形成稳定的络合物，所以它常是金溶胶的定位离子。可以认为这种定位离子完全离开了溶液相，不再像在溶液相中那样的溶剂化，而是与固体表面产生了牢固的化学结合，或甚至像在 AgI 中的 Ag^+ 情况，完全失去了它的个性，所以将定位离子层分别考虑是必要的。Stern 层中吸附之反离子是溶剂化的，它们通过静电作用或物理吸附力与固体表面发生相当强的联系而固定在第二层内。

从固体表面与液体作相对流动的意义来看，Stern 层是不会移动的，它随着固体表面（或颗粒）一起移动。由于它的不动性涉及介质（主要是溶剂），故不能认为剪切界面应与 Stern 层边界重

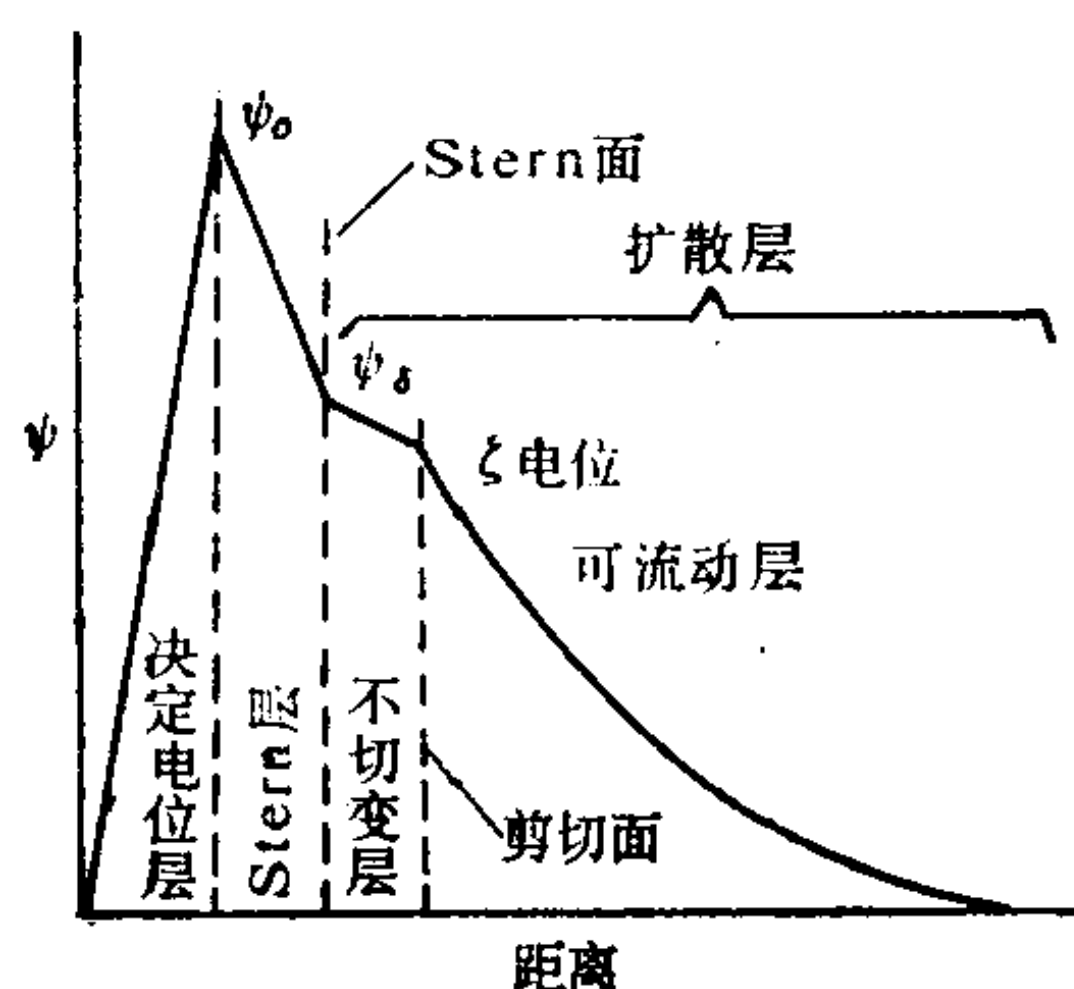


图 10.6 决定电位层与剪切面分清时电位随距离的变化

合，溶剂化的影响使剪切面的位置可稍微靠外面一些，因而将扩散层分成了不切变层与流动层两部分。剪切面（又称滑动面）上的电位称 ζ 电位，它在电动运动的切变中显示出来，所以又称为动电电位，参见图 10.6。

10.3.2 ζ 电位和动电现象

以金溶胶为例，它在氯化钠和硝酸钠的混合电解质溶液中，首先是去溶剂化的化学吸附 Cl^- （通称特性吸附 Cl^- ）组成了决定电位的 Cl^- 离子内层（决定电位层具有的 ψ_0 为负值），随后是主要包括 Na^+ 离子的Stern层，它是靠静电引力、溶剂化和范德华引力等吸引而组成的，在该层中电位由 ψ_0 升至 ψ_δ 。再向外是扩散层的不切变部分，在剪切面上的电位 $\psi = \zeta$ 电位，这是与动电现象有关的电位。自Stern面以外的整个界面区域（扩散层）扩散分布着正、负离子，而与表面决定电位层带相反电荷的离子（称反离子）为较多，随着界面距离的增大，过剩的反离子也逐渐减少，到某一距离时反离子过剩为零即溶液本体相。从固体表面至反离子过剩为零之处属于扩散双电层的范围。金溶胶在上述情况下的双电层模型之图象正好是图10.6所示的倒影。

根据此模型，热力学电位可以由定位离子的变化而发生很大的改变，甚至会使电位符号也改变，然Stern层和扩散层的效应总是使电位趋向于零。其中 ζ 电位显然与溶液中一切离子的浓度和性质有关，它将随着Stern层中反离子的数目改变而变化，即 ψ_δ 降低， ζ 电位也随之下降。以上的模型将Stern层与定位离子层区分开，目的是为了强调化学吸附的定位离子对于决定 ψ_0 的特殊作用。若定位离子改变了， ψ_0 即随之发生变化， ζ 电位也会相应地变化。

ζ 电位差不是严格地作为相边界电位而存在的，它完全是在流体区中，当带电表面和本体相溶液间作相对运动时方能发现。实际上，它可视为位于表面某距离的点与剪切面点间的电位差，它导致了动电现象。因此， ζ 电位可利用动电现象直接测定。此动电现象的特征分类可见表10-2。

表 10-2 动电现象

固体表面 电场	静止的（例器壁或多孔板等；液体流动）	运动的（例胶粒等；液体不动）
外加的(带电表面切线方向)	电 渗	电 泳
感生的	流动电势	沉降电势

(1) 电泳

电泳现象与离子电导类似，仅其带电质点是大分子或胶粒。假设外加电场强度为 E ，胶粒相对于周围介质的运动速度 v ，在距离固体表面 x 处的溶液中取一面积为 A ，厚度为 dx 的体积元，由于该体积元内的带电质点受电场作用而使体积元存在一电场力 $F_{电}$ ，它等于电场强度 E 与总电荷的乘积，而该体积元内所包含的总电荷等于体积电荷密度 ρ 乘以体积元的体积。根据泊松方程

$$\rho = -\epsilon_0\epsilon_r \nabla^2\psi = -\epsilon_0\epsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2}$$

所以

$$F_{电} = E\rho A dx = -E A\epsilon_0\epsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} dx \tag{10.3-4}$$

当该体积元与固体表面发生相对运动时，作用在最靠近固体表面的面上之粘滞力为

$$F_{x+dx} = \eta A \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x+dx}$$

作用在该体积上的净粘滞力等于上述两者之差，即

$$F_{粘} = \eta A \left[\left(\frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dv}{dx} \right)_x \right]$$

当 x 很小时, 则

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x+dx} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_x + \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)dx$$

于是

$$F_{\text{粘}} = \eta A \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)dx \quad (10.3-5)$$

当达到力平衡时, 电场力与粘滞力大小相等, 但方向相反, 而 (10.3-4) 与 (10.3-5) 两式对等, 因而得

$$\eta \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right) = -E\epsilon_0\epsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (10.3-6)$$

将上式二次积分即可得 v 与 ψ 的关系式。首先假定 η 和 ϵ_r 都是常数。第一次积分

$$\int \frac{d}{dx} \left(\eta \frac{dv}{dx} \right) = - \int E \frac{d}{dx} \left(\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d\psi}{dx} \right)$$

得

$$\eta \frac{dv}{dx} = -E\epsilon_0\epsilon_r \frac{d\psi}{dx} + C \quad (10.3-7)$$

当 $x = \infty$ 时, $\frac{d\psi}{dx} = 0$, $\frac{dv}{dx} = 0$, 积分常数 $C = 0$; 若进行第二次积分, 边界条件是 $\psi = \zeta$ 时, $v = 0$, $\psi = 0$ 时, $v = u$, 则

$$\int_0^v \eta dv = \int_{\zeta}^0 -E\epsilon_0\epsilon_r d\psi$$

求出电泳速率的公式为

$$v = \frac{E\epsilon_0\epsilon_r\zeta}{\eta} \text{ 或 } u = \frac{v}{E} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r\zeta}{\eta} \quad (10.3-8)$$

式中 u ——电泳淌度, 即单位电场强度下的电泳速度。

在该公式的推导中, 曾假定固体表面为平面, 对于其它几何形状, 只要曲率半径 R 比双电层有效厚度 κ^{-1} 大得多 (约 100 倍以上), 即电解质浓度很高或固体表面的曲率很小 (胶粒较大) 时,

(10.3-8) 式仍然可适用。

对于微小球体胶粒，外电场 E 作用于带 ze 电荷胶粒以 v 速度运动的力，按Stokes定律为

$$Eze = 6\pi\eta Rv \quad (10.3-9)$$

假定带着不切变层运动的胶粒曲率半径 R 比双电层有效厚度 κ^{-1} 远小得多，可以认为运动着的胶粒上所带 ze 电荷而引起的 ζ 电势是

$$\zeta = ze/4\pi\epsilon_0\epsilon_r R$$

于是

$$v = 2E\epsilon_0\epsilon_r\zeta/3\eta \quad (10.3-10)$$

这公式适用于曲率半径微小球体胶粒的电泳现象。

(2) 电渗

电渗实验装置如图10.7(a)，用电板施加外电场，液流回路上接一根毛细管，通过毛细管内的气泡移动来观察液体通过管子

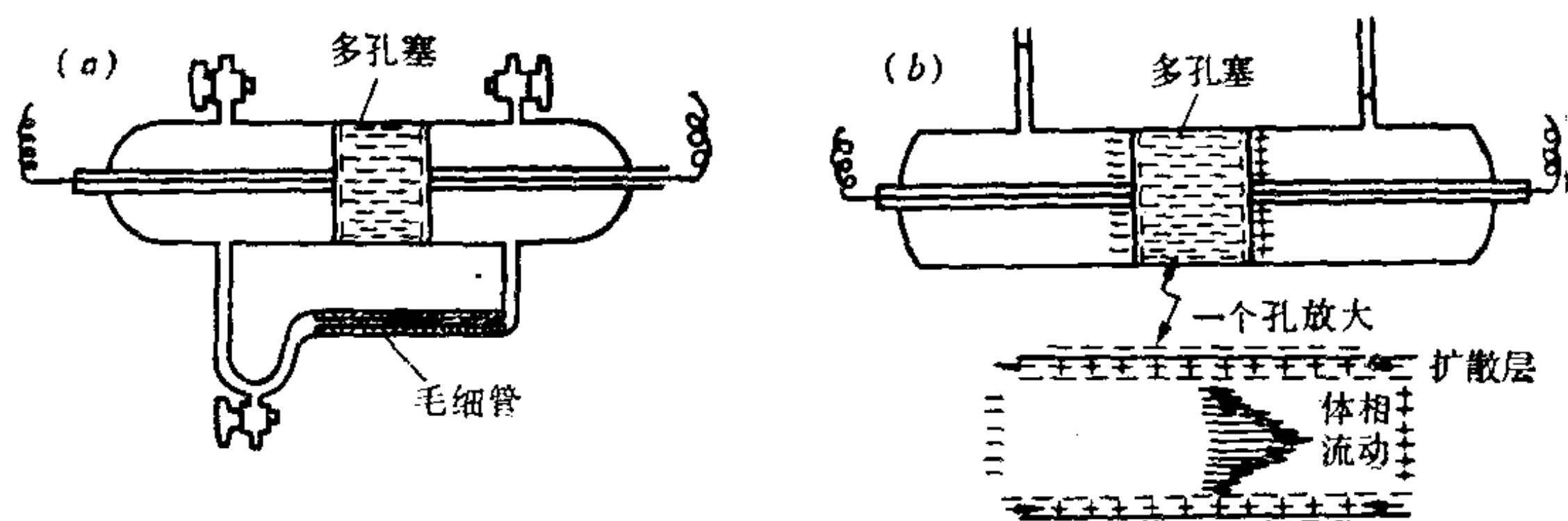


图 10.7 电渗实验装置

(a) 测定电渗的毛细管法

(b) 测定电渗压的实验装置

的流量 V （每秒钟流过的电解质溶液体积）和回路毛细管半径 r 的关系，即

$$V = \pi r^2 v$$

式中 v ——代表由扩散层带动的溶液移动的速度。

(10.3-8) 式也能符合于此装置中的动电现象，所以

$$V = \pi r^2 \epsilon_0 \epsilon_r E \zeta / \eta \quad (10.3-11)$$

另一装置如图10.7(b)所示。用多孔塞(其孔半径务必比双电层有效厚度大)将溶液盛器分成两部分,此时液流回路通过多孔塞的每个管道孔中心。由于孔壁溶液随扩散层移动正好与孔中心附近溶液移动的方向相反,所以施加电场时就有电渗现象,发生了液体流动,通过多孔塞有液体的净输送,引起了两竖立管中的液面产生高度差,该液体高度差产生的静压使溶液从孔中心反流,它正好与孔壁处流动达平衡。此静压即是达到了平衡状态的电渗压 p ,它与反流体积流速 V (反流)的关系,可用Poiseuille公式来描述,即

$$V_{(\text{反流})} = \pi r^4 p / 8\eta l \quad (10.3-12)$$

式中 l ——代表孔管的长度(米)。

根据(10.3-11)和(10.3-12)式,平衡态的电渗压为

$$p = 8\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta El / r^2 \quad (10.3-13)$$

式中 E ——代表电场强度(以电位梯度表示,SI制单位是伏/米)。

ζ 电位的SI制单位应是伏(1伏=300静电单位电势)。

(3) 流动电势

在外力作用下,溶液在管内流动会产生电势,该电势称为流动电势(或流动电位)。设想一一流体在外力 p 作用下沿半径 r 和

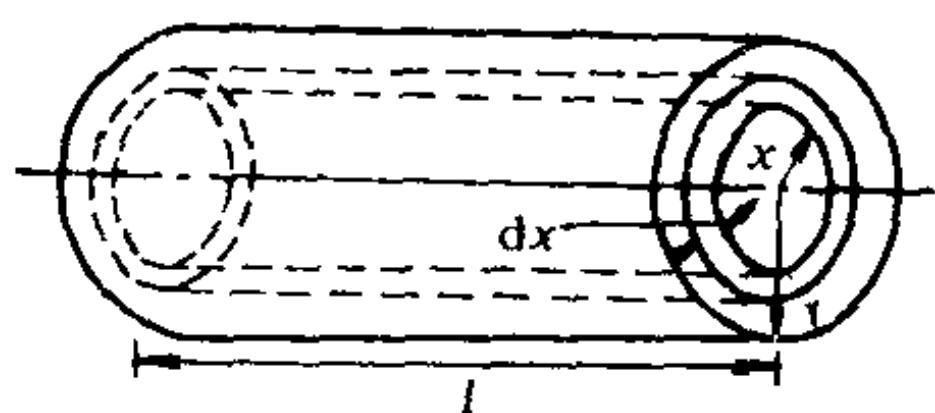


图 10.8 以相同速度流动的
半径为 x 圆筒状液层

长 l 的管子流动,由于管壁效应管子中心处液体的流速最大。如果从液体内取一圆筒状液层来考虑(见图10.8),这液层半径为 x ,厚度为 dx ,内部液体的粘滞力作用在此圆筒

状液层表面积 $2\pi x l$ 上的内摩擦力为

$$f = 2\pi x l \eta \frac{dv}{dx} \quad (10.3-14)$$

该液层外面的液体作用于该液层上的力 $f_1 = f + df$,由于外面液体流速比此液层慢, f_1 的方向与加速的 f 方向正好相反,它起了

阻滯該液層流動的作用。內外兩力對該液層作用之和應是

$$-f_1 + f = -df = -2\pi l \eta d \left(x \frac{dv}{dx} \right) \quad (10.3-15)$$

其流速 v 隨着離管中心距離 x 的增大而減小，即 $\frac{dv}{dx} = -$ ，則作用在該液層上的合力 $-df$ 為正值。

在穩態流動情況下， $-df$ 應等於壓力 p 在液層上產生的力，它應與液層的橫截面積 $2\pi x dx$ 成正比，即

$$p 2\pi x dx = -2\pi l \eta d \left(x \frac{dv}{dx} \right) \quad (10.3-16)$$

因此

$$d \left(x \frac{dv}{dx} \right) = -\frac{p}{l\eta} x dx \quad (10.3-17)$$

積分得

$$x \frac{dv}{dx} = -\frac{p}{2l\eta} x^2 + C \quad (10.3-18)$$

令 $x=0$ ，即管中心處的液體速度 v 有最大值， $\frac{dv}{dx}$ 應為零，求出積分常數等於零。於是，液體流速 v 對離管中心處距離 x 的微分方程是

$$dv = -px dx / 2l\eta \quad (10.3-19)$$

再積分就成為

$$v = -\frac{px^2}{4l\eta} + C' \quad (10.3-20)$$

令 $x=r$ ，則 $v=0$ ， $C' = \frac{p}{4l\eta} r^2$ ，於是

$$v = \frac{p}{4l\eta} (r^2 - x^2) \quad (10.3-21)$$

此式表示液體的流速 v 和它至管中心處距離之間的關係。

設固体表面至雙電層中剪切面距離為 τ ，令 $x=r-\tau$ ，代入(10.3-21)式，略去 τ^2 項可得

$$v_d = \frac{p}{4l\eta} (2r\tau - \tau^2) = pr\tau/2l\eta \quad (10.3-22)$$

式中 v_d ——代表电解质溶液在外力 p 作用下剪切面处的流动速度。

由此产生的电流强度为

$$i = 2\pi r\sigma v_d \quad (10.3-23)$$

将(10.3-22)式代入(10.3-23)式得

$$i = \pi r^2 \sigma \tau p / l\eta \quad (10.3-24)$$

设溶液的电导率为 \bar{L} ，毛细管中溶液的实际电导为

$$L = \bar{L} \frac{\pi r^2}{l} \quad (10.3-25)$$

根据欧姆定律，流动电势 E 是

$$E = \frac{i}{L} = \frac{\tau \sigma p}{\eta \bar{L}} \quad (10.3-26)$$

若将扩散双电层至固体表面视为相当于一个平行板电容器，即可利用(10.1-1)类似公式，此时其 ψ 应是 ζ ，设 d 近似于 τ ，于是

可将 $\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \psi}{\tau} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\tau}$ 代入(10.3-26)式而得

$$E = \epsilon_0 \epsilon_r \zeta p / \bar{L} \eta \quad (10.3-27)$$

由此可见，电导率低的液体会产生相当大的流动电位，在喷气式飞机中，由于燃料高速喷出，可能引起很大的流动电位而产生火花，因此这一效应是务必解决的实际问题。苯类在玻璃管道中输送，面粉、纤维在气流中飘浮均有引起爆炸的可能。

实验测定了相当多固体-溶液界面上的 ζ 电位，但所得结果并非总是协调的。显然，杂质在Stern层中吸附会严重地影响 ζ 电位测定值。它会随电解质浓度的增加而下降，甚至反号，同时不动吸附层中的 ψ 也会下降得越来越低。所以，双电层系统对于决定胶态质点的稳定性方面有重要的作用，同样也会影响电极的电子转移反应过程。

(4) 沉降电势

沉降电势是一种与电泳情况正好相反的动电现象，若使带电质点在离心力场中相对于介质发生移动，就会产生沉降电势 E ，其公式如下：

$$E = (C_m/\bar{L})(2\varepsilon_0\varepsilon_r\xi/3\eta)(\omega^2/2)(R_2^2 - R_1^2) \quad (10.3-28)$$

式中 C_m ——代表单位体积(米³)中分散物质的表观质量；

ω ——代表离心机的角速度；

R_1 、 R_2 ——分别表示带电质点与旋转轴的距离。测定的沉降电势，实际上是上述两点的电位差值。

此式表明沉降电势与单位体积中分散物质的表观质量成正比，所以那些可燃粉末（如面粉等摩擦带电）分散在空气中达到一定浓度时，也可能因沉降电势放电而引起自燃，导致火灾或爆炸。

10.4 二个双电层间的排斥作用

当二个平行的双电层相互接近时，由于双电层的叠加，它们之间会产生排斥作用，这在解释胶粒对聚沉的稳定性及肥皂泡液膜力平衡中起了重要作用。图10.9显示了相距 $2d$ 的两个平面，它们各自的 ψ 随 x 的实际电势变化曲线。在二平板间所包含的溶液内，距离某平板表面 x 处任一体积元都应受到两个力，压力 p 引起该体积元单位面积上受到的作用力和静电斥力 F_{er} 引起该单位体积元上的作用力，当二板保持平衡时，其两者相等，即

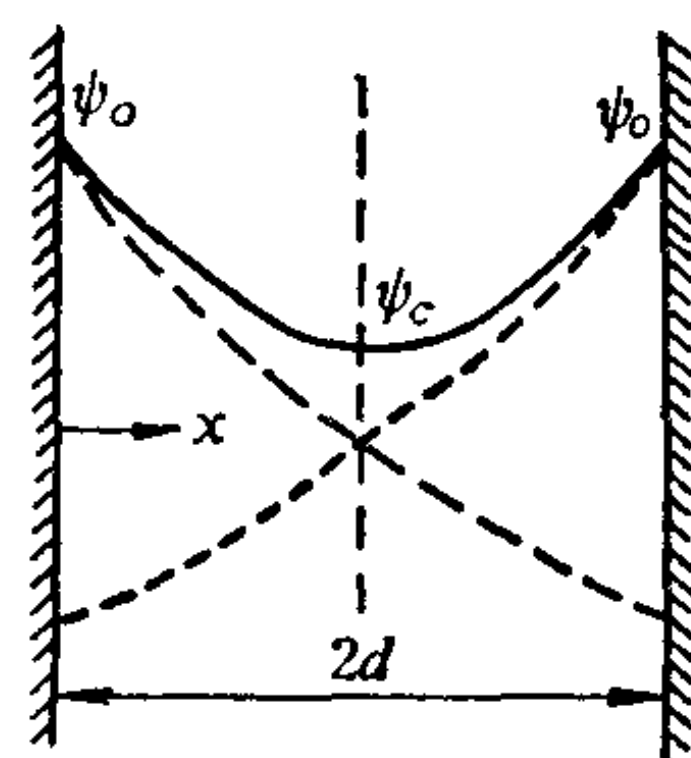


图 10.9 二个相互作用着的双电层
虚线是双电层电势降曲线
实线是叠加后实际电势变化曲线

$$F_x = \frac{\partial p}{\partial x} = F_{er} = -\rho \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (10.4-1)$$

以泊松方程代入 ρ ，由于

$$\frac{dp}{dx} - \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} = \frac{d}{dx} \left[p - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right] = 0$$

故得

$$p - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \text{常数} \quad (10.4-2)$$

此式表明二板间任一体积元单位面积上的压力与电场力之差为一常数。当 $x = d$ 时，在中心线上电势达极小值 ψ_c ，此时 $\frac{d\psi}{dx} = 0$ ，说明该常数就是中心位置上所受到的压力 p_c 。

现将(10.4-1)式写为

$$\partial p = -\rho d\psi \quad (10.4-3)$$

对于Z:Z型电解质 ρ 以(10.1-3b)式

$$\rho = -2Zen_0 \sinh \left(\frac{Ze\psi}{kT} \right)$$

代入而进行积分。当 $\psi = 0$ 时， p 等于无电场作用下溶液原来存在的压力 P_0 ， $\psi = \psi_c$ 时， $p = p_c$ 。于是

$$p_c - p_0 = 2kTn_0 \left[\cosh \left(\frac{Ze\psi_c}{kT} \right) - 1 \right] = F_{er} \quad (10.4-4)$$

式中 $p_c - p_0$ ——表示 $x = d$ 处所受的净压力。

此静压力相当于本体溶液与双电层交叠区溶液间的渗透压，它也等于将此两板推开距离为 $2d$ 的静电斥力 F_{er} 。

在(10.1-9b)式 $\gamma = \gamma_0 e^{-\kappa x}$ 中，当 x 很大时， ψ 比 ψ_0 小得多，则 $\frac{Ze\psi}{2kT} \ll 1$ ，于是

$$\gamma = \frac{e^{Ze\psi/2kT} - 1}{e^{Ze\psi/2kT} + 1} \approx \frac{Ze\psi}{4kT}$$

则

$$\frac{Ze\psi}{4kT} = \gamma_0 e^{-\kappa x} \quad (10.4-5)$$

如果二平板相互接近，其中间位置的电位可用下式近似地表示：

$$\psi_c = \psi_1 + \psi_2 = 2(4kT\gamma_0/Ze)e^{-\kappa x} \quad (\text{假设 } \psi_1 = \psi_2) \quad (10.4-6)$$

若(10.4-4)式中的 $\cosh(Ze\psi_c/kT)$ 以指数函数展开，且 ψ_c 很小，

即可近似地取前二项 $\left[1 + \frac{(Ze\psi_c/kT)^2}{2!} \right]$ 代入(10.4-4)式而得

$$\begin{aligned} F_{e,r} &= 2kTn_0 \left[1 + \left(\frac{Ze\psi_c}{kT} \right)^2 \times \frac{1}{2} - 1 \right] \\ &= kTn_0 \left(\frac{Ze\psi_c}{kT} \right)^2 = n_0kT(8\gamma_0e^{-\kappa d})^2 \\ &= 64n_0kT\gamma_0^2e^{-2\kappa d} \end{aligned} \quad (10.4-7)$$

因 κ 随 $n_0^{1/2}$ 变化，表明电解质溶液的浓度对双电层斥力有明显的影响。斥力也可用位能的形式表示，即位能等于力乘以距离：

$$d\varepsilon_{e,r} = -F_{e,r}d(2d) = -64n_0kT\gamma_0^2e^{-2\kappa d}d(2d) \quad (10.4-8)$$

当 $2d = \infty$ 时， $\varepsilon_{e,r} = 0$ ，将上式积分

$$\int_0^{\varepsilon_{e,r}} d\varepsilon_{e,r} = \int_{\infty}^{2d} -64n_0kT\gamma_0^2e^{-2\kappa d}d(2d)$$

则

$$\varepsilon_{e,r} = \frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa} e^{-2\kappa d} = K_1n_0^{1/2}e^{-K_2n_0^{1/2}} \quad (10.4-9)$$

其中， K_1 、 K_2 在一定温度和介质的情况下均为常数。

$$K_1 = \frac{64kT\gamma_0^2(\varepsilon_0\varepsilon_rkT)^{1/2}}{\sqrt{2}Ze} = \frac{32\sqrt{2}\varepsilon_0^{1/2}\varepsilon_r^{1/2}k^{3/2}T^{3/2}\gamma_0^2}{Ze}$$

$$K_2 = 2d\sqrt{2Z^2e^2/\varepsilon_0\varepsilon_rkT} = 2\sqrt{2}dZe/(\varepsilon_0\varepsilon_r)^{1/2}k^{1/2}T^{1/2}$$

从(10.4-9)式同样可见，电解质浓度增加，由于指数项中的 n_0 影响更大，相斥位能应是下降的，也就是两对双电层间的静电斥力随之降低。此公式在推导中假设 κ 很大，所以只适用于二平面相隔距离较大的情况。

对于球状颗粒的双电层相斥位能可同样推导而得

$$\varepsilon_{e,r} = \frac{64\pi Rn_0kT\gamma_0^2}{\kappa^2} e^{-\kappa d_0} \quad (10.4-10)$$

式中 R ——代表球状颗粒半径，

d_0 ——代表两颗粒的最近距离。

如果 ψ_0 很小，上式可进一步简化，即

$$\gamma_0 \approx Ze\psi_0/4kT$$

则

$$\varepsilon_{er} = 2\pi R\varepsilon_0\varepsilon_r\psi_0^2 e^{-\kappa d_0} \quad (10.4-11)$$

此式适用于半径较大、表面电势较小的情况。它表明随着 R 的增大，相斥位能也增大，且随着两颗粒间距 d_0 以指数形式降低。

实际上，颗粒间还存在相互吸引力，所以对于颗粒间的作用，要同时考虑颗粒的斥力和引力。图10.10是根据微粒相斥位能 ε_{er} 和吸引力所产生的位能 ε_a 与粒子间距离的关系曲线， ε_b 为微粒间净相互作用能 ε_{net} 与粒子

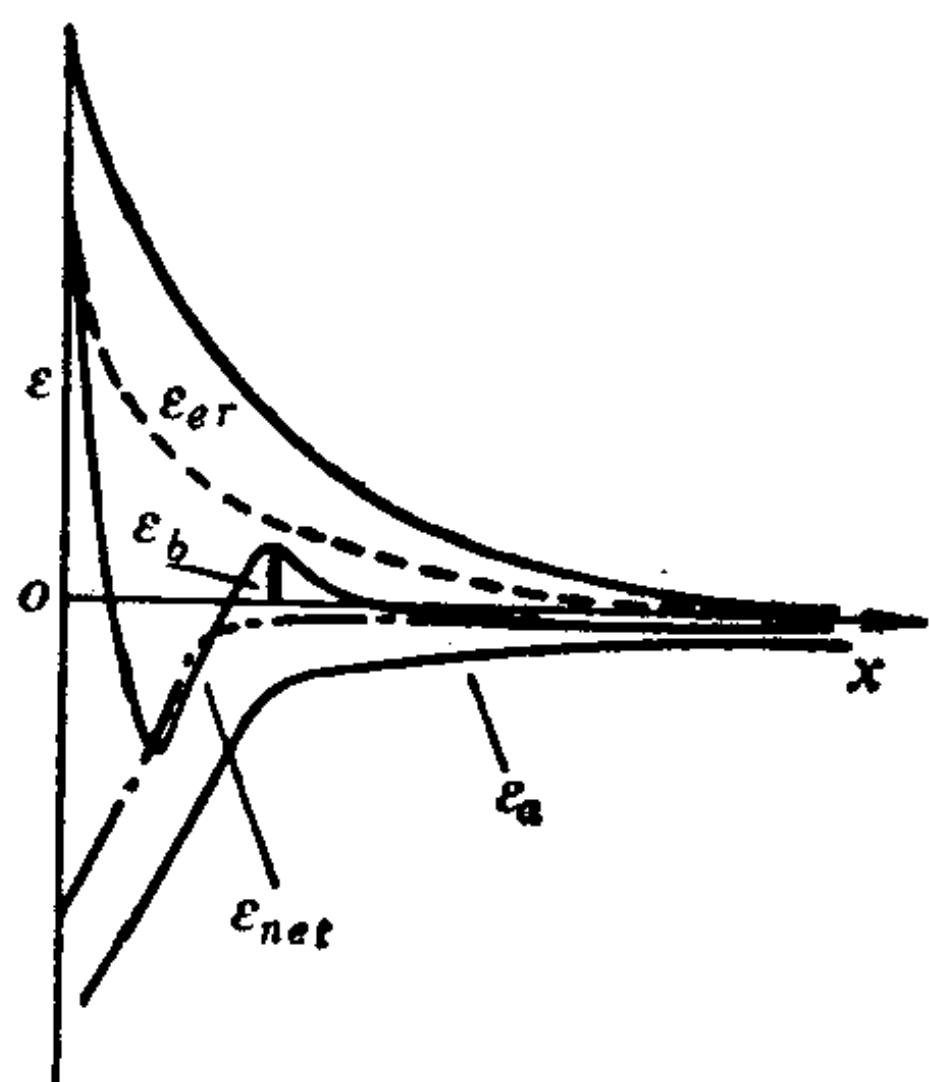


图 10.10 位能与微粒间距离的关系曲线

间距关系曲线(实线)中的位能势垒。当微粒在电解质浓度较稀的溶液中，双电层厚度 κ^{-1} 较大(即 κ 值较小)或微粒 ψ_0 较大(即荷电较多)，微粒间的斥力能与斥力都较大，此时斥力能 ε_{er} 曲线向上移而陡度变大，导致微粒净相互作用能曲线的 ε_b 位能势垒增高，于是微粒不会聚沉。如果热运动能 $>\varepsilon_b$ 或

ψ_0 较低和 κ 值较大等各种原因， ε_{net} 曲线(虚线)上可变为没有位能势垒的形状。

上述两微粒间 van der Waals 吸引力所产生的位能 ε_a ，往往采用两平行平面双电层相互吸引的模型及其含Hamaker常数 H 的公式来表达，即

$$\varepsilon_a = - \left(\frac{1}{12\pi} \right) \left(\frac{H}{x^2} \right) \quad (10.4-12)$$

$$H = \pi^2 n^2 \times \frac{3}{4} h\nu_0 \alpha^2 \quad (10.4-13)$$

式中 n ——每立方米内的分子或原子数；

$h\nu_0$ ——分子或原子的特征能，近似地等于电离能；

α ——可极化的分子或原子之极化率。

H 值的数量级为 $10^{-20}J$ 。(10.4-12)式的论证可参考有关文献。

在一些专著中将 van der Waals吸引力与双电层的排斥力结合的理论处理称为DLVO(Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)理论。这是关于胶体分散体系的稳定性问题讨论之近代发展。它可导出微粒发生聚沉现象时的最小电解质溶液浓度(聚沉值)与溶液中反号离子价的6次方成反比等的关系式。

10.5 电毛细现象

很早以前就发现与电解质溶液接触的汞弯曲表面形状和它的双电层带电状态有关，以及表面电荷密度会影响汞的界面张力。设开始时汞表面带正电，若施加一外电位以降低汞表面所带电荷，结果发现汞柱的高度增高，也就是汞的界面张力增加。这类界面张力随着施加的电位而得之抛物线称作电毛细曲线(见图10.11)，形成这类曲线的现象称为电毛细现象。它们均有一界面张力最大值。对于汞，若在不发生电解反应的碳酸钾溶液中，以标准甘汞电极为汞的参比电极，其界面张力最大值在施加电位的 $-0.48V$ 处。描述电毛细现象的基本公式是Lippmann提出的公式，即

$$(\partial \gamma / \partial E)_{\mu} = -\sigma \quad (10.5-1)$$

和

$$-(\partial \sigma / \partial E) = c \quad (10.5-2)$$

式中 γ ——金属相与溶液的界面张力；

E ——外加电势；

σ ——金属相与溶液界面上溶液一侧单位平方厘米内的电荷量，即电荷密度；

c ——双电层的微分电容。

下标符号 μ 意指溶液和金属相的组成均不变，化学势保持恒定。

式(10.5-1)表明在化学势恒定下，改变外加电势引起界面张力的变化率 $(\partial\gamma/\partial E)_{\mu}$ 与溶液一侧电荷密度有关。由图10.11的各种毛细曲线可知，各种阴离子、阳离子或非电解质在汞表面上的吸附对曲线的转移都会有不同的影响。Parsons等人发现，溶剂介质的不同也会引起曲线位移程度的不同。

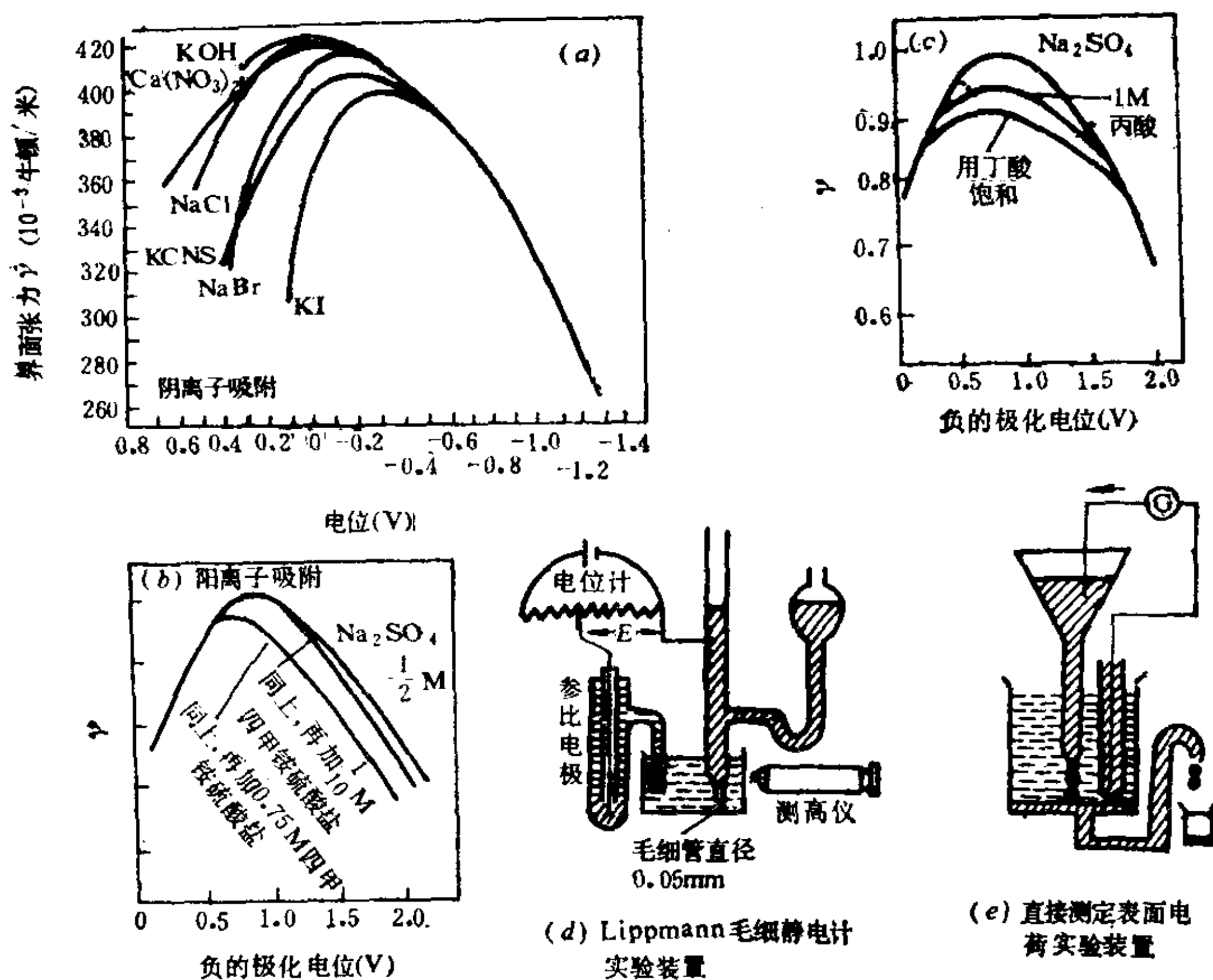


图 10.11 电毛细曲线和研究电毛细现象实验装置

通常还可利用Gibbs表面过剩量公式，了解界面张力随溶液浓度的变化情况。对于中性品种吸附

$$\Gamma_j = -(\partial\gamma/\partial\mu_j)_E \quad (10.5-3)$$

对于吸附阳离子或阴离子分别是

$$\Gamma_+ = v_+(\partial\gamma/\partial\mu)_E^- \quad (10.5-4)$$

或

$$\Gamma_- = -v_-(\partial\gamma/\partial\mu)_E^+ \quad (10.5-5)$$

式中 v_+ 、 v_- ——分别是电解质式量中的组成正或负离子数。下标 E 表示外加电势不变。电毛细效应自然与界面上电位的变化以及吸附层和扩散层中相应的变化有关。对于汞或其它金属表面必须是极化的，实际上没有电流越过界面。图10.11(a)显示出电极电位正转移的阴离子吸附。其中 I^- 离子吸附量多，汞的表面张力降落最大，而在电极电位负转移中阳离子的吸附对于 Na^+ 与 K^+ 无差别。由这些电毛细曲线的斜率可得不同电解质溶液中给定施加电位时的电荷密度，在电毛细曲线最高处的斜率为零，也就是曲线最高处的电荷密度(超量) σ 等于零，该点的电位常称作零电荷电位。

当溶液中电解质的阴离子和阳离子在汞表面的吸附过剩量之和，与电解质浓度改变所引起的汞界面张力变化有以下关系式

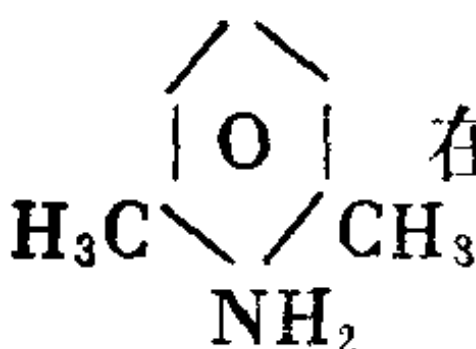
$$RT(\Gamma_+ + \Gamma_-) = -(\partial\gamma/\partial\ln c)_E \quad (10.5-6)$$

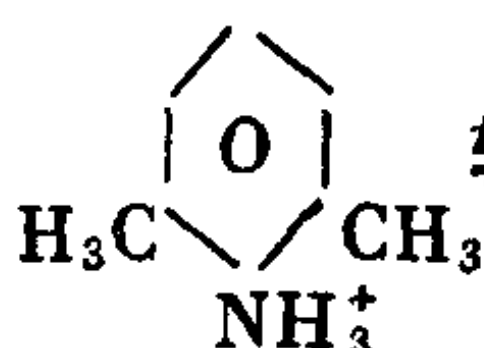
时，则该电解质浓度的变化会导致电毛细曲线的垂直位移。

通过电毛细现象的研究，可直接测定界面自由能，按Gibbs公式计算表面过剩，而从表面张力随外加电位的变化，又可计算表面电荷密度等，其实验装置见图10.11。双电层理论的主要参数可直接测定，因此，电毛细现象是一种了解金属与溶液界面区结构的有力方法。

如果水溶液中存在有机物分子，它会与水分子发生竞争吸附。当电极表面带负电荷时，水的偶极正端与金属接触，若电极表面带正电荷，水以偶极负端吸附。如电位逐渐接近零时，吸住的水分子即减少，达到零电荷电位时，在电化学上水偶极已完全不能被吸住，这时有有机物分子最易取代水分子。对于汞表面，这种效应会减少汞的界面张力〔见图10.11(c)〕。在溶液中加入四甲基铵硫酸盐 $[(CH_3)_4N]_2SO_4$ ，当电极具有负电位较大时，四甲铵正离

子 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 才由静电吸引与汞表面产生明显地接触吸附,此时它

也能显著地减少汞的界面张力。2,6-二甲基苯胺  在酸

性溶液中, 正苯铵离子  较易吸引至带负电荷的电极

表面, 若金属转为带正电荷, 金属与苯胺分子中 π 键的相互作用发生“化学键合”现象, 会减少它们间的静电斥力, 使它的吸附随金属电极上电位的变化很小。因此, 该物质常用作金属的腐蚀抑止剂。

10.6 带电的固-液界面和电荷迁移

带电的固-液界面大概有下列几种情况, 一种是固体细分散悬浮体(胶态相)带电, 有的卤化银-溶液界面, 由于胶粒的缺陷, 使扩散双电层能存在固相中。对于胶粒荷电前节已简要讨论了。另一种是带电的膜, 它也可应用扩散双电层模型加以解释, 如将表面区视为一薄的体相区, 即可应用Donnan效应的关系(唐南平衡)来确定其离子的组成。还有一种涉及电解质溶液中作为电极的导电固体, 这是本节的主要讨论内容。现根据相界面电现象产生的后果及其边界电位的性质进行一些讨论。

10.6.1 电位的各种类型和相应电位差意义

Volta电位 ψ : 其规定是自无限远处真空将单位电荷移至紧挨表面处所需之功的 $\frac{1}{e}$, 这是一种在相外的电位(相外约 10^{-3} 厘米处的电位)。让单位电荷从 α 相这点移至另一 β 相该处时所需之功, 就是两相间的Volta电位差, 也称表面电位 ΔV :

$$\Delta V = \psi^\beta - \psi^\alpha \quad (10.6-1)$$

Galvani电位(或内电位) φ : 它是相内的静电位, 即将单位电荷自无限远的真空移入相中所需电功的 $\frac{1}{e}$ 。两相间的静电位差

$$\Delta\varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha \quad (10.6-2)$$

表面电位跃 χ : 它是电荷横越相边界进入相内部的功。对于某实际的带电物种(如电子或离子), 横越界面输送时涉及的功, 其中还有化学反应、范德华力等的化学功项, 因此难以实验测定。

相内静电位可包括两部分, 第一部分就是 Volta 电位, 第二部分为表面电位跃 χ , 所以

$$\varphi = \psi + \chi \quad (10.6-3)$$

图10.12(a)表观地规定它们的关系。 φ 虽有明确的物理意义, 但因 χ 而不能测定。

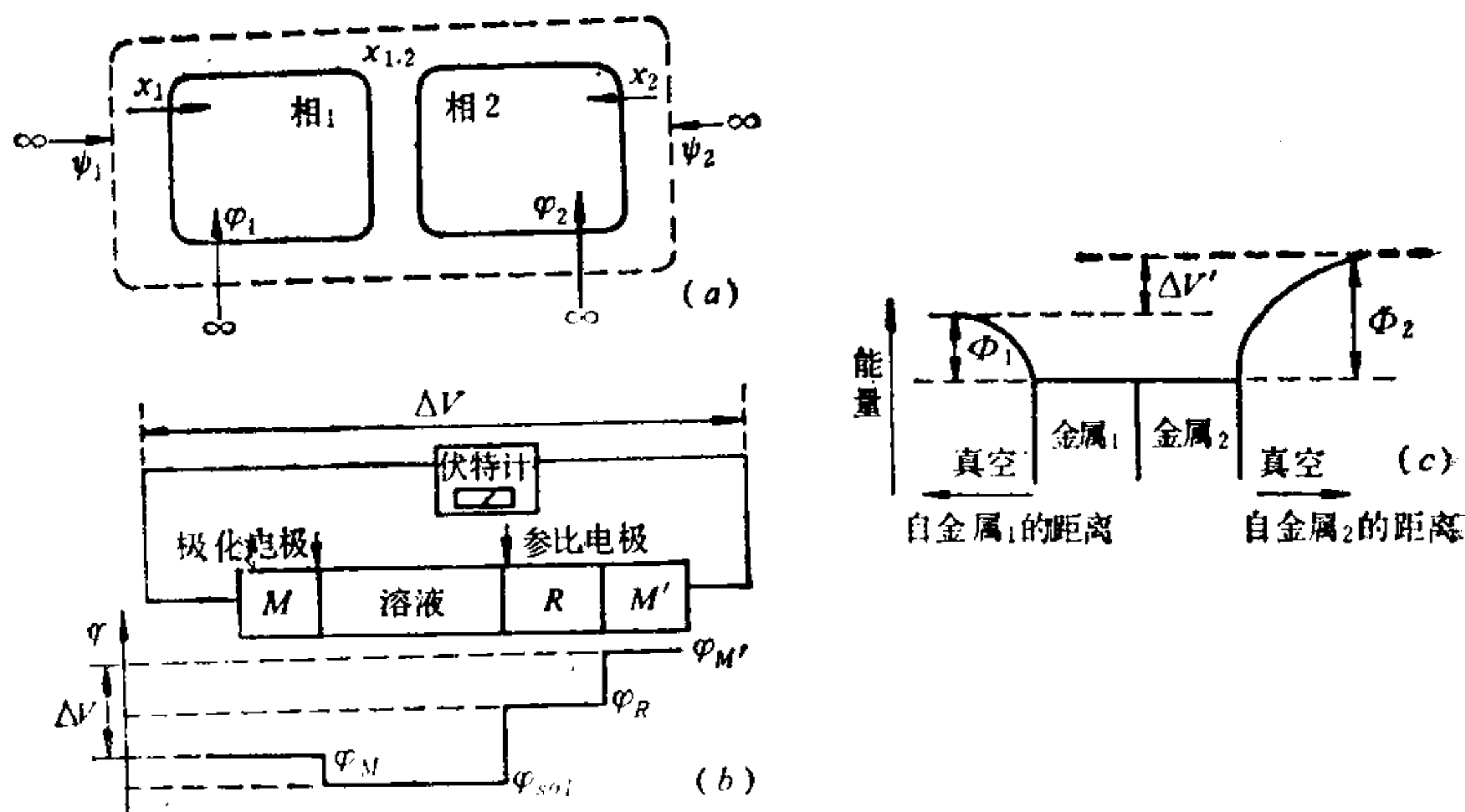


图 10.12

(a) 二相体系中 ψ 、 φ 和 χ 的关系 (b) 化学电池的可测电位差
(c) 二金属的表面电位差

电化学位 $\bar{\mu}_i^a$: 其定义为 i 物种自真空移入 α 相的总功。它可分为化学功 μ_i^a (即化学势)和静电功。

$$\overline{\mu}_i^a = \mu_i^a + Z_i e \varphi^a \quad (10.6-4)$$

或

$$\overline{\mu}_i^a = \mu_i^a + Z_i e (\psi^a + \chi^a) \quad (10.6-5)$$

令 $\mu_i^a + Z_i e \psi^a = w_i^a$, 称其为真实电位。因此

$$\overline{\mu}_i^a = w_i^a + Z_i e \chi^a \quad (10.6-6)$$

由于在一个可逆过程中保持电中性, 转移的总是一对物种, 如一个正离子和一个负离子, 所以测定的是它们的电化学位变化之和。但有一种重要的特殊情况, 即*i*物种在两种组成相同的相间输迁, 例如一个电池的两个终端相是相同的物质, 它们的物理状态和化学状态相同, 这时表面电位跃 χ 是相同的。于是, 该体系两相间*i*物种电化学位差为

$$\begin{aligned} \overline{\mu}_i^M - \overline{\mu}_i^{M'} &= Z_i e (\varphi^M - \varphi^{M'}) \\ &= Z_i e (\psi^M - \psi^{M'}) = Z_i e \Delta V \end{aligned} \quad (10.6-7)$$

即直接测得的相外电位差等于它们的内电位差, 见图10.12(b)。所以要正确地处理线路, 使 $M = M'$ (终端物质相同)。严格而论, 二相电化学位不同, 它们不可能有相同的化学组成, 不过, 改变1毫升物质的静电位1伏, 仅输迁约 10^{-17} 摩尔的电子或离子, 忽略后的误差很小, 因此可认为

$$\mu_i^M = \mu_i^{M'} \text{ 和 } \chi^M = \chi^{M'}$$

热离子功函 Φ : 由于 $e\Phi$ 定义为从金属中最高能级上取出一电子到金属外一点时所需之功, 所以 Φ 相当于电子逸出电位, 则可写为

$$\Phi = (\mu_{\text{电子}}/e) + \chi \quad (10.6-8)$$

当二种不同的金属连接在一起, 如图10.12(c)所示, 瞬间会有电子从电子功函较小的金属流向另一电子功函较大的金属。导致两金属 α 和 β 中电子的电化学位变成相等。

$$\overline{\mu}_{\text{电子}} = -e(\Phi^a + \psi^a) = -e(\Phi^b + \psi^b) \quad (10.6-9)$$

故

$$\Phi^a - \Phi^b = \psi^b - \psi^a = \Delta V' \quad (10.6-10)$$

可参见图10.12(c)。对于金属, 吸附的气体对 $\Delta V'$ 的影响易通过功函变化的测定来进行研究。

因此, 对于一正确线路的化学电池, 两端电位差可由其中三个电位差组成, 即

$$\Delta V = (\varphi_M - \varphi_{sol}) + (\varphi_{sol} - \varphi_R) + (\varphi_R - \varphi_{M'}) \quad (10.6-11)$$

在可逆条件下, ΔV 就是原电池电动势 E 。

10.6.2 Donnan电势与带电膜

在此仅简要介绍与表面化学有关方面的内容。

(1) Donnan平衡

如图10.13所示, 两电解质溶液 I 和 II 用半透膜隔开, 两溶液中分别含有能透过隔膜的同一溶剂 S 和电解质 M^+A^- 。在溶液 I 中还存在不能透过隔膜的物质 N^{n+} , 设原来所匹配的阴离子在 S 溶剂中完全电离成 nA^- , 且与电解质的阴离子相同。则两溶液的平衡条件是

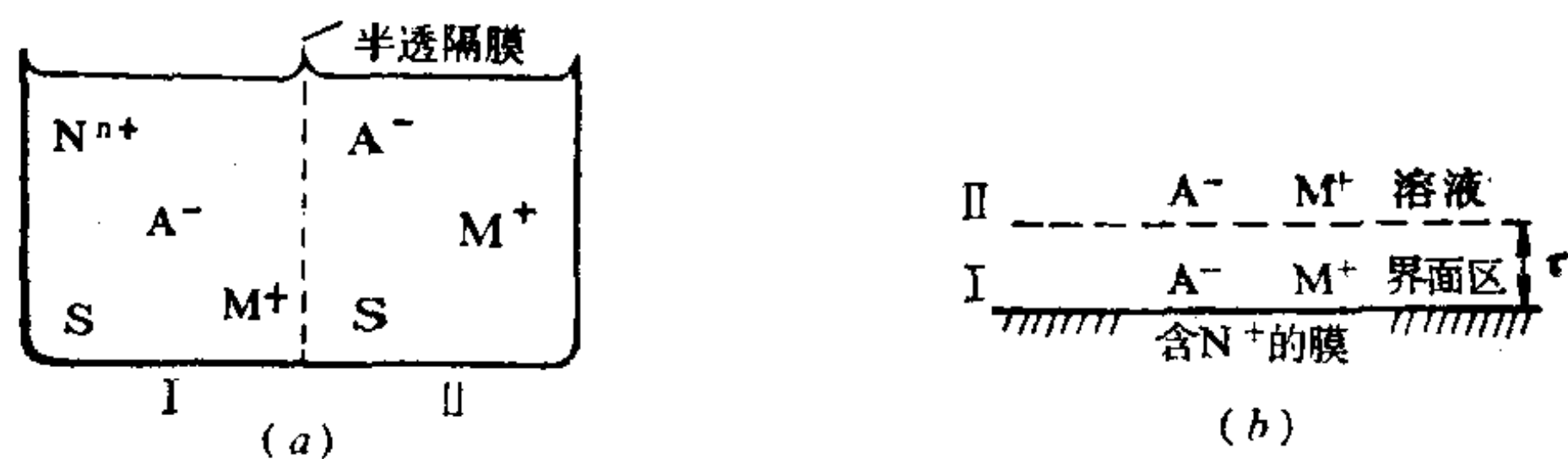


图 10.13

(a) Donnan平衡与(b) 带电膜

$$\overline{\mu}_{M^+}^I = \overline{\mu}_{M^+}^{II}, \quad \overline{\mu}_{A^-}^I = \overline{\mu}_{A^-}^{II}, \quad \overline{\mu}_S^I = \overline{\mu}_S^{II} \quad (10.6-12)$$

同时, 对于溶液仍然是电中性, 而两溶液中这些离子的摩尔浓度间分别建立以下数值关系

$$n[N^{n+}]_I + [M^+]_I = [A^-]_I, \quad [A^-]_{II} = [M^+]_{II} \quad (10.6-13)$$

但隔膜二边溶液中的电解质浓度并不相等, 因而由于溶剂浓度不同, 必有一渗透压差。假设溶液是理想的, 可将(10.6-4)和(10.6-12)两式结合变为

$$RT \ln(M^+)_{\text{I}} + F\varphi_{\text{I}} = RT \ln(M^+)_{\text{II}} + F\varphi_{\text{II}} \quad (10.6-14)$$

$$RT \ln(A^-)_{\text{I}} - F\varphi_{\text{I}} = RT \ln(A^-)_{\text{II}} - F\varphi_{\text{II}} \quad (10.6-15)$$

$$RT \ln(S)_{\text{I}} + p_{\text{I}} V_s = RT \ln(S)_{\text{II}} + p_{\text{II}} V_s \quad (10.6-16)$$

式中正离子或负离子在溶液中的体积可略，其 pV_s 项可不计，于是

$$(M^+)_{\text{I}} (A^-)_{\text{I}} = (M^+)_{\text{II}} (A^-)_{\text{II}} \quad (10.6-17)$$

如它与(10.6-13)式结合可得

$$(M^+)_{\text{I}} [(M^+)_{\text{I}} + n(N^+)_{\text{I}}]_{\text{I}} = (M^+)_{\text{II}} (A^-)_{\text{II}} \quad (10.6-18)$$

此式决定了所有离子在两溶液内的分布。由上述的(10.6-14)和(10.6-15)二式可给出

$$\begin{aligned} \Delta\varphi = \varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{II}} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{(M^+)_{\text{II}}}{(M^+)_{\text{I}}} \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{(A^-)_{\text{I}}}{(A^-)_{\text{II}}} \end{aligned} \quad (10.6-19)$$

式中 $\Delta\varphi$ 称为Donnan电势，以 ψ_0 表示。从(10.6-16)式又得隔膜两边溶液的渗透压公式

$$\Pi_{\text{渗}}(P_{\text{I}} - P_{\text{II}}) = (RT/V_s) \ln[(S)_{\text{II}}/(S)_{\text{I}}] \quad (10.6-20)$$

(2) 带电膜

带电膜的研究是50年代发展起来的重要领域，例如季胺盐类之膜。若将膜的界面区视为一薄的相区〔如图10.13(b)的I相〕，对于带正电的表面活性剂离子 N^+ 的膜，同样有类似(10.6-17)式的关系，即

$$(M^+)_{\text{I}} (A^-)_{\text{I}} = (M^+) (A^-) \quad (10.6-21)$$

下标I——表示在厚度为 τ (厘米)的界面区内。对于在溶液中不溶解的表面活性剂离子，体相的电解质浓度 $c = c^+ = c^-$ ，此时 $c^2 = c_{\text{I}}^+ \times c_{\text{I}}^-$ ，而界面区 $c_{\text{I}}^- = (N^+)_{\text{I}} + c_{\text{I}}^+$ ，故

$$(N^+) = (c^2/c_{\text{I}}^+) - c_{\text{I}}^+ \quad (10.6-22)$$

式中 c^+ 、 c^- ——分别表示非表面活性剂离子的浓度(M^+)和(A^-)

(它们均是摩尔/分米³单位)。

根据(10.1-2)式可得

$$c_{\frac{1}{2}}^+/c^+ = e^{-e\psi_D/kT}, \quad c_{\frac{1}{2}}^-/c^- = e^{e\psi_D/kT} \quad (10.6-23)$$

从而求得

$$(N^+) = (e^{e\psi_D/kT} - e^{-e\psi_D/kT})c = 2c \sinh(e\psi_D/kT) \quad (10.6-24)$$

又 $(N^+) = 1000\Gamma/\tau$, 而 Γ 为表面超量(摩尔/厘米²), (N^+) 尚可表示为

$$(N^+) = 1000 \times 10^{18} / \tau \tilde{N} \sigma \quad (10.6-25)$$

式中 σ ——代表分子所占表面积(以 $\text{\AA}^2/\text{分子}$ 为单位)。

将上述表面活性剂离子浓度代入(10.6-24)式, 并利用反双曲线函数 $[\sinh^{-1}(x) = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})]$ 解出 ψ_D , 即

$$\psi_D = (kT/e) \sinh^{-1}(1000 \times 10^{18} / 2\tilde{N}\tau\sigma c) \quad (10.6-26)$$

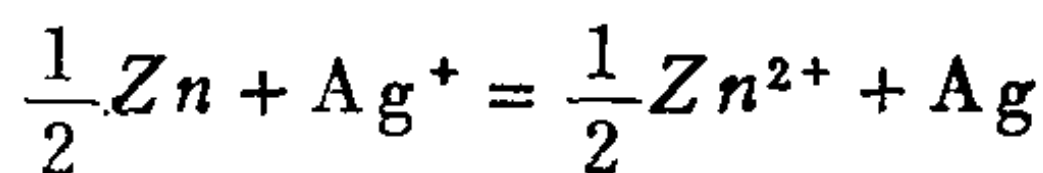
假设 τ 就是离子氛厚度 $100/\kappa$, 而1:1型电解质的 $\kappa = (2000e^2\tilde{N}/\epsilon_0\epsilon_r kT)^{1/2}c^{1/2}$, 将此代入(10.6-26)式, 并以20℃时的水溶液为例, $\epsilon_r = 80.08$, 因此可得

$$\psi_D(\text{毫伏}) = 25.2 \sinh^{-1}(272/\sigma c^{1/2}) \quad (10.6-27)$$

这是假定将 N^+ 扩散分布在 τ 厚度的界面区内所得之表面电位。如果把该电荷看作均匀地展开在膜平面上, 而反离子作为扩散双电层来处理, 这时所得电位应较大于 ψ_D 。

10.6.3 电极电位与电化学位

现在简要地考虑电极电位, 如果假设电池 $Zn' | \text{含} Zn^{2+} \text{溶液和} Ag^+ \text{的溶液} | Ag | Zn''$ 流过1F电流时, 伴随的净电池反应是



根据(10.6-7)式可认为 Zn' 和 Zn'' 两端电化学位差应是

$$\bar{\mu}_e'' - \bar{\mu}_e' = -(\varphi'' - \varphi')F = FE \quad (10.6-28)$$

上式给出两电极电位的差值 $\Delta\varphi$, 因而得可逆电池电动势 E 。由于电子处于平衡之中, 则

$$\overline{\mu}_e' = \overline{\mu}_e^{Zn}, \quad \overline{\mu}_e'' = \overline{\mu}_e^{Ag} \quad (10.6-29)$$

而每个电极中的电子、金属离子和金属也是处于平衡。

$$\frac{1}{2} \overline{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn} + \overline{\mu}_e^{Zn} = \frac{1}{2} \mu_{Zn}^{Zn} \text{ 和 } \overline{\mu}_{Ag+}^{Ag} + \overline{\mu}_e^{Ag} = \mu_{Ag}^{Ag} \quad (10.6-30)$$

将(10.6-29)和(10.6-30)式代入(10.6-28)式而得

$$-FE = \mu_{Ag}^{Ag} - \frac{1}{2} \mu_{Zn}^{Zn} - \overline{\mu}_{Ag+}^{Ag} + \frac{1}{2} \overline{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn} \quad (10.6-31)$$

此外，在二相中的金属离子间也成平衡

$$\overline{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn} = \overline{\mu}_{Zn^{2+}}^{sol}, \quad \overline{\mu}_{Ag+}^{Ag} = \overline{\mu}_{Ag+}^{sol} \quad (10.6-32)$$

于是

$$\frac{1}{2} \overline{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn} - \overline{\mu}_{Ag+}^{Ag} = \frac{1}{2} \overline{\mu}_{Zn^{2+}}^{sol} - \overline{\mu}_{Ag+}^{sol} = \frac{1}{2} \mu_{Zn^{2+}}^{sol} - \mu_{Ag+}^{sol} \quad (10.6-33)$$

将上式代入(10.6-31)式可得

$$-FE = \mu_{Ag}^{Ag} - \frac{1}{2} \mu_{Zn}^{Zn} + \frac{1}{2} \mu_{Zn^{2+}}^{sol} - \mu_{Ag+}^{sol}$$

也就是

$$FE = \Delta \mu^{\ominus} - RT \ln a_{Zn^{2+}}^{1/2} / a_{Ag+} \quad (10.6-34)$$

在复杂的情况下，考虑到表面物种电化学位的影响，采用以上推导是较好的方法。

10.6.4 不可逆电极现象

在一般不可逆电极过程中，一种普遍而重要的现象就是超电压。超电压效应可粗略地根据它的由来而分成三种主要类型。一种是电流通过电极时，电极上的化学变化相应地使界面区以及附近溶液中的物质局部增集或耗减而产生的，它称为浓差极化作用，一般可通过适当的搅拌尽量将其消除。第二种是有适当的电流通过时，按 Ohm 定律电势降发生的，此效应在电流小时并不重要，非导电物质分子的表面吸附将会增加此效应。

现在，只讨论第三类超电压，它由于电极反应本身的某主要步骤是慢步骤而引起的。一种金属及其在溶液中离子的多数电

极，其电极反应过程是较易成为可逆的，要产生一定值的超电压需要很高的电流密度。所以，第三类超电压效应实际上主要表现在气体电极，尤其是氢超电压，它只要很小的电流通过(微安/厘米²)即可产生相当大的超电压效应。氢超电压值在镀铂的铂上基本趋近于零(对光亮的铂为0.09伏)和在汞上是0.78伏。

Tafel于1905年发现氢超电压 η 随电流密度 i (测量的电流 I /电极面积 S)按下式变化

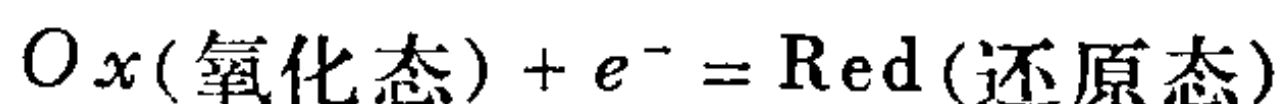
$$\eta = a + b \ln i \quad (10.6-35)$$

式中 a ——是与电极材料、电极表面状态、溶液组成、电极反应过程越过活化能势垒所需作有效电功大小和温度等有关的常数，它是决定超电压值的主要因素；

b ——是与电极反应过程越过活化能势垒所需作有效电功大小和温度等有关的常数，一般对于大多数金属电极，其值比较接近；

η ——超电压，对阴极过程， η 是负值，对阳极过程， η 是正值。

此定律可用动力学理论简单地解释如下：



正向以下标 f 表明，其反应速度 r_f 化为电流密度，即

$$i_f = nF r_f = nF (kT/h) e^{-\Delta G_f^{\circ \ddagger} / RT} [Ox] \quad (10.6-36)$$

式中 $\Delta G_f^{\circ \ddagger}$ ——是正向反应标准活化能。

反向以下标 b 表明，其反应速度 r_b 用下式表示：

$$i_b = nF r_b = nF (kT/h) e^{-\Delta G_b^{\circ \ddagger} / RT} [Red] \quad (10.6-37)$$

假设 $\Delta G_f^{\circ \ddagger}$ 包括化学部分和电学部分，可参见(10.6-4)式。电学部分受电极电位变化的影响。所以

$$\Delta G_f^{\circ \ddagger} = (\Delta G_f^{\circ \ddagger})_c + \alpha n F (\varphi_M - \varphi_{sol}) \quad (10.6-38)$$

下标 c ——代表化学部分；

式中 α ——金属和溶液两相间电位差的分数，也是电化学活化能的组成部分，常称传递系数。

此处假定 $n = 1$ (参见图10.14)。于是, 对于正向电化学反应, 即阴极还原过程, 可将(10.6-38)式代入(10.6-36)式而得

$$i_f = nF(kT/h) e^{-(\Delta G_{fc}^{\ddagger}/RT)} e^{-(\alpha RT)(\varphi_M - \varphi_{sol})} [O_x] \quad (10.6-39)$$

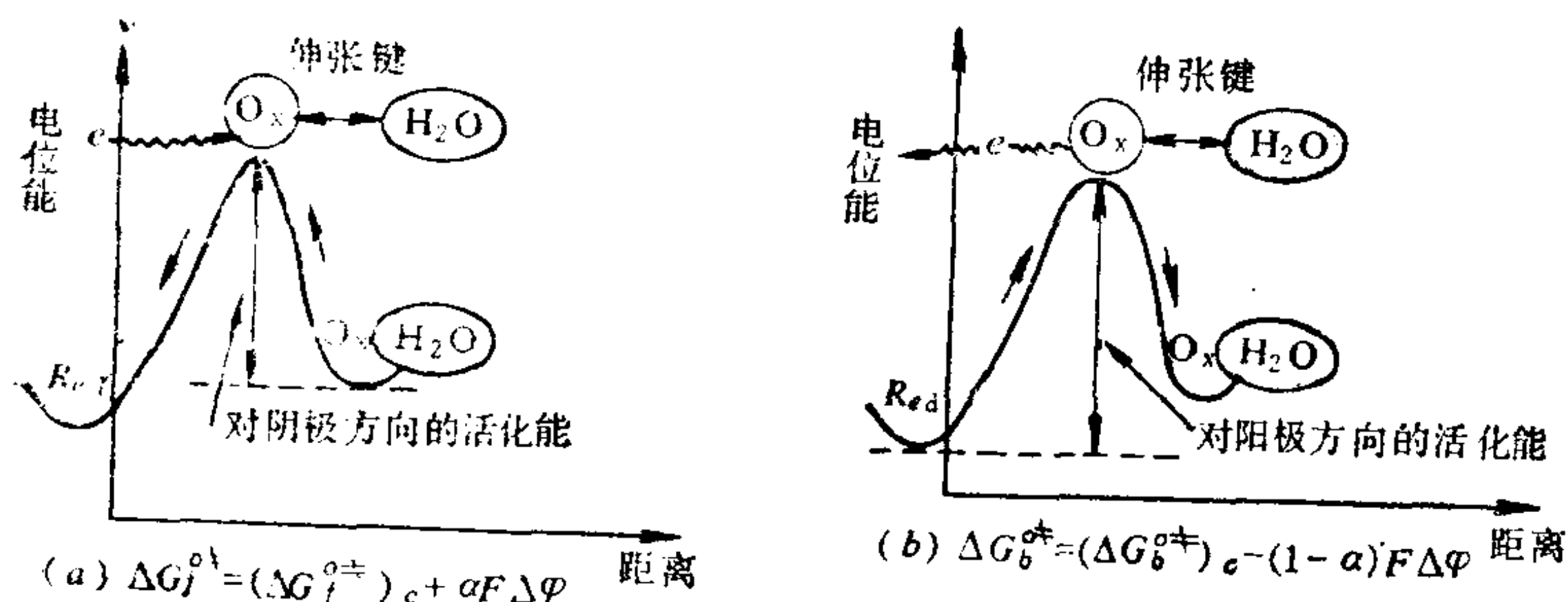


图 10.14

关于还原沉积反应 (a) 和氧化溶解反应 (b) 示意, 其中 $\Delta \varphi = \varphi_M - \varphi_{sol}$, 一般可认为是 $\psi_M - \psi_{sol}$ 。

平衡时正反两反应方向上有相等而相反的电流, $i_f^0 = i_b^0 = i^0$, 称为表观交换电流, 用下式表达:

$$i^0 = nF(kT/h) e^{-(\Delta G_{fc}^{\ddagger}/RT)} e^{-(\alpha F/RT)(\varphi_M^0 - \varphi_{sol})} [O_x] \quad (10.6-40)$$

其中 $(\varphi_M^0 - \varphi_{sol})$ 是电极上的平衡电位差。正向反应时可忽略反向电流 i_b , 将(10.6-39)和(10.6-40)两式结合可得

$$i_f = i^0 e^{-(\alpha F/RT)(\varphi_M - \varphi_M^0)} = i^0 e^{-(\alpha F/RT)\eta} \quad (10.6-41)$$

或写成

$$\ln i = \ln i^0 - (\alpha F/RT)\eta_{阴} \quad (10.6-42)$$

整理后即得Tafel公式

$$\eta_{阴} = \frac{RT}{\alpha F} \ln i^0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (10.6-43a)$$

此处电流密度取绝对值, $a = \frac{RT}{\alpha F} \ln i^0$, $b = -\frac{RT}{\alpha F}$ 。阴极超电压 η 为负值, 表明由于电极极化, 实际电极电位变成比平衡电极

电位的负值更负些。

对于反向反应，即阳极氧化过程，同样可推导得出

$$\ln i_b = \ln i^0 + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_{\text{阳}}$$

$$\eta_{\text{阳}} = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i \quad (10.6-43b)$$

此时， $a = -\frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i^0$ ， $b = \frac{RT}{(1-\alpha)F}$ ，假设 $n=1$ 。该式表明阳极极化导致实际电极电位比平衡电极电位值更正些。

自Tafel公式的实验斜率中测定 α 值，有助于判断电极过程中的决定速度步骤。例如，在水分子中还原释出 H_2 气的过程，若慢步骤是 H_3^+O 与金属M反应形成表面氢原子M-H，则 α 约为 $\frac{1}{2}$ 。若慢步骤是二个氢原子表面化合而形成 H_2 ，这是二级反应则 α 应为2。

在双电层上的过量电荷会引起与界面区附近溶液中离子的电子转移反应速率变化。为了此计算的简便。根据(10.6-39)式，采用实验上测量的实际电极电位 $\Delta\varphi$ 值，可得不同实际电极电位时的反应速率比值，即

$$\frac{\text{在电位}\Delta\varphi_1\text{的速率}v_1}{\text{在电位}\Delta\varphi_2\text{的速率}v_2} = e^{-\alpha F \Delta\varphi_1 / RT} / e^{-\alpha F \Delta\varphi_2 / RT} = e^{-\alpha F (\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2) / RT} \quad (10.6-44)$$

如果超量电荷变动约 10^{-6} 摩尔电子/ m^2 ，它相当于0.1库仑的电荷，而双电层电容等于 $0.17Fm^{-2}$ ，则

$$\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 = \frac{\Delta Q}{C} = -\frac{0.1}{0.17} \approx -0.59V$$

于是

$$v_1 = \exp[(0.5 \times 96500 \times 0.59) / (8.314)(298)] \times v_2 \\ \approx 98000v_2$$

它显示了所有发生在界面上的巨大变化，经常是界面上非常小量

的变化而引起的。

有关Ag溶于0.1MAgNO₃中的情况，如在0.74V时以电流密度表示的溶解速度约是100A m⁻²，即

$$i_{0.74} \approx nFk_b \exp[(1-\alpha)F \times 0.74/RT] = 100 \text{ A m}^{-2}$$

假如使电位提高到0.98V，新的电流密度将是

$$\begin{aligned} i_{0.98} &= nFk_b \exp[(1-\alpha)F \times 0.98/RT] \\ &= nFk_b [(1-\alpha)F \times 0.74/RT] \exp[(1-\alpha)F \times 0.24/RT] \\ &= i_{0.74} \exp[(1-\alpha)F \times 0.24/RT] \end{aligned}$$

若取 $F = 96500$ 库摩尔⁻¹、 $R = 8.317$ 焦开⁻¹摩尔⁻¹、 $\alpha = 0.5$ 和 $T = 298\text{K}$ ，则

$$i_{0.98} = 10^2 \times \exp[0.5 \times 96500 \times 0.24/8.314 \times 298] \approx 10^4 \text{ A m}^{-2}$$

表明当使电位较正0.24伏时，溶解速度即增加约100倍。如果将电位降低约0.24伏，则

$$\begin{aligned} i_{0.5} &= i_{0.74} \exp[-(1-\alpha)F \times 0.24/RT] \\ &= 10^2 \times \exp[-0.5 \times 96500 \times 0.24/8.314 \times 298] \\ &\approx 10^2 \times 10^{-2} = 1.0 \text{ A m}^{-2} \end{aligned}$$

在此情况下，将负方向改变电位0.24伏，就使溶解减少100倍。对气体参加的电极反应，必须考虑超电压效应影响，则采用(10.6-41)和(10.6-42)式较宜。

10.7 表面电化学的应用

科技工作者对固-液界面双电层和电荷转移热力学、动力学研究，推动了电化学领域的发展，这对于掌握电解、电镀、电化学反应、腐蚀和防腐等生产实践的规律及不断地革新生产技术作出了重大的贡献。

10.7.1 电极反应概述

概括地说，电流通过电解池所引起的化学、电化学和物理变化过程通称作电极过程，其中的基本电化学步骤就是电极反应。

所谓基本电化学步骤系指电极与电活性物质间在双电层内转移电子直接引起的化学变化(此类电流称为法拉第电流,实际上还有一部分非法拉第电流消耗在其它方面)。电极反应通常可包括以下的几种类型:

阴极还原反应——离子或络合物还原而形成的较低氧化态,无机或有机分子还原的产物,它们依然是可溶性的;还原的离子或络合物以金属或气相或汞齐形式集积在电极上;进行不溶解化合物或表面膜的还原反应,形成金属相或汞齐或各种不溶解相。

阳极氧化过程——离子、络合物或分子氧化成为可溶的较高氧化态;电极材料氧化而成为可溶性离子或络合物;电极材料被氧化成为不溶性阳极膜;不溶性膜或其它不溶性物质被氧化为较高氧化态的不溶性物质。

在可逆的电荷转移反应中,上述的电极反应总是氧化和还原成对的进行。根据电极(金属或半导体)与电活性物质间电荷转移的特点,估计有几种转移方式:(a)电极与溶液中电活性物质之间电子 e^- (或空穴 h^+)的转移;(b)自电解质中产生的离子转移到电极上,或者相反过程;(c)电子自电极发射到溶液而形成溶剂化电子,接着,溶液中的溶剂化电子与电子受体间转移。

从能量匹配来看,对于阴极电子转移的还原过程,它的基本条件是:接受电子的电活性氧化态物质(Ox)必须有一可接受由电极提供电子的未占有能级,其能量与电极中相应提供电子的能级能量趋于相同。另一方面,阳极氧化过程中的电活性物质(Red)必须具有提供电子的特性,其提供电子的占有能级要与电极上某些未占有能级相适应。所以,对于溶液中存在的相应反应物质,当其组态的变化可使它的电子转移能级与电极所需相应能级靠拢,方能发生电化学反应,也只有这样,离子已经和接受的电子一起参与晶格内部共振,才可认为电化学反应已完成。

根据以上所述,由于电极反应所涉及的范围也很广泛,因而在此只能选择一些内容为例进行讨论。

10.7.2 电镀

电镀属于电结晶中与电铸、电解精炼不同的一种电解过程，它要求电解沉积而能得到所需表面功能的镀层。电极表面上所发生的这类电结晶通常是由以下一些步骤组成的：用络合剂方法改变金属化合物的溶液内的组态，以控制离子浓度和形成合适的电极表面双电层，电极上赋予一定电位值，驱使双电层内离子部分脱水化参与电极界面进行电荷转移的还原反应，部分水化金属原子在阴极表面上吸附，然后在各个放电点脱水化形成晶核，且由此不断长大，或失去水合，经表面扩散、移位而进入原整齐的晶格中，或金属原子在电极原晶格边缘放电点失去水合，并入晶格就地长大。

一般，当电流密度较低时，晶体长大速度会大于晶核的形成速度，致使电结晶粗糙，因为欲等待电极上析出原子迁移，有规则地长入原晶格来获得平滑表面，实际上是做不到的。然而，晶核的形成速度远大于晶体长大时，即可得到细腻的表面结构和状态。因此，务必造成适当高的电极超电压，从而导致电极界面电荷密度达到一定程度的过饱和，并尽量促使电极表面的电荷密度均匀地分布和发射，以及表面区放电离子达到均匀的相应浓差等，这些原则是可能做到的。它们的综合效果能使晶核形成速度大大地超过晶体成长而获得较满意的电结晶结果。不过，如果施加在电极上的电流密度过大，也会使晶体的长大过速，以致造成电极上的结晶呈现针形海绵状疏松结构。电极材料的表面性质、表面结构和状态，以及溶液中有关物质的性质和浓度等，它们都会直接影响电极界面双电层的电场强度、电荷密度及其分布和放电状况。一切影响电极的极化程度和电流密度分布的因素均会影响析出金属原子在电极表面上之分布。为了提高电镀质量，往往采取了添加适当的表面活性剂等方法来改善极化程度和电流密度分布及放电的状况，以达到预想的目标。

10.7.3 影响电镀质量的因素

(1) 电极表面性质、结构与状态影响

电极表面的性质、结构和状态对于电镀质量影响很大，电极材料不同，其氢超电压也就不同。氢超电压低的，务必尽量地提高其氢超电压。一般采用添加剂如有机胺化物或焦磷酸盐等来控制氢离子浓度和造成电极表面的高氢超电压，这些添加剂也能与电活性离子络合而控制其浓度，增加阴极极化，防止容易析出氢气而引起镀层麻点，避免鼓泡和氢脆，以获得较细致紧密的镀层和提高电流效率等。

另一方面，电极表面要求平整、均一、洁净和光滑，所以必须将电极（镀件）预先进行磨光和抛光，清除油污等力求电荷密度在电极表面上均匀分布和放电。然而，实际的宏观之光滑表面难免其结晶不规整，往往具有非常多的台阶和其它微观峰峰谷谷、裂纹晶棱等形貌，导致实际面积远大于表观面积和电流密度分布及放电的微观不均匀性。上述峰棱表面能较高处比其它部位具有较大的电流密度和电化学活性，电结晶在此往往更多的长大而影响电镀的平整细密性。补救的办法通常是添加如硫脲、丁炔二醇、糖精、聚氧乙烯脂肪醇醚类等表面活性剂，以及周期性地改变直流电流方向的换向电镀技术措施等，从而控制结晶局部长大。

(2) 溶液中电活性物质的特性和浓度影响

不同的电活性物质由于接受电子的未占有轨道之能级不同，所以具有不同的标准电化学位，也就有不同的标准还原电极电位。不过，还原电极电位值与电活性物质的浓度密切相关，它可应用Nernst公式等来描述和计算，即

$$Ox + ne \rightarrow Red \quad \varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad (10.7-1)$$

$$\eta = \varphi_{1r} - \varphi_r = - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \right)_{1r}$$

$$- \left[- \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \right)_r \right] \quad (10.7-2)$$

式中 φ_0 ——电活性物质的标准还原电极电位；

a_{Red} ——电活性物质的还原态活度；

a_{Ox} ——与电活性物质还原态相对应的氧化态活度；

φ_r ——电活性物质在体相浓度 $\left(\frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \right)$ 下无浓差极化的可逆电极电位；

φ_{1r} ——电活性物质在界面区的实际浓度 $\left(\frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \right)_{1r}$

情况下引起浓差极化的实际电极电位。

因此，可以调整电活性物质氧化态浓度，有的还需调整 pH 值，以获得相适应的还原电极电位，即可使电结晶物质优先沉积于电极表面，同时还能使阴极在相同的电流密度下有适当的极化，从而使形成晶核速度占优势。

(3) 添加物质的影响

在电镀中为了改善界面电化学过程和镀层性质，常添加少量的某些物质。如果为了调节电镀金属离子的浓度，造成一定的浓差和改变该离子组态，以适应电荷转移的能级匹配，从而改善界面电化学过程，可以添加络合剂。例如，过去曾在电镀铜或镍中加入氰化物络合剂，它能与铜离子等建立络合平衡，有效地控制了铜离子和氢离子等达到相当低的几乎恒定浓度，并改变了它们的组态，也就调节了阴极极化程度和晶核形成速度。一般，晶核形成速度越快，电结晶的晶粒则越细密。近年来，为了消除对人体的危害和环境保护，常用有机胺盐、三乙醇胺、氨基三乙酸、柠檬酸盐或焦磷酸盐等代替氰化物。

为了整平表面与镀层而产生光亮感，往往添加少量表面活性剂，这类物质通称为整平剂或增光(亮)剂。例如，十二烷基硫酸钠、聚乙二醇、丁炔二醇、香豆素、糖精等，它们主要地表现出能优先弱吸附或弱化学力结合(如配位键或疏水力作用)于电极微

观凸出峰位和晶核边缘的电化学活性较强部位，建立一聚集离散动态平衡。自然地这些部位设置了电化学反应的障碍和导致延迟放电，而依然让凹坑低谷继续放电电镀，于是起了整平和使结晶细密的增光亮作用。

此外，在电镀液中往往加入在该条件下为非电化学活性的电解质，例如钠或镁等盐类，一般使用的是硫酸钠、硫酸镁、氯化钠或硝酸钾等。其主要作用是提高镀液的导电性和促进阳极(镍等)的溶解。它们也有调节阴极极化的作用，因而减少了 H_2 在电极上的析出反应。同时，还能改善阳极的氧化反应，防止了钝化。

值得注意，各种添加物质及其用量，对于改善电镀质量的作用，因不同电极材料和电镀液而异，所以必须认真地选择。

(4) 阴极电流密度和周期性换向电流影响

在不同材料上，采用任何一种金属电镀液进行电镀时，都有一个最佳的电流密度范围，否则会造成氢气大量析出而降低电流效率和破坏镀层的紧密性；引起硫、磷、氧和氢或其它杂质的渗入；或者镀层不均密性而出现缺陷等。

在电镀过程中经常采用周期性换向电流，它对获得优质紧密性镀层也起着重要的作用。因为被镀件在每个阴极电镀周期内有一适当瞬间的电流换向变为阳极溶解，使镀件表面晶体长大较快地变粗和微观突出等表面活性较高部位实现短暂地“速蚀”溶解，可以起着电化学“铲”平“磨”光作用。但换向电镀的技术措施不是对任何镀件和镀液均有改善作用，表面凹凸异形零件和使用电镀某些金属(如锡、铅、铬等)镀液的情况下，当电极变为阳极瞬间就会渗入杂质或引起镀层钝化，反而降低镀层质量。

(5) 其它影响因素

温度升高在一定程度上可加速金属离子迁移和去水化的速度，且能增加电化学反应活性，但会导致阴极极化降低。所以，务必选择适当的温度以改善电化学过程，否则会引起镀层变得粗

糙。

在电镀工艺中的搅拌方式和速度也是值得探讨的影响因素。由于它会影响电极极化和双电层内物质浓度分布，在实际生产上，必须根据电镀器件和电镀金属种类选择镀液的搅拌方式和速度，通常采用的有：移动电极、机械搅拌、压缩气体鼓泡和超声波等。对于异形小零件往往是放入金属网中翻滚电镀。

关于温度、搅拌等其它的影响因素，不再作详细的讨论，请阅读有关专著。

10.7.4 电镀实例

金属镀件进行磨光和抛光后，必须将其表面作清洁和活化的预处理。表面的清洗一般是使用有机溶剂、化学处理或电化学处理，甚至以几种方法联合去除油垢，然后用热水(60~70℃)和冷水洗清表面；表面的活化常采取添加表面活性物质作为缓蚀剂的酸溶液浸蚀方法，消除氧化等钝化膜，再以冷水洗净。具体一些例子可参阅第八章表面处理部分。

塑料表面金属化或非导体导电化就是让这类基件表面上沉积了金属层，有关的方法很多，其中的干法有金属喷镀和真空镀膜，特别是阴极溅射、离子镀等技术发展很快。湿法有化学镀、电镀等，电镀前必须首先使塑料表面获得导电性能和均匀分布的结晶活性，因此，除了在表面以干法形成导电膜之外，常将非导体表面进行化学镀金属，而化学镀前需进行表面粗化、活化等预处理，这些都可参见第八章表面改性的内容。

国内外在塑料电镀中最常用的塑料有ABS热塑性塑料(丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三元共聚)、聚砜(PSF)类、聚酯和聚碳酸酯(PC)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯乙烯(PST)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯(PP)等塑料制品，它们分别用于装饰、各种用件、无线电和电子器件以及航天材料等。

以下从表面电化学角度，讨论几例电镀液配方及其工艺条件：

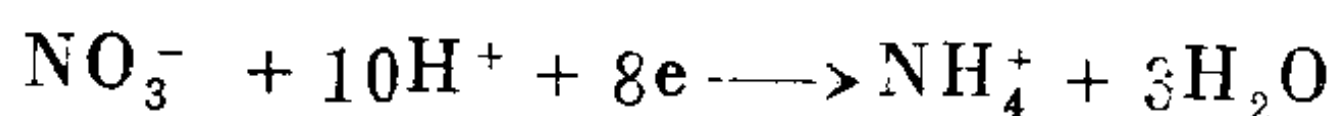
(1) 焦磷酸盐镀铜

在焦磷酸盐镀铜中一般使用硫酸铜，添加的焦磷酸盐络化剂在 $\text{pH} = 7 \sim 11$ 间可形成碱性络合阴离子〔主要是 $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ 〕，由于它具有中等稳定性，故可控制 Cu^{2+} 浓度。 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 与 Cu^{2+} 的最佳配比为 $7:1 \sim 8:1$ ，太高易形成更多的正磷酸盐，不利于光亮电镀，太低会使镀层表面粗糙和镀液不稳定。在电镀过程中要控制正磷酸氢根 $(\text{HPO}_4)^{2-}$ 量小于100克/升，才能改善阳极铜板的溶解而无害于阴极电镀，如果过多，镀层会出现条纹，所以必须经常加水冲稀，并补充其它成分以降低其浓度。

在焦磷酸铜镀液中往往添加硝酸盐(参见表10-3)，它在阴极电化学过程中可与 H^+ 按

表 10-3 焦磷酸盐镀铜最佳配比与工艺条件一例

成分与工艺	含量与条件
Cu^{2+}	22~38克/升
焦磷酸根 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$	150~250克/升
保持 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Cu}^{2+}$ 重量比	7:1~8:1
控制 HPO_4^{2-}	<100克/升
NO_3^-	5~10克/升
NH_3	1~3克/升
整平、光亮剂	按需要(<0.004克/升)
pH	8.0~8.8
温度($^{\circ}\text{C}$)	50~60
电流密度(A/dm^2)	1~8
阳极和阴极效率(%)	≈ 100
阳极和阴极的面积比	1:1~2:1
搅拌	以每分1~1.5米 ³ 气流/米 ² 表面最强烈搅拌



反应而生成 NH_4^+ ，提高电流密度，改善镀层质量。若要再镀镍，必须避免将 NO_3^- 带入镀镍液而影响镍层质量，因此务必将上述镀铜件于镀镍前洗净。少量氨的加入可促使镀层更均匀光亮，且有助

于阳极溶解，但过量的氨会导致阴极镀层夹有氯化亚铜生成。

为了使镀层整平又起光亮的目的，常添加了一些整平剂和光亮剂。它们大多数是有机物，在镀铜液中适用的有机物有巯基噻唑、巯基噻二唑和巯基苯并咪唑等。这些化合物能促使阴极调节放电，改善晶粒组织起整平凹坑裂缝的作用，还可在阴极与氢发生氢解反应中减少氢干扰，又能使晶核细密均匀而产生光亮效果。有时还可添加适量的其它有整平光亮作用之表面活性剂来配合，如烷基酚聚氧乙烯醚、聚乙二醇(分子量6000)、十二烷基硫酸钠等，它们会起协同作用而增加镀层的光亮度。在电镀过程中这些整平光亮剂的添加量不宜多于消耗量，否则反而会被这些物质分解的产物夹入铜镀层，致使其结合力削弱而变脆。

将pH值控制在8.0~8.8是由于超过此范围会导致焦磷酸盐水解，生成正磷酸盐或产生沉淀。

同时，为了防止因化学溶解而发生破坏镀液成分的现象，当pH值过低或过高时，必须分别用氢氧化钾或焦磷酸进行调整，有的镀液尚可用柠檬酸或酒石酸来降低pH值，它们也是一种络合剂。但不宜夹杂有氰化物和其它有机杂质。

温度通常处于50~60℃，高于60℃会导致正磷酸盐更多更快地形成。

阴极的电流密度要与镀液温度和搅拌程度等相适应，通常以1~8A/dm²范围内为合适。阳极的电流密度应保持在2~4A/dm²，过高时有生成不溶性氧化物的可能，过低可能出现化学溶解而不利于电极过程。在氰化物镀铜中常采用周期换向电流(正向电镀约25秒，反向电流通常为5秒以下)，在焦磷酸铜电镀工艺中也有应用的，它能调节表面电结晶的整平效果而获得较好的镀层，但对于含有机整平剂的镀液一般不宜采用。此外，对于间歇电镀工艺的应用也有人研究，其周期一般为镀2~8秒，歇1~2秒。

焦磷酸铜溶液是一种必须最强烈地搅拌的镀液，否则镀层会呈现出棕褐色“烧焦”状。若采用压缩空气搅拌，空气必须净化除

去油污，每平方米表面范围，以每分钟 $1\sim 1.5\text{米}^3$ 气流搅拌；用声波搅拌能挤出阴极表面盲孔袋中的空气和氢气，使镀层更均匀致密；以阴极移动法代替搅拌时，务必每分钟以 100mm 行程移动 $25\sim 30$ 次。

在电镀过程中，阳极面积不能低于阴极面积的 1.5 倍，以防阳极电流过大而钝化，避免阳极铜的正常溶解受影响。

(2) 光亮镀镍

光亮镀镍常采用硫酸镍和氯化镍混合溶液，要获得满意的镍镀层，所施加的阴极极限扩散电流密度与阴极双电层内的镍离子浓度密切相关，也与镍液本体内的镍离子浓度有关。让镍液在界面上有较高浓度，有利于提高极限扩散电流密度，改进电镀层分布。镀液中含氯离子能降低阳极极化，改善阳极溶解，尚可增加电导和阴极电位曲线的斜率，有助于增加所镀金属的分散能力。

添加硼酸的主要作用是控制阴极双电层区的 pH ，它起着防止阴极区 pH 增加的缓冲作用，使其不致于析出氢氧化物而引起镀层变硬、龟裂和产生针孔。十二烷基硫酸钠(也有使用十二烷基聚氧乙基硫酸钠或磺酸钠的)可以减少镀层上氢气泡的依附，是起着湿润剂作用的一类阴离子型表面活性剂，它具有防止镀层产生针孔的作用，常称为防针孔剂。但添加量不宜多，每天只能补充消耗量，过多会使镀层夹入较多的硫而易脆裂。对于使用十二烷基硫酸钠等的镀液，不宜采用压缩空气搅拌法，以防止产生大量的泡沫。

邻苯甲酰磺酰亚胺(俗称糖精)在镀液中主要起整平而导致光亮的作用，它可用对甲苯磺酰胺、邻磺酸苯甲醛、萘磺酸盐等代替，它们都会受镍阴极催化而发生氢解作用，能使镀层晶粒细密，所以作为Ⅰ类光亮剂，没有严格的添加量上限。不过，其量过多可能会引起硫的渗入。

1,4-丁炔二醇、香豆素、甲醛均属于Ⅱ类光亮剂，它们主要是含不饱和基的有机化合物(又如低分子醛类，含烯基香豆素、

表 10-4 光亮镀镍配方与工艺条件一例

成分与工艺	含量与条件
硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	240~340克/升
氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	30~60克/升
硼酸(H_3BO_3)	30~40克/升
十二烷基硫酸钠	≤ 0.10 克/升
邻苯甲酰磺酰亚胺 ($\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CONH}$ 糖精)	0.5~1.0克/升
1,4-丁炔二醇 ($\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$)	0.2~0.5克/升
香豆素($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$)	0.1~0.3克/升
甲醛	0.1~0.3克/升
pH	3~5
温度($^{\circ}\text{C}$)	45~60
电流密度(A/dm^2)	2~5
搅拌	移动阴极

丁烯二醇、含炔基胺类等), 它们会影响吸附层与扩散层的放电分散能力, 引起表面上介质的介电常数变化、双电层电容变化, 导致电极极化与电流密度的变化。在镀镍实验中发现, 镀层对不同晶面的生长速度是不等的, 在平滑多晶的表面上连续电镀时, 会逐渐生长成柱状结构而粗糙。这些光亮剂会优先吸附在镀层突出部位、易结晶点和结晶边缘、位错处和某些长大速度快的晶面上, 其结果增加了局部电阻, 对这些生长活性大小不同部位, 顺序出现了由大而小的阻滞作用, 因而能起整平光亮作用。

II类光亮剂还能与I类光亮剂产生协同效应, 从而得到优良的均匀分布、且整平闪亮的镍镀层。但是II类光亮剂的结构如含有羧酸(例如乙炔二羧酸)或太多的烷基、酚基则不利于引起镀层整平光亮。吡啶归属II类光亮剂, 若环上有一胺基或羧酸基存在, 就会失去II类光亮剂的有效作用; 如环上有磺基就会转化为I类光亮剂。

若镀镍溶液的pH过高，阴极界面区就有可能产生碱式镍盐沉淀，且更多地夹入镍层而影响其机械强度。如果pH过低，镀层可能呈柱状或锥状结构，且电流效率也会降低。pH、温度、搅拌程度(或移动阴极)和电流密度等影响因素都有相互联系，倘若只改变一个因素而不考虑相应地改变其它因素，就可能出现对镀层不利影响。这些工艺条件和技术措施均为适应镀件材料性质及其表面构形、电镀金属种类、镀层要求与镀液的组成等而制定的。

镍在阴极电结晶时存在的一个重要而复杂的问题，即其镀层均存在内应力和夹带镍与其它金属的碱性化合物或硫化物等。

(3) 铬酸镀铬一例

铬酸镀铬是由六价状态的重铬酸直接沉积金属铬的。因为Cr(Ⅲ)还原成Cr的电极电位是 -0.74 伏，Cr(Ⅱ)还原成Cr的电极电位为 -0.91 伏，它们都低于 H^+ 的还原电极电位，以其盐类电镀铬是困难的，而重铬酸中Cr(VI)还原为Cr的电极电位是 $+0.3$ 伏，这表明电极反应是吸附的重铬酸中之Cr(VI)在电极表面上接受电子而进行电子转移反应。如果重铬酸盐中铬(VI)一旦被还原成Cr(Ⅲ)(还原电极电位是 $+1.33$ 伏)，在这类电镀条件下，就无法在阴极进一步进行电结晶的还原反应，三价铬离子只能待阳极区不断地将它进行氧化反应，重新变成重铬酸后，方能参与阴极电镀过程。不过，也有人提出，适量的三价铬存在，可以形成 $[Cr(OH)_2]_2Cr_2O_7$ ，它能促进重铬酸的吸附，有助于Cr(VI)接受电极上的电子还原为Cr而电结晶，但要从实验证明的研究均未得出结果。

硫酸能使重铬酸盐变为铬酸酐 CrO_3 ，并与水形成 $H_2Cr_2O_7$ ，因此，硫酸充当了重铬酸在阴极电子转移反应中变成金属铬的催化剂。此类镀铬液配方之例可见表10-5。

由于铬酸酐-硫酸溶液具有强氧化性能，除了氟化磺酸盐之外，通常的有机物添加剂不宜使用。有人提出添加氟硅酸盐，这

表 10-5 重铬酸镀液配方与工艺条件一例

成分与工艺		含量与条件	
铬酸酐(CrO_3)		250克/升	
硫酸		2.5克/升	
氟硅酸(H_2SiF_6)		4~6克/升	
温度($^{\circ}\text{C}$)		40~55	
电流密度(A/dm^2)		15~45	
$\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 比值		约100:1	
阳极		铅(含锑或锡)	
对于装饰性镀铬时间		5~10分钟	

种含氟络合物催化剂可在非常薄的阴极膜下，催化铬沉积而不再让膜溶解。此外，氟硅酸还能起破泡剂的作用。

在镀铬过程中出现任何短促的电流中断，都会引起表面镀铬层钝化以致脱落，即使未脱落多半也成了无光泽。

对于含三价铬镀液的镀铬研究，其成功是很有限，有一种氯化铬铵的溶液曾用于刷镀；将含草酸铬铵镀液进行刷镀，也获得一定的效果；在塑料电镀铬方面还曾批量试用过三价铬镀液。这些均可参见表10-6。

表 10-6 三价铬镀液配方和工艺条件

成都无线电一厂		扬州师范学院与扬州无线电元件一厂	
成分与工艺	含量与条件	成分与工艺	含量与条件
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	20~25克/升	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.28摩尔/升
HCOONH_4	55~60克/升	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1摩尔/升
Na_2SO_4	40~45克/升	Na_2SO_4	1摩尔/升
溴化铵	8~12克/升	NH_4Br	0.06摩尔/升
氯化铵	90~95克/升	硼酸	0.65摩尔/升
氯化钾	70~80克/升	磺基丁二酸钠二辛酯	0.3克/升
硼酸(H_3BO_3)	40~50克/升	pH	3~4
H_2SO_4 (比重1.84)	1.5~2毫升/升	温度 $^{\circ}\text{C}$	10~60
pH	2.5~3.5	最佳温度 $^{\circ}\text{C}$	25~40
温度($^{\circ}\text{C}$)	20~30	阴极电流密度	10~25 A/dm^2
阴极电流密度	1~100 A/dm^2	阳极	石墨
阳极	石墨		

(4) 电镀金与仿金镀

塑料进行化学镀经水洗之后，即可电镀铜，再镀上一层银、金、铂、铑等贵金属，以达到导电性好、结点牢、耐磨、抗宇宙和红外射线等性能，能用于可靠精密元件的焊接工艺、某些电子产品、空间技术及其它尖端科学领域。其亚硫酸盐镀金一例的配方和工艺条件列于表10-7。

表 10-7 亚硫酸盐电镀金配方与工艺条件一例

成分与工艺	含量与条件
亚硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3]$	150~250克/升
三氯化金 (AuCl_3)	7.7~38.5克/升
柠檬酸钾 $(\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	80~120克/升
pH(用氨水调节)	最佳8.5~9.5
温度 $^{\circ}\text{C}$	45~65
搅拌	阴极移动
电流密度 (A/dm^2)	0.1~0.8
阳极	金板

金电镀液的配制是取含30.8%~38.5%三氯化金的水溶液80~100毫升，然后用50%氢氧化钾溶液中和至 $\text{pH} = 8 \sim 10$ ，将由此所得的棕黑色溶液在不断搅拌下缓慢地加入温度为 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的含25%亚硫酸铵溶液850毫升中，则变成淡黄色的透明溶液，在该溶液中加入100克柠檬酸钾，将此固体搅拌至溶解，以水定量至1升，摇匀。

为了满足人们能得到重量轻、色泽美观的日常生活用品，常在塑料上进行仿金镀。仿金镀工艺流程是：先经化学镀和水洗；接着光亮镀铜、水洗、活化处理（参见第八章中的表面化学镀催化中心）之后再洗净；然后光亮镀镍、水洗、活化，继而洗净和仿金镀。参见表10-8。

仿金镀后，一般要用重铬酸钾（40~50克/升）醋酸水溶液（ $\text{pH} = 3 \sim 4$ ）处理0.5~4小时，主要防止镀层变色，然后分别用

表 10-8 仿金镀液组成和工艺条件一例

组成与工艺	含量与条件
硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)	40~50克/升
硫酸锌(ZnSO ₄ ·7H ₂ O)	15~20克/升
HEDP(100%)*	70~90克/升
SC**	150毫升/升
pH	11~13
温度(℃)	35~45
电流密度(A/dm ²)	1.5~2
时间	30~45秒
搅拌	压缩空气鼓动
阳极	黄铜(70% Cu、30% Zn)

*HEDP是1-羟基乙叉1,1-二膦酸的缩写，为络合剂；

**SC 是上海皮革金属厂生产的一种溶液代号，它能促进镀液稳定和阳极溶解，调节镀层近金色。

冷水和热水洗净甩干，涂上保护膜（由50%环氧树脂与20%丙酮、10%二甲苯和10%环己酮等混合溶剂组成，经涂覆烘干而成）。

10.7.5 细胞膜内外电位差

对生物细胞体系的研究发现，细胞膜内外的液体均含有碱金属元素，主要成分是钾、钠正一价离子，它们的离子浓度有很大的差异。许多细胞内液体的K⁺离子浓度约比外液中大40倍，而Na⁺离子浓度在细胞内液中约比外液小25倍，这表明细胞膜对于Na⁺、K⁺及其它阴离子（如Cl⁻）等都具有渗透性。不过，细胞体系的膜内外，各种物质的输送和渗透能力是不同的，有选择性的。Donnan平衡及其电势的原先概念似乎不太适用于生物细胞体系，事实上，细胞膜内外电化学位不等于零，若生物体系建立了完全的热力学平衡就意味着死亡，而且细胞内外K⁺与Na⁺离子的总和虽然几乎相等，但细胞膜电势仍然不接近于零。

Hodgkin与Huxley等提出了如下的细胞（膜）电势 $\Delta\varphi_{\text{细胞}}$ 公式：

$$\Delta \varphi_{\text{细胞}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{K^+}(C_{K^+})_{\text{外}} + P_{Na^+}(C_{Na^+})_{\text{外}} + P_{Cl^-}(C_{Cl^-})_{\text{内}}}{P_{K^+}(C_{K^+})_{\text{内}} + P_{Na^+}(C_{Na^+})_{\text{内}} + P_{Cl^-}(C_{Cl^-})_{\text{外}}} \quad (10.7-3)$$

式中 P_{K^+} 、 P_{Na^+} 、 P_{Cl^-} —— 分别表示相应离子透过膜的渗透性能。

当外部对膜无刺激（如电场、化学作用、光等任何一种）的“静态”时， $P_{Na^+} \ll P_{K^+}$ ， P_{Cl^-} 也小，于是(10.7-3)式变为近似其只存在 C_{K^+} 的 Donnan 电势 (10.6-19 公式。它是相对稳定的细胞(膜)电势，一般膜外相对为正，常称作“静态电势”。由于外部刺激会改变 Na^+ 离子的渗透性 P_{Na^+} 而流入细胞，细胞电势随之发生变化，这瞬间变化之电势可称为“动作电势”(action Potential)。当刺激作用停止后，渗透性能仍然恢复其原有的，则电势也就处于“静态”值。

上述的解释虽有用，但是 Na^+ 离子从细胞内部低浓度溶液传递出来至外部较高浓度以恢复原状，这一问题尚未得到“动作电势”机理的解释。此外，还发现大量 Na^+ （或 K^+ ）离子输入细胞内而引起细胞电势变化只是几毫伏，表明 (10.7-3) 公式的计算值偏差颇大。

近来企图将“缔合-诱导”机理引入细胞电势的形成过程进行了探讨，他们认为生物细胞可视为大分子蛋白质高度条理性的网

络，它们的肽键 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$ 上之羰基能选择性地与 K^+ 相缔合，结果导致细胞内部钾离子呈现高含量而钠离子示出低含量。这种现象也常见于聚乙烯醇上羟基被氧化成羰基后对各种金属离子有不同的配位能力和交联程度。因此，细胞电势被视为是由于膜界面区形成双电层的结果，它可将细胞的代谢过程组成一个基本的生物燃料电池（参见图10.15），例如一个简化了的基本示意代谢过程，膜外从毛细孔（或血液）供应氧（阴极），膜内有由血液输入的葡萄糖作燃料（阳极）。在酶或辅酶催化下，反应

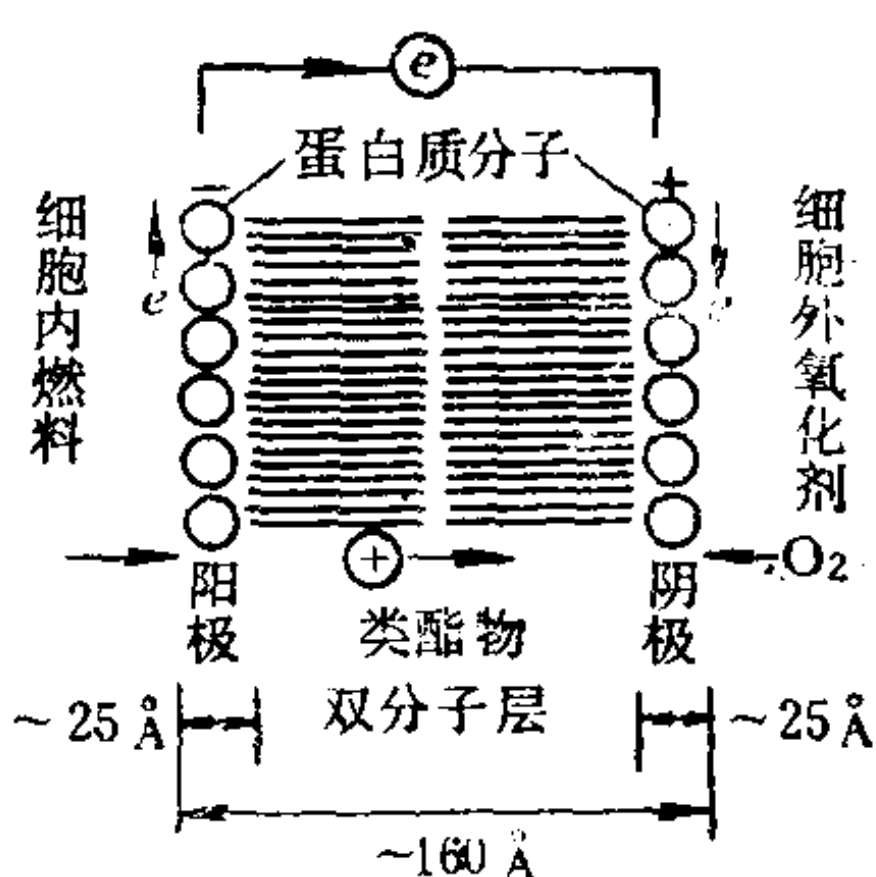
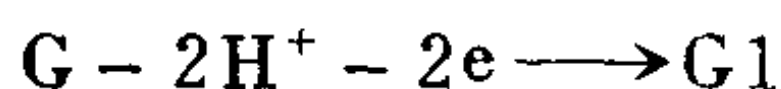
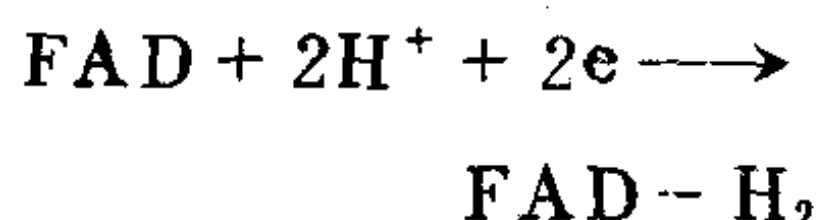
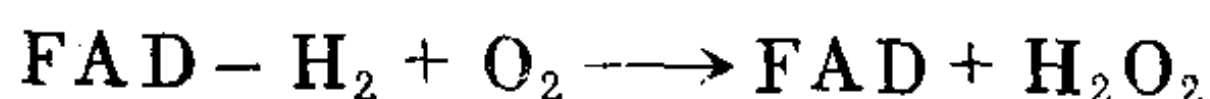


图 10.15 细胞电化学燃料电池
DelDuca-Fusco模型

第一步：辅酶黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD) 接受两个电子还原；葡萄糖 (G) 氧化成葡萄糖酸内酯 (G1)，其氧化还原电位为 -0.364 伏)。



第二步：还原态 FAD-H_2 将两个电子转移给氧，产生过氧化氢，而自身被氧化复原，即



实际的过程要复杂得多，代谢物质与氧之间，通过细胞中各种特殊酶组成电子传递链进行氧化还原反应。由此可见，细胞生命活动也与表面电化学密切相关。

通过一些有意义的实验而使电化学工作者普遍承认，生物现象有许多方面涉及到细胞膜电势与生物电流。例如 图10.16(a) 用一根粗神经轴突 (axon) 或一种肌肉组织，浸渍于组成与人体内接近相同的盐溶液中，应用两支参考电极（如甘汞电极），一支带 ≤ 10 微米的鲁金 (Luggin) 毛细管，其末稍插入组织内部，而另一电极与外部溶液相通。可测得通常有 $60 \sim 110$ 毫伏的电位差，膜外更正些，这是“静态电势”。

当对膜外加短暂电流脉冲之后，即可测得电势的瞬间变化，也就是产生动作电势，且膜电势改变了极性，见图10.16(b) 所示。有些神经细胞对光、压力、温度、某些药物的化学作用等也很敏感，这些影响因素能诱使细胞电势发生变化。倘若沿着神经轴突装置数个测量电极，就可测得其尖峰信号沿轴突移动的速度约为 $10 \sim 100$ 米/秒，其值与不同种类的轴突有关。由于膜受信号扰动部分与其它处于静态部分之间引起电位差，导致形成一连串沿轴突移动的电化学局部电池，因此出现电流通过感受体神经细

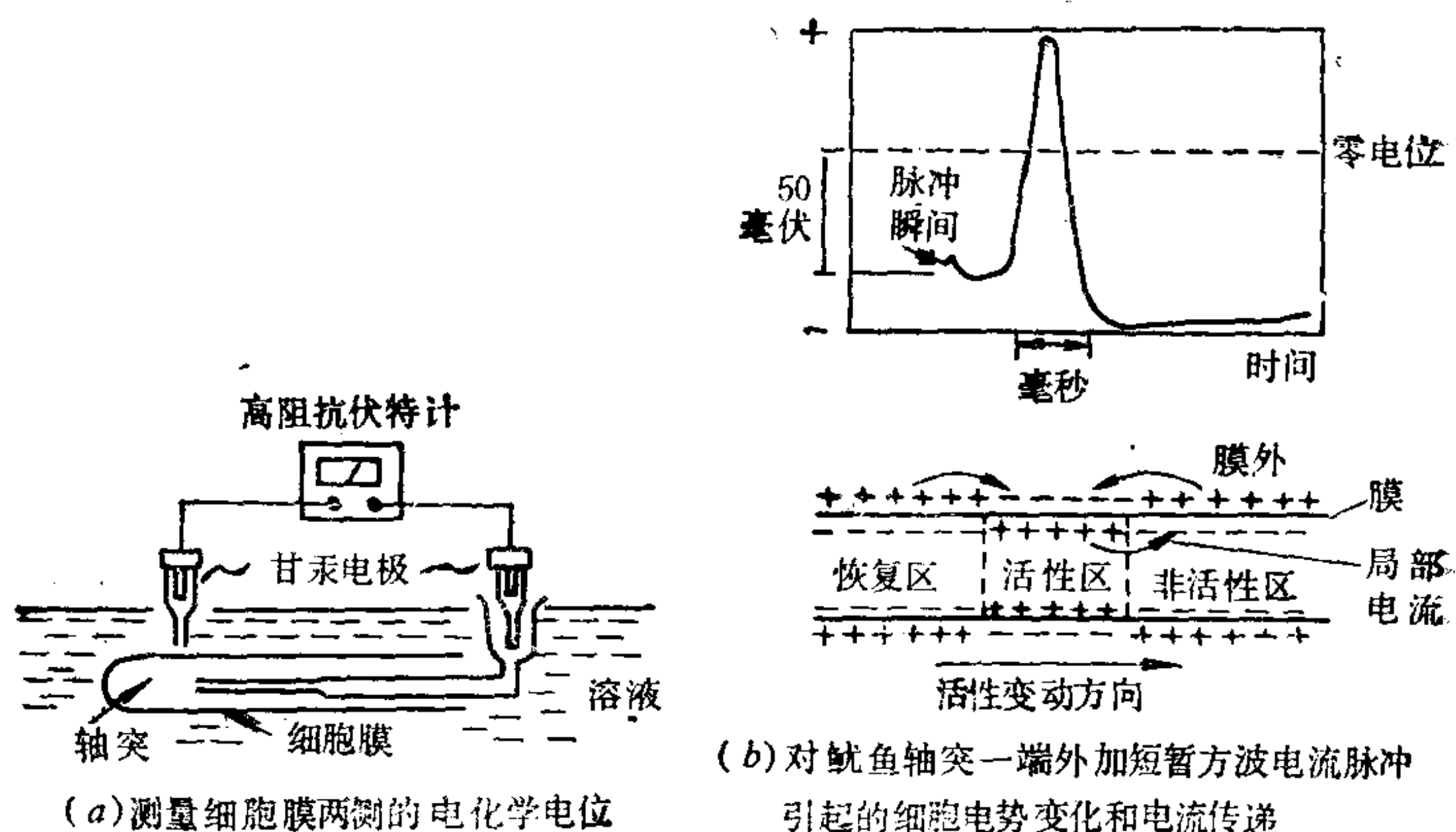


图 10.16 细胞电化学电势及其变化的测定

胞而将信息传递到大脑。

根据人体中信息传递实质上是一个电化学过程的基本机理，诱使各种脑电波的研究在世界上方兴未艾。它是在头颅中恰当地插入电极，测量其间电位差振荡，振幅为 5~200 微伏，频率约 0.5~30 赫兹。脑电波有各种不同的形状，它表示脑随思考、激情与睡眠等变化所处的各种状态。应用此基本机理也创制了心电图测定心脏电动作的装置以诊断心脏疾病，并采用给心脏提供有规律电流脉冲的起搏器，使心脏的周期规律跳动得到了恢复。

其实，此类电化学过程的基本机理早已在我国广泛地应用于针灸、电脉冲针灸等治疗有关疾病。

10.7.6 离子选择性电极

最早将膜电化学特性应用于测定离子的选择性电极是玻璃电极，它对 H^+ 离子具有选择性 Nernst 响应，所以可用 Nernst 公式形式表达 H^+ 浓度与玻璃电极电位的关系，即

$\text{Ag} + \text{AgCl} | \text{HCl}(0.1\text{N}) | \text{玻璃膜} | \text{溶液}(\text{pH}) || \text{甘汞电极}$

$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{玻}}^0 - \frac{RT}{F} \times 2.303\text{pH} \quad (10.7-4)$$

$$E = \varphi_{\text{甘}} - \varphi_{\text{玻}} = \varphi' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (10.7-5)$$

现已改进了玻璃成分而制得 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 等一系列一价阳离子选择性电极。还有以 LaF_3 单晶片氟离子选择性电极、 Ag_2S 压片制成的 S^{2-} 离子选择性电极和聚氯乙烯膜离子选择性电极等，目前 LaF_3 单晶片已广泛用于各种物质中的含氟分析和环境监测。

现以氟离子选择性电极为例，装置如图 10.17(a) 所示，其组成电池形式为

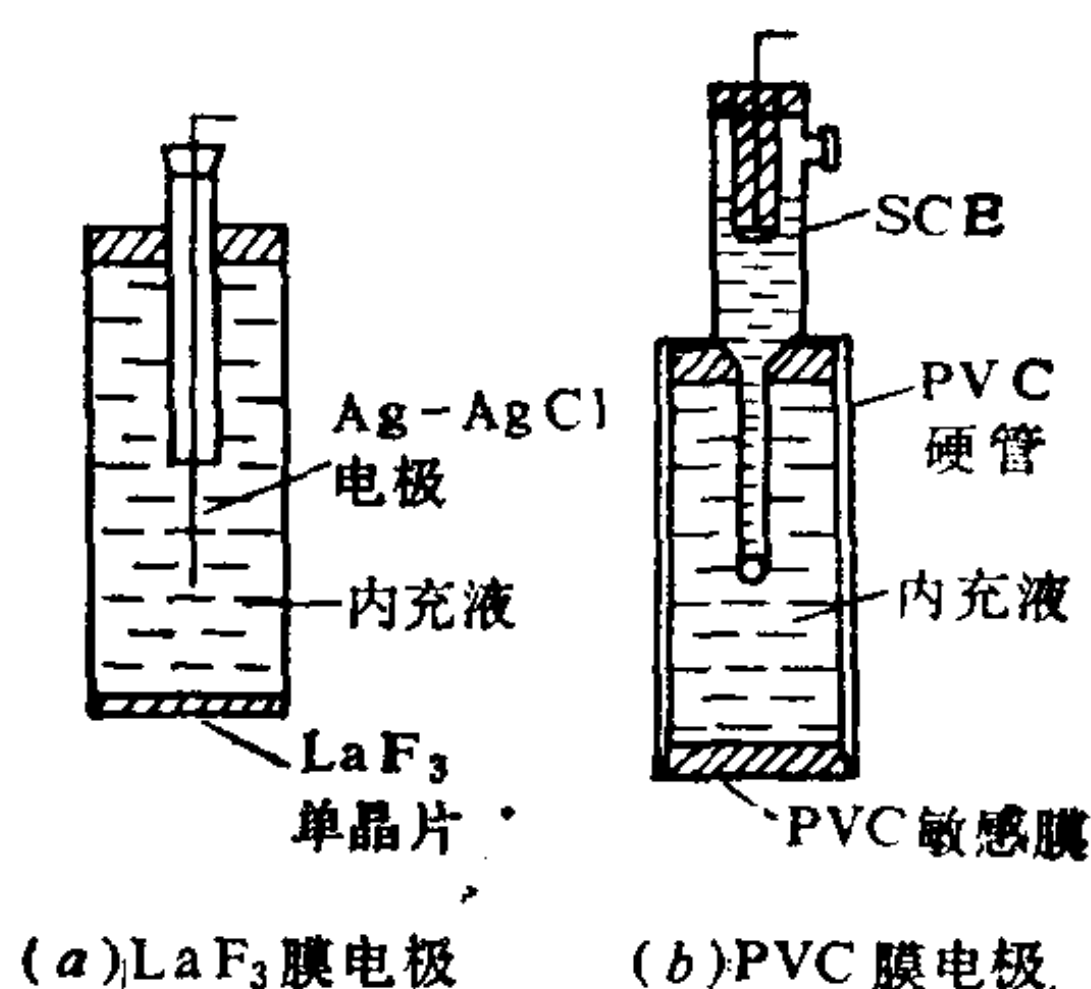


图 10.17 电极组装示意

$\text{Ag} - \text{AgCl} | \begin{matrix} \text{F}^-, 10^{-3}\text{M} \\ \text{Cl}^-, 0.1\text{M} \end{matrix} | \text{LaF}_3 \text{单晶片} | \text{含氟液} || \text{甘汞电极}$

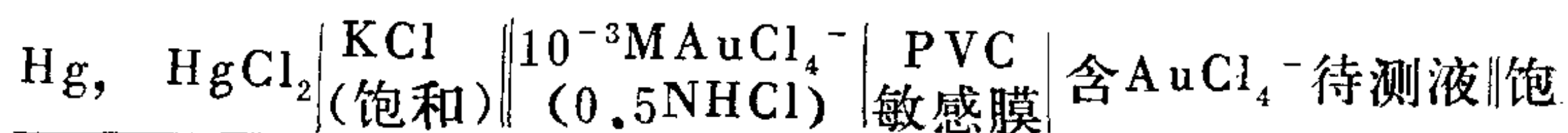
$$\varphi_{\text{选}} = \varphi_{\text{选}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{F}^-} \quad (10.7-6)$$

$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{选}} = \varphi' + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{F}^-} \quad (10.7-7)$$

刘开祥等试用掺入 0.1% ~ 0.5% Eu^{2+} 和 1% ~ 5% Ca^{2+} 的 LaF_3 晶

体敏感片作为电极，该膜能选择性穿透 F^- ，引起 F^- 在溶液中与膜上重新分配而改变两相界面的电荷分布，导致膜表面产生膜电势。它具有对氟较良好的Nerst响应，响应时间为5~10分钟。以标准已知含 F^- 溶液测得该电池电动势，即可求出 φ' 值。他们发现测定的效果与 LaF_3 单晶片之表面状况即光洁程度有很大关系，抛光越完全，清洁程度越高，该电极的测试结果越好。倘若电极用不同试剂和浓度不一的溶液浸渍之后，那么所测得的结果也不同。然而，在含 $10^{-5}M$ 氟溶液中浸渍一昼夜却可提高其灵敏度，这可能与形成适当 F^- 双电层的膜表面溶胀层有关。

华惠珍等用掺 $Ph_4AsAuCl_4$ 电活性物质和添加适量邻苯二甲酸二丁酯增塑剂的聚氯乙烯(PVC)，制成PVC敏感膜的金离子选择性电极，其装置见图10.17(b)，电池形式为



和甘汞电极

$$E = \varphi_{甘汞} - \varphi_{选} = \varphi' + \frac{RT}{F} \ln a_{AuCl_4^-} \quad (10.7-8)$$

从PVC敏感膜形成双电层的角度来考虑，注意控制酸度和含 Cl^- ，不用时应浸泡在 $10^{-3}MAuCl_4^-$ 溶液内。

一般，用于溶液中测试的离子选择性电极的种类有固体膜型和液膜型等，一些典型的选择性固体膜电极和液体膜电极之例分别列于表10-9和表10-10。

近十多年来，国内外对离子选择性电极的研究和应用越来越广泛深入。晶体膜电极的应用渐广，氟选择性电极方法更为成熟，氯、溴、碘选择性电极研制的报导也日益增多，还有在PVC膜电极、流动载体电极、气敏电极、酶电极、离子选择性场效应管等方面的研究也广泛地开展起来，对此有兴趣者请见有关专著和论文。

表 10-9 离子选择性固体膜电极

检测离子	测量范围 PA或PM*	固体膜组成	干 扰 离 子
F ⁻	0.6	LaF ₃ 单晶	OH ⁻
Cl ⁻	0—4.3	{ AgCl-Ag ₂ S混晶压片 或硅橡胶基中AgCl	{ NH ₃ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ²⁻
Br ⁻	0—5.3	{ AgBr-Ag ₂ S混晶压片 或硅橡胶基中AgBr	{ NH ₃ , I ⁻ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ²⁻
I ⁻	0—7.3	AgI-Ag ₂ S混晶压片	S ²⁻ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
CN ⁻	2—6	同 上	S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
S ²⁻	0—17	{ Ag ₂ S压片 或硅橡胶基中Ag ₂ S	Hg ²⁺
SCN ⁻	0—5	AgSCN-Ag ₂ S混晶压片	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Ag ⁺	0—17	卤化银或Ag ₂ S	Hg ²⁺
Cu ²⁺	0—8	CuS-Ag ₂ S混晶压片	Hg ²⁺ , Ag ⁺
Pb ²⁺	1—7	PbS-Ag ₂ S混晶压片	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Cd ²⁺	1—7	CdS-Ag ₂ S混晶压片	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺

* PA或PM分别是阴离子或阳离子浓度的负对数

表 10-10 离子选择性液膜电极*¹

检测离子	测量范围 PM或PA	有机溶剂中含离子 交换体内容* ²	pH适应范围与干扰离子
Ca ²⁺	0—5	(RO) ₂ PO ₂ ⁻ (例: 磷酸二癸钙)	pH=5.5—11, H ⁺ > Zn ²⁺ > Fe ³⁺ > Pb ²⁺ > Ni ²⁺ > Sr ²⁺ > Mg ²⁺ > Ba ²⁺
Mg ²⁺	0—8	(RO) ₂ PO ₂ ⁻	pH=5.5—11, H ⁺ > Zn ²⁺ > Fe ²⁺ > Cu ²⁺ > Ni ²⁺
Cu ²⁺	1—5	R-S-CH ₂ COO ⁻	pH=4—7, Fe ²⁺ > H ⁺ > Zn ²⁺ > Ni ²⁺
Pb ²⁺	2—5	R-S-CH ₂ COO ⁻	pH=3.5—7.5, Cu ²⁺ > Fe ²⁺
Cl ⁻	1—5	NR ₄ ⁺	pH=2—11, ClO ₄ ⁻ > I ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ > OH ⁻
ClO ₄ ⁻	1—5	FeL ₃ (ClO ₄) ₂ * ³	pH=4—11, OH ⁻ > I ⁻
BF ₄ ⁻	1—5	NiL ₃ (BF ₄) ₂	pH=2—12, I ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻
NO ₃ ⁻	1—5	NiL ₃ (NO ₃) ₂	pH=2—12, ClO ₄ ⁻ > I ⁻ > ClO ₃ ⁻ > Br ⁻ > S ²⁻
K ⁺		缬氨霉素, 二苯醚* ⁴	Rb ⁺ > Cs ⁺ > NH ₄ ⁺ > Mg ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ > Na ⁺
K ⁺		甲基类放线菌, 50% 石蜡糊 + 50% 2-辛醇	NH ₄ ⁺ > Rb ⁺ > Cs ⁺ > Na ⁺ > Li ⁺

* 1 使用疏水性微孔膜 (例纤维素渗析膜、聚氯乙烯基体膜等) 将离子交换体溶液与待测液隔开。

* 2 水不溶性有机离子交换体非水溶液 (溶剂: 二正辛基磷酸等) 介于电极基底溶液间。

* 3 L代表邻-菲咯啉。

* 4 前者中性载体, 后者溶剂。

第十一章 表面研究方法及应用

11.1 概 述

近二三十年来,材料科学取得了较大的进展,固体表面物理化学在各工业部门中的作用越来越显著。化学工业催化剂的催化效能,机电工业半导体及其电子元件或某些材料的性能和寿命,一些薄膜的功能,金属材料的腐蚀、防腐或表面处理等,都与物质表面的组成、结构和特有性质密切相关。因此,人们对固体表面结构和结合状态作常规描述之测试技术的研究,其兴趣日益俱增,从而发展了许多表面研究方法。

物质表面结构和性能的分析与表征,是表面科学的一个重要组成部分。它对于表面科学各种学说的确立,对于物质表面化学反应机理的研究,物质表面结构-分子运动-材料性能之间关系的探讨,表面改性和新材料的开发及应用等都具有重要作用。

表面研究方法的主要目的是确定表面的化学成分、结构和分布,原子与分子所处状态,以及吸附物种的结构、状态、组成等各种内容。表面含意一般指表面单层以下约1~10个原子层的本体(界面区)部分。通常,表面研究方法的描述,是指出测试样品的各种探针、不同的粒子被激输出和多样的检测技术、以及将得到的不同形式之信息概括为表图等来表征。

现在约有八种基本的输入探针形式,它们可以是粒子束(如电子、离子、光子或中性粒子),也可以是非粒子束(如热、电场、磁场或声表面波)。除了磁场之外,其它输入探针都有可能引起粒子束(电子、离子、光子或中性粒子)的发射,它们带着

表面信息逸出表面，由适当的探测器检定，确定粒子的种类、空间分布、能量分布和数量多少等，从而由谱图分析出表面的情况。以上内容的不同组合决定了不同的表面研究方法。表11-1列出了一些表面分析技术。

表 11-1 一些表面分析方法和技术

方法名称	名称缩写	探针	信号源	信 息	特 点
低能电子衍射	LEED	电子	电子反射	清洁表面和吸附表面的原子排列位置。	得到低能电子衍射花样图或测量散射电子数目
广域x射线吸收微结构	EXAFS	单色光子束	发射电子波受周围原子散射干涉产生正弦波吸收系数变化	清浄单晶片表面吸附原子位置和键长，非晶态膜吸附体周围邻近(6 Å)原子种类和数量，及吸附原子的化学状态。	同步加速可调单色光子束(强x射线)，不要求被测物一定要有序排列。
x射线光电子能谱(也称化学分析光电子能谱)	XPS (ESCA)	软x射线(光子)	表面原子的内层电子发射。	表面原子的氧化态，和元素分析。	通过测量光电子能量，求出电子的结合能，作元素分析和确定其氧化态。
俄歇电子能谱	AES	电子或x射线或离子轰击	受激表面原子中二次电子发射	表面化学成分，被测原子的化学状态，深度分布。	得到电子能量的谱图，若使用2500电子伏左右一次束，能探测深度约为10~30埃(在3到10个原子层间)。
紫外光电子能谱	UPS	紫外光子	表面原子的外层电子发射	外层电子结合能，价电子层和成键轨道中的电子排布。	测量分子轨道的电离电位或原子的价电子带的电离电位，可作分子的定性鉴定。
高分辨电子能量损失谱	HREELS	低能电子	非弹性碰撞的散射电子	表面原子和吸附原子或分子的状态。	通过表面上原子(或分子)的振动激发，了解吸附分子(或原子)的振动状态，和空间分布。
离子散射谱	ISS	离子束	惰性气体离子的弹性反射	固体表面单原子层的组成分析和表面结构分析	采用千电子伏级能量的离子束，并对反射的一次束进行能量分析。

续表 11-1

方法名称	名称缩写	探针	信号源	信 息	特 点
二次离子质谱	SIMS	离子束	溅射出的二次离子	表面组成和纵向深度成分分布	质谱仪代替能量分析器，测量表面发射的正、负离子的数目和种类，可微量分析。
热脱附谱	TPS	热	中性粒子(或离子)	吸附物种的组成和脱附动力学参数	热诱导吸附物种的脱附或分解。
红外光谱	IR	红外光	反射红外光	单层吸附物种分子的振动激发信号	探测反射信号，根据吸收带，推断单层吸附分子的结构和化学键。

表面分析技术的应用，需要一个很好的环境，以便保证表面的清洁，无污染。测试样品往往必须进行表面净化处理，常经烘烤，用锡纸包存。测试时真空达到 $1.3 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 才有意义。环境处理不好，真空达不到，可得出不同的结果。

根据气体动力学计算，在单位时间内气体分子碰撞固体单位表面积的次数为

$$Z = p / (2\pi mkT)^{1/2}$$

如果金属表面分析实验是在室温298K和 $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 空气压力下进行，每平方厘米表面上还受到每秒钟约 3.78×10^{14} 次的空气分子碰撞干扰。估计每平方厘米的金属表面约有 10^{13} 个原子，每个原子在每0.1秒内会受到空气分子约三次碰撞，但真空达到 1.3×10^{-7} 在 $\sim 1.3 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 时，在实验的有限时间内可排除环境中气体分子的干扰。因此，超高真空在表面分析技术中占有极其重要的地位。由于超高真空的开拓和测试手段电子技术的发展，方便表面研究方法在近二十多年来进入了一个崭新阶段。在此只介绍几种常用的表面分析技术。

11.2 表面结构分析

表面结构的研究有两个主要方面：表面原子的排列和二维对称性，以及原子间的相对分布位置或多原子原胞中原子的精细结构。许多研究表面的仪器，例如低能离子散射谱仪、高分辨电子显微镜、低能电子衍射仪等，都能在一定程度上获得有关结构的信息。

现以低能离子散射进行表面分析为例，其基本原理较简单。分析方法是使用能量为 $0.1 \sim 10$ 千电子伏的单能平行离子束打在样品靶面上(可见图11.1)，然后在某一特定角度上测量散射离子的能量分布，即得到了能谱，见图11.2。在能谱上，根据峰的位置和高度就能了解表面原子的质量、化学成分或原子数目。在试样以单晶作靶的情况下，随着入射角和反射角的变化会产生不同的峰位和相对高度，由此尚可得到表面结构的信息。

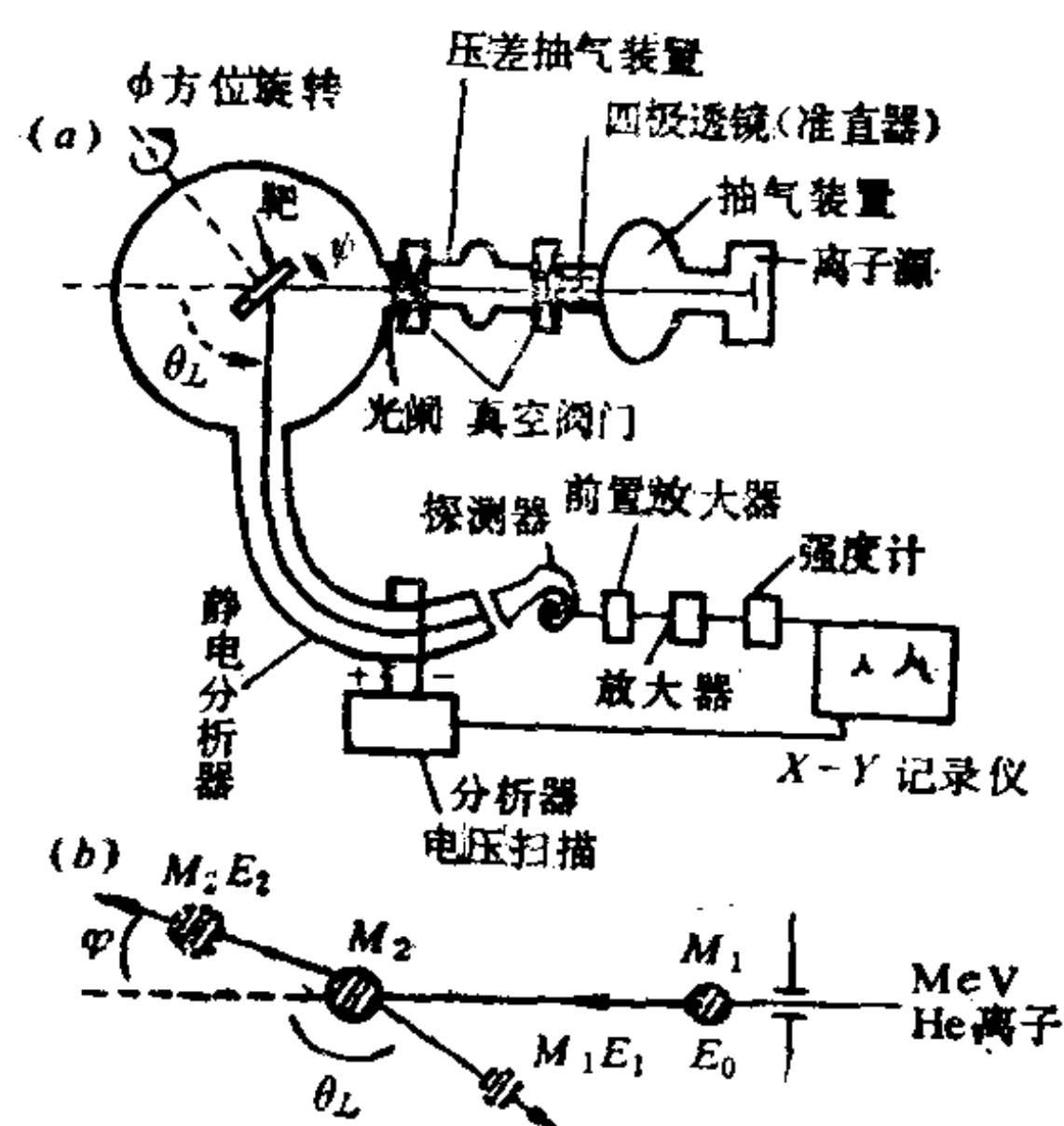


图 11.1 离子散射实验装置(a)和弹性散射示意(b)

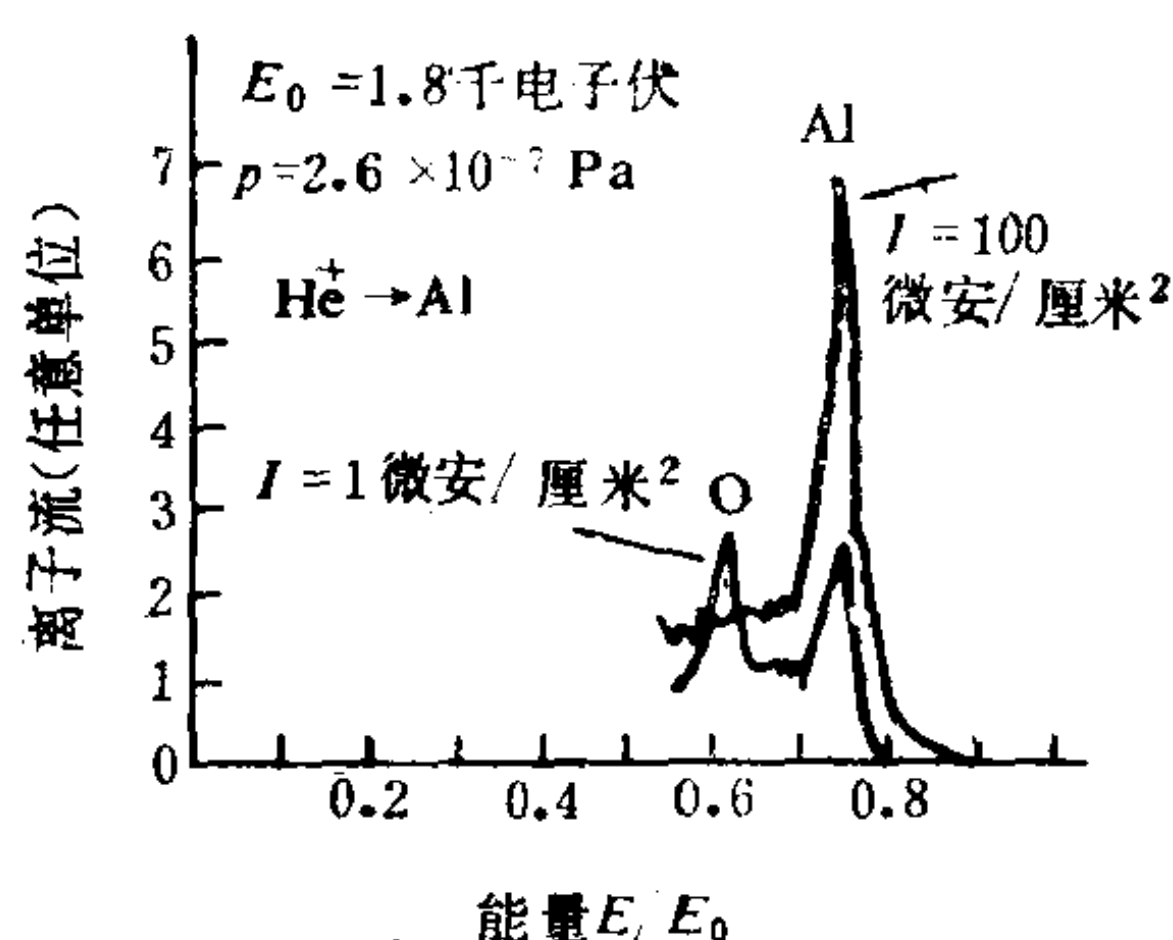


图 11.2 $^4\text{He}^+$ 从 50 \AA Al_2O_3 薄膜和纯铝上散射能量分布

低能离子散射谱上一些突出的峰是由于入射离子和晶格内单个原子之间的双体碰撞引起的。倘若该双体碰撞完全是弹性碰

撞，则根据能量和动量守恒原理即可解答。设入射粒子质量为 M_1 ，其速度和入射能量分别为 v 和 E_0 ($E_0 = \frac{1}{2}M_1v^2$)。它与静止靶上质量为 M_2 的原子碰撞后，以 θ_L 散射角带有 E_1 和 v_1 速度弹出。靶原子以反弹角 φ ，带有 E_2 和 v_2 速度运动。在实验条件下，能量守恒和平行与垂直入射方向的动量守恒，于是有以下公式：

$$\frac{1}{2}M_1v^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \quad (11.2-1)$$

$$M_1v = M_1v_1\cos\theta_L + M_2v_2\cos\varphi \quad (11.2-2)$$

$$0 = M_1v_1\sin\theta_L - M_2v_2\sin\varphi \quad (11.2-3)$$

先消去 φ ，再消去 v_2 ，求得碰撞前后入射粒子的速度比，即

$$v_1/v = [\pm (M_2^2 - M_1^2\sin^2\theta_L)^{1/2} + M_1\cos\theta_L] / (M_2 + M_1) \quad (11.2-4)$$

当 $M_2 > M_1$ 时，(11.2-4) 式等号右侧第一项采用正符号。碰撞前后入射粒子能量比为

$$\begin{aligned} \frac{E_1}{E_0} &= \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2\sin^2\theta_L)^{1/2} + M_1\cos\theta_L}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (11.2-5) \\ &= \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \left[\cos\theta_L + \left(\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2\theta_L \right)^{1/2} \right] \end{aligned}$$

该式表明质量为 M_1 的离子以 θ_L 角散射而带有的能量 E_1 是由其初始能量 E_0 和靶粒子质量 M_2 决定的。若以 $\theta_L = 90^\circ$ 散射方位测定，公式可简化为

$$E_1/E_0 = M_2 - M_1/M_2 + M_1 \quad (11.2-6)$$

由此，反弹离子的能量标度变成表面上靶原子的质量标度。弹出的离子能量越高表示靶原子质量越大。因此，由于不同靶原子的质量，可得不同峰位的能量信息，从而检别出靶原子的种类，并由峰的相对高度（对比标准样品）得到定量信息。

以散射角 180° 完全背反射时，(11.2-5) 式变为

$$E_1/E_0 = (M_2 - M_1/M_2 + M_1)^2 \quad (11.2-7)$$

如果用一收集计数器在各个散射角测量散射离子数目，即可

得有关单晶的有序表面结构（原子排列与配置位置）的信息。以荧光屏代替收集计数器，就显示出衍射花样，收集和分析这些衍射斑点，也能得到有关有序表面结构的信息。

低能电子衍射谱常与低能离子散射谱相互补充，它也可确定表面原子的间距和对称性，并可计算外来原子与基质表面原子的相对位置。它的具体装置特点是能量为 E_0 的单色电子垂直地入射到样品表面（见图11.3），利用半球形栅极上所加的拒斥电场，滤去非弹性散射电子，仅让具有结构特征的背向散射电子到达荧

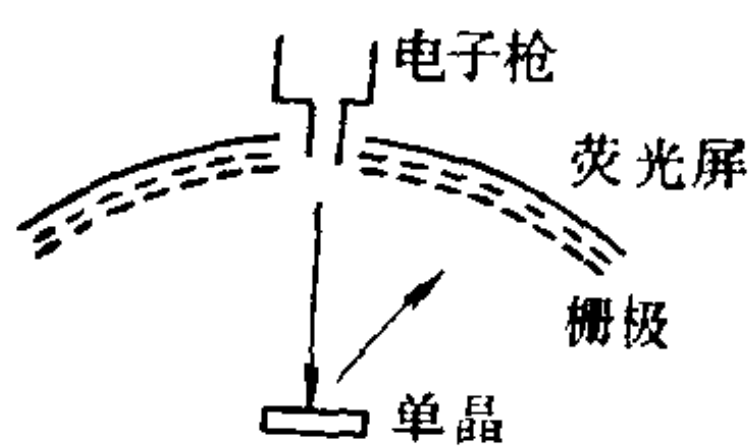


图 11.3 低能电子衍射花样系统

光屏，形成由许多有规律排列之亮点组成的衍射图。对于周期性结构的表面（至少在10~20个原子间距范围内），以上的测试方法是能提供重要的信息。倘若样品表面结构没有周

期性，这些方法就不能得出对结构有用的信息。

11.3 紫外光电子能谱(UPS)

光电子能谱法是以一定能量的光照射分子或固体表面，通过光子的吸收，与原子中电子相互作用，激起光电子的发射，分析这些发射光电子的能量，可探索物质内部电子的各种能级，获取有关电子束缚能、物质内原子的结合状态和电荷分布等电子状态的知识。

紫外光电子能谱采用光子能量较低（16~41eV）的真空紫外线作为激发源，常用的是氦放电共振灯发出的He(I)共振谱线（波长为584 Å，光子能量是21.2eV）和He(II)共振谱线（波长为304 Å，光子能量是40.8eV），它们的谱线宽度分别为3meV和17meV，单色性较好。当一个紫外光子使分子中一个电子发射时，根据能量守恒要求，有如下的数值关系：

$$I = h\nu - E_K - E_{\text{振}} - E_{\text{转}} \quad (11.3-1)$$

式中 E_K ——代表发射电子动能；

$h\nu$ ——代表光子能量；

I ——代表分子电离能（电离电位），其定义是将处于振动和转动基态的分子移去一个电子至无穷远真空能级上，产生仍处于基态的离子时所需之能量。其数值亦即分子轨道电子结合能或原子价电子结合能（ E_b ）的绝对值；

$E_{\text{振}}$ 、 $E_{\text{转}}$ ——分别代表分子中击出电子后留下的离子真实振动能（约0.05~0.5eV）和转动能（约<0.01eV）。

高分辨紫外光电子能谱仪（分辨率约0.01~0.025eV），有可能观察到分子离子振动精细结构（如对 H_2^+ ，观察到有14个振动能级，各峰间的距离由0.1~0.3eV）。

一般仪器是不分辨 $E_{\text{振}}$ 和 $E_{\text{转}}$ 的。由于轨道电离电位 I 随着光电子动能 E_K 的增加而逐渐减少，在一定的 $h\nu$ （单色光）探针下分析击出电子动能，即可得到该分子价电子能级（或能带）电子结合能信息（见图11.4）。这即可根据 $h\nu' = h\nu - E_{\text{振}} - E_{\text{转}}$ 是固定值而直接简化计算式为

$$I_v(\text{即 } E_b \text{ 绝对值}) = h\nu' - E_K \quad (11.3-2)$$

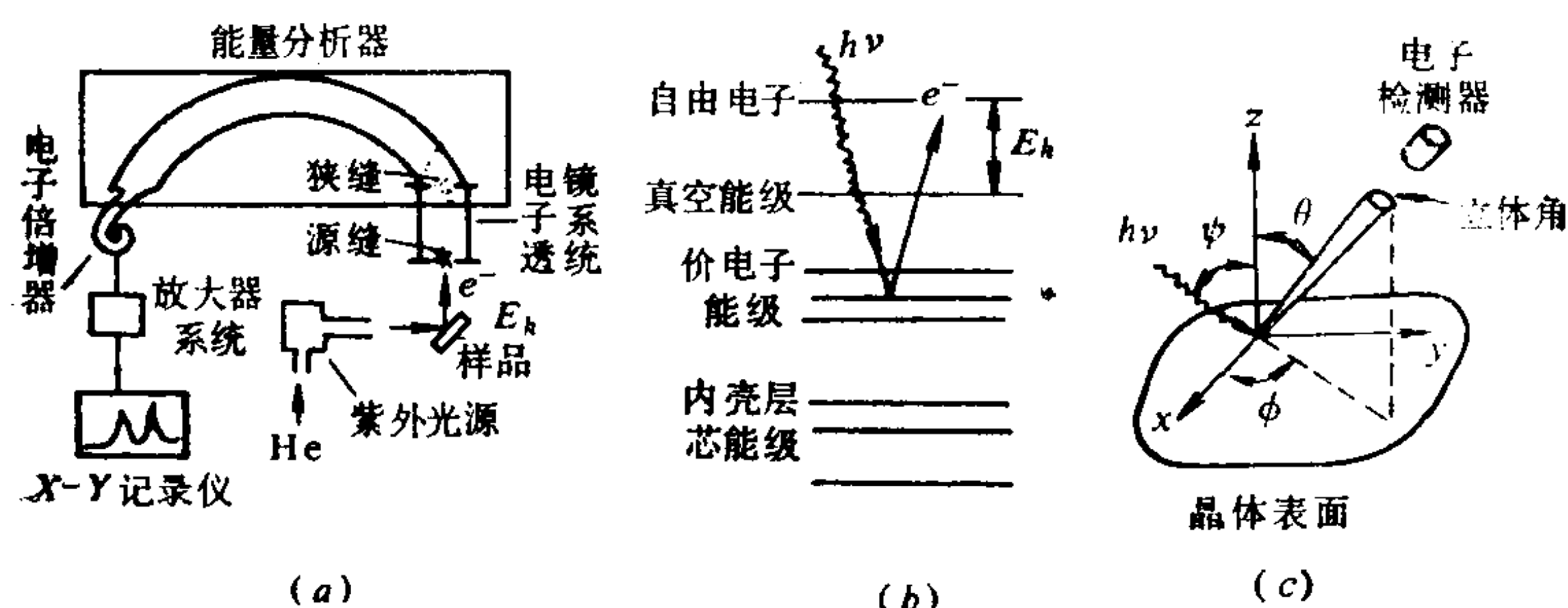


图 11.4

(a) 固体样品的紫外光电子能谱仪 (b) 光电激发能级图
(c) 光电发射分布： ϕ 方位角， θ 电子发射极角， ψ 光子入射角

消去 $E_{\text{振}}$ 和 $E_{\text{转}}$ ，求出该电子的电离能（或电子结合能值），即能分辨出表面物质所处的情态。

按照Franck-Condon原理：电子的跃迁运动（ $<10^{-15}$ 秒）要比核重排运动快得多，在如此短暂的时间内，核不可能发生显著的位移，因此分子从基态跃迁到分子离子的振动态时，以垂直跃迁到能量最低的具有相同核间距离之振动态的几率最大，导致分子 AB 由基态跃迁到分子离子 AB^+ 时有几种情况。

(1) 如果移去一个成键电子， AB^+ 键合比 AB 弱，导致 AB^+ 位能井比 AB 浅，且分子离子所处的平衡核间距增大(见图11.5a)，会出现振动精细结构的谱带。自分子振动基态跃迁到分子离子振动基态所需的能量称为绝热电离能 I_a ，它对应于谱带中电离能最小的，即第一个峰值。谱带中强度最大的峰对应于跃迁几率最大的能级。此对应能量称垂直电离能 I_v ，它可表示为实验的电离能值。

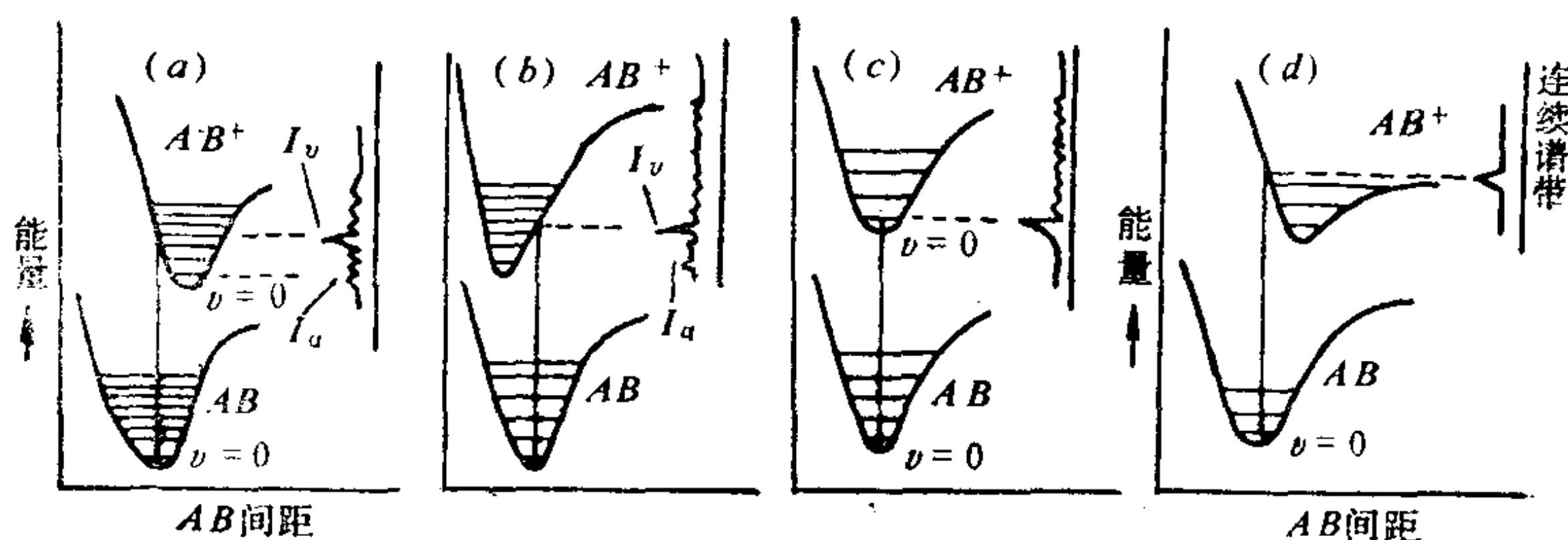


图 11.5 AB 分子基态位能线与 AB^+ 离子的四种电子态的位能曲线间跃迁及其产生UPS谱带结构示意图

(2) 若移去一个反键电子，则 AB^+ 的键合比 AB 强， AB^+ 的位能井比 AB 深，且分子离子所处的平衡核间距缩小，参见图11.5(b)。

(3) 如移去非键电子，则分子变成分子离子后，对位能曲线的影响很小。

(4) 倘若成键电子电离后，分子离子的电子能级的势能曲线

之井较平浅，平衡核间距较大时，分子离子跃迁到可能性最大的能级是在能量连续区而产生连续谱，说明它已处于分解状态。利用连续谱的边界波数也可计算分子离解能。

库普曼(Koopmann)定理指出：当某轨道上的电子突然受光激发时，其它电子还来不及调整依然被“冻结”在各自轨道上不受影响，于是这个轨道上的电子结合能即为该轨道电离能的负值（电子结合能 = - 电离能）。所以测得的电离能便是相应分子轨道电子结合能的绝对值，从而可推测表面物种（或吸附物种）及其所处状态。

列举CO在金属上吸附的UPS谱图为例说明如下：

(1) 气相CO的UPS谱图：关于CO分子轨道式为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^0$ ，其中 4σ 是定域在氧原子上的非键轨道，即 $(4\sigma)^2$ 是氧的孤对电子， 5σ 是定域于C原子上的非键轨道，故 $(5\sigma)^2$ 是碳的孤对电子。反键的 2π 轨道是空着的（见图11.6）。CO的成键与 $(3\sigma)^2$ 和 $(1\pi)^4$ 电子有关。它被 He(I) (21.2 eV) 所激发的UPS谱图如图11.7所示。

分析气体样品时，可用混入微量惰性气体来校核其它被测谱

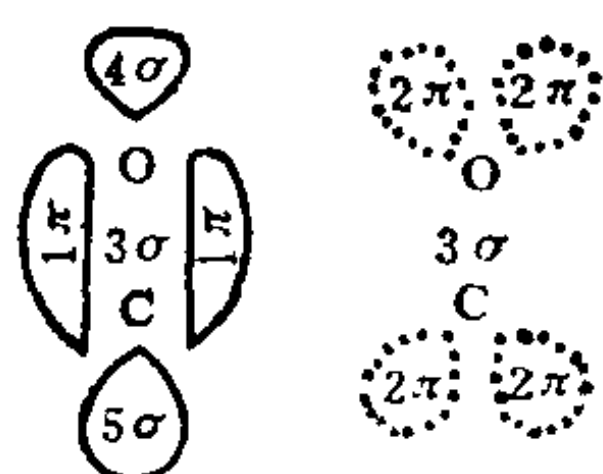


图 11.6 CO分子轨道示意
1 π 和2 π 轨道是二重简并，有的处于纸平面上下。

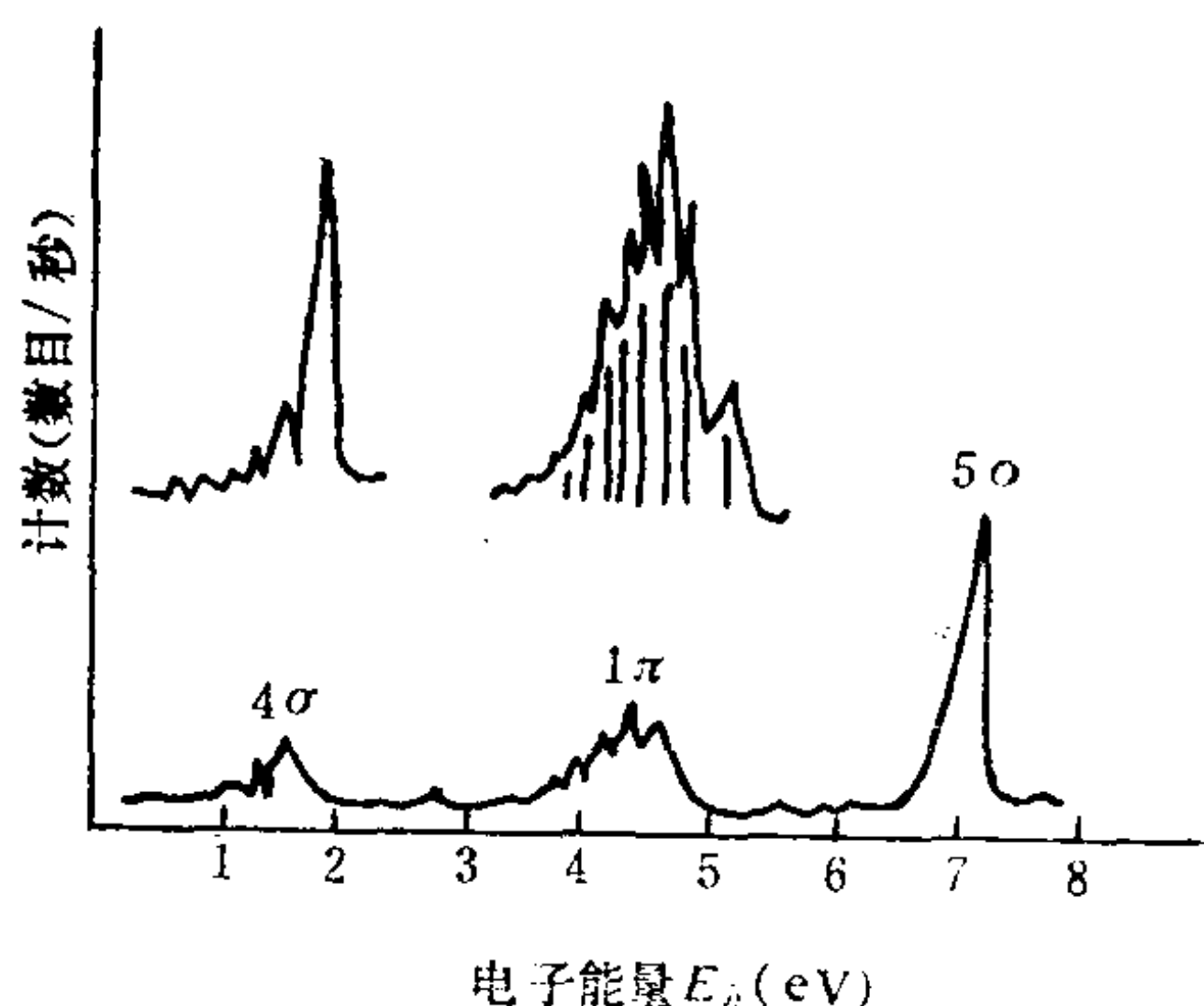


图 11.7 由HeI(21.2eV)激发的CO
UPS谱
上部为曲线放大图

线峰位 (氙的电离电位 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 分别为15.937 和 15.759eV, 溴代甲烷的第一谱带电离电位 $^2E_{1/2}$ 和 $^2E_{3/2}$ 分别是 10.85 和 10.54 eV, CS_2 的第一电离电位 I_1 为10.12和10.06eV等均可作为校核标样), 这就是引入内标样相对测定法。现代仪器可通过电子学变换, 将输入已知标样的峰位数据作相对比较, 从谱图直接读出经校核的电子结合能数据。计算公式为

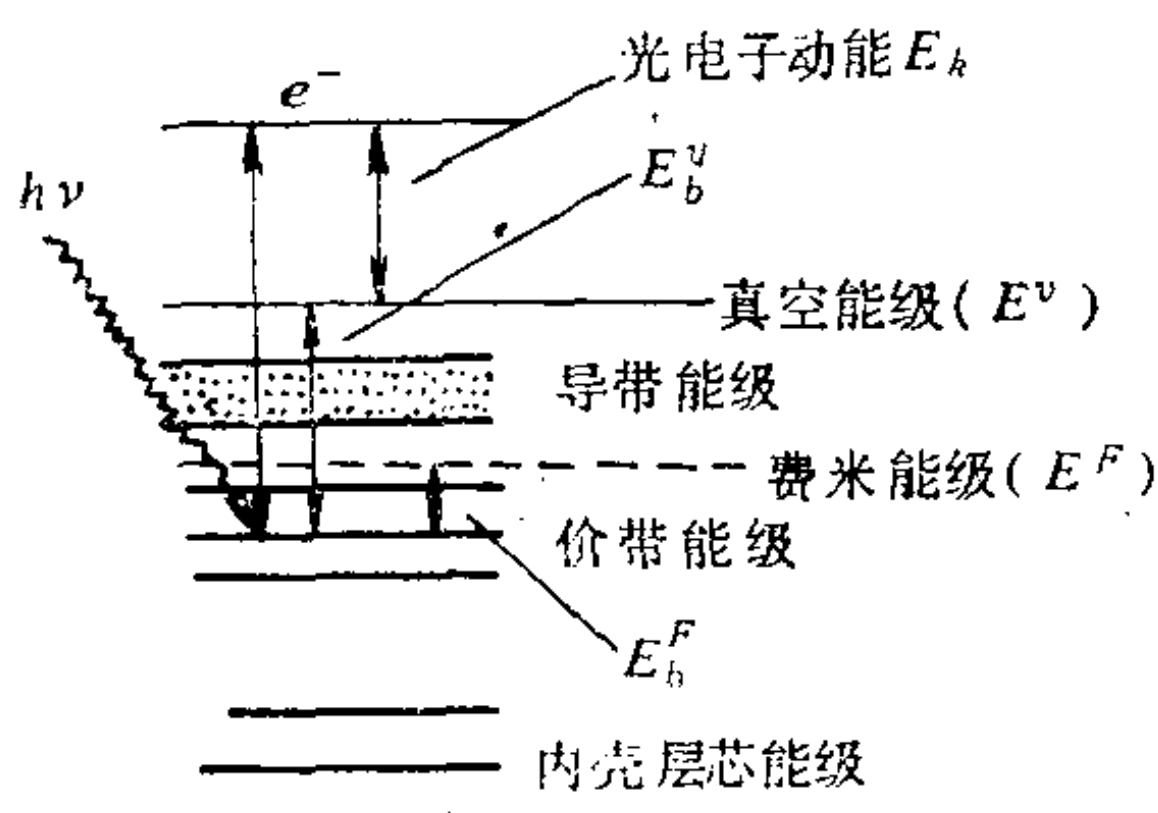
$$h\nu - \phi = E_{b(x)} + E_{K(x)} = E_{b(\text{标})} + E_{K(\text{标})} \quad (11.3-3)$$

式中 ϕ ——代表仪器的功函数 (每台仪器应附有数据)。

从已知标样的电子结合能 $E_{b(\text{标})}$ 和其中激出的电子动能 $E_{K(\text{标})}$ 及试样上激出的电子 $E_{K(x)}$, 它们都可测定, 于是不难算出样品上某能级的电子结合能 $E_{b(x)}$ 。实际上, $h\nu - \phi$ 可当作固定值, 能在谱图上直接计算获得。

(2) 金属的UPS谱: 当紫外光子与金属作用时, 由于在金属中价带结构代替了分子中价电子能级, 它就有足够的能量激发价带上电子, 但对原子芯能级仍然不影响。紫外光激起价带电子的出射能量将与紫外光能量有相同范围的展宽 (约10eV)。

原子或分子轨道的电子结合能, 是指电子从所在能级转移到不受原子核吸引的真空能级 (或称自由电子能级) 所需的能量, 它以 E_b^v 表示。一般对气体样品是以此真空能级 (E^v) 为参考能级。在金属导体中, 处于束缚能级上的电子转移到导带时, 即可



认为该电子已自由了, 而束缚和自由间的分界线能级称为费米 (Fermi) 能级。通常对固体样品均以费米能级 (E^F) 作为参考能级。此时电子结合能定义为电子从所在束缚能级转移到费米能级所需的能量, 这以 E_b^F 表示, 参见图11.8。因此,

图 11.8 UPS中各能量关系示意 费米能级常作为固体物质电子结合能的零点。

费米能级可通过实验确定。当测试固体样品的紫外光电子价带谱时，常可同时采用He (I) 或He(II) 紫外光测试激发的金价电子带能谱〔图11.9(a)〕，以确定费米能级和对样品谱进行校正（内标法）。现国外的电子能谱仪多数是以Ni3d价带能谱边缘峰高一半处的能量坐标作为费米参考能级，即 E_b^F 的零点，此法校正金属样品的测试数据也较可靠，可参见图11.9(b)。

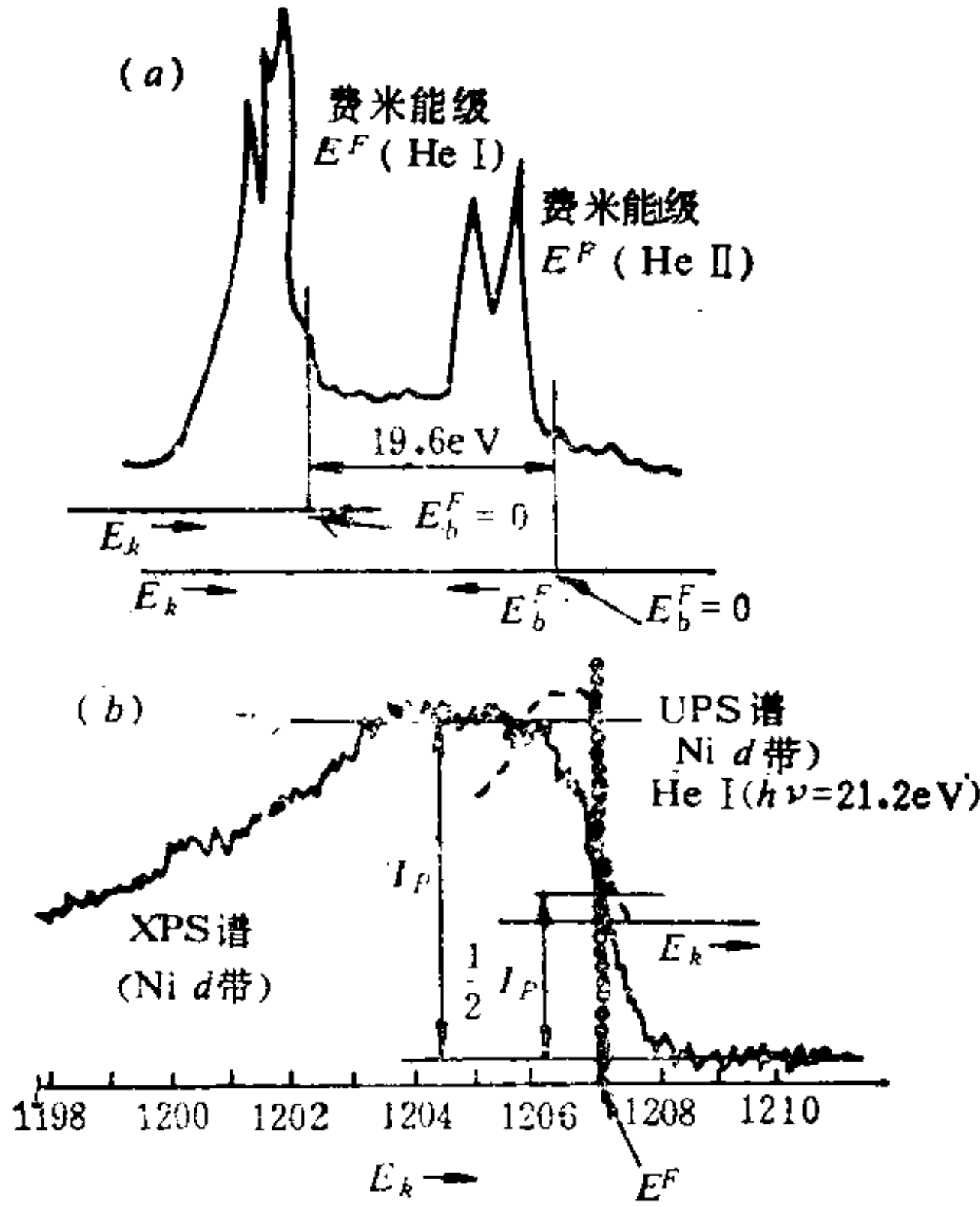


图 11.9

(a) HeI或He II 激发金价带(5d6s)UPS谱
(b) Ni价带谱边缘测定 E^F (采用同时装备的XPS对UPS进行校核)

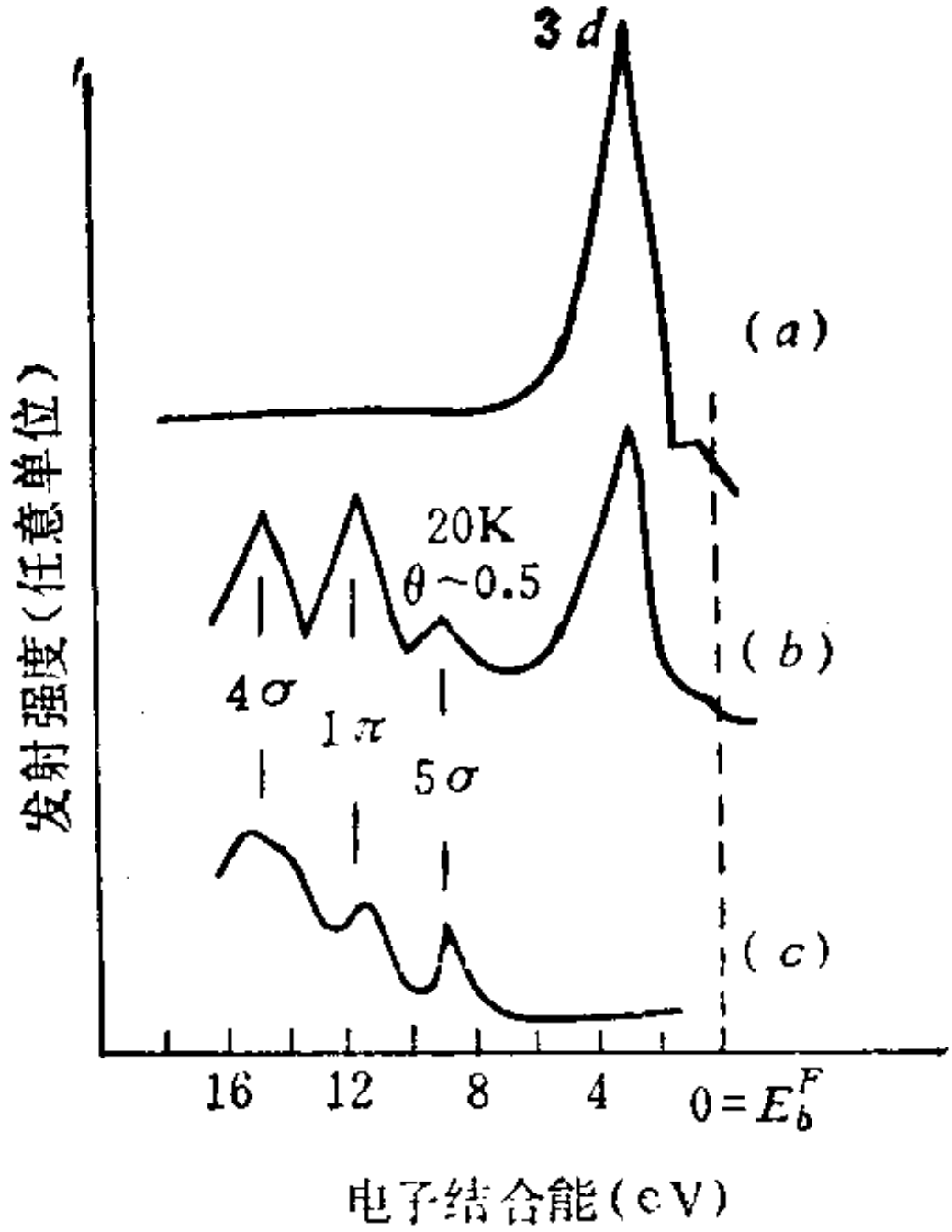


图 11.10 UPS谱图比较

(a) 清洁的多晶铜
(b) 吸附约1/2单层CO的铜
(c) 气相CO

清洁表面的多晶铜之UPS见图11.10(a)，它的费米能级是由4s价带边缘确定，它在UPS谱中显示出3d价带的谱峰。

(3) 吸附CO的多晶铜或镍及其UPS谱：要获得金属表面吸附的有关知识，可从金属表面有吸附时的能谱扣除其清洁表面的能谱所得之差谱，得知吸附前后的能峰变化情况，从而给出表面吸附物种及其状态的信息。

根据20K时多晶铜上吸附CO($\theta \sim 0.5$)后(以Fermi能级作为电子结合能能量标度的参考点)的UPS谱与CO气相谱比较[参见图11.10(b)和(c)], 它们的峰能量相差不大, 充分说明气体CO与金属铜之间只存在弱相互作用。这只能被判断为物理吸附(即范德华力的作用), 而不是产生电子交换形成某种键所引起的吸附。

倘若CO在金属表面上发生化学吸附, 可以预测UPS谱会产生变化, 这种变化是由于形成过渡金属羰基化合物所致, 即吸附的CO与金属原子协同成键时CO分子轨道相对能量变化引起的。CO与金属原子的协同成键之情况是: CO通过碳孤对电子(5σ)²与金属原子内一定的d轨道配位键合, 同时电子已占有的金属d轨道反过来给电子于CO的空反键轨道(2π), 参看图11.11。(5σ)²上的电子转移部分越多, 就会越增加另一部分电子的转移, 总的效应是键的协同增强, 这称为协同(反馈)效应。

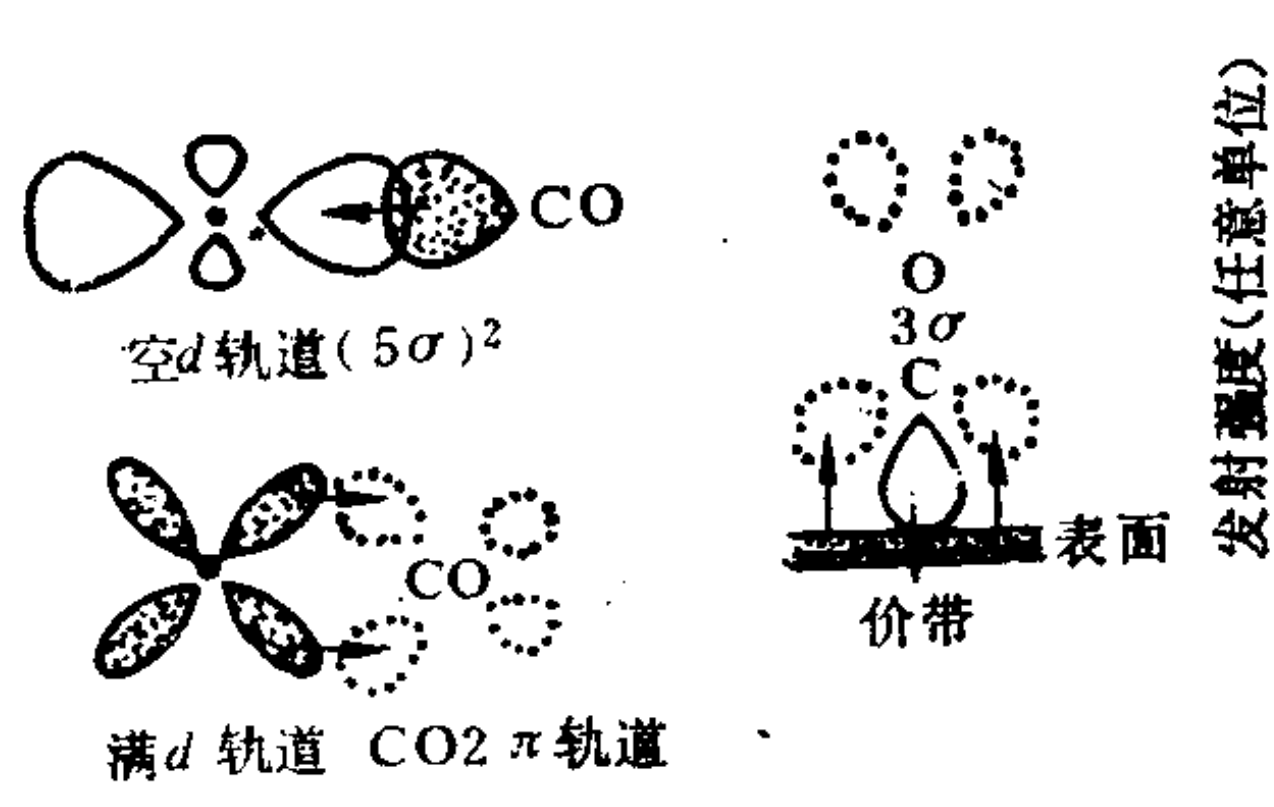


图 11.11 金属羰基化合物中协同成键示意

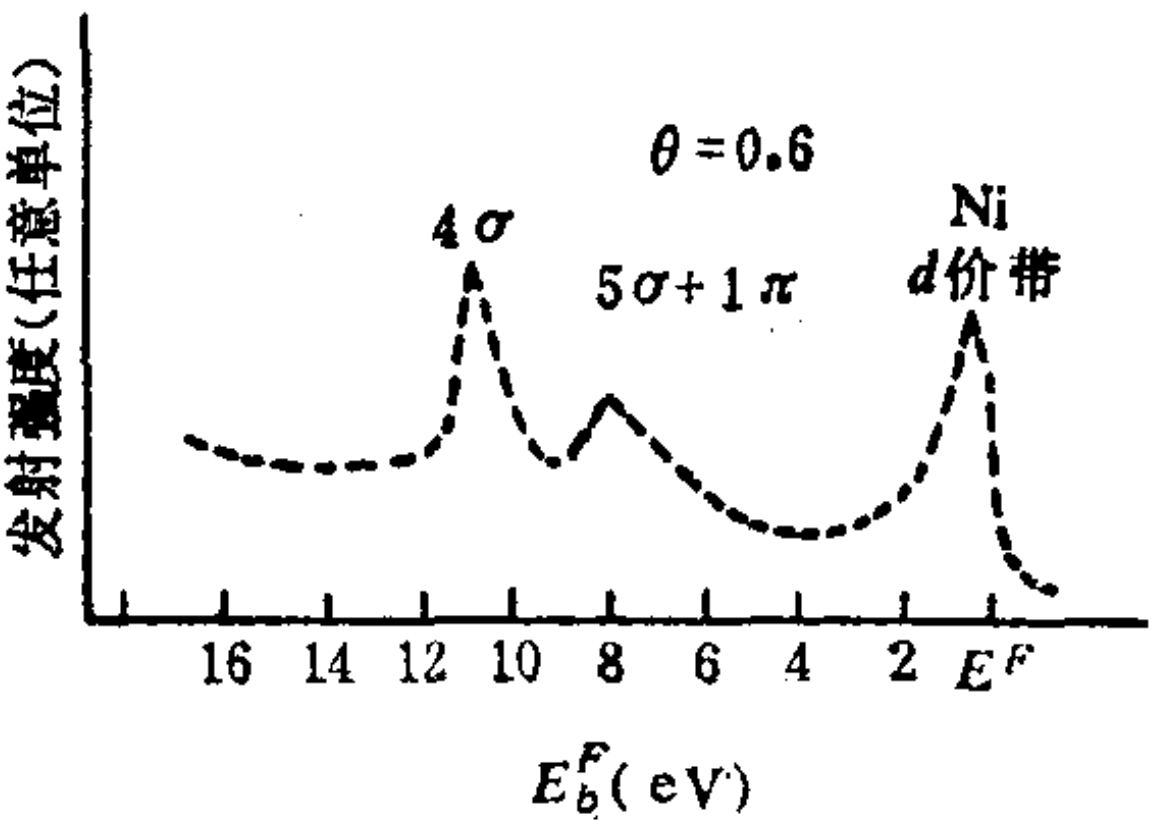


图 11.12 CO吸附在Ni(100)面上的UPS能谱

协同效应成键后会对CO分子价带轨道的能量产生影响, 尤其是 5σ 轨道最受影响, 它从非键轨道转化为成键轨道, 有使轨道稳定的作用。可以预期CO和金属价带轨道形成新分子轨道的电离势(或电子结合能)会明显地增加, 5σ 谱峰会向电子结合能大的方向位移。协同成键又可对 1π 和 4σ 产生影响, 不过, 相对而言, 对 4σ 轨道的能量影响不显著, 可在一级近似中忽略, 然而,

反馈到反键 2π 轨道的电子会使C—O间 σ 键伸长，对 1π 轨道造成不利的影响， 1π 轨道能量提高了（即削弱了 1π 键），于是 1π 轨道上的电子结合能应相对地减少。因此，CO在弱化学吸附后， 1π 与 5σ 的能量差应减小，它们的电子结合能相互接近。从CO在Ni(100)面上吸附的紫外光电子能谱（图11.12），可以看到 5σ 和 1π 轨道的电子结合能差值减少到合并成单峰，表明存在着强的化学吸附。

11.4 X射线光电子能谱(XPS)

自从1954年瑞典Uppsala大学K. Siegbahn教授建立了第一台电子能谱仪以来，表面的XPS研究进展迅速。研究工作者测得了许多物质表面X射线激发的低能光电子能谱，并由此发现了各元素都有其特征电子结合能，好比原子的“指纹”，于是XPS成为探索原子轨道能量与元素分析的有效方法。通过有关谱峰的化学位移又可辨认原子所处的不同化学环境。此法原称为化学分析用电电子能谱，缩写成ESCA。由于该谱仪采用Al和Mg的特征软X射线作为光子源探针，因而又称之X射线光电子能谱（XPS）。

11.4.1 X射线光电子能谱的能量关系和测量原理

根据爱因斯坦光电定律，气态自由分子和原子所应有的光电能量关系式为

$$h\nu = E_0' + E_{k,} \quad (11.4-1)$$

式中 $h\nu$ ——表示被吸收的入射光子能量；

$E_{k,}$ ——表示光激发过程中样品某能级所发出的光电子动能；

E_0' ——表示以真空能级 E^v 为参考能级的该能级激出电子所需之能量，即该发射光电子能级的电子结合能。

对于固体的导体样品是以费米能级 E^F 为参考能级，而 E_0' 与 E^F 的关系是

$$E_b^v = E_b^F + \phi_s \quad (11.4-2)$$

式中 ϕ_s ——表示固体样品的功函数，它是将电子从费米能级提高至真空能级上，务必克服晶体场作用所需的能量（或所作的功）。

通过能谱仪测定逐出光电子的动能 E_{ks} ，即可由 (11.4-1) 和 (11.4-2) 式确定分子或原子于基态时，被逐电子所在能级上的电子结合能。由此也可算得 ϕ_s 值。

按动量守恒原理，还要考虑电子激离原子时，由反冲离子带走的能量 E_r 。因而入射光子能量实际上分配在下列几种过程中，即

$$h\nu = E_b^F + \phi_s + E_{ks} + E_r \quad (11.4-3)$$

而图11.13显示了它们的关系。对于反冲离子，在入射光子的方向上所得反冲能量之上限值为

$$E_r = h\nu \frac{m_e}{M_i} \left[\frac{E_{ks}}{h\nu} + \left(\frac{2E_{ks}}{m_e C^2} \right)^{1/2} + \frac{h\nu}{2m_e C^2} \right] \quad (11.4-4)$$

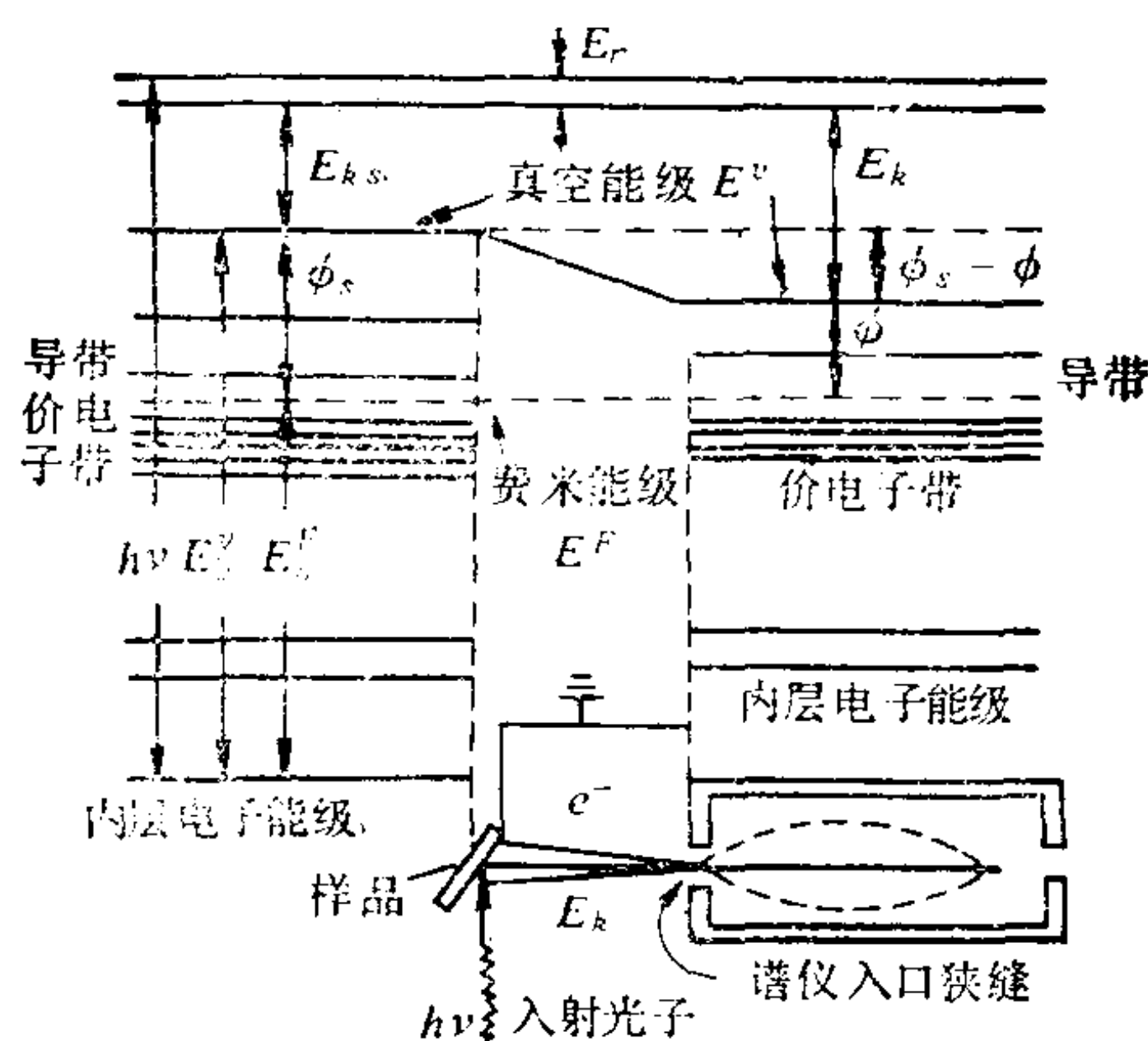


图 11.13 X光电子能谱能量关系图解

(样品是一绝缘体，谱仪是导体，二者共同接地，费米能级相同)

式中 m_e 、 M_i ——分别代表光电子和反冲离子 i 的质量；

C ——代表光速。

在电子结合能为零的极限情况下，光电子动能为最大，即 $E_{k_s} \approx h\nu$ ，且(11.4-4)式括号内后二项与第一项比较，都因其分母 \gg 分子，故可忽略。因此，所得最大反冲能量近似为 $E_r \approx \frac{m_e}{M_i} h\nu$ ，

由于 m_e/M_i 值很小，所以 E_r 一般也很小，故只要适当地选择激发能量 $h\nu$ ，则测量中 E_r 通常可被忽略不计。

在实验中，样品架和谱仪相连而接地，根据固体理论，它们的费米能级是一致的。由于样品和谱仪是两种不同的材料，它们的功函数也就不一样，所以在样品与谱仪入口狭缝间产生接触电位差。从样品发射出来的光电子，穿过样品与谱仪入口的空间，会因电位差产生的电场而加速或减速，于是进入谱仪的光电子之动量 E_k 应是

$$E_k = E_{k_s} + (\phi_s - \phi) \quad (11.4-5)$$

式中 ϕ ——谱仪材料的功函数。

当 $\phi_s > \phi$ 时，光电子被加速， $\phi_s < \phi$ 时，则减速。

将(11.4-5)式改写成

$$E_k + \phi = E_{k_s} + \phi_s \quad (11.4-6)$$

代入(11.4-3)式后，略去 E_r 项，应得

$$h\nu = E_b^F + E_k + \phi \quad (11.4-7)$$

在电子能谱中，为了简便略去了上标 F ，于是将(11.4-7)电子结合能 E_b 计算式变为

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (11.4-8)$$

这是以费米能级为参考能级的固体样品光电子能量关系式。

对于真空能级为参考能级的气体样品，不必考虑样品的功函数，此时 ϕ_s 是表示样品室材料的功函数。如果样品室与谱仪分析器是同一材料，则 ϕ_s 与 ϕ 相等，这样就不会产生接触电场，那么 $E_{k_s} = E_k$ ，因此自由分子与谱仪材料的真空能级均相同。现将

(11.4-1) 式中 E_b 的上标 ν 略去而得

$$E_b = h\nu - E_k \tag{11.4-9}$$

上述的 (11.4-8) 和 (11.4-9) 式分别是测定固体样品和气体样品的某能级上电子结合能 (或电离能) 的基本计算公式。这两式在形式上相差一项 ϕ , 此功函数只与谱仪材料有关, 常称仪器功函数, 当仪器无污染时是常数, 它可由实验确定。若采用引入内标元素的方法, 参考 (11.3-3) 式, 即可确定 ϕ 值或消去 ϕ 与 $h\nu$, 能较方便地获得样品所含元素的特征电子结合能。

内标元素常是使用已知电子结合能 Au、Ag 等作标样。Au 的价带 XPS 谱示于图 11.14。Au 的特征峰为 $4f_{5/2}$ (89eV) 和 $4f_{7/2}$ (85eV)。因此, 它既可确定 E^F 的位置, 又能校核其它试样所含元素的特征峰位或测定 ϕ 值。现在也有使用 Ni 3d 能级 XPS 谱作为标准, 参阅图 11.9(b) 所示。实验上通常利用碳 1s 的 XPS 谱

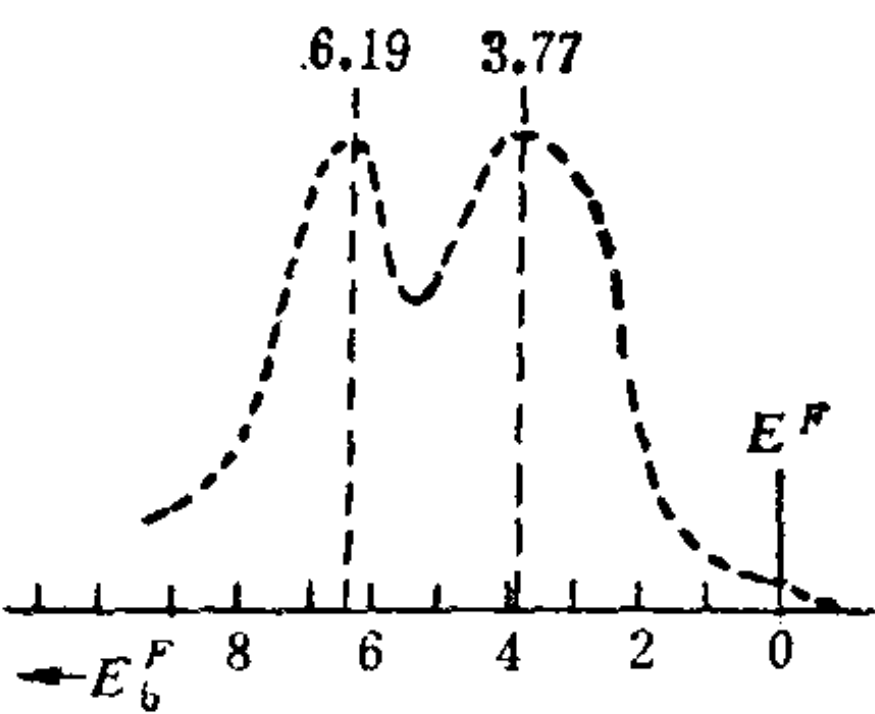


图 11.14 Au 价带 (5d6s) 的 XPS 谱

(C_{1s} 的 $E_b = 285\text{eV}$) 之特征峰值更为方便。一般含碳物容易夹杂而不必特意添加, 只要测出 C_{1s} 上激出电子的动能 $E_{k(C_{1s})}$ 和试样中激发的电子动能 $E_{k(x)}$, 运用 (11.3-3) 式就不难算得试样中所含元素某能级上的电子结合能。

一般, XPS 谱仪所用的 X 射线光源能量宽度和光子能量如下:

激发源	光子能量 (eV)	能量宽度 (meV)
Mg-K α	1254.6	680
Al-K α	1486.6	830

11.4.2 XPS 谱图解析

X 射线光子能量可激发出原子内层电子能级上的电子。在无外磁场的情况下, 原子中被激出电子的能量是与该电子所在能级

的主量子数 n 、角量子数 l 和总角动量量子数 j ($j = l \pm \frac{1}{2}$) 有关。所以谱峰常用被激出电子原来所属的原子轨道的符号来标志。同样，对于分子而言，谱峰可用被激电子所属分子轨道的符号或分子离子的谱项表示。

XPS谱的纵坐标常以某一能量光电子数目 $N(E)$ 的每秒计数(CPS)来表示。横坐标用该光电子在原子中的结合能 E_b 来表示。两坐标轴交点处为结合能最大，向右递减直至零。由于 $E_b = h\nu - E_k$ ，横坐标又可以光电子动能 E_k 表示，它是从左到右逐渐增加。

现从Ag原子为例，它的电子能级按能量大小排列次序是 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ 、 $3s$ 、 $3p_{1/2}$ 、 $3p_{3/2}$ 、 $3d_{5/2}$ 、 $4s$ 、 $4p_{1/2}$ 、 $4p_{3/2}$ 、 $4d_{3/2}$ 、 $4d_{5/2}$ 、 $4f_{5/2}$ 、 $4f_{7/2}$ ……。Ag原子 $n=1$ 和 $n=2$ 电子能级的电子结合能大于Mg K α 线的光子能量，所以未被激发出来。其它能级上的电子可被激发而产生不同强度的峰， $4d$ 自旋轨道耦合分裂峰未分辨开（见图11.15）。 $4f$ 上无电子填充，因而无谱峰出现。谱峰的强度不一，说明不同轨道上的电子受光激发的几率是不同的。一般，电子结合能与入射光的能量越接近，则光致电离的几率就越大。在能量达到允许出峰的情况下， n 小的能级峰比 n 大的能级峰要强些，同一 n 电子层内 l 越大峰越高。对于两个自旋轨道耦合分裂峰，自旋与轨道角动量同方向 ($j = l + \frac{1}{2}$) 的峰，由于它的简并度 $2j + 1$ 比反方向 ($j = l - \frac{1}{2}$) 的大，故其峰较强。每个元素的原子均有1~2个最强的特征峰，例如Ag的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 分别为374和368eV。但常有各种因素产生伴峰或多峰而造成干扰。

(1) 谱线的多重分裂；光激电子从原子的内层（芯）能级发射出去后，能以多种方式产生空穴，留下不成对电子，它的自旋又能以多种方式与其它能级上不成对的电子产生耦合，形成终态

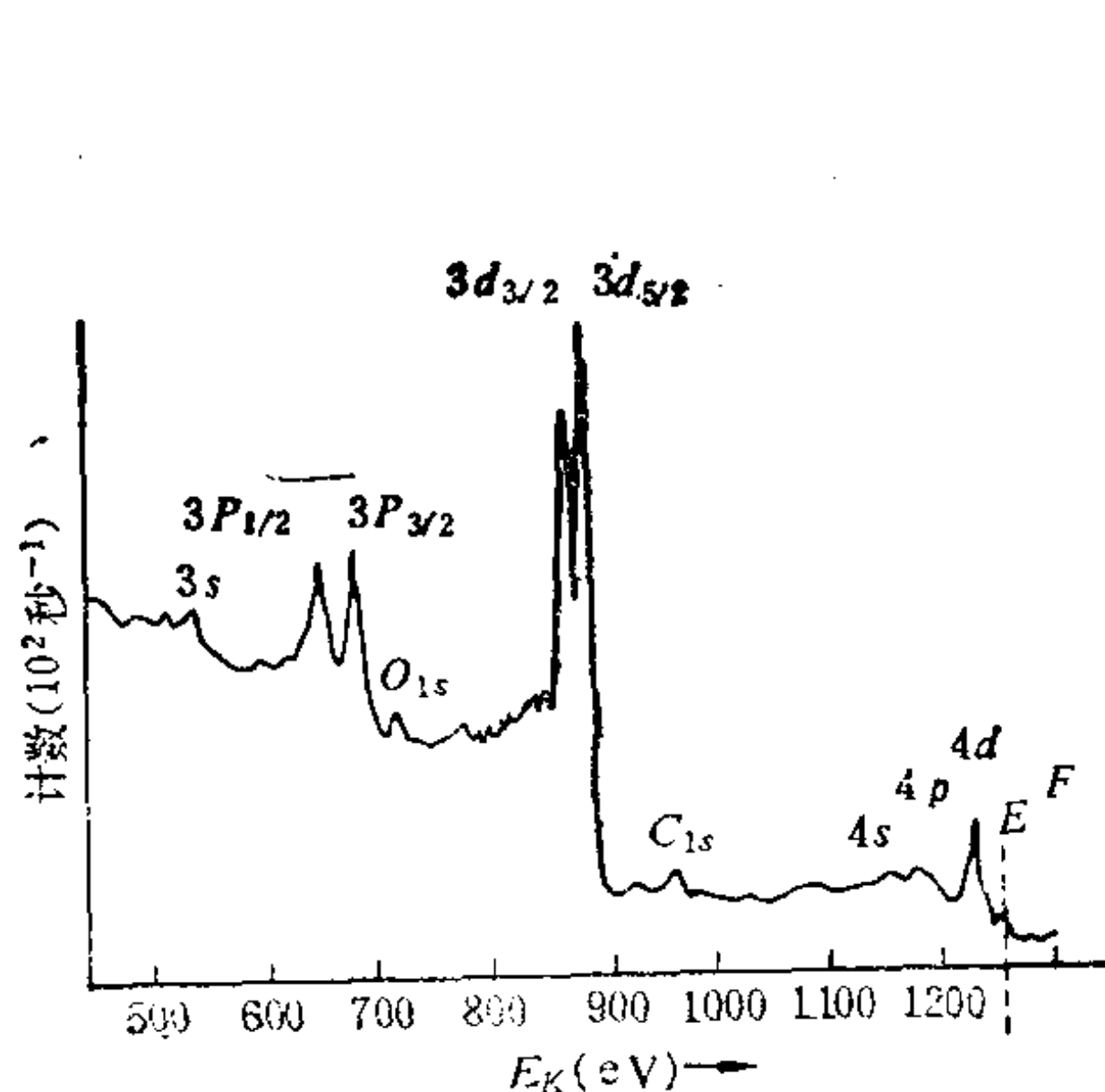


图 11.15 Ag片的XPS谱
(Mg K α 光源)

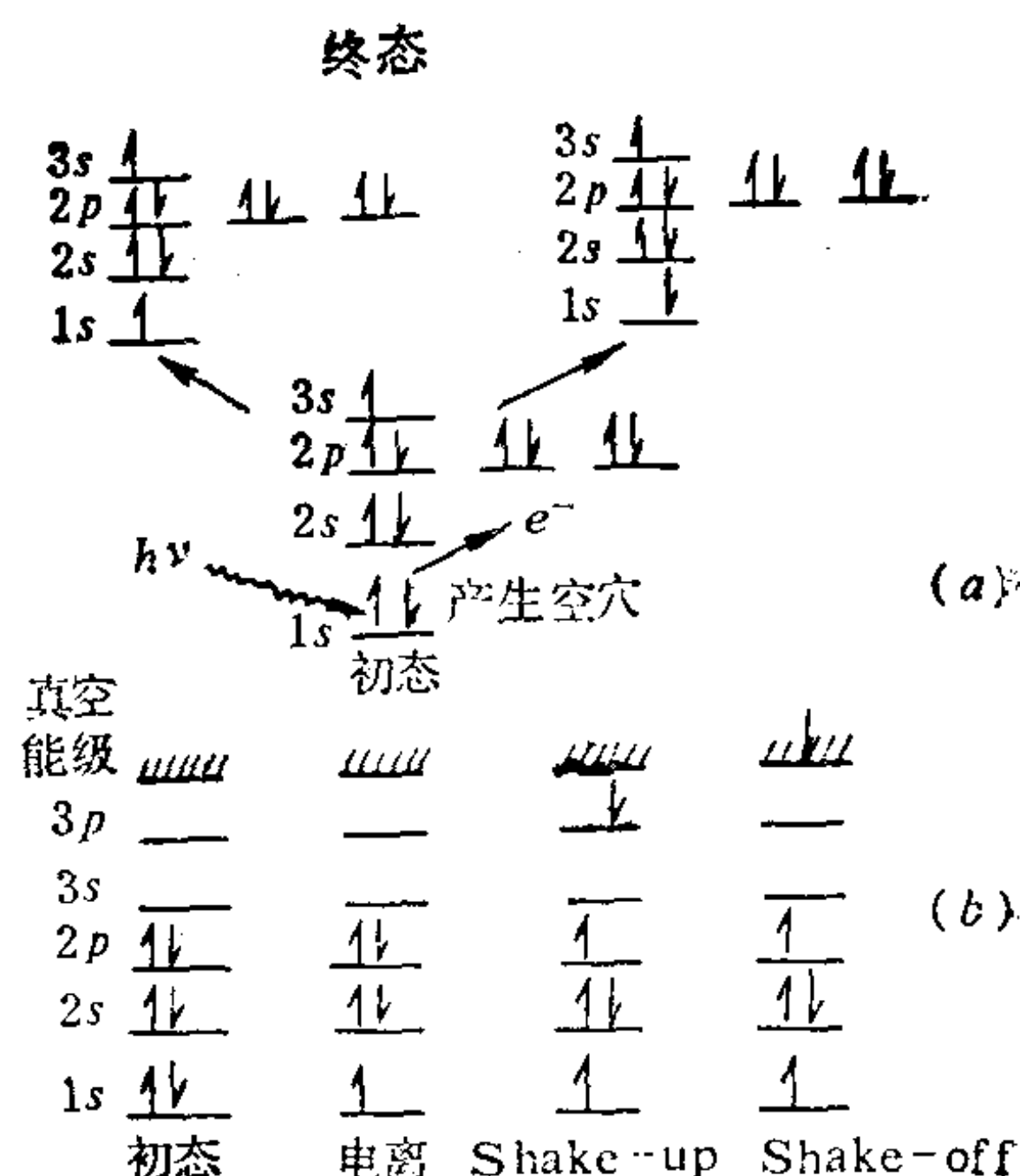


图 11.16

(a) X射线激发产生多重分裂谱线的图解。
(b) 正常XPS与振起、振离效应的图示。

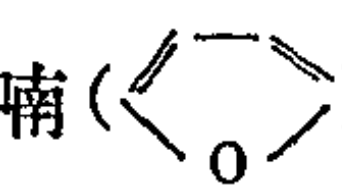
的数目大于1〔参见图11.16(a)〕, 相应地每个终态有一谱线, 则形成了谱线的多重分裂, 因此谱线的多重分裂是由于原子中各微粒都有自旋所致。

(2) 电子的“振起”(Shake-up)和“振离”(Shake-off)效应: 在内层光激电子发射过程中, 原子自洽场突然发生变化的同时, 较外层的电子也可能被激发到未被占有的空轨道上, 这种过程称“振起”, 或者被激发到真空能级上, 该过程称“振离”, 参见图11.16(b)。因该较外层的电子也被激发, 就要摄取一部分能量, 势必会减少初始被逐出的光电子动能, 于是XPS谱图的主峰左边(较高结合能一边)将出现伴峰。它可按式表达:

$$E_b = h\nu - E_k + \Delta E - \phi \quad (11.4-10)$$

式中 ΔE ——“振起”伴峰与主峰的距离(即能峰差), 它代表该电子的跃迁能量。

“振起”效应可发生在某些过渡元素(或稀土元素)的化合物, 不饱和的五元杂环(或芳香)有机物以及一些稀有气体等

XPS谱图中。特别是 Cu^{2+} ，它的外层电子排布为 $3d^9 4s^0$ 而具有简单明显的“振起”伴峰，然 Cu^0 ($3d^{10} 4s^1$) 和 Cu^{1+} ($3d^{10} 4s^0$) 均无此类伴峰，可见，对于铜元素，“Shake-up”效应仅发生于具有未充满的单电子 d 轨道上。因此，利用“振起”效应可区别其配合物是外轨型还是内轨型的。因 Ni^{2+} 的外层电子排布是 $3d^8 4s^0$ ， $3d$ 轨道上有二个单电子，其XPS谱图中的“振起”伴峰则较为复杂。Pignataro等发现呋喃()分子的XPS谱中也有 Shake-up 伴峰，他们认为这是电荷从杂原子转移到碳原子过程中发生的 Shake-up 效应。

(3) 样品表面的荷电效应：在测试实验中，由于光电子不断从试样固体表面发射出去，使试样表面出现电子“亏空”，这也会引起谱峰位移而干扰正确地测定。对于金属导电体，这种“亏空”易自传导得到补偿，其干扰常可消除。对于不良导电体，会引起试样表面带正电，造成对电子结合能测定的干扰。此荷电效应可采取下述方法来减轻或校正。

(A) 以 C_{1s} 谱线（电子结合能取 285eV ）作标准，若测得 C_{1s} 峰在 285.6eV 处，说明荷电效应使所有峰位移了 0.6eV ；

(B) 在试样表面喷涂薄层金，测量其 $4f$ 谱线（标准的 $\text{Au } 4f_{7/2}$ 谱峰位于 85eV 处），从而可推得位移情况；

(C) 使试样膜尽量薄，增加漏电性，减少荷电效应，或罩以金属网，增加导电性能，或样品室内接以低能电子中和器等，尽量消除荷电效应。

11.4.3 元素定性与定量分析

(1) 定性分析

由于C和O几乎存在于一切样品表面（也可添加作为内标），故可首先找出 C_{1s} 和 O_{1s} 谱峰以确定标尺，再找出被测元素主要的谱峰位置。必须注意，有的能级因自旋-轨道耦合会引起双峰，如 $p_{1/2}$ 、 $p_{3/2}$ ； $d_{3/2}$ 、 $d_{5/2}$ ； $f_{5/2}$ 、 $f_{7/2}$ 。它们的双峰强度比，一般， f

峰约为3:4, d 峰约2:3, p 峰为 $\leq 1:2$, 即强度 $\left(1 - \frac{1}{2}\right)$: 强度 $\left(1 + \frac{1}{2}\right) \approx 1:(1+1)$ 。

若用作图法找峰位, 可先画出一根与谱线的本底相切之直线为基底, 然后画出许多和基线平行的直线, 连结这些线的中点, 可得谱峰位置, 参见图11.17(a)。由峰位垂线在横坐标上获得电子结合能的数据, 以确定是何种元素存在。

对于复杂谱形, 可用重迭分解的拟合方法来确定它们的峰位。参阅图11.17(b)中四氟乙烯与六氟丙烯共聚物(FEP)的谱图, 它是经溶解在氨水中的钠(Na/NH₃)来处理FEP表面后的C_{1s} XPS谱。可以证实FEP通过表面处理, 该表面已接上羰基和羧基等极性基团。但务必注意在重迭分解时, 谨慎地避免掺入人为的意向。

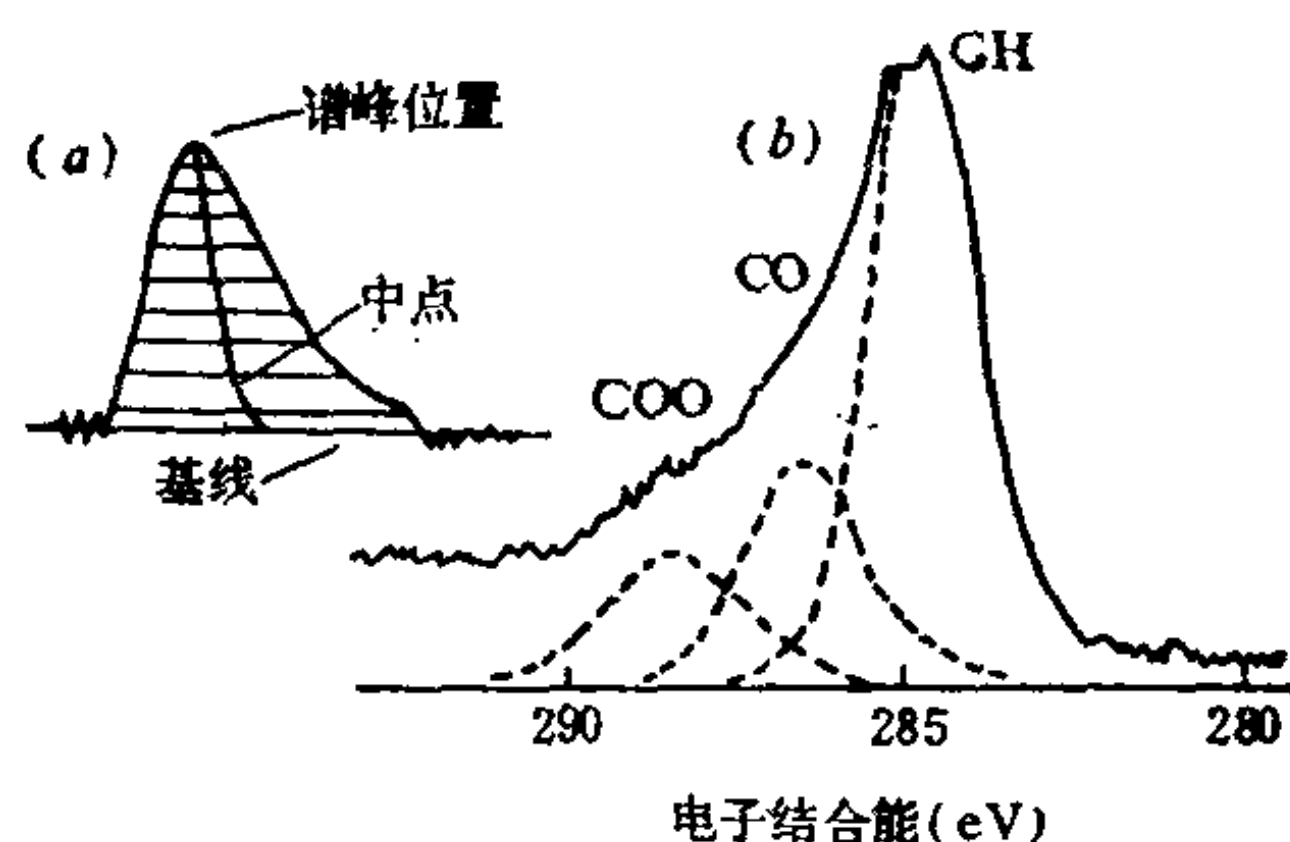


图 11.17

(a) XPS谱峰位置的确定 (b) 重迭分解的拟合方法
处理FEP表面C_{1s}的XPS谱线

(2) 定量分析

关于被检测样品中同种原子不同结合状态的相对浓度, 可从光电子能峰强度 I (通常以谱峰的面积来量度) 与该原子数目 (或浓度) 成比例关系中求得, 即

$$I_A \propto C_A \quad (11.4-11)$$

某结合状态 A 原子特征光电子能峰强度 I_A 是与该状态 A 原子在试

样中所含原子（或摩尔）百分浓度 C_A 成正比，通过已知 C_A 的标样即可算出。

对于比较试样中所含各元素间的量关系，由于各种复杂的原因，不能简单地使用XPS谱峰强度和（11.4-11）式关系来表达，而应采用下式：

$$I_i \propto n_i S_i \quad \text{或} \quad n_i/n_j = \frac{I_i/S_i}{I_j/S_j} \quad (11.4-12)$$

式中 I_i ——代表原子 i 所发射而能量为 ε_i 的光电子信号强度（以该谱峰所包括的面积表示）；

n_i ——代表原子 i 的原子密度（原子数/厘米³）；

S_i ——代表原子 i 的测试灵敏度因子；

j ——代表下标注明另一种原子 j 的。

于是试样中某一被测元素 x 的原子相对浓度 C_x 可表示为

$$C_x = n_x / \sum_i n_i = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (11.4-13)$$

不同谱仪对试样中所含各元素 i 的灵敏度因子 S_i ，可能有不同的数值（必须查谱仪附有的数据表）。上式是对元素进行定量分析的计算依据。

元素的灵敏度因子不仅与仪器对光电子探测效率有关，而且还与材料性质、入射光强度的关系密切，即

$$S_i = \sigma_i \lambda(\varepsilon_i) D(\varepsilon_i) \quad (11.4-14)$$

式中 σ_i ——称为光电截面，代表某一壳层能级上电子对入射光子的有效能量转移面积（它与壳层半径、入射的 $h\nu$ 、受激的原子序数等因素有关）；

$\lambda(\varepsilon_i)$ ——称为电子的平均自由程，即能量为 ε 的电子在该材料中的平均自由程，它代表能量 ε 的光电子在射出固体样品表面而不发生非弹性碰撞的逸出深度〔其与材料性质（包括原子密度）、光电子动能等有关〕；

$D(e_i)$ ——代表分析仪器对光电子探测的效率。

11.4.4 化学位移与状态分析

化学位移是一种由于原子处在不同的化学环境而引起的电子结合能改变,使谱峰位移的效应。一个原子的任何壳层电子都会受到核内电荷的引力和核外分布的其它电子之斥力影响。所谓其它电子的斥力可理解为电子云对该壳层电子的电屏蔽作用。当原子的化学环境发生变化时就引起电子云密度的改变,亦即改变它对任一壳层电子的屏蔽效应,致使原子内电子的轨道运动和电子结合能变化。如果被测原子的氧化数增加或与电负性较大的原子键合,该原子价电子壳层中电子云密度对内壳层电子的屏蔽效应也随之减少,核对内壳层电子的引力就会增加,则内层的电子结合能增加。反之,电子结合能减少。所以, X光电子能谱的化学位移是分子中原子电荷分布的反映。若络合物的形成,由给体原子(或分子)非键轨道上孤对电子向受体未占有轨道的部分转移,势必引起给体原子的电子结合能升高,而受体原子的电子结合能降低。因此,通过XPS测定化学位移,可以判断试样中被测原子所处的化学环境及其状态。

用XPS测试暴露在空气中的硅片,其 $\text{Si}2p$ 的光电子能谱如图11.18(b)所示。由此发现有二个峰,与经 Ar^+ 离子刻蚀后的XPS谱峰[见图11.18(a)]比较,可以判定:右侧峰是硅原子的,左侧峰是硅被氧化而产生化学位移 3.7eV ,这是由于硅被空气中的 O_2 氧化后,其氧化态价数升高,电子屏蔽效应减少,导致硅内层电子结合

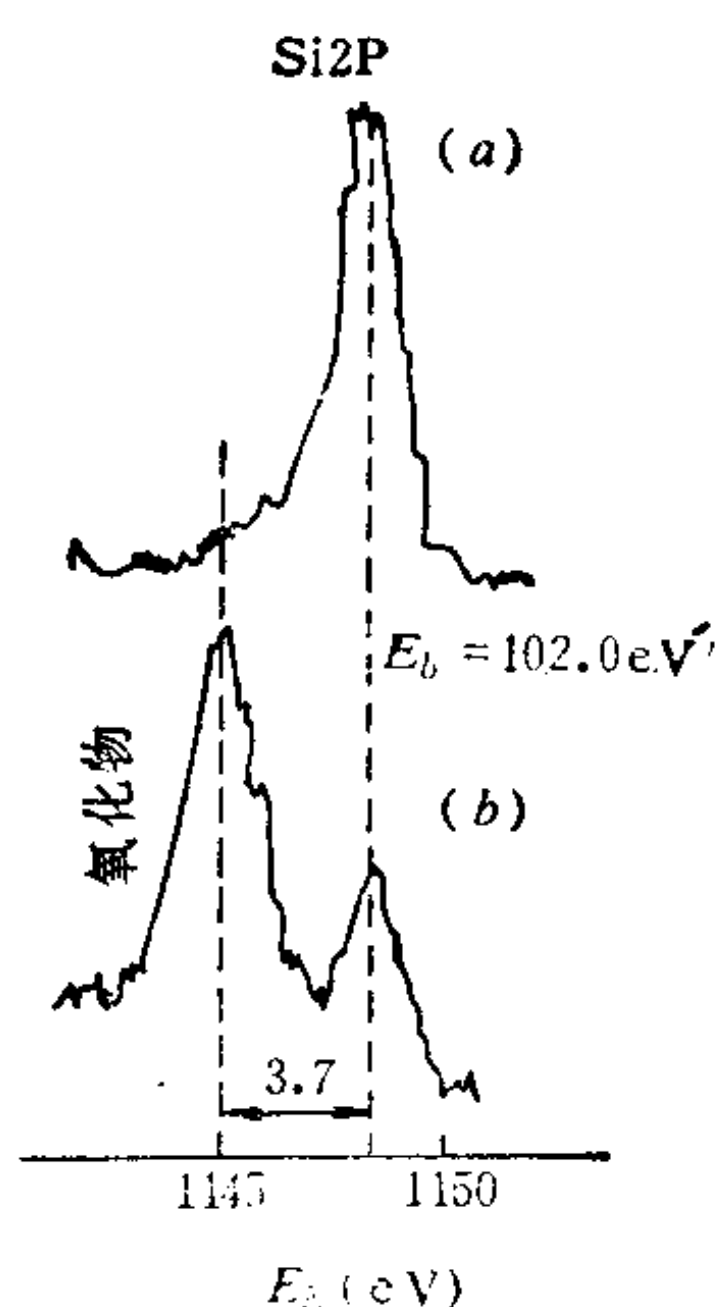


图 11.18 硅片表面 $\text{Si}2p$ 的XPS
(a) 离子刻蚀后的硅片
(b) 被氧化的硅表面

能随氧化态的价数升高而增大，于是该光电子动能减少，所以在左侧低电子动能（或高电子结合能）处出现硅的氧化态谱峰。

11.4.5 XPS对金属有机高分子配合物的表征

关于100ml $8 \leq \text{pH} < 12$ 的5%聚乙烯醇(PVA)碱性水溶液中添加0.2g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后，即形成灰蓝色透明溶液，由此制成的薄膜为(a)，而在100ml $12 \leq \text{pH} \leq 13$ 5%PVA碱性水溶液中加入0.2g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 所析出的灰蓝色树胶状物制取的膜为(b)，以XPS分析进行表征。由图11.19(a)和(b)两者的XPS谱对比中发现：试样(a)的 $\text{Cr} 2p_{3/2}$ 和 $\text{O} 1s$ 电子结合能分别是577.5eV和531.7eV，这与 $\text{Cr}^{3+} 2p_{3/2}$ 和PVA中 $\text{O} 1s$ 的电子结合能数据基本一致。表明理应产生 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀的试样(a)，未能析出沉淀的原因不是由于PVA羟基氧与 Cr^{3+} 发生电子转移的化学键合，而是被PVA分子螺旋卷曲的疏水性长链所包容，PVA的水化羟基伸向水中，引起了增溶效应所致。试样(b)的XPS谱除了出现与(a)中 $\text{Cr} 2p_{3/2}$ ($E_b = 577.5\text{eV}$) 和 $\text{O} 1s$ ($E_b = 531.7\text{eV}$) 能谱峰相同外，尚在 $\text{Cr} 2p_{3/2}$ 能谱峰低结合侧有一峰，此 $E_b = 574.8\text{eV}$ ，以及在 $\text{O} 1s$ 谱峰高结合能侧有一 $E_b = 533.7\text{eV}$ 的肩峰，它们的化学位移分别为2.7eV和2eV。证明在 $12 \leq \text{pH} \leq 13$ 的水溶液条件下，PVA羟基脱质子氧上的孤对电子，可以部分转移到初生 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的一些 Cr^{3+} 上，从而产生配位-交联反应，于是水溶液中并非产生单纯的氢氧化铬沉淀，而是形成金属有机高分子配位聚合物的灰蓝色树胶状物析出。以上产生XPS谱的表征，已由IR、ESR、激光-电泳等综合研究结果所证实。

对于100ml $\text{pH} > 13$ 的5%PVA水溶液投入0.1g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 而析出的红棕色树胶状 Fe^{3+} -PVA配合物也可用XPS表征，其XPS谱示于图11.20(b)，其中一 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ 谱峰的电子结合能 $E_b = 713.9\text{eV}$ ，此峰值与在100ml $8 \leq \text{pH} < 13$ 5%PVA碱性水溶液添加0.1g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成红棕色包合物透明溶液制成膜的 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ XPS谱峰〔图11.20(a)〕一致，即符合三价铁的特征电子结合能数

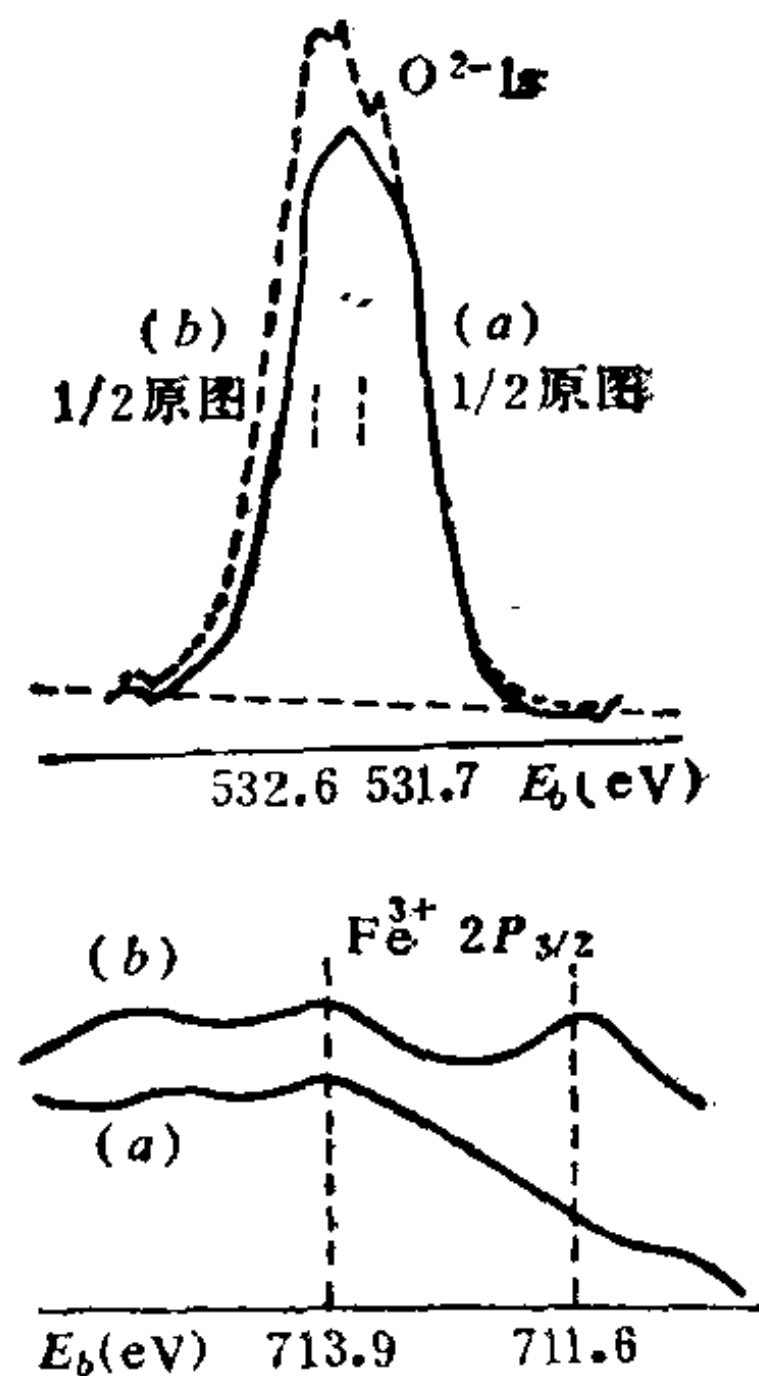
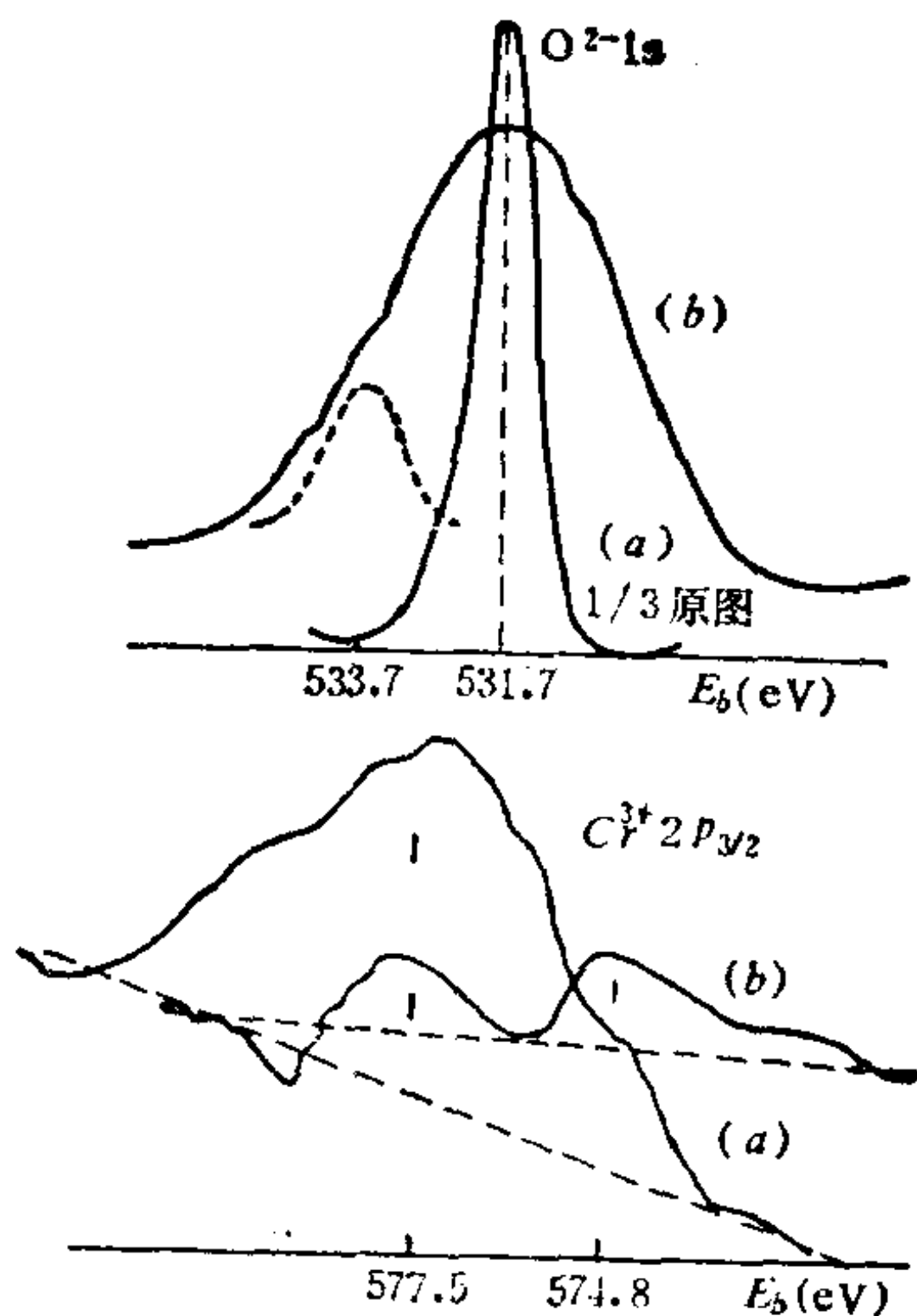


图 11.19 XPS谱($O^{2-}1s$ 和 $Cr^{3+}2p_{3/2}$) 图 11.20 $Fe^{3+}2p_{3/2}$ 和 $O1s$ XPS谱
(a) Cr^{3+} -PVA包合物
(b) Cr^{3+} -PVA配合物

据。但红棕色树胶状物还有一 $Fe^{3+}2p_{3/2}$ 电子结合能为 711.6eV ，它在原特征峰的低结合能侧，其化学位移为 2.3eV 。从图11.20(b)尚可见，在原 $O^{2-}1s$ 特征峰电子结合能 $E_b = 531.7\text{eV}$ 的高结合能侧可分解出一峰，其电子结合能为 532.6eV ，化学位移 0.9eV 。这 $Fe^{3+}2p_{3/2}E_b = 711.6\text{eV}$ 和 $O^{2-}1sE_b = 532.6\text{eV}$ 可以表征初生氢氧化铁中有一些 Fe^{3+} 与PVA的羟基脱质子氧发生了配位反应，前者是受体，后者为给体，因此 $Fe^{3+}2p_{3/2}$ 的电子结合能降低 2.3eV 而 $O^{2-}1s$ 的电子结合能升高了 0.9eV 。它们表征了红棕色树胶状物不是简单的氢氧化铁沉淀，而是形成交联的 Fe^{3+} -PVA金属有机高分子配位聚合物。同样，也已由其它测试手段（如IR等）来验证。

经铜氨碱性水溶液浸渍的PVA膜是否生成 Cu^{2+} -PVA金属有

机高分子配位聚合物，以及配合物的配位构型，都能以XPS谱及其“振起”效应来表征。

由于试样(b) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 的外层电子排布为 $3d^9$ ，其中一个 d 轨道只有一个单电子，可在XPS测试过程中引起“振起”效应而产生伴峰〔见图11.21(b)〕， Cu^{2+} 所呈现的主峰 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 电子结合能分别为934.2 ($E_K = 267.8\text{eV}$) 和954eV，而“振起”效应引起的伴峰在主峰的低动能侧 $E_K = 259.2\text{eV}$ 处，它与主峰相距 $\Delta E_s = 8.6\text{eV}$ 。

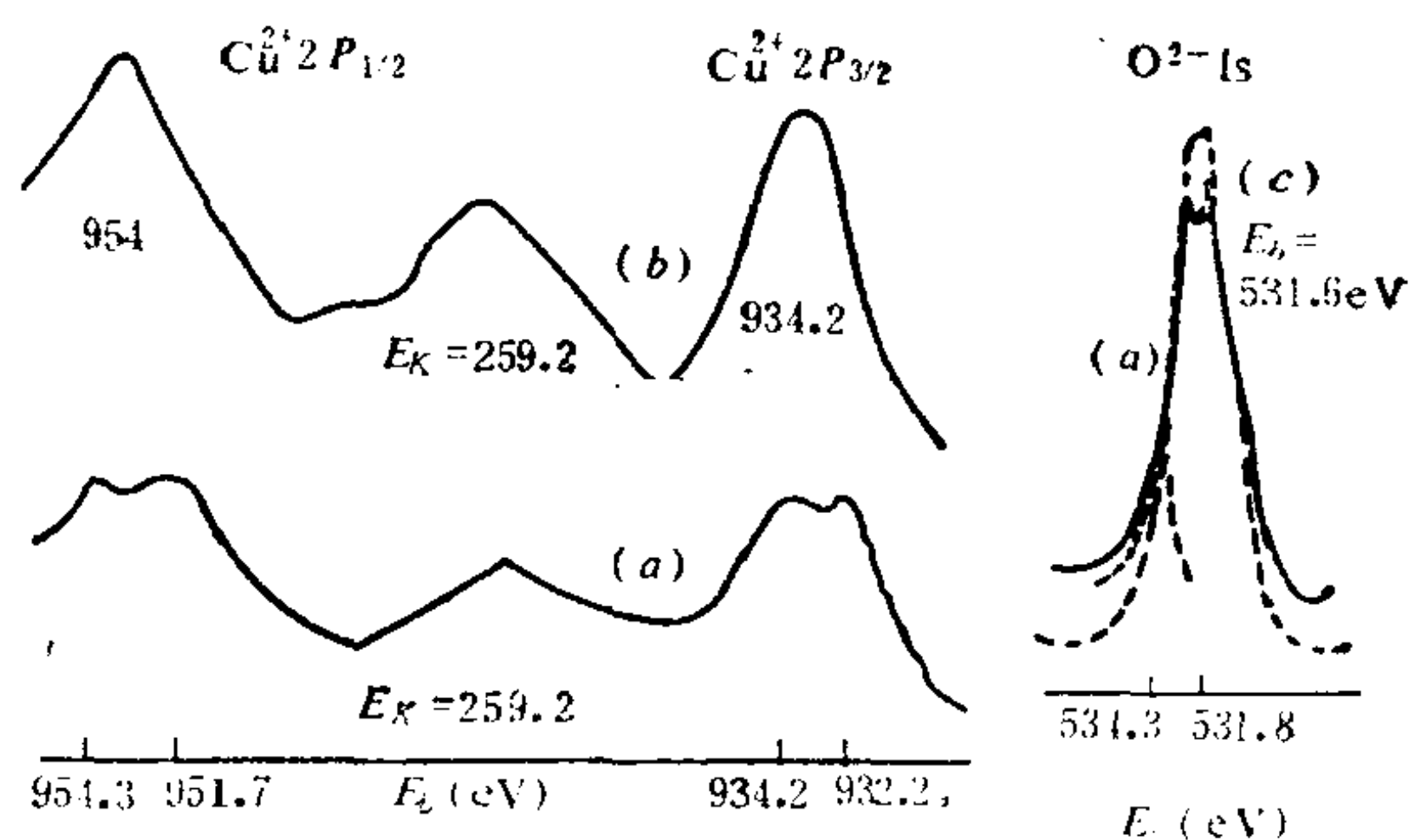
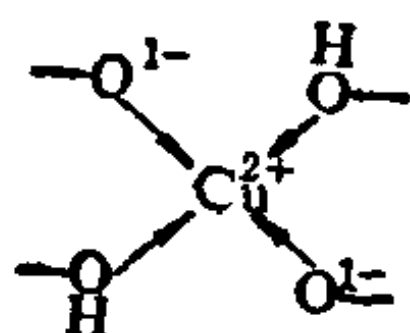


图 11.21 $\text{Cu}^{2+}2p$ 和 $\text{O}^{2-}1s$ 的XPS谱及 $\text{Cu}^{2+}3d$ “振起”伴峰
(a) Cu^{2+} -PVA膜表面 (b) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c) PVA膜(破折线)

经铜氨碱性水溶液浸渍后以水洗净的PVA膜试样(a)中，X光电子能谱未出现 $\text{N}1s$ 能峰，而 $\text{Cu}^{2+}2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 电子结合能依次为934.2和954.3eV，且另有一肩峰 $\text{Cu}^{2+}2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 分别为932.2和951.7eV，前者与标样(b) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 的电子结合能基本一致，后者比标样(b)对应的峰分别低了2.0和2.3eV。同时，试样(a)的XPS谱中 $\text{O}^{2-}1s$ 能峰 $E_b = 531.8\text{eV}$ 与PVA标样(c)的 $\text{O}^{2-}1s$ 能峰(531.6eV)基本相符，但试样(a)的 $\text{O}^{2-}1s$ 能峰还附有肩峰，其电子结合能为534.3eV(见图11.21)却比标样(c)电子结合能升高了2.7eV。从XPS测试结果得知，PVA在铜氨碱性水溶液

浸渍时既发生 Cu^{2+} 离子的吸附过程，也产生PVA分子羟基氧（或其脱质子氧）的孤对电子部分转移到 Cu^{2+} 空轨道的配位-交联反应。由于试样(a)表面不含氨，故对其表面的配位结构可推定如下：



对于试样(a)既有吸附又有配位的 Cu^{2+} 而言，前者肯定会出现X射线引起的伴线峰，后者却不一定。倘若 Cu^{2+} 是以外轨型配位而与PVA发生反应，则在XPS测试过程中也能发生“振起”效应，此时应呈现出两个“振起”伴峰；如果 Cu^{2+} 与PVA是以内轨型配位，即 $3d$ 的一个单电子已激发到 $4p$ ，就不可能在邻近的主峰 $2p_{3/2}$ 左侧再产生伴线峰。

从图11.21(a)可知， $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2} E_b = 934.2\text{eV}$ ，主峰($E_K = 267.2\text{eV}$)左侧仅出现一伴线峰($E_K = 259.2\text{eV}$)，其峰位与标样(b)的未变，它与主峰的距离 $\Delta E_{s1} = 8.0\text{eV}$ ，显然，这与 ΔE_s 值基本一致，表明此“振起”伴峰不是由 Cu^{2+} -PVA配位聚合物中 $\text{Cu}^{2+} 3d$ 轨道单电子向未被占有的空轨道激发所引起的，而是来自吸附于PVA膜表面未被配位的 Cu^{2+} 。可见，XPS的测试结果又可表征 Cu^{2+} 与PVA羟基氧是以内轨型配位，即 $\text{Cu}^{2+} 3d$ 上一个单电子已激发到 $4p$ ，它腾空了一个 d 轨道，从而组成 $ds p^2$ 杂化轨道接受配位体PVA分子4个羟基氧的部分孤对电子，形成正方形的内轨型 Cu^{2+} -PVA配位聚合物，其配位数是4。但由于PVA分子链的卷曲和缠绕， Cu^{2+} -PVA的配位结构也有歪扭变形甚至不到位而造成空位的情况。

根据红外光谱的测试结果，原PVA分子仲羟基上C-O伸缩振动吸收峰位于 1090cm^{-1} ，然在 Cu^{2+} -PVA配位聚合物中它却向低波数 1077cm^{-1} 和高波数 1138cm^{-1} 位移而变宽，表明该配位聚合

物中的 Cu^{2+} 不仅与PVA分子羟基氧配位，也与其羟基脱质子氧配位。

通过 CuCl_2 水溶液浸渍而洗净的聚丙烯酰胺 (PAAm) 薄膜，经XPS测试的结果列于表11-2。它与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和PAAm的光电子能谱比较，PAAm- CuCl_2 膜中 Cu^{2+} 主峰 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的 E_b 分别为934.2 ($E_K = 267.6\text{eV}$) 和954.4eV，肩峰 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的电子结合能分别是932.6 ($E_K = 269.2\text{eV}$) 和952.6eV，主峰左侧“振起”伴峰可分解成两个峰位，它们分别为 $E_{K1} = 259.2\text{eV}$ 和 $E_{K2} = 260.5\text{eV}$ 。根据以上数据解析，PAAm- CuCl_2 膜中PAAm分子酰

表 11-2 $\text{Cu}(\text{II})$ -PAAm的X光电子能谱数据(eV)

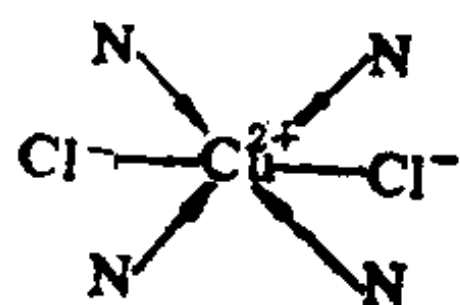
样品	O_{1s} E_b	Cl_{2p} E_b	N_{1s} E_b		$\text{Cu}^{2+}2p$					
			主峰	肩峰	主峰 E_b		肩峰 E_b		“振起”伴峰	
					$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$	E_{K1}	E_{K2}
PAAm	531.6		400.4							
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		199.8			934.2	954			259.2	
PAAm- CuCl_2	531.6	198.8	400.4	401.8	934.2	954.4	932.6	952.6	259.2	260.5

胺基上的部分 $\text{N}1s$ 电子结合能有化学位移(即升高了1.4eV，它为孤对电子的给体)，而 $\text{O}1s$ 的 E_b 无变化，另外，该膜中 $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的电子结合能也有化学位移，它们的电子结合能各自降低了1.6eV和约1.4eV。由此可见，PAAm固体膜在15% CuCl_2 水溶液的浸渍过程中，既产生吸附作用又发生配位反应，也就是说，PAAm分子有些C-N上N的孤对电子部分向一些 Cu^{2+} 的空轨道上转移，从而形成 $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ 配位键，这与红外光谱的测试结果一致，可以认为，部分 CuCl_2 在膜上与PAAm作用生成了PAAm- CuCl_2 配位聚合物。

对于既有吸附也有配位 Cu^{2+} 的 PAAm- CuCl_2 膜来说，根据XPS谱可以推测，吸附的 Cu^{2+} 属于氢氧化物，它应与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 Cu^{2+} 一样，未充满电子的 $3d$ 轨道均有一个单电子，它们都

能产生“振起”伴峰，前者单电子跃迁能量 $\Delta E_{s1} = 8.4\text{eV}$ (即 $267.6\text{eV} - 259.2\text{eV}$)，它与后者主峰离伴峰的间距 $\Delta E_s = 8.6\text{eV}$ 基本一致；另外，配位 $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ 所呈现的肩峰 ($E_K = 269.2\text{eV}$) 与其邻近的一伴峰 ($E_K = 260.5\text{eV}$) 之间距 $\Delta E_{s2} = 8.7\text{eV}$ ，这也与 $\text{Cu}^{2+} 3d$ 上单电子的跃迁能量基本相符，证明在膜上与 PAAm 分子有些 C-N 上 N 配位的 Cu^{2+} ，其 $3d$ 轨道依然含有一单电子。因此，可以推定，PAAm- CuCl_2 配位聚合物是属于外轨型配位化合物，一些 Cu^{2+} 是以 sp^3 杂化轨道接受某些 PAAm 分子 4 个链节单元 C-N 上 N 的孤对电子部分转移而发生配位-交联反应。

由表 11-2 可知，该配位聚合物中含有 Cl^- ，且此 $\text{Cl} 2p$ 电子结合能为 198.8eV ，它比 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 $\text{Cl} 2p$ 电子结合能 199.8eV 降低了 1eV 。这是由于 Cu^{2+} 与 PAAm 发生配位作用时，引起了 PAAm 分子 C-N 上 N 的孤对电子部分向 Cu^{2+} 转移，导致 Cl 原子核外的电子云密度增加所致。由于 Cl^- 与 Cu^{2+} 间存在着静电吸引作用，使 Cl^- 占据了中心 Cu^{2+} 离子周围的部分空间，于是，配位在 $\text{Cu}^{2+} sp^3$ 杂化轨道的配位体 PAAm 发生了空间位置变形，此外，PAAm 分子链缠绕也会造成配位扭弯而不到位。因此，也会影



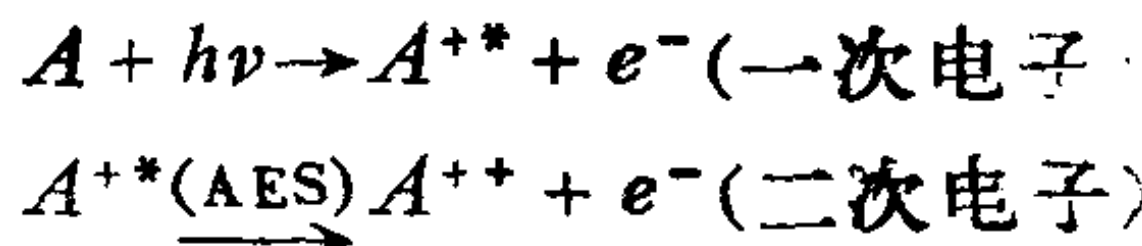
响该配位聚合物结构的规整性。凭藉 XPS 谱测试来表征，1 个 Cu^{2+} 离子可接受配位体 PAAm 的链节单元配位数是 4，这已由电导率法的测试结果所证实。

11.5 俄歇电子能谱(AES)

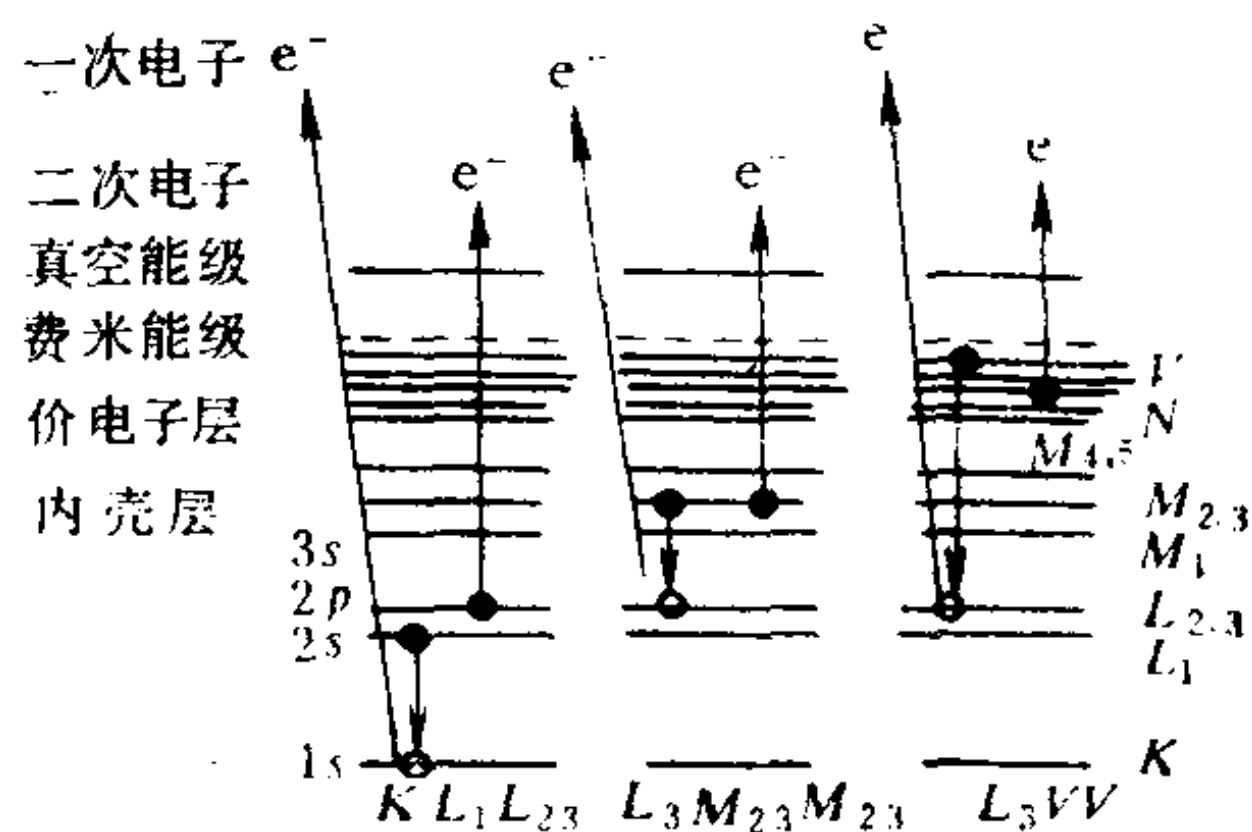
11.5.1 俄歇(Auger)电子能谱的基本原理

当X射线光子(或电子束)轰击样品时,样品内原子受激发,在内层 W 能级上首先射出电子,这发射的电子称为一次电子,致使 W 能级上产生一个空穴,随着原子内自洽场的变化,外边壳层的电子受到影响,导致 X 能级上的电子跃迁到 W 能级的空穴位,它把放出的能量交给 Y 能级上的电子,促使该电子作为二次电子发射出去,因为此发射的二次电子是由M.P. Auger在1925年发现的,于是即称为Auger电子。直到1953年后才开始将俄歇电子能谱测试用于表面研究,并使俄歇谱仪日趋完善。

一般,俄歇过程是用原子中出现空穴的能量次序来表达,例如 WXY ,一次电子发射造成 $1s$ 壳层空穴,则标记为 K ,即 $W = K$;电子由 $2s$ 壳层跃迁至 $1s$ 壳层空穴,造成 $2s$ 壳层空穴标记为 L_1 , $X = L_1$;二次电子发射造成 $2p$ 壳层空穴标记为 L_2 , $Y = L_2$ 等等,上述的 WXY 就可成为 $KL_1L_2(2s^12p^5)$ 俄歇过程。价壳层电子跃迁标记为 V 。图11.22示出俄歇过程的三种跃迁情况。一次电子和二次电子发射过程可用以下两式示意:



通常 WXY 俄歇过程所产生的俄歇电子动能(凝聚态物质的能级常以费米能级为参考能级)可近似地表达为



- 表示某能级上电子(其它电子未示出)
- e^- 表示发射电子
- 表示一次电子发射后留下的空穴

图 11.22 俄歇跃迁过程(三种例)

$$E^v(WXY) = E^F(WXY) + \phi = E(W_Z) - E(X_Z) - E(Y_Z) \quad (11.5-1)$$

式中 $E(W_Z)$ ——表示原子序数 Z 的原子内相应能级 W 的电子结合能；

$E(X_Z)$ 、 $E(Y_Z)$ ——分别表示原子序数为 Z 的原子单电离状态时 X 和 Y 能级上电子结合能；

ϕ ——表示仪器功函数(已知)。

实际上,在俄歇跃迁后,原子的终态是双重电离状态,其 X 和 Y 两个能级上各出现一个空穴。俄歇电子的能量 $E(WXY)$ 应等于 W 能级上造成一空穴的原子初态电子结合能和 X 、 Y 能级产生两个空穴的原子终态总电子结合能的差值。在俄歇过程中 W 能级上已存在一个空穴,减少了对 X 能级上电子的屏蔽;当 X 能级电子跃迁后,仍然会引起 Y 能级上电子的结合能增加,它们分别接近于下一个原子序数(相当于核内增加了一个正电荷)的原子内同一能级 X 和 Y 的电子结合能。所以(11.5-1)式的经验修正公式(可略去上标)是

$$\begin{aligned} E(WXY) &= E(W_Z) - E'(X_Z) - E'(Y_Z) \\ &= E(W_Z) - \frac{1}{2} \left[E(X_Z) + E(X_{Z+1}) \right] - \\ &\quad \frac{1}{2} \left[E(Y_Z) + E(Y_{Z+1}) \right] \\ &= E(W_Z) - E(X_Z) - E(Y_Z) - \\ &\quad \frac{1}{2} \left[E(X_{Z+1}) - E(X_Z) + E(Y_{Z+1}) - E(Y_Z) \right] \end{aligned} \quad (11.5-2)$$

按(11.5-2)与(11.5-1)公式分别计算所得的俄歇电子能量相差不大,这些公式表明AES和XPS有明显差异,AES电子表征了原子能级有助于元素识别,而与激发辐射的能量和探针是否单色化无关

现以Ni的 KL_1L_2 俄歇电子能量的计算为例,设消去 ϕ 的影

响, 根据电子结合能数据(keV)

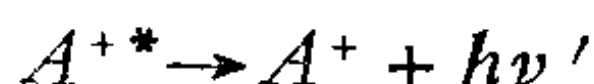
$$E(K_{Ni}) - E(L_{1Ni}) - E(L_{2Ni}) = 8.333 - 1.008 - 0.872 \\ = 6.453$$

$$\frac{1}{2} \left[E(L_{1Cu}) - E(L_{1Ni}) + E(L_{2Cu}) - E(L_{2Ni}) \right] \\ = \frac{1}{2} \left[1.096 - 1.008 + 0.951 - 0.872 \right] = 0.084$$

$$E_{Ni}(KL_1L_2) = 6.453 - 0.084 = 6.369\text{keV}$$

这与实验数据 $E_{Ni}(KL_1L_2) = 6.384\text{keV}$ 基本相符。

与俄歇发射相竞争的驰豫过程是 X 射线荧光 (XRF), 其过程可用下式表示:



X 射线荧光产额 + 俄歇跃迁产额 ≈ 1 。当元素的原子量增加时, 则该过程就变得更加可能。

原则上, 凡是能激发原子内壳层电子的任何激发源均可用来激发俄歇电子, 但用得最多的是电子枪。其优点是电子束强度较高, 容易聚焦和调控偏转, 缺点是散射电子造成较高的背景干扰。

11.5.2 俄歇电子能谱及其应用

(1) 俄歇谱线

通常, 俄歇电子能谱是指用一束能量为 E_p 的入射电子激发试样发射二次电子, 并以电子探测和能量分析器测量它们的能量分布, 将所得的能量为 E 的二次电子数 $N(E)$ 对 E 作成的分布曲线图 (示于图 11.23)。俄歇电子能谱的 $N(E)$ -能量分布曲线的形状基本接近对称, 但从固体中发射出来的俄歇电子, 在逸出固体表面的过程中, 部分由于非弹性碰撞而损失能量, 使俄歇发射的低能电子增多, 导致原基本对称分布的曲线在低能端产生“拖尾”而变得较平坦, 峰形不很尖锐。

若将俄歇电子能量分布曲线谱改用能量微分谱, 即 $dN(E)/dE$

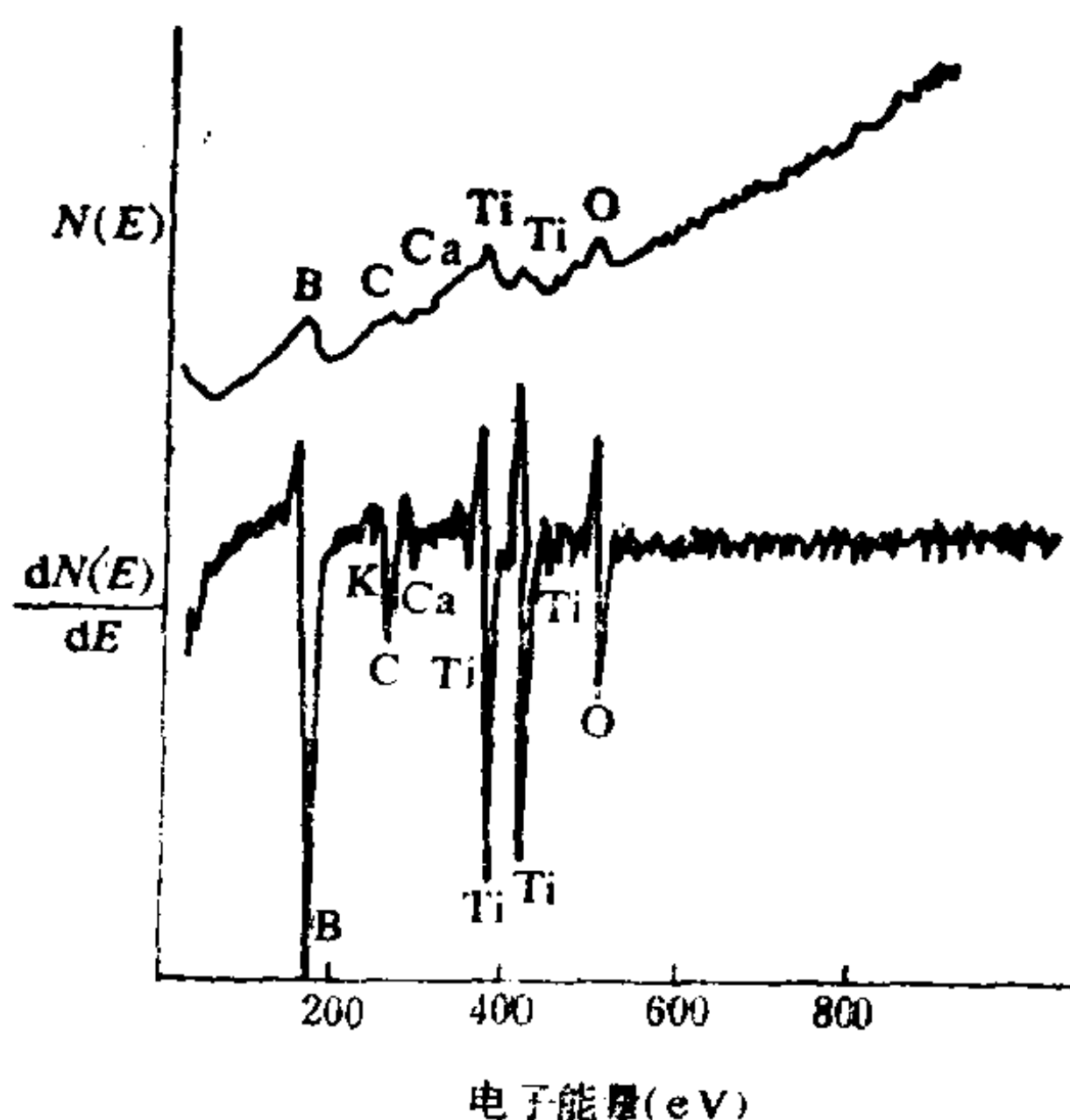


图 11.23 Ti复合材料的AES谱

对 E 作图，由此图11.23可见，一般在谱峰的高能侧出现了一个尖锐的负峰，在低能侧有一个较小的正峰。微分谱即是由它们和一些精细结构所组成。能量分布曲线的“拖尾”影响了此微分谱的正峰大大地减弱，但负峰基本不受影响。因此，该负峰依然最突出。由于它的位置易确定，可作为判别俄歇谱线的标志。

(2) 元素定性

俄歇电子能量仅取决于被激发原子的电子能级，所以被激元素原子的俄歇电子能谱可看作“元素指纹”，只要测定俄歇电子能量即可定性地判别何种元素。由于俄歇发射关联着原子的三个能级，因此H、He等不能使用AES谱进行定性分析，俄歇电子能量数据表是从B开始，自硼以后的元素均可通过俄歇能谱作定性鉴定。一般方法是找出最强谱线所处的能量位置，与标准谱图（或数据）对比来确定。对于轻元素，因占有电子的能级不多，KLL系俄歇跃迁的几率较高，能谱曲线也较简单。大多数元素可以具有数条强度不等的俄歇电子谱线，有的元素之某些俄歇电子谱线很靠近，例如N的KLL谱线电子能量为378.6eV，而Ti的LMM谱线在380.6eV处，仅差2eV。倘若使用分辨率为6eV的普通俄歇谱仪，跃迁电子的能量损失或化学位移效应会影响元素的鉴定。如果被分析的试样中所含元素成分较复杂时，会导致多种元素某些俄歇谱线有可能发生重迭，这时必须结合各元素同时出现的所有谱线进行对照，才能不难辨别。

影响俄歇能谱检测灵敏度极限的主要因素是发射噪声、本底干扰峰和样品表面污染。这些因素是可以尽量地减少和消除的。

对于发射噪声的强度(I_N)由下式表达:

$$I_N = \sqrt{2eI_B/\tau} \quad (11.5-3)$$

式中 e ——代表电子电荷(它等于 1.602×10^{-19} 库仑);

τ ——代表测谱时所选的时间常数;

I_B ——代表分析器接收的背散射电子强度。

俄歇信号的电子强度(I_S)可用下式写出:

$$I_S = CI_P q_A T \quad (11.5-4)$$

式中 C ——代表元素的原子浓度(单位体积内原子数);

I_P ——代表入射电子束流强度;

q_A ——代表俄歇电子的产额;

T ——代表分析器透过率。

由此可知,随着被测样品中元素浓度的降低,俄歇信号电子强度也降低。若 I_S 趋近 I_N 时,元素浓度达到了检测极限($C_{\text{极限}}$),于是检测极限灵敏度为

$$C_{\text{极限}} \approx I_N / I_P q_A T \quad (11.5-5)$$

检测极限与实验条件 I_P 、 τ 、 T 等有关。最常用的筒镜型分析器:透过率 T 一般约12%, I_P 不超过10微安, $I_B \sim 10^{-4} I_P$,时间常数 τ 不大于1秒,俄歇电子产额 q_A 与原子序数 z 有关,典型值约为 10^{-15} (各元素相差很大,最多可达2个数量级),由此估计的典型检测极限 $C_{\text{极限}}$ 约为1000ppm。

俄歇分析一般的检测极限随各元素及其所处环境的不同,约在100~2200ppm范围内变动,在入射电子束斑点微区内垂直平面的深度分辨能力为几埃到几百埃。

(3) 定量分析

若原子浓度 C 的某元素在 WXY 能级跃迁产生俄歇电子峰强度以俄歇电流强度 I_A 表示时,可用下式:

$$I_A = I_P C \sigma P_A \lambda F_B G \quad (11.5-6)$$

式中 σ ——电离能为 $E_b(W)$ 的能级 W 电子对能量 E_p 入射电子的电离截面;

P_A —— W 能级被电离后发生 WXY 俄歇跃迁的几率；

λ ——能量 $E(WXY)$ 的俄歇电子平均自由程；

F_B —— E_p 入射电子的背散射因子；

G ——与谱仪收集效率、俄歇电子角分布有关的几何因子。

由此得知，俄歇电流强度 I_A 近似地正比于被激发的原子数目（或浓度 C ），它又与俄歇微分谱中正峰相对于负峰的高度 I_h 成正比，即

$$I_h = K I_A \quad (11.5-7)$$

式中 K ——转换系数。

所以，可相对地用峰-峰高度 I_h 来表示电子峰强度 I_A 。一般采用二种方法。

标样法：它是以若干表面成分十分接近待测试样 x 的标准样品 s ，作出俄歇信号强度与浓度有关的工作曲线，便可测定未知试样的浓度。因而标样法的最大困难是制出表面成分与待测试样相近的系列标样。如将一个标样放在待测试样旁且同时测定，因检测条件相同，于是可用(11.5-6)和(11.5-7)关系式近似地通过相对比较而得

$$C_x = \frac{I_{hx}}{I_{hs}} C_s \quad (11.5-8)$$

式中 C_x 、 C_s ——分别代表试样与标样中待测元素的浓度。

此近似法的误差有时可达10%。

灵敏度因子法：这是纯元素标样与待测试样两者的俄歇信号电子强度，在相同测试条件下作比较的近似方法，即

$$C_x = I_{hx} / I_{hxs} \quad (11.5-9)$$

式中 I_{hx} 、 I_{hxs} ——分别代表分析试样被测元素 x 和纯 x 元素标样的峰-峰高度（即相应于俄歇信号电子强度）。

由(11.5-9)式可算得被分析元素的浓度。

为了避免上述方法中每次都需要纯元素（或纯化合物）标样，可引用各元素的相对灵敏度因子。设以纯银为标准，而 S_x 为任

何纯元素 x 相对于纯银的相对灵敏度，即

$$S_x = I_{hx} / I_{hAg} \quad (11.5-10)$$

将此式代入(11.5-9)式而得

$$C_x = I_{hx} / S_x I_{hAg} \quad (11.5-11)$$

如果试样由 i 种元素组成，分析和计算时为了消除(11.5-11)式中 I_{hAg} ，也可将元素含量公式写为

$$\begin{aligned} C_x &= (I_{hx} / S_x I_{hAg}) / \sum_i \left(\frac{I_{hi}}{S_i I_{hAg}} \right) \\ &= (I_{hx} / S_x) / \sum_i (I_{hi} / S_i) \end{aligned} \quad (11.5-12)$$

此式中的分母求和项表示试样所含元素(包括 x)的摩尔分数浓度加和，所以 $\sum_i C_i = 1$ 。因此，只要测得试样中各组成元素的微分

谱线俄歇信号电子强度 I_h ，然后由手册查得 S_i ，即可算得各元素的相对浓度，此法误差一般较大。

以某合金钢表面 AES 能谱为例，从俄歇谱线峰中发现 Fe 的 703eV 峰高 10.1；Cr 的 529eV 峰高 4.7；Ni 的 848eV 峰高 1.5。它们的相对灵敏度因子分别为 0.20、0.29 和 0.27。则

$$C_{Fe} = \frac{10.1/0.2}{(10.1/0.2) + (4.7/0.29) + (1.5/0.27)} = 0.70$$

同理， $C_{Cr} = 0.22$ ， $C_{Ni} = 0.08$ 。

(4) 化学位移

原子所处的化学环境改变，会引起俄歇电子能谱变化，即俄歇谱的形状变化与俄歇电子能峰位移。还有因电子逸出固体时形成电荷脉冲场作用于价电子而激发产生等离子振荡，导致逸出的俄歇电子和弹性散射电子等自身相应能量损失，这些在俄歇电子峰低能量侧出现的等离子能量损失电子峰也伴随着变形和位移。由化学因素引起的电子峰位移称为化学位移。当研究元素所处状态导致的化学位移时，应将物理效应(如高分子膜厚度改变等)产

空的物理位移区别开。

元素的原子发生电荷转移或价态改变等状态变化时，引起了电子云密度变化而使原子内电子屏蔽效应改变，导致原子内电子能级变动，因而呈现出俄歇谱电子能峰的化学位移和谱形有所变化。其化学位移 ΔE 也涉及三个能级（即 W 、 X 、 Y ），近似地表示为

$$\Delta E = \Delta(W) - (\Delta X) - \Delta(Y) \tag{11.5-13}$$

式中 $\Delta(W)$ 、 $\Delta(X)$ 、 $\Delta(Y)$ ——分别代表能级 W 、 X 和 Y 的位移（它们通常不相同）。

当元素的原子氧化价数升高时， $\Delta(W)$ 、 $\Delta(X)$ 和 $\Delta(Y)$ 均表示增加量（即正数），这使上式在多数情况下得到的化学位移 ΔE 是负值，导致俄歇电子能峰向低能侧移动，随着价电子的俄歇跃迁其谱形也产生变化。由于俄歇跃迁的三个能级影响，其化学位移复杂得多，所以AES对化学状态的鉴别不如XPS方便。

现以镁的价态变化为例， MgO 中 Mg^{2+} 的 KL_1L_1 、 KL_1L_{23} 和 KL_2L_3 俄歇电子能峰分别为1101、1135和1181eV，它们都在金属镁相应谱峰的低能侧，见图11.24。从谱峰化学位移和谱形变化，可以辨认镁元素氧化态的差别。

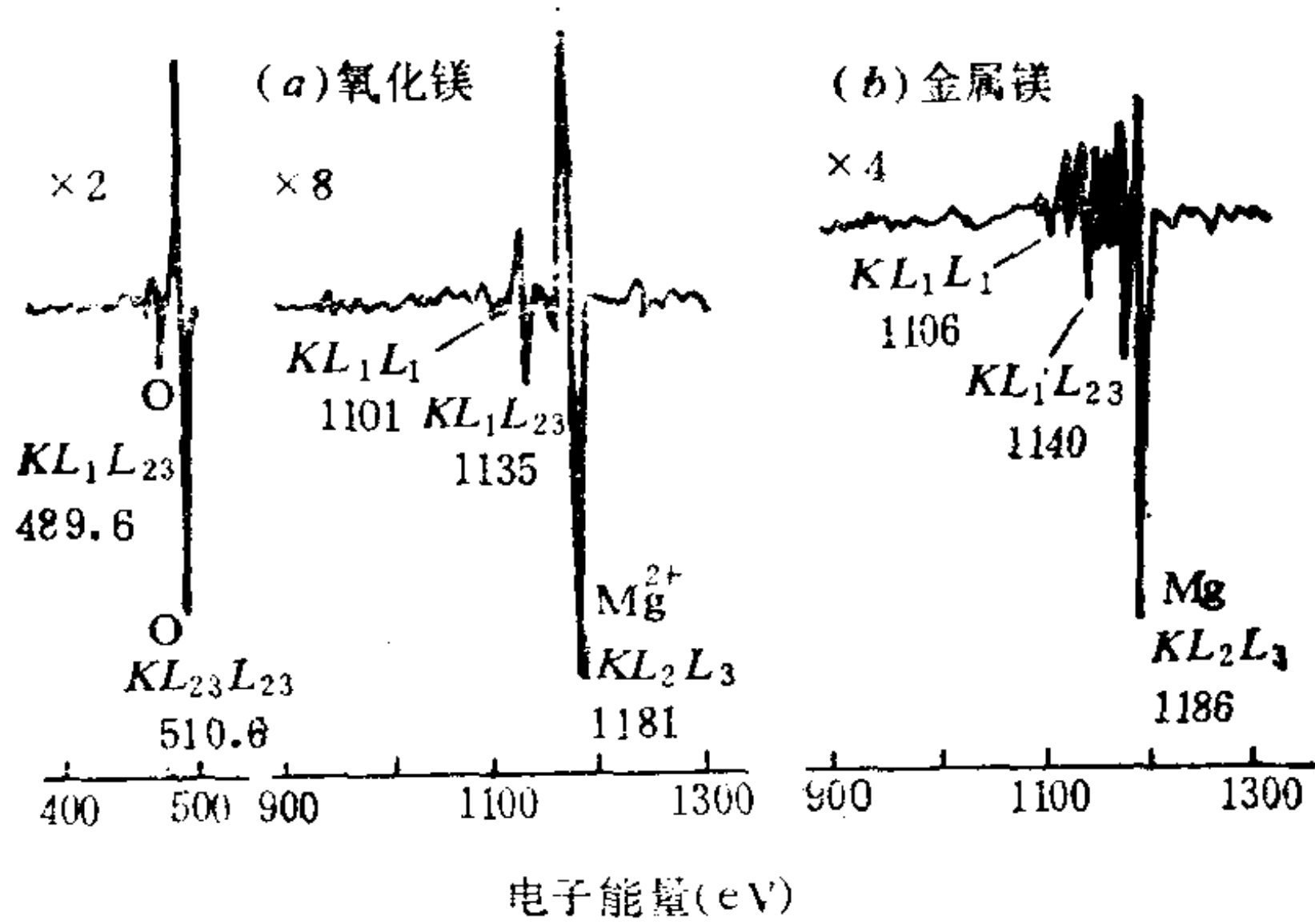


图 11.24 MgO 和 Mg 的AES谱(Mg^{2+} 的 $\Delta E = -5eV$)

根据一般的 AES 具有分析表面 5~20 埃深度范围内的元素成分、浓度和价态等能力，可以检测固体物质表面组成及其清洁情况。表面污染 0.1%~1% 个单分子层也可分析出来。它还能运用离子溅射刻蚀手段，连续进行深度几千埃至几微米左右的剖面分析。如果与其它谱仪联用，可进一步扩大其应用范围。

(5) 应用实例

AES 在材料的表面研究方面已成为有力的工具之一。例如在金属腐蚀、界面偏析和脆化断裂、焊接缝面状况、超大规模集成电路半导体技术开发和故障分析、催化剂活性和中毒失活解析、载体催化剂的分散信息、高分子材料表面处理的变化检测及玻璃或陶瓷涂层分析等各领域中的应用日益广泛。

例1：在精密的电子线路中，金是用于保证电接点的牢固性。但为了节约成本，一般只是薄薄地镀一层金。在高温下，常会出现

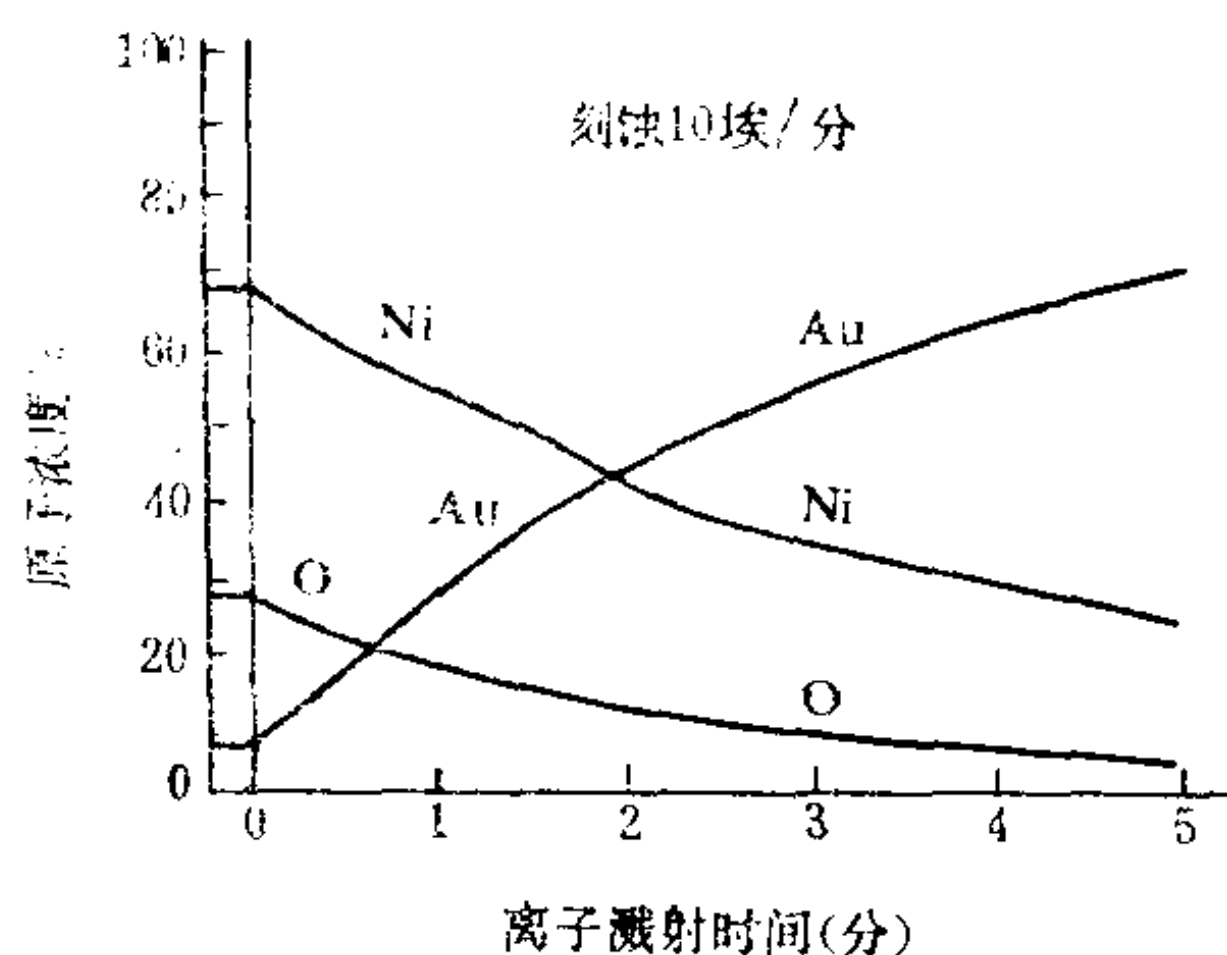


图 11.25 Au/Ni/Cu 试样的 AES 深度剖面含量

现金与基底材料的互扩散，因此通常用一层薄镍或铬镀在金与基材之间，以作为防扩散层。从 AES 谱对镀层的研究中，得到原子浓度 % 与离子溅射时间所作的图示于图 11.25。可以看出，Au/Ni/Cu 金属镀层系统中，在加热之后，中间层的镍会扩散到金的表面和引起氧化的情况。

例2：为了动机械装置的润滑，根据表面物理化学知识。可采用合适的固体或液体添加剂渗入润滑油，以形成一种固态界面薄膜来减少两种金属表面直接摩擦。其模拟样品经运转试用后可借 AES 探测金属表面的状况。如在马达或曲轴箱油润滑剂十二烷中加入抗磨损添加剂二烷基二硫代磷酸锌(DTPZn)，经模拟试件的摩擦试验后所得的 AES 能谱如图 11.26(b) 所示，对比能峰表

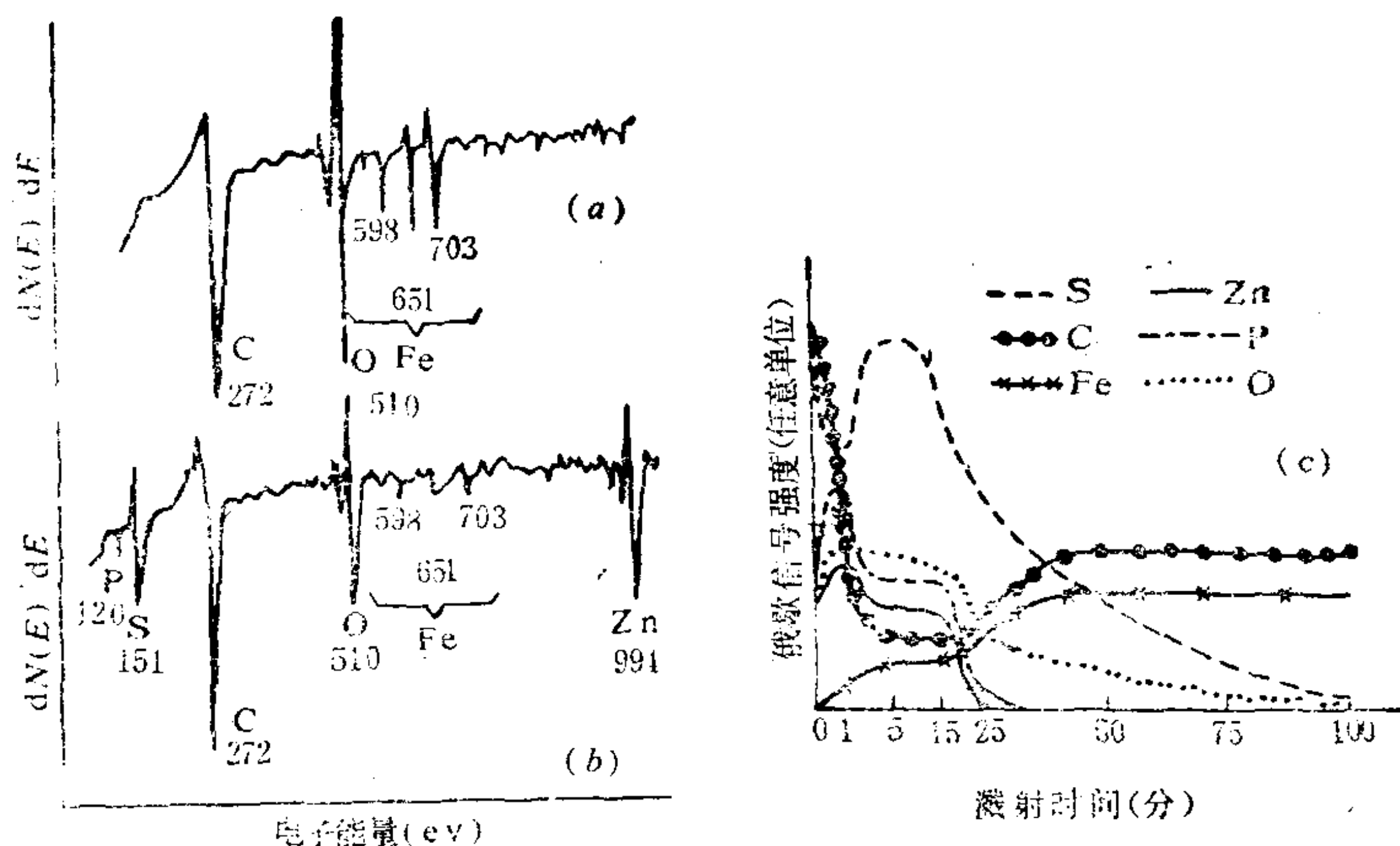


图 11.26 AISI52100钢表面AES谱
(a) 抛光表面 (b) 含DTPZn的润滑剂
中摩擦试验后的表面 (c) 深度剖面图

明，添加 DTPZn 经摩擦后的 AISI52100 钢表面会形成一层 P、O、S 和 Zn 掺入组成的薄膜，这有助于减少金属表面磨损。图 11.26(c) 为经刻蚀后其剖面的成分曲线图，由此可知，该薄膜有一定厚度，以防止金属本体直接接触，其抗磨损性能主要是由 P、 PO_4^{3-} 、C、S、O 等在钢表面与 Fe、Zn 发生表面反应形成复杂的覆盖物隔离层改性的结果。

例3：甲基氯化物与硅的催化反应中所用的铜催化剂，它的活性好坏也可借助于 AES 谱而找出一些原因。从图 11.27 中的 (a) 与 (b) 对比不难看出，活性差的铜催化剂表面上，主要是毒物杂质 Pb 量增多。由灵敏度因子法获悉，Pb 约有 4.9% 原子浓度，大于活性好的三倍（活性好的约含 Pb 原子浓度 1.7%。其次，表面上 Cl 与 Sn 的浓度也增加。但是表面上有用成分 Mg 和 Al 的含量却减少，S 含量也有所减少。这显然是铜催化剂的制备工艺有不当之处，促使主要毒物 Pb 更多地分凝至催化剂表面，造成较多

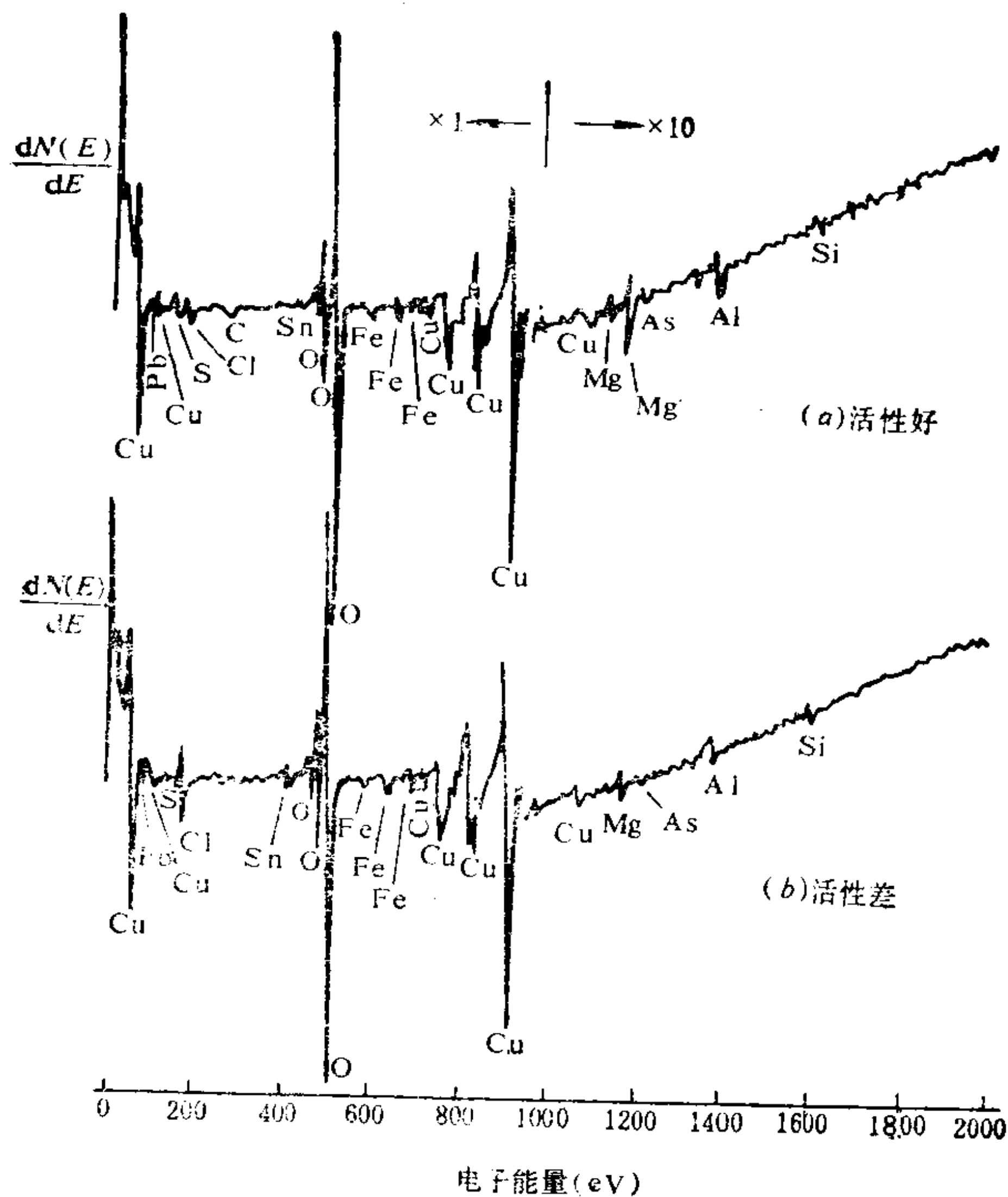


图 11.27 铜催化剂的AES谱

的活性部位中毒，以致影响催化剂的质量。

11.6 广域X射线吸收边微细结构(EXAFS)分析

以入射强度 I_0 透过薄膜状试样后的 X 射线强度，因被试样部分吸收而按指数函数的规律衰减，它服从朗伯-比耳定律，即

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 \exp(-\mu/\rho) \rho x \quad (11.6-1)$$

式中 ρ —— 固体的密度 (g/cm^3)；

μ ——线吸收系数；

x ——光束通过试样材料的厚度。

可用质量吸收系数 μ_m (单位为 cm^2/g)表示 μ/ρ (即 $\mu_m = \mu/\rho$)。它与X射线波长 λ 及吸收元素的原子序数 z 大致有下列关系：

$$\mu_m = c \lambda^3 z^3 \quad (11.6-2)$$

式中 c ——比例常数。

对于混合物、固容体或化合物， μ_m 可取组成元素的统计平均值，即 i 原子重量分数 ω_i 与其 μ_{mi} 乘积的加和，也就是

$$\overline{\mu_m} = \sum \omega_i \mu_{mi} \quad (11.6-3)$$

当X光子能量 $h\nu$ 等于试样中某种原子内部某电子壳层电子结

合能时，光的吸收系数会发生突变，此突变处可称为该元素的吸收边，它有一定的波长值称为该元素的吸收边波长。在K壳层发生的K吸收边为 λ_K ，在 L_1 、 L_2 和 L_3 壳层分别发生的 L_1 、 L_2 和 L_3 吸收边为 λ_{L_1} 、 λ_{L_2} 和 λ_{L_3} 。如图11.28(a)所示，X射线吸收谱是在束缚电子迁移到选择规则所允许的最低未占有能级时发生吸收边的。在X射线吸收边的测定中，X射线能量作为函数，而

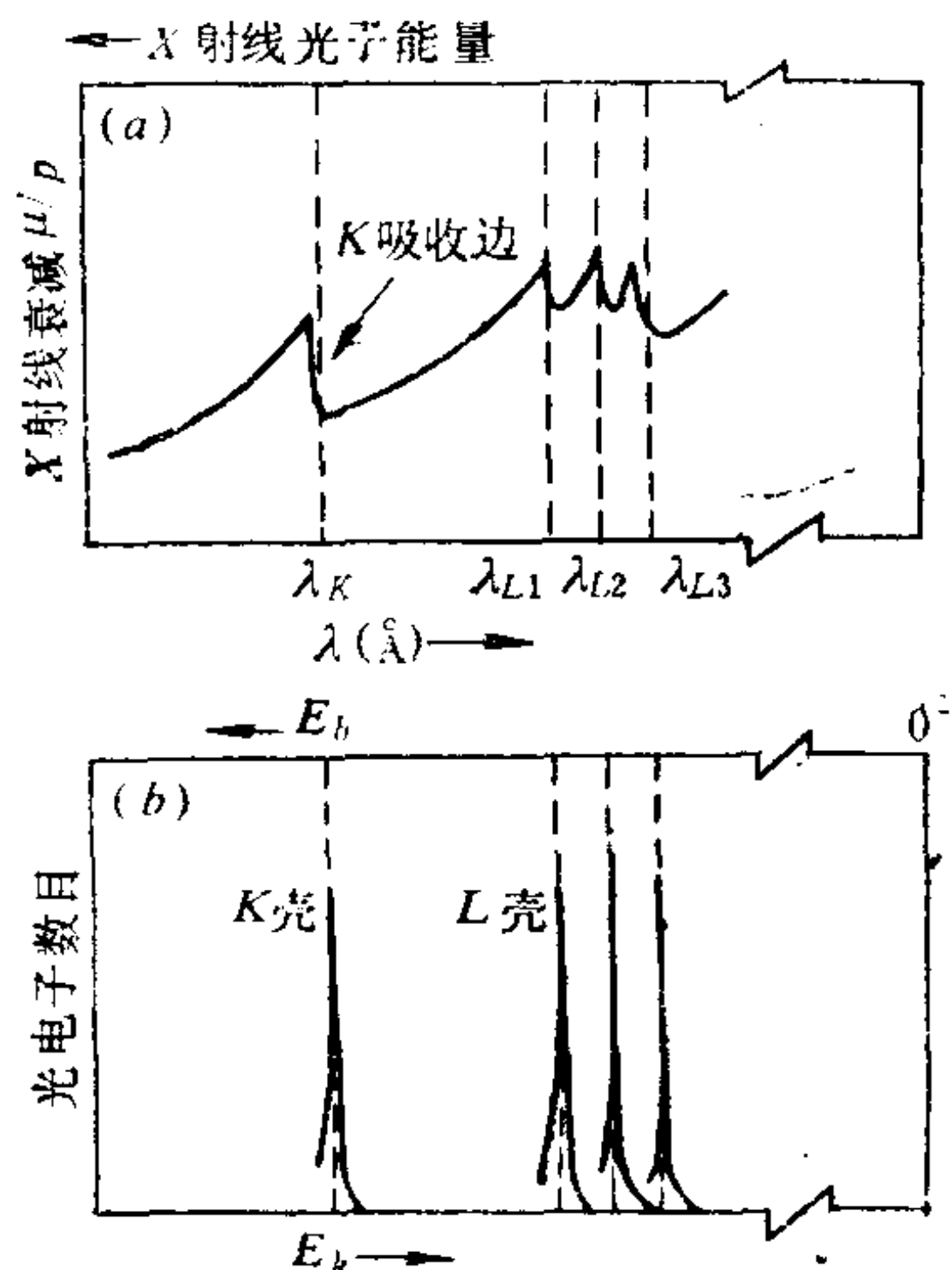


图 11.28

X射线吸收(a) 与光电子能谱(b)比较 XPS是对具有一定能量的光子入射试样所激出的电子动能进行测定。

假定波动函数完全相同，且入射光子能量 $h\omega \gg E_b$ (逸出电子能量 $E = h\omega - E_b \approx h\omega$)，在此情况下可由摄动电势按下式计算光电效应截面积 σ ：

$$\sigma = \frac{128\pi}{3} \frac{e^2\hbar}{mc} \frac{E_b^{5/2}}{E^{7/2}} = \frac{7.45}{\hbar\omega} \left(\frac{E_b}{\hbar\omega} \right)^{5/2} \quad (11.6-4)$$

式中 \hbar —— h (普朗克常数) 除以 2π , 即 $h/2\pi$;

ω —— 周波数;

c —— 光速, $e^2\hbar/mc$ 值为 $5.56 \times 10^{-2} \text{eV} \text{\AA}^2$ 。

若以 $\text{Fe}K_\alpha$ 线 ($\hbar\omega = 6.4 \times 10^3 \text{eV}$) 照射到 Al 的 K 壳层电子 ($E_b^K = 1.56 \times 10^3 \text{eV}$) 为例, 其光电效应的截面积为

$$\sigma = \frac{7.45}{6.4 \times 10^3} \left(\frac{1.56}{6.4} \right)^{5/2} \text{\AA}^2 = 3.4 \times 10^{-21} \text{cm}^2$$

对于指定壳层电子的质量吸收系数, 可以通过光电效应截面积计算而求出, 即

$$\mu/\rho = \sigma (\text{cm}^2/\text{电子}) \times N (\text{原子}/\text{cm}^3) \times n_s (\text{电子}/\text{壳}) / \rho (\text{g}/\text{cm}^3) \quad (11.6-5)$$

式中 N —— 代表原子浓度;

n_s —— 代表壳层中的电子数。

例如, 以 $\text{Mo}K_\alpha$ 线 ($\lambda = 0.711 \text{\AA}$, $\hbar\omega = 17.44 \text{keV}$) 入射 Ni 试样, 对于具有电子结合能 8.33keV 的 $\text{Ni} K$ 壳层, 其 K 电子光电效应截面积为

$$\sigma = \frac{7.45 \times 10^{-16} \text{cm}^2}{17.44 \times 10^3} \left(\frac{8.33}{17.44} \right)^{5/2} = 6.7 \times 10^{-21} \text{cm}^2$$

由于 Ni 的原子密度是 $9.14 \times 10^{22} \text{原子}/\text{cm}^3$, 则质量密度为 $8.91 \text{g}/\text{cm}^3$, 于是 K 壳层 ($n_s = 2$) 的质量吸收系数

$$\mu/\rho = \frac{6.7 \times 10^{-21} \times 9.14 \times 10^{22} \times 2}{8.91} = 138 \text{cm}^2/\text{g}$$

此计算值比测定值 $47.24 \text{cm}^2/\text{g}$ 大。其偏差的主要原因 是由于 $\text{Mo}K_\alpha$ 线能量仅 K 壳层电子结合能的 2 倍所致, 这与 (11.6-4) 公式推导时所依据 $\hbar\omega \gg E_b$ 的条件相差太大, 且此项计算中还 对 L 壳层电子的影响忽略不计。倘若采用的 X 射线能量远大于原子某电子壳层结合能时, 该壳层的光电截面积的计算值将会接近测定值。

当 X 射线能量 $\hbar\omega$ 大于 E_b 时, 某目标原子内电子吸收而获得

多余能量，于是就激发出电子而产生德布罗意波向四周散射。若被四周其它围绕原子散射而形成向内的波，便会与原来向外的波相干涉，使吸收系数加强或减弱，此种散射干涉效应产生了一特殊的振动现象，导致该被四周其它原子围绕的目标原子具有特征的吸收系数。这种吸收系数与光电子能量的函数关系所制成的谱图称为EXAFS谱，也就是以广域X射线吸收边微细结构词来描述这种特殊的振动，参见图11.29。

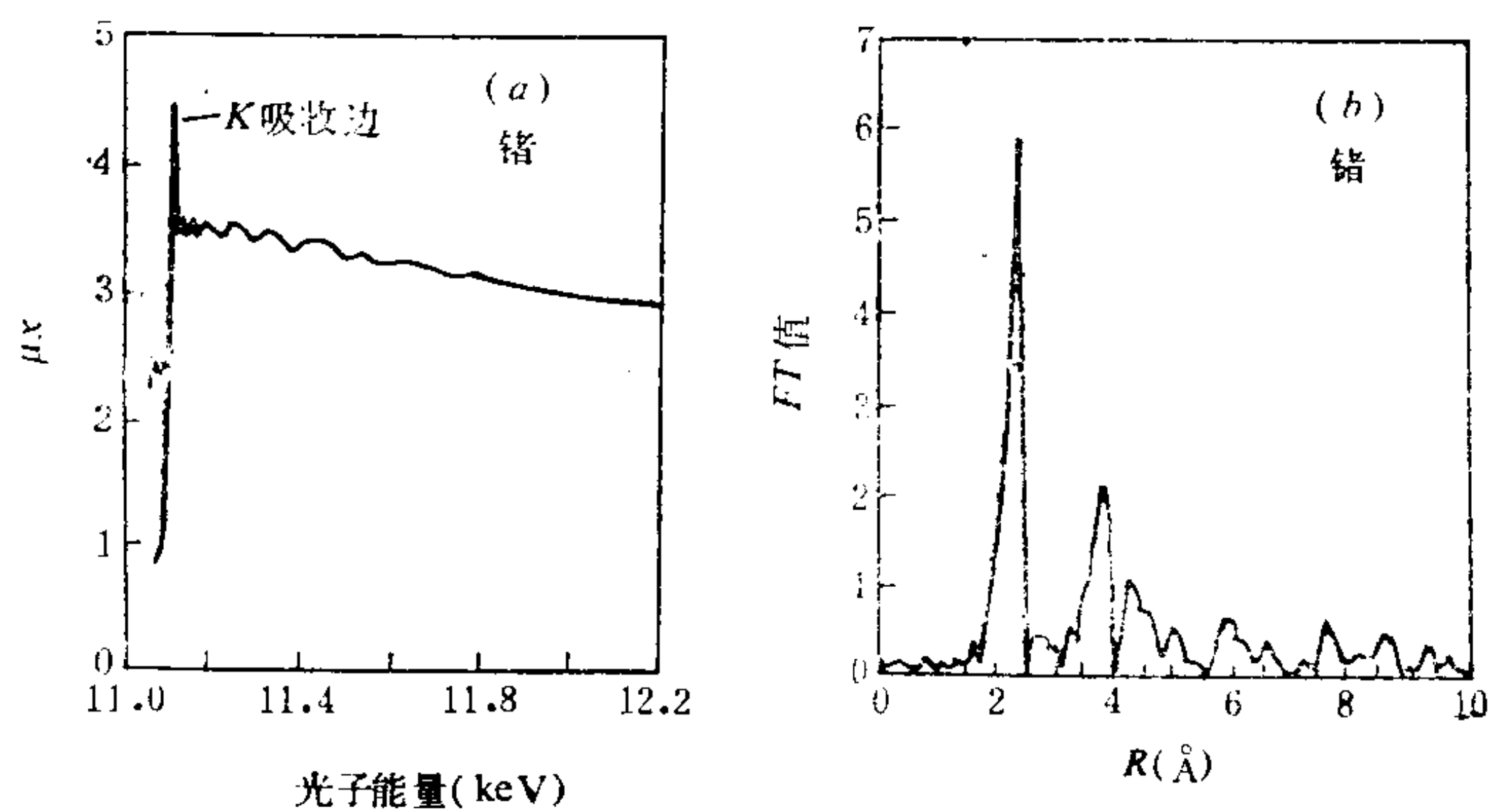


图 11.29
 (a) 100K时Ge结晶的X射线吸收谱，K吸收边在11keV附近，其边上部μx的调变是EXAFS
 (b) 示出最邻接与次邻接原子间距离的(a)傅里叶变换

从某原子吸收谱的解析中可评估吸收体周围原子的种类和数量。研究吸收物种各自周围邻近约6 Å短距离的规律性时，EXAFS在原则上是有良好的感度。同步加速器辐射光可提供能量可变的强硬单色光子束而用于EXAFS测定。

假设能量为 $\hbar\omega$ 的入射光子使*i*原子K壳层激出电子，其动能为 $\hbar\omega - E_b^K$ ，则激出的电子可表示成波数为

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(\hbar\omega - E_b^K)}}{\hbar} = 2\pi/\lambda \tag{11.6-6}$$

和 $\psi = \psi_0 e^{ikr}/r \tag{11.6-7}$

型波动函数 ψ 的球面波。从 i 原子发射的波到达距离仅是 R_j 的 j 原子时，也会在 180° 方向上发生散射，此波动函数是

$$\psi_j = \psi_0 f e^{(ikR_j + \phi_a)} / R_j \quad (11.6-8)$$

式中 f ——原子散射因子；

ϕ_a ——位相变化程度。

这种散射波返回 i 原子时，波动函数变为

$$\psi_{ij} = \psi_0 (f e^{ikR_j + \phi_a} / R_j) (e^{ikR_j + \phi_i} / R_j) \quad (11.6-9)$$

此式表示，由于 i 原子激出的光电子波成为入射电子波，导致邻接原子以振幅 f 向后方散射，因此入射和反射波间的干涉引起了吸收系数产生类似于正弦波的起伏。波的实际振幅变为

$$\psi_0 + \psi_{ij} = \psi_0 \left(1 + \frac{f}{R_j^2} \times e^{i2kR_j + \phi_i + \phi_a} \right) \quad (11.6-10)$$

而强度 $I = \psi\psi^*$ 成为

$$I = \psi_0 \psi^* \left[1 + \frac{2f \sin(2kR_j + \phi_{ij})}{R_j^2} + \text{高次项} \right] \quad (11.6-11)$$

式中 ϕ_{ij} ——表示位相变化。

测定 I ，根据有关 k 数据进行傅里叶变换，可以求出 R_j 。

根据电子散射理论，也可得吸收系数之EXAFS的公式

$$\begin{aligned} \mu(K) = & -\frac{1}{K} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda}\right) (2K) t_j \\ & - \exp(-2\delta_j^2 K^2) \sin[2KR_j - \phi_j(K)] \end{aligned} \quad (11.6-12)$$

式中 K ——它等于 $-\lceil 2m(h\nu - E_b) \rceil^{1/2}$ ，是能量为 E 的光电子之波矢；

N_j ——围绕中心原子 i 的第 j 层原子个数；

R_j —— j 层原子离中心原子的距离；

λ ——光电子自由程；

δ_j —— j 层原子与中心原子距离的波动；

ϕ_j ——与 i 、 j 原子种类有关的位相变化函数；

t_j ——与 j 层原子有关的反射波振幅函数。

如果让连续可调的单色 X 射线通过试样膜，在不断改变其波长的同时，测定入射和透射光强度，并采用曲线拟合法，选择不同的 N_j 、 R_j 、 δ_j 、 t_j 和 ϕ_j 等，使理论计算曲线与实验曲线吻合，从而得到以上这些结构参数。

由于 EXAFS 能有效地测定特定原子周围的局部结构，因此可用于对催化剂、合金、不规则结构和无定形固体以及表面上吸着原子的位置与链长的研究。从而得到特定原子与邻近原子的距离、配置数和类型，以及通过特定原子的 X 射线吸收边（部分数据列于表 11-3）位移与近边区结构的解析而评估其化学状态。

表 11-3 某些元素 X 射线吸收边数据(波长单位 Å)

元 素	原子 序数	K 吸收边 λ_K	L 吸收边		
			λ_{L1}	λ_{L2}	λ_{L3}
Mg	12	9.5117	197.300	—	229.534
Fe	26	1.74334	14.650	17.133	17.504
Cu	29	1.38043	11.172	12.841	13.2387
Mo	42	0.6193	4.2984	4.7215	4.9141
Ag	47	0.4853	3.2540	3.5133	3.6983
W	74	0.1784	1.0256	1.9739	1.2154
Pt	78	0.1581	0.8932	0.9340	1.0732

11.7 多相催化过程的解析

近年来，由于表面物理化学研究方法和技术的发展，使其形成一门综合多种领域而在原子或分子水平上研究两相界面所发生化学过程的边缘学科，并在电子元件、材料和化工生产、电化学和各种膜应用等的研究中起着越来越明显的作用，尤其是已促使催化研究进入了分子水平的崭新阶段，即由经验发展成科学。但在表面化学研究中，如何缩小和消除表面研究体系与实际工作体系的差异是一个必须认真解决的问题。大多数的表面研究务必在

很低的环境压力(真空度 $<10^{-6}\text{Pa}$)下进行,而实际的表面工作体系一般为常压(101325Pa),甚至处于高压下。克服此差别所提议的一种方法是在真空测试室内装备高压反应器。当进行表面化学研究时,务必对其表面进行预处理,以获得“清洁”表面,然后引入所需的杂原子,由此而得模拟的实际表面,克服了研究体系和实际工作体系在表面组成和结构上的差异,还可在该装置中以XPS、AES和UPS等检测固体表面,比较其在预处理和反应前后的组成和结构等信息。现正在发展这种高压反应与表面分析的联动装置。下面列举了几个多相催化表面化学过程的研究成果。

11.7.1 合成氨的催化剂表面研究及其反应机理

1905年发现在铁催化剂上可发生由氮与氢合成氨的反应后,激起了科研工作者研究其机理的兴趣,期望从中得到关于提高合成氨的产量和降低生产压力的依据。因此,在操作压力和温度为20大气压798K时,分别研究了体心立方晶体铁的三种单晶面催化合成氨之生成速率与683K时氮解离的化学吸附,发现铁(111)晶面的活性比(100)和(110)晶面的大许多倍,即晶面(111)、(100)、(110)上的氮吸附速率比是60:3:1。(111)的起始吸附活化能接近于零,而(110)面的为29.3千焦/摩尔,(100)面的起始活化能居中约23.1千焦/摩尔。由第五章的图5.2可知,Fe(110)晶面的密堆积最紧密;Fe(100)晶面的密堆积程度较低;(111)晶面的原子排列最松弛,因此第三层原子也能暴露于表面而成为七配位(以 C_7 表示)。于是,Boudart提出了具有配位数七的原子是最高催化活性位置的假设。可以设想附载铁催化剂上铁的颗粒增大,出现(111)晶面的可能性也就增大,表面 C_7 原子群的相对浓度也随之相应地增加。实验证明,催化剂每秒每一表面铁原子产生的合成氨分子数确实随铁颗粒增大而增加,它成功地解释了部分催化反应是由于具有不同晶面的结构敏感性所致。

在合成氨的铁催化剂中添加氧化铝和氧化钾,可使其形成多晶结构。虽然铁催化剂变为非结构敏感性,但敞开的 C_7 晶面出现。

在表面的可能性增多。Al化合物的加入对于结构性能稳定具有促进作用，当反应温度局部升高时，它能使催化剂表面结构仍然保持稳定而不易变化，因Fe不会被熔结。钾化合物的添加对于改善其电子性能起着重要的促进作用，它增强了金属电子向N₂的反键1 π_g 能级的转移，导致铁催化剂的活性增加。以XPS研究含上述助催化剂的工业铁催化剂，由电离势(或电子结合能)可以推定，所有这些元素均处于氧化态，它们在表面区的含量见表11-4。

表 11-4 铁催化剂组成

组成 \ 元素	Fe	K	Al	Ca	O
体相组成	40.5	0.35	2.0	1.7	53.2
还原前表面组成	8.6	36.1	10.7	4.7	40.0
还原后表面组成	11.0	27.0	17.0	4.0	41.0

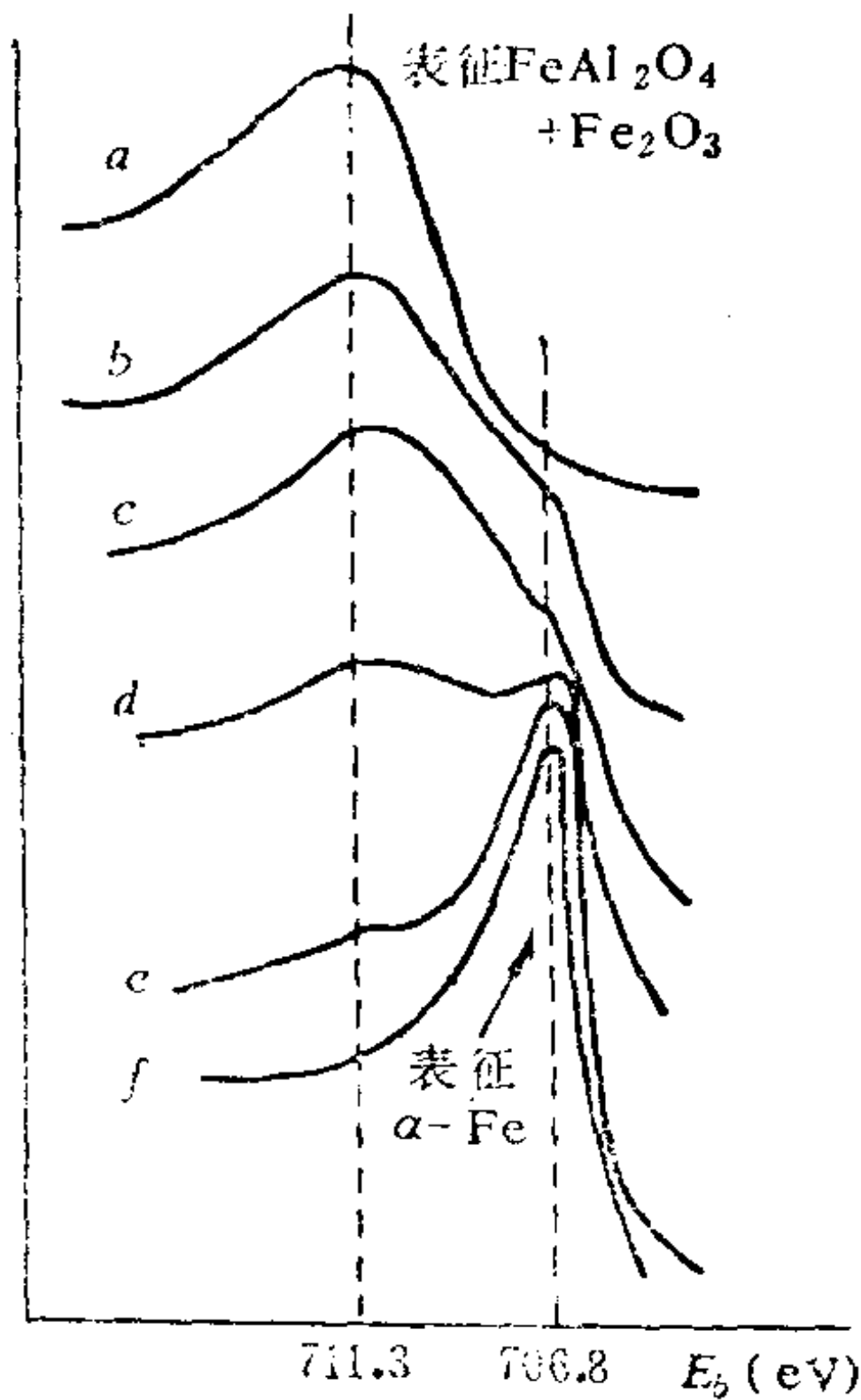
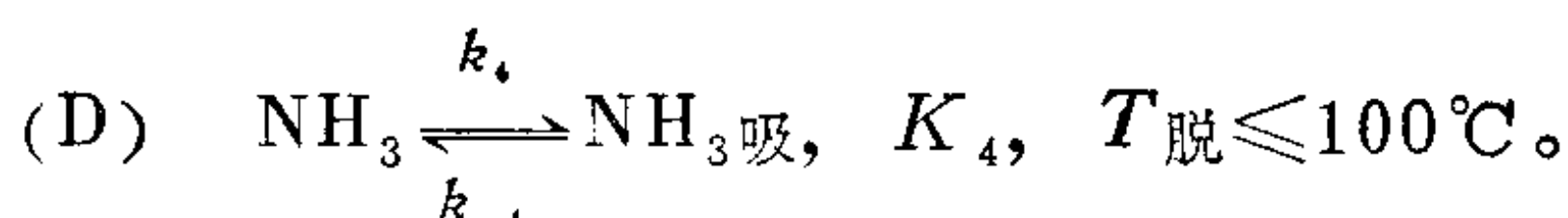
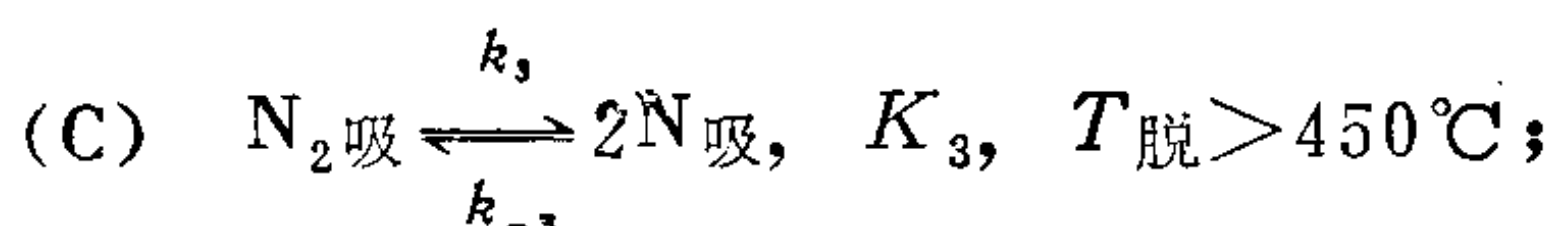
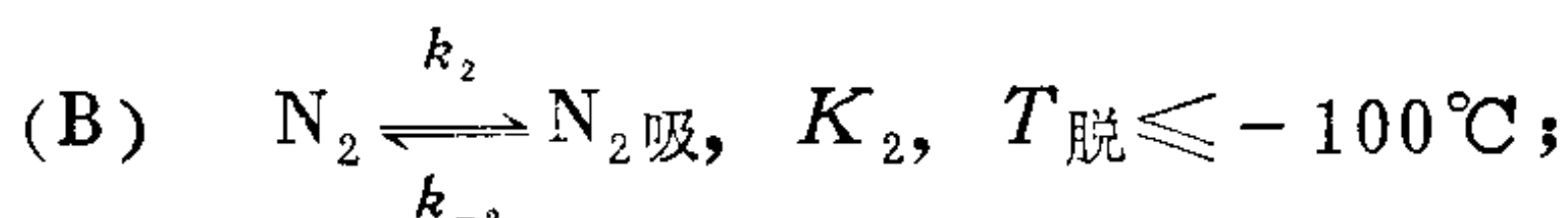
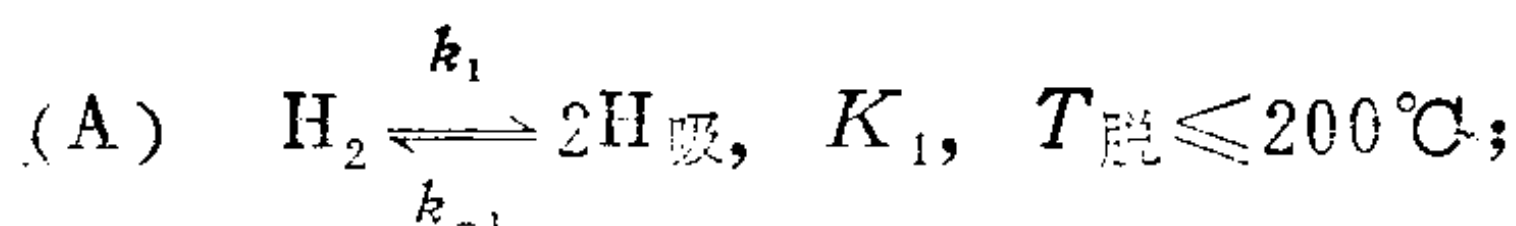


图 11.30 Fe2p_{3/2}能级的XPS谱随还原程度a→f而变化，催化活性随之增加

未经还原的催化剂表面区含铁量较低而钾、铝等表面浓度相当高。在400℃ 通入N₂与H₂混合物，使催化剂经此还原处理后，铁即还原成金属，其表面浓度增加，Al的表面浓度也随之增加，而K在表面区的含量却有所下降，不过其表面浓度仍比较高。由XPS跟踪实验，Fe2p_{3/2}能级电子结合能随还原时间的峰形变化见图11.30。由此发现铁含量在表面上显著地增加，可以推定表面上的Fe是催化活性的主要组分。

吸附和脱附的实验结果表

明，合成氨反应的有关分子在吸附和脱附过程中有以下步骤发生：



其中 $T_{\text{脱}}$ 为脱附温度，代表分子在真空系统中吸附的热稳定性，高于 200°C 的真空系统中除了 $\text{N}_{\text{吸}}$ 之外，其它的都脱附了；超过 450°C ， $\text{N}_{\text{吸}}$ 才会以明显的脱附速率变为 N_2 气体。于是，合成氨的反应机理有两种可能性： $\text{N}_{2\text{吸}}$ 参加合成机理和 $\text{N}_{\text{吸}}$ 参加合成机理，但后者的可能性最大。

用 AES 测得 Fe 具有最高活性的 (111) 晶面上 $\text{N}_{\text{吸}}$ 浓度随氢分压变化曲线如图 11.31 所示。在远离平衡条件下 H_2 与 N_2 的化学计量比达到约 $6 \times 10^4 \text{Pa} : 2 \times 10^4 \text{Pa}$ 时，混合物中 $\text{N}_{\text{吸}}$ 浓度急剧地降至相当低的值。由此又可推定，合成氨反应是通过吸附的原子氮物种进行的，氮的解离化学吸附是速率的控制步骤。

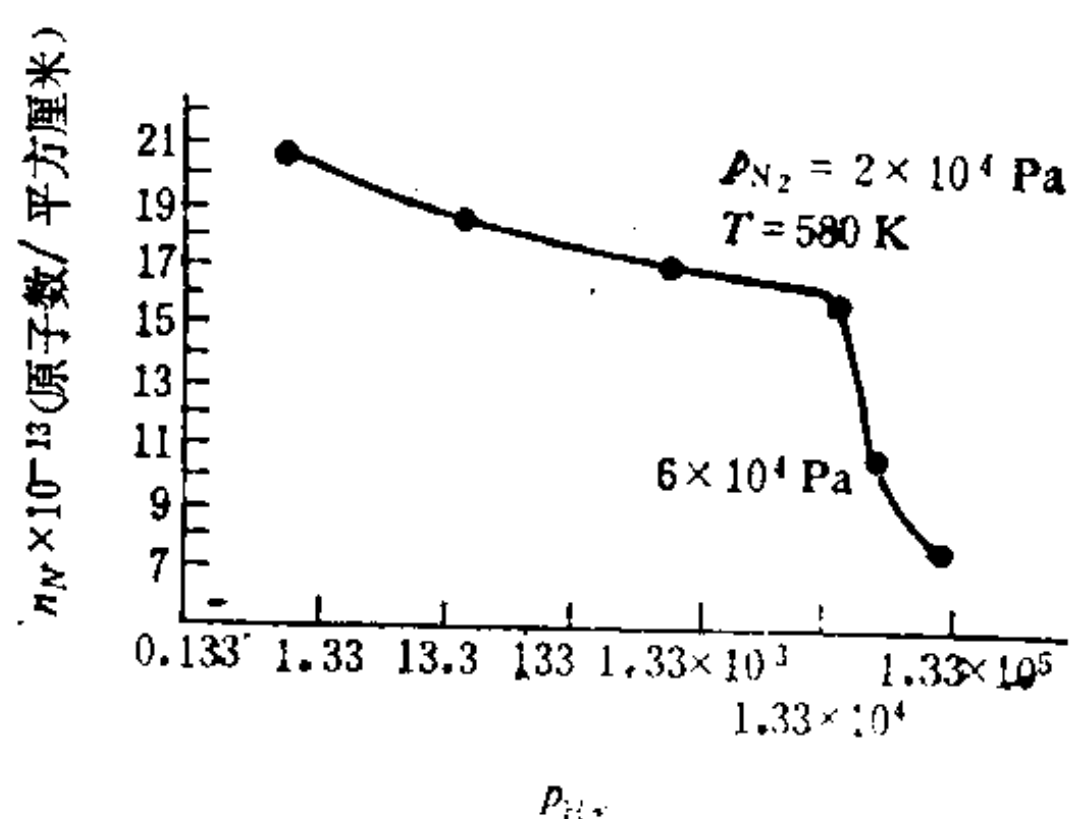


图 11.31 Fe(111)面上原子氮的表面浓度与氢分压间的关系

按 $\text{N}_{\text{吸}} + 3\text{H}_{\text{吸}} \xrightarrow{k} \text{NH}_3$ ，这不是基元反应，用稳态处理应有

$$\frac{d[\text{N}_{\text{吸}}]}{dt} = k_3[\text{N}_{2\text{吸}}] - k[\text{N}_{\text{吸}}][\text{H}_{\text{吸}}]^3$$

$$= k_3 K_2 P_{N_2} - k K_1^{n/2} P_{H_2}^{n/2} [N_{\text{吸}}] = 0$$

可以解得稳态时的 $[N_{\text{吸}}]$ 浓度, 即

$$[N_{\text{吸}}] = K' P_{N_2} / P_{H_2}^m, \quad (K' = k_3 K_2 / k K_1^{n/2}, \quad m = n/2)$$

上述 $[N_{\text{吸}}]$ 与 P_{H_2} 的关系式表明, 在一定的温度和氮分压下, 吸附的原子氮表面浓度是随氢分压的增加而减少, 故可认为 $N_{\text{吸}}$ 参加合成机理的推定是合理的。

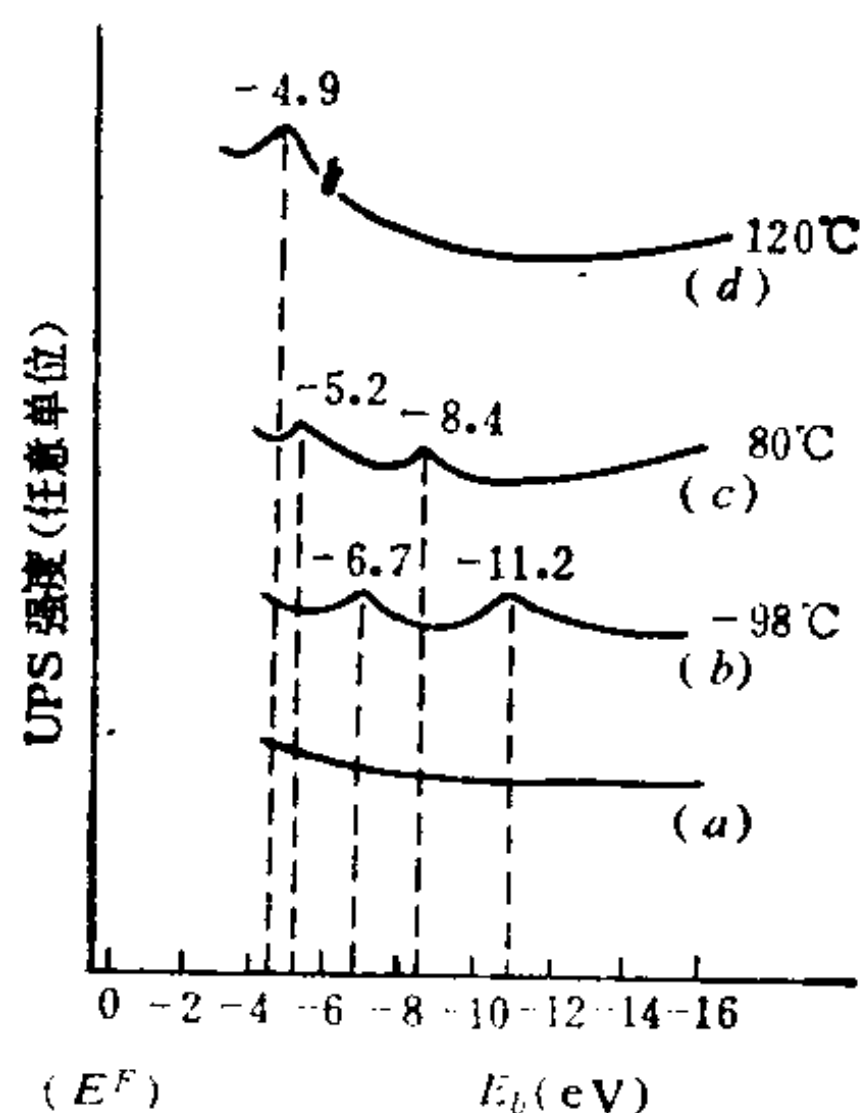


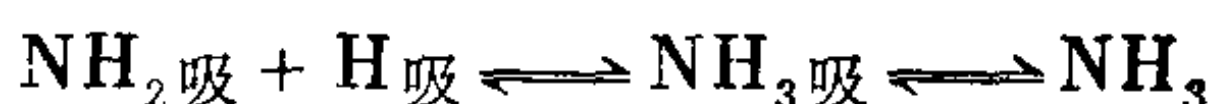
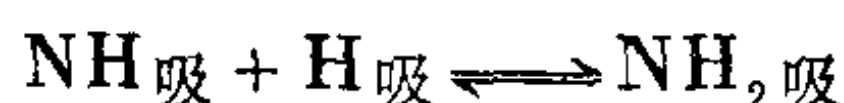
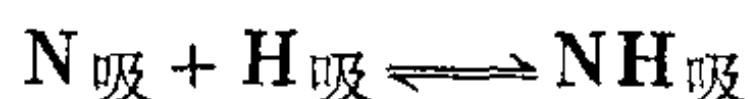
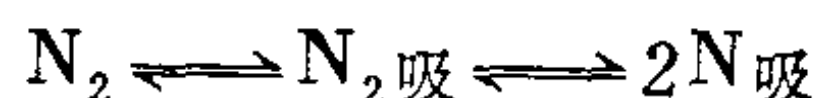
图 11.32 Fe(110)面与不同温度时吸附 NH_3 的UPS谱

(a) 清洁Fe(110)面 (b) NH_3 吸 (c) NH_3 吸 (d) N 吸

采用紫外光电子能谱测定Fe(110)晶面对氨的吸附, 在175K时铁清洁表面[见图11.32UPS曲线(a)]上引入氨, 导致出现 NH_3 吸谱峰[见图11.32曲线(b)], 此时在 -6.7 和 -11.2 eV(低于费米能级)处显示出两个峰, 其一是由于 N 的孤对电子电离所致, 其二是因 $N-H$ 键的电子电离。两者均能生成 NH_3^+ 峰。当升温至353K时, 曲线(c)出现了两个不同的峰, 分别位于 -5.2 和 -8.4 eV处, 表明有 NH 吸和 NH_2 吸两种新的吸附物种的存在。在393K以上, 曲线(d)仅出现另一个峰, 峰值为 -4.9 eV, 它是 N 吸 $2p$ 能级的UPS信号, 说明表面上吸附的氮氢化合物进一步分解成 N 吸。这些表面吸附物种的形成均可用二次离子质谱(SIMS)法, 即借助于 Ar^+ 离子枪将它们一一击出, 就可进行质谱分析而得到证

实。

根据反应动力学微观可逆性原理，氨分解所经历的基元步骤应与氨合成反应的对应相同而方向相反。综上所述的实验结果，合成氨的反应机理可表示如下：



这是慕尼黑大学Ertl教授在表面化学领域中以分子水平探讨合成氨反应机理的结果。

在远离平衡条件下， $\text{N}_{2\text{吸}} \longrightarrow 2\text{N}_{\text{吸}}$ 是速率控制步骤，氨的生成速率可满足 $r_a \propto k'P_{\text{N}_2}$ 方程。该机理的提出对固定氮的研究有重要的启发意义。

11.7.2 氧在电解银表面上吸附态的探测

在超高真空程序升温装置中，改变银表面的氧暴露量，同时进行程序升温热脱附谱的测试，从图11.33不难看出，银表面有三个氧脱附峰：不对称的低温脱附峰(α ，在460K左右)、对称的高温脱附峰(β_1 ，600K左右)和第三个脱附峰(β_2 ，870K左右)。当暴露量小于90L(量纲单位Langmuir)时，随着暴露量(在 $1.333 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 压力下暴露1秒钟为1L)的增大， β_1 峰强度迅速增大，其 T_p 向低温方向移动，有二级脱附的征兆；同时， α 峰的 T_p 随之向高温方向位移，暴露量增加至大于90L以上， β_1 峰掩盖了 α 峰。然而，当暴露量增加而达到相当大时， α 峰强度却迅速增大，它的 T_p 变化与暴露量小的相反，随着暴露量增大而向低温方向移动，且 β_1 峰强度随 α 峰强度增大而降低，以上现象反映了氧在银表面上的吸附态变化是复杂的。

同位素交换法鉴别：利用质量数为32和36的同位素氧分子($^{16}\text{O}_2$ 和 $^{18}\text{O}_2$)，让它们在实验中同时吸附于银表面上，然后用质

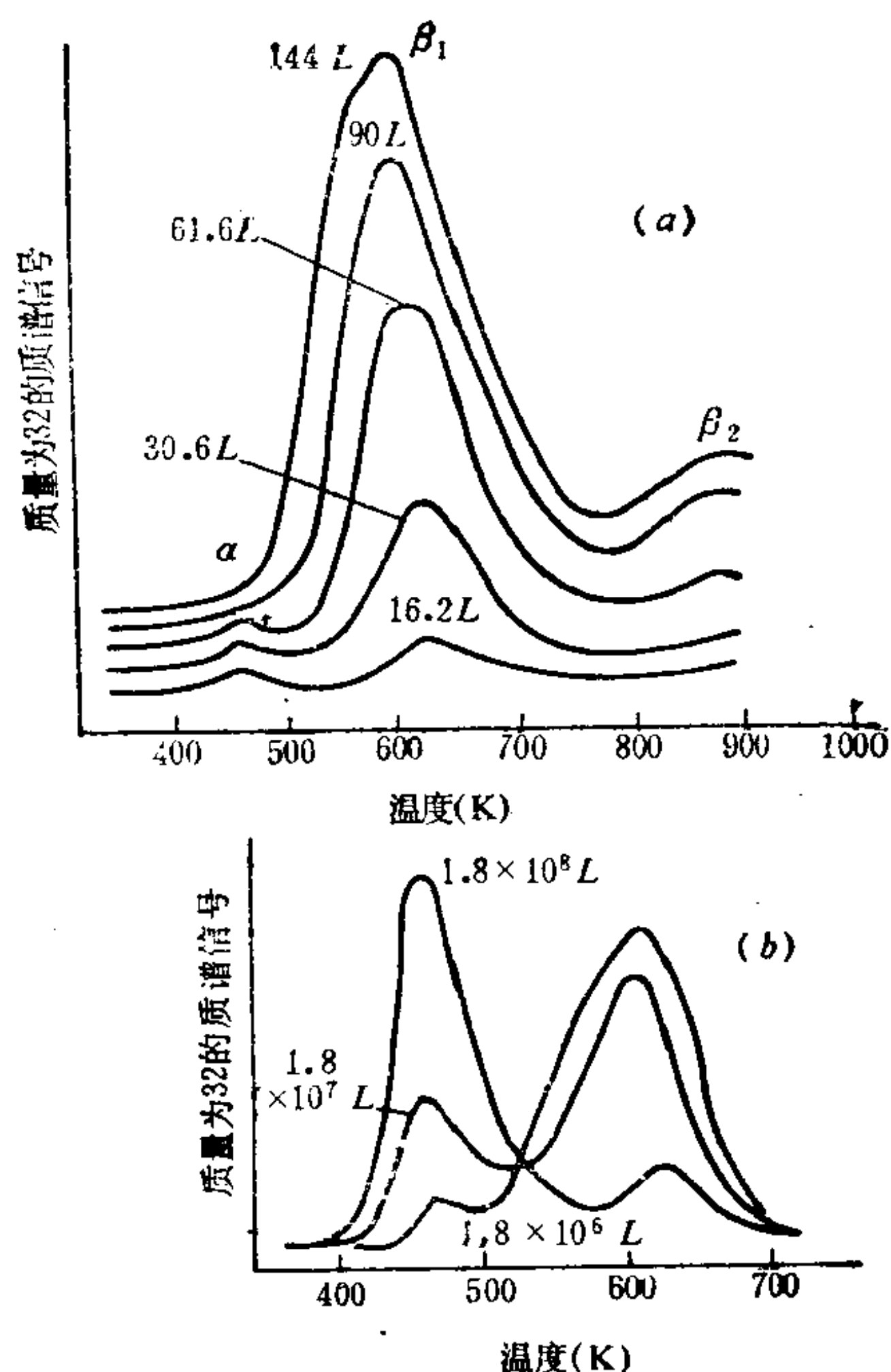


图 11.33 氧在Ag表面上的热脱附-质谱联用谱
(吸附温度295K, 加热速度32K/分)

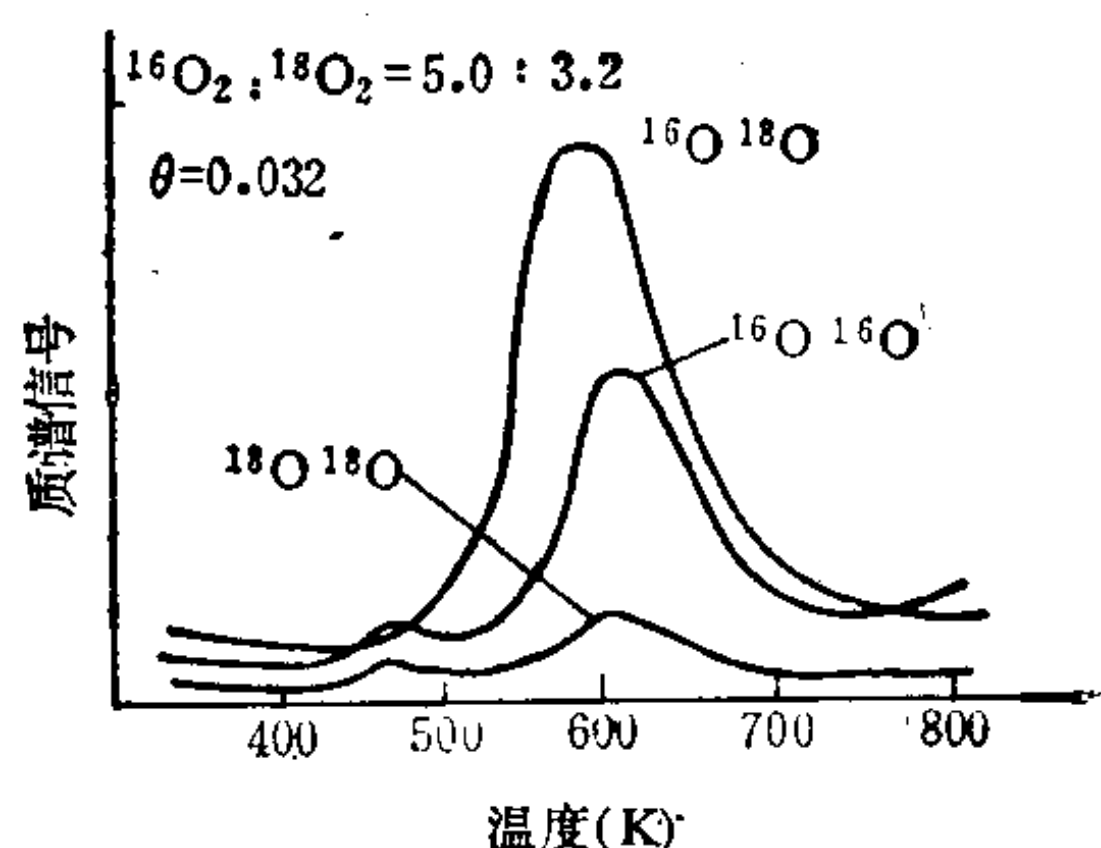


图 11.34 银表面氧同位素交换的热脱附谱

谱仪记录质量为32、34和36的程序升温氧热脱附谱, 如图11.34所示。倘若氧在银表面存在解离吸附, 则表面将出现 ^{16}O 和 ^{18}O 的吸附物种, 按照统计原理, 脱附过程氧原子的再复合, 一定会出现三种组合的氧分子, 其质量数分别为32(即 $^{16}\text{O}_2$)、36($^{18}\text{O}_2$)和34($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$)。如果氧分子在银表面上是非解离的吸附态, 在热脱附时仅可能出现 $^{16}\text{O}_2$ 和 $^{18}\text{O}_2$, 而不会有 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 存在, 因此检测脱附过程中是否存在 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 分子是识别解离或非解离吸附的关键。于是, 可以推定, 热脱附曲线在460K附近的峰是 $^{16}\text{O}_2$ 和 $^{18}\text{O}_2$ 的分子态脱附峰, 而在620K中存在质量数为34的氧分子, 脱附峰是氧原子态吸附的表征。

CO反应法鉴定：在真空室内引入氧气，对Ag表面进行25L处理而成为氧的吸附样品，然后抽去残余的氧；再引入CO以180L处理，经295K反应后，抽除该真空室内多余的CO，即可采用程序升温热脱附-质谱法鉴定氧(32)的脱附谱。后者的结果与前者即未引入CO前的银表面吸附氧样品对照示于图11.35。由此看出，通入CO进行反应后，低温时的 α 峰依然存在，而高温峰却消失了。由于CO在室温下不易与分子态吸附氧反应，它只能与银表面上的原子态氧生成 CO_2 ，热脱附谱峰的变化，进一步说明

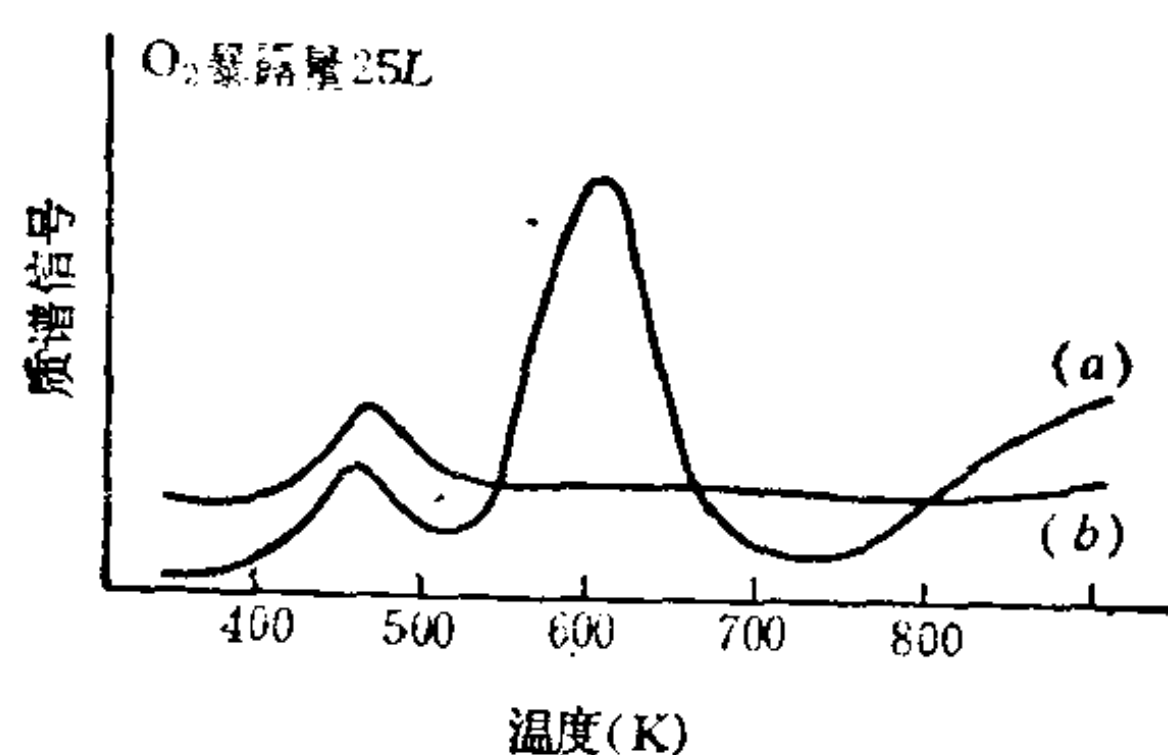


图 11.35 银表面氧吸附物种与CO反应前后的热脱附谱
(a) 无CO (b) CO暴露量180L(反应温度295K)

β_1 峰是原子态氧吸附的脱附峰，而 α 峰是分子态氧吸附所产生的脱附峰。

为了研究脱附温度对氧在银体相中扩散的影响，将在不同温度下银吸附氧的各种试样加温至某一相同温度(880℃)，使各种试样均维持在此温度下，从这些不同吸附温度的等温热脱附谱，即银体相含氧量随脱附时间变化曲线，可以定性地得知：银体相扩散氧量随吸附温度升高而增加，这类扩散和脱附过程符合一级动力学方程，图11.33(a)中更高温度(870K左右 β_2 峰)处的弥散性脱附峰是由于氧在银体相中扩散脱附所形成的。

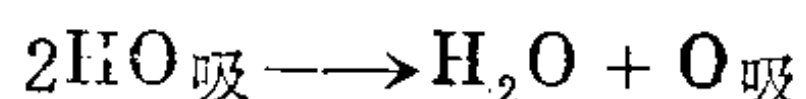
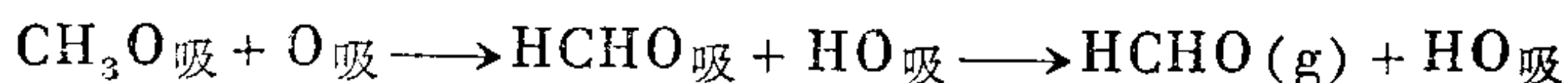
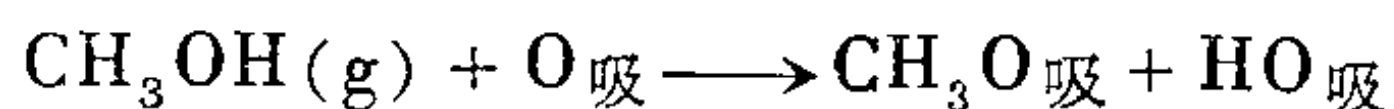
根据电解银表面吸附氧的1s能级之XPS能谱，也可发现银表面存在多种的氧吸附态，其中有O1s电子结合能分别为528.3eV和532.2eV的氧原子吸附态和氧分子吸附态。此外，有人用吸附氧

前后银表面UPS价带差谱等其它方法,也证实了原子态和分子态的氧共存于电解银表面。

通过氧在银表面吸附前后的功函数测定,吸附原子态氧的银表面功函数值增加而吸附分子态氧的银表面功函数值却减少。在吸附过程中,金属表面功函数的变化,直接对应于吸附质与吸附剂表面间的电荷转移。由于银表面向吸附的原子态氧部分转移了电子,使 $O_{吸}$ 带负电而 Ag 表面带正电,形成表面一对偶极,致使金属电子不易逸出而银表面功函数升高,当银表面吸附的原子态氧脱附时,其功函数又降低至清洁表面的数值。与此相反,表面吸附分子态氧与吸附原子态氧具有不同的电荷转移特性,即银表面接受了分子态吸附氧的部分电子转移,导致 O_2 吸带正电而金属银表面带负电,于是银表面电子较容易逸出,所以功函数会减少。

从各种实验迹象,可以认为分子态氧是卧着吸附的,且生成 $d-\pi$ 反馈键,即金属原子 d 电子向 O_2 反键 $\pi_g 2p$ 部分填充的同时,氧 $\pi_u 2p$ 电子向银的 d 轨道反馈,在表面形成一由表面指向真空的偶极层。当解离成原子态氧吸附时,银表面向原子态氧的电子部分转移(不发生氧原子电子的反馈),使表面产生一个由真空指向金属表面的偶极层。

氧在银表面的吸附态研究,对甲醇在银催化剂表面上氧化机理和由乙烯生产环氧乙烯催化机理等的探讨具有重要的现实意义。例如,通过实验得知,在电解银催化剂上,由甲醇气生成甲醛的机理中,有以下的重要步骤:



其中 $O_{吸}$ 与表面吸附的甲氧基上的碳作用形成中间体,且在高温下生成甲醛是速率的控制步骤。

11.8 Cu(II)-PVA膜催化剂的表面结构

考察甲基丙烯酸甲酯(MMA)在室温 Na_2SO_3 水溶液的聚合能力,发现在该溶液中添加铜氨水溶液浸渍的PVA膜以组成Cu(II)-PVA膜/ Na_2SO_3 体系,它具有催化引发MMA聚合的特性,其得率 $\geq 50\%$, $\overline{M}_w = 35.33 \times 10^4$, $\overline{M}_n = 8.5 \times 10^4$, 分布宽度为4.16。因而以电子自旋共振谱的测试、水溶性实验、X射线光电子能谱和红外光谱检测、电泳-氦氛激光实验,综合地研究Cu(II)-PVA膜催化剂的表面结构。

电子自旋共振谱: PVA膜没有ESR信号,表明PVA分子没有单电子。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 有一个未成对电子所产生的净电子自旋和相应磁矩,在进行ESR测试时,它受到外磁场作用而引起电子磁共振现象,呈现出图11.36(b) ESR谱,其 $g_x = 2.2445$, $g_y = 2.1905$, $g_z = 2.0423$ 。PVA膜在铜氨溶液浸渍过程中, PVA

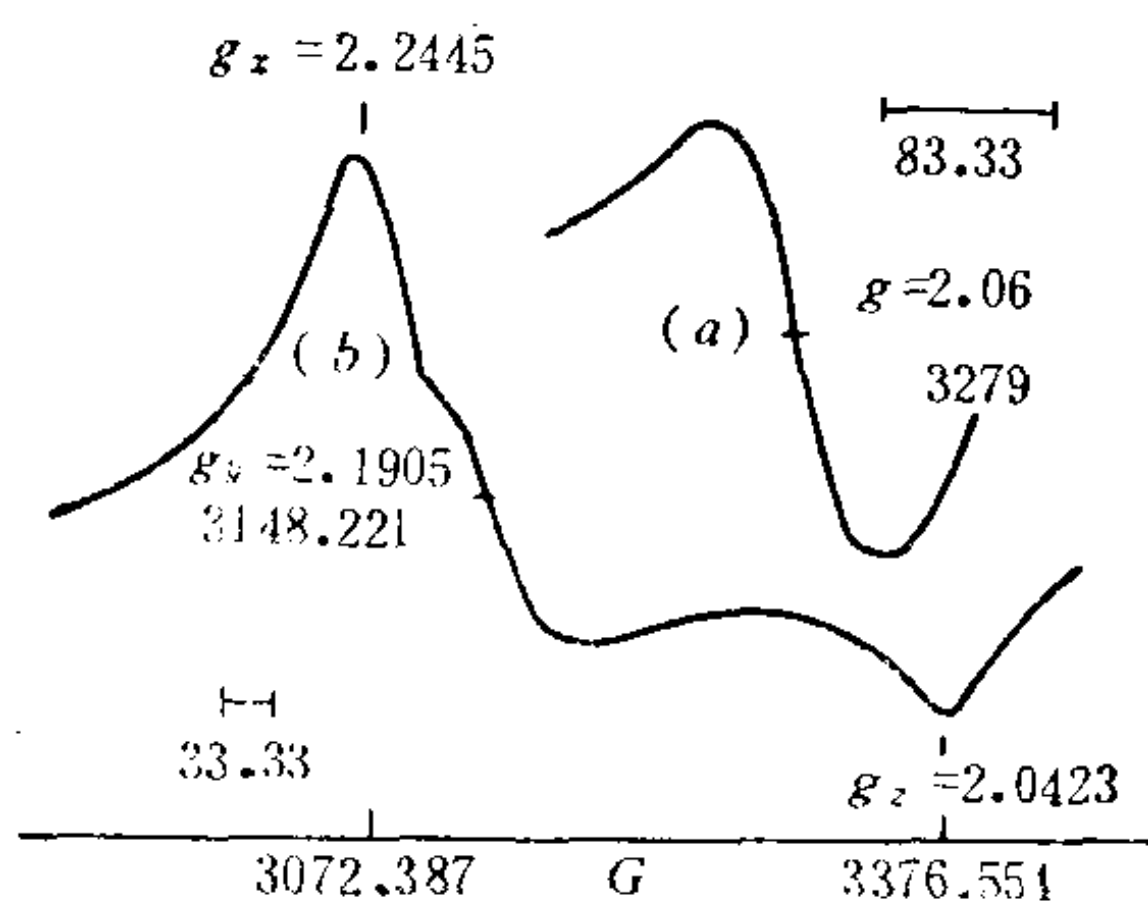


图 11.36 Cu(II)-PVA膜(a)与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)的ESR谱

与 Cu^{2+} 间可能有以下三种情况,即膜表面的PVA与 Cu^{2+} 离子没有吸附和化学作用, Cu^{2+} 也没有浸入PVA膜内,该膜的测试结果像浸渍前的PVA那样没有ESR信号;或者PVA膜混入了 Cu^{2+} ,测试结果出现如图11.36(b)所示的ESR微分谱线;也许PVA与 Cu^{2+} 间发生了化学作用, Cu^{2+} 的ESR谱上峰的位置或 g 值与图11.36

(b) 比较有显著的变化。由此考察试样(a) 即铜氨水溶液浸渍之P A膜ESR谱图11.36(a) , 发现它是单峰结构, 只有一个g值, 它等于2.06。峰的位置或g值变化与键的本性有关。上述试样(a) 的ESR测试结果, 表明PVA在铜氨水溶液浸渍过程中与 Cu^{2+} 间发生相互作用形成了新的化学键。

水溶性实验: 众所周知, PVA是水溶性高聚物, 它或 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均易溶于水。当PVA或试样(a)分别置于烧杯水中并以 100°C 水浴加热时, 前者在半小时内即溶解成为均匀的透明溶液, 后者却出现明显不同的现象, 即使在同样的条件下加热时间延长2~3倍, 试样(a)也难溶于水, 失去了原PVA的亲水性, 反映其中的PVA分子间存在了交联结构。

X射线光电电子能谱: 见前面11.4.5有关部分, 在此不再重复。

红外光谱: PVA红外光谱图11.37(b) 上的 1090cm^{-1} 吸收峰, 它是PVA分子仲羟基的C-O伸缩振动吸收峰, PVA在结晶中的C-O伸缩振动吸收峰为 1145cm^{-1} , 而 920cm^{-1} 是间同立构序列的特征峰。试样(a) 光谱图11.37(a) 的C-O伸缩振动从 1090cm^{-1} 向低波数 1077cm^{-1} 和高波数 1138cm^{-1} 变宽, 证明PVA分子某些羟基上氧的孤对电子部分转移到 Cu^{2+} 的空轨道上, 致使该羟基位C-O的 σ 共价键合力有所削弱, 于是稍低频率的红外光束就可激起C-O基

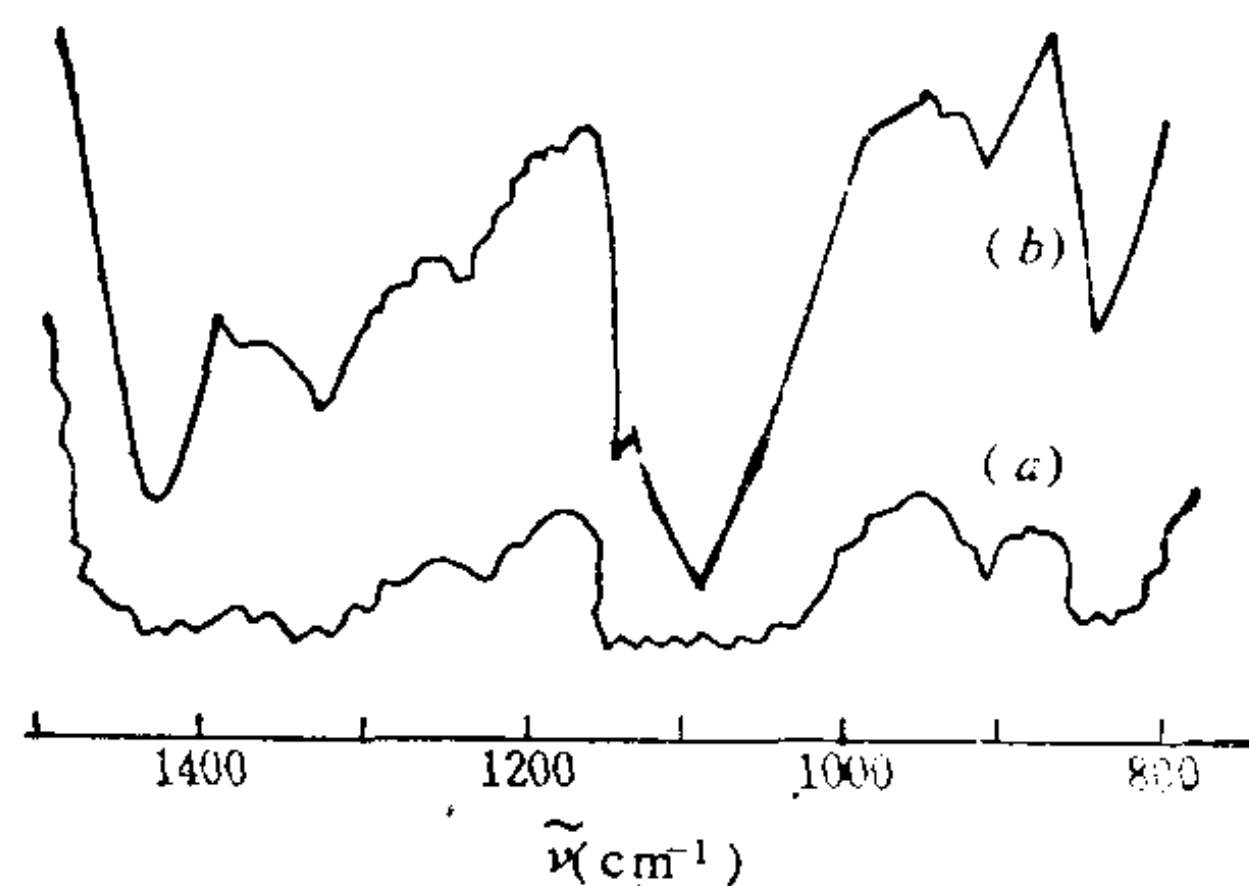
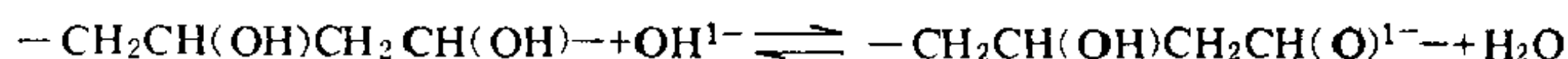


图 11.37 (a) Cu^{2+} -PVA膜与(b)PVA的红外光谱对照

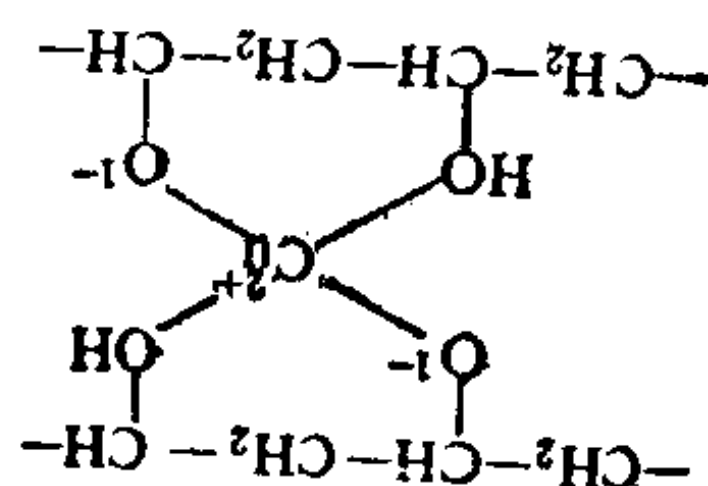
团振动产生位于低波数 1077cm^{-1} 的特征吸收峰；而有些C-O的伸缩振动自 1090cm^{-1} 向高波数漂移至 1138cm^{-1} ，表明该基团的氧除了与 Cu^{2+} 发生配位作用而使C-O伸缩振动可向低波数移位之外，还受到其它因素的影响。这可能是PVA分子部分羟基发生脱质子反应时将电子给予氧，导致C-O极性共价键合力有所加强，这二种作用的净结果使PVA分子某些C-O伸缩振动频率朝高波数移动。

电泳-氦氛激光实验：在两只U形管中，分别盛有 $\text{pH} = 6$ 或 12 的5%PVA水溶液，以注射器沿U形管两端管壁缓慢地注入等体积、与上述PVA溶液等电导的KCl水溶液，继而小心地插入电极，然后用氦氛激光束分别照射U形管二边的溶液，根据PVA溶液在激光束照射下所产生的丁铎尔效应，对KCl-PVA($\text{pH} = 6$ 或 12)溶液界面定位之后，接通电泳仪的电源开始实验，当实验进行26分钟后，照样以激光束对界面标位，观察到KCl-PVA($\text{pH} = 6$)水溶液界面的位置依然如故，另一U形管负极的KCl-PVA($\text{pH} = 12$)水溶液界面降低了约 2.5cm ，证明在PVA碱性水溶液中存在带负电荷的PVA。

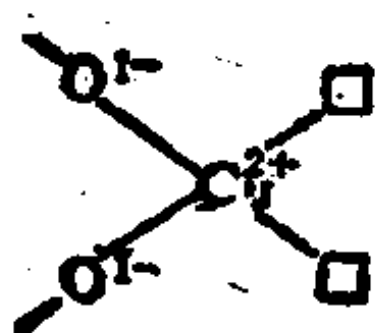
根据电泳-氦氛激光实验和试样(a)的红外光谱分析结果推定，PVA膜在铜氨碱性水溶液浸渍过程中有一部分羟基上的氧发生以下的脱质子反应，即



由此产生的 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})^{1-}$ 与 Cu^{2+} 发生共价配位反应形成以下的配位结构：



由于PVA配位体高分子链的卷曲和缠绕, $\text{Cu}(\text{II})$ -PVA 的配位结构也有歪扭变形甚至不到位的可能, 也就是说, $\text{Cu}(\text{II})$ -PVA膜表面除了存在上述结构之外, 还有不饱和的配位结构物存在之可能, 即



参考文献

- [1] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surface*, Five Edition, John-Wiley, New York, 1990
- [2] A. W. 亚当森著, 顾惕人译, 表面的物理化学, 第一版, 科学出版社, 北京, 1984
- [3] B. W. Cherry, *Polymer Surface*, Cambridge University Press, 1981
- [4] 邓景发等, 表面化学导论, 复旦大学化学系主办表面化学讨论班资料, 复旦大学化学系印, 1987
- [5] 高分子学会高分子表面研究会编, 高分子表面技术, 第一版, 日刊工業新聞社, 东京, 1987
- [6] 王致禄、陈道义等编著, 聚合物胶粘剂, 科学技术出版社, 上海, 1988
- [7] 殷立新、徐修成编著, 胶粘基础与胶粘剂, 航空工业出版社, 北京, 1988
- [8] 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原一郎编, 孙绍曾、卫祥元、王澄华、李焕珍译, 表面活性剂, 化学工业出版社, 北京, 1984
- [9] 谈慕华、黄蕴元编, 表面物理化学, 中国建筑工业出版社, 北京, 1985
- [10] D. A. King and D. P. Woodruff, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Volume 1, *Clean Solid Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1981
- [11] D.A.King and D.P.Woodruff, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Volume 2, *Adsorption at Solid Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1983
- [12] D.A.King and D.P.Woodruff, *The Chemical physics of*

Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Volume 4, Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1982

- 〔13〕 向德辉、翁玉攀、李庄水、张钺、庄志福编著, 固体催化剂, 第一版, 化学工业出版社, 北京, 1983
- 〔14〕 李荣生、甄开吉、王国甲编著, 催化作用基础, 第二版, 科学出版社, 北京, 1990
- 〔15〕 邓景发编著, 催化作用原理导论, 第一版, 科学技术出版社, 吉林, 1984
- 〔16〕 Paul C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc. New York and Basel 1977
- 〔17〕 段世铎、谭逸玲编, 界面化学, 高等教育出版社, 北京, 1990
- 〔18〕 崔国文编著, 表面与界面, 清华大学出版社, 北京, 1990
- 〔19〕 陈义镛, 功能高分子, 第一版, 科学技术出版社, 上海, 1988
- 〔20〕 吴和融、王彬芳编, 高分子物理学, 第一版, 华东化工学院出版社, 上海, 1990
- 〔21〕 李斌才, 高聚物的结构和物理性质, 科学出版社, 北京, 1989
- 〔22〕 D.T.Clark and W.J. Feast, ed., *Polymer Surfaces*, Wiley, Chichester, 1978
- 〔23〕 赵国玺编著, 表面活性剂物理化学, 第一版, 北京大学出版社, 1984
- 〔24〕 吴树森, 应用物理化学——表面化学, 华东化工学院化学系印, 1988
- 〔25〕 J.O'M. Bockris, D. M. Drazic, *Electro-Chemical Science*, Taylor & Francis LTD., London, 1972
- 〔26〕 Frederick A. Lowenheim主编, 北京航空学院一〇三教研室译, 现代电镀, 机械工业出版社, 北京, 1982
- 〔27〕 伍学高等编著, 塑料电镀技术, 四川科学技术出版社, 成都, 1983
- 〔28〕 Jiří Koryta, Jiří Dvořák, *Principles of Electrochemistry*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1987
- 〔29〕 上海轻工业专科学校编, 电镀原理与工艺, 科学技术出版社, 上海, 1978

- [30] Manuel M. Baizer and Henning Lund, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1983
- [31] 黄赛棠编, 电子能谱仪, 中国科学院技术条件及进出口局中国科学院干部进修学院, 上海, 1984
- [32] A. W. 赞德纳主编, 强俊, 胡兴中译, 表面分析方法, 国防工业出版社, 北京, 1984
- [33] 染野 檀, 安盛岩雄同编, 郑伟谋译, 表面分析, 科学出版社, 北京, 1980
- [34] L. C. Feldman, J. W. Mayer著, 栗山一男, 山本康博译, 表面と薄膜分析技術の基礎, 日本海文堂出版株式会社, 1989
- [35] 程慕颐博士编著, 细菌学总论, 同德医学院出版, 上海, 1949
- [36] E. L. Silver, *The Physical Chemistry of Membranes*, Allen & Unwin, Boston, 1985
- [37] 中国科学院主办, 第一届全国膜和膜过程学术报告会文集, 大连, 1991
- [38] М. Е. Волькенштейн 著, 张乾二、韩德刚、沈文建、沈联芳等译, 分子的结构及物理性质, 科学出版社, 北京, 1960
- [39] J. A. Manson and L. H. Sperling著, 汤华远、李世荣、郑倩瑜译, 聚合物共混物及复合材料, 第一版, 化学工业出版社, 北京, 1983
- [40] Gabor A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions Surface*, Cornell Univ. Pr., Ithaca, 1981
- [41] M. Kerker, *Surface Chemistry and Colloids*, Butterworths, London, 1975
- [42] R. Aveyard and D. A. Haydon, *An Introduction to The Principles of Surface Chemistry* Cambridge University Press, 1973
- [43] R. C. Snogren, *Hand book of Surface Preparation*, Palmerion Publishing Co., Inc., New York, 1974
- [44] 郑昌仁编, 高聚物分子量及其分布, 化学工业出版社, 北京, 1986
- [45] 何曼君、陈维孝、董西侠编, 高分子物理, 第一版, 复旦大学出版社, 1983

- [46] 南开大学化学系《仪器分析》编写组编, 仪器分析, 上册, 人民教育出版社, 北京, 1978
- [47] 近藤保著, 界面化学, 二版, 三共出版株式会社, 1982
- [48] 渡边信淳等著, 表面および界面, 6次印刷, 共立出版株式会社, 1981
- [49] 傅献彩、陈瑞华编, 物理化学, 第三版, 人民教育出版社, 北京, 1980
- [50] 山口章三郎監修, 接着・粘着の事典, 朝倉書店, 1985
- [51] '90天津全国反渗透、超过滤、微孔过滤、渗透蒸发和膜蒸馏学术报告会论文集, 1990
- [52] 上海师院化学系主办电化学离子选择电极学术报告会资料, 上海师院化学系印刷, 1982
- [53] 杉田和之, 表面, Vol.24, No.7, 371(1986)
- [54] 筏義人, 表面, Vol.22, No.3, 119(1984)
- [55] 川上雄資, 山下雄也, 表面, Vol.22, No.6, 1(1984)
- [56] 小田良平, 表面, 22, 6, 14(1984)
- [57] S. Wu, *J. Macromol. Sci.*, C10, 1-73(1974)
- [58] Br L. A. Girifalco and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, 61, 7, 904(1957)
- [59] Robert H. Dettre and Rulon E. Johnson Jr., *J. Colloid and Interface Science*, 21, 367—377(1966)
- [60] P. D. Shoemaker, G. W. Paul and L. E. Marc de Chazal, *The Journal of Chemical Physics*, 52, 2, 491(1970)
- [61] H. Edwards, *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 2213—2224(1968)
- [62] L. A. Romo, *J. Phys. Chem.*, 67, 386(1963)
- [63] S. J. Singer, *J. Chem. Phys.*, 16, 872(1948)
- [64] P. Pomerantz et al., *J. Colloid and Interface Science*, 24, 16—18(1967)
- [65] R. Mittelman and R. C. Palmer, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 506(1942)
- [66] E. Helfand, H. Frisch and J. L. Lerowitz, *J. Chem. Phys.*, 34, 1037(1961)

- [67] H. E. Ries Jr. and W. A. Kimball, *Proceedings of The Second International Congress of Surface Activity*, Vol. I. P.75, 1957
- [68] H. E. Ries Jr. and D. C. Walker, *J. Colloid Sci.* 16, 361 (1961)
- [69] H. B. Bull, *J. Biol. Chem.*, 185, 27(1950)
- [70] K. B. Male, A. L. Nguyen and J. H. T. Lnung, *Biotech., Bioeng.*, 35 8—93 (1990)
- [71] R. Molinari, J. L. Torres, A. S. Micheals, P. K. Kipatri-ck and R. G. Carbonell, *Biotech., Bioeng.*, 36, 572—580 (1990)
- [72] 余立新、刘茂林、蒋维钧, 化工进展, 3, P.1(1991)
- [73] 吴庸烈等, 科学通报, 10, 753—755(1988)
- [74] 江成璋, 化工进展, 3, P.15(1991)
- [75] 陈燕淑、王学松, 化工进展, 2, P.10(1991)
- [76] 袁权、郑领英, 化工进展, 6, 1—10(1992)
- [77] 桥田 勲, 科学と工業, 63, 10, 416—422(1989)
- [78] 川濑泰人, 化学装置, 10, 61(1988)
- [79] 古川 董, 化学装置, 3, 51(1989)
- [80] 斋藤喜敏, 膜, 14, 3, 225—227(1989)
- [81] 华惠珍等, 分析化学, 10, 65(1982)
- [82] 程传煊、苏英草, 高分子学报, 4, 391—396(1989)
- [83] 程传煊、苏英草, 无机化学学报, 2, 208—213(1991)
- [84] 程传煊、金章岩、庄锦树、苏英草, 化学物理学报, 6, 1, 54—61 (1993)
- [85] 程传煊、苏英草, 应用化学, 10, 1, 66—70(1993)
- [86] 程传煊、庄锦树、苏英草, 高分子学报, 2, 144—150(1993)
- [87] D. J. Meier, *J. Polym. Sci.*, C26, 81(1969)
- [88] P. Kislink, *J. Phys. Chem. Solid*, 3, 95(1957)
- [89] P. Kislink, *J. Phys. Chem. Solid*, 5, 78(1958)
- [90] P. Kislink, *Surface Science* 76, 559(1978)
- [91] 井上隆, 日本ゴム協会誌, 54, 285(1981)

- [92] D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E. Tischer, F.R. Brown and D. Hercules, *J. Phys. Chem.* , 84, 2989—2996(1980)
- [93] 柳原栄一, 接着の技術, 1(2), 11(1981)
- [94] M. J. Bodnar(ed.), Durability of Adhesive Bonded Structures, *Appl. Polym. Symposia*, No.32 Interscience Publ. (1977)
- [95] 苏英草、程传焯, 应用化学, 11, 5, 31—35(1994)

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 表面物理化学

作者 = 程传煊编著

页数 = 7 1 6

S S 号 = 1 0 3 1 0 7 6 6

出版日期 = 1 9 9 5 年 0 9 月 第 1 版

封面
书名
版权
前言
目录
绪论

	1	表面物理化学及与其它科学技术间的关系
	2	表面物理化学的发展
第一章		物质表面
	1 . 1	液体的表面张力和表面自由能
	1 . 2	拉普拉斯 (L a p l a c e) 方程
	1 . 3	液体表面张力的测定
	1 . 4	界面张力的理论估算
	1 . 5	固体的表面状态
	1 . 6	固体表面张力和表面自由能的测定
	1 . 7	固体表面能和表面自由能的理论估算
	1 . 8	K e l v i n 方程及其应用
	1 . 9	聚合物表面
第二章		固 - 液界面与湿润
	2 . 1	界面张力和粘附功
	2 . 2	晶体 - 熔体界面及其自由能测定
	2 . 3	接触角和湿润或浸润
	2 . 4	固 - 液界面自由能的估算
	2 . 5	铺展湿润与临界表面张力
	2 . 6	湿润与粘附
	2 . 7	湿润现象的应用
第三章		固 - 固界面与粘附
	3 . 1	固 - 固界面能
	3 . 2	固 - 固界面粘附的本质
	3 . 3	范德华力粘附的界面作用力估算
	3 . 4	粘附理论
	3 . 5	粘附强度的影响因素
	3 . 6	固体材料表面的处理
	3 . 7	胶粘剂的选择
	3 . 8	摩擦与粘附
第四章		固体表面吸附
	4 . 1	吸附定义
	4 . 2	物理吸附和化学吸附
	4 . 3	吸附热与等量吸附方程
	4 . 4	界面二维状态方程和吸附等温式
	4 . 5	吸附等温式的动力学推导
	4 . 6	B E T 吸附等温式
	4 . 7	吸附等温式和吸附熵的统计热力学处理
	4 . 8	吸附动力学的过渡态理论
	4 . 9	吸附的前身态理论

	4 . 1 0	测定粘附系数及其曲线的方法
	4 . 1 1	前身态对脱附的影响
第五章	固体表面催化	
	5 . 1	固相表面催化的基础
	5 . 2	固体催化剂的表面结构及其参量
	5 . 3	孔径分布的测定和计算
	5 . 4	表面结构与形貌对催化活性的影响及多位理论
	5 . 5	固体表面组成原子的电子结构与性质及能带理论
	5 . 6	固体表面上的酸碱中心及其催化理论
	5 . 7	多相界面的络合催化
	5 . 8	多相催化表面区的物理化学过程
第六章	溶液吸附	
	6 . 1	溶液吸附的 G i b b s 公式
	6 . 2	G i b b s 公式的推广与表面分凝
	6 . 3	固体自溶液中的吸附
	6 . 4	影响固体在溶液中吸附的因素和规律
	6 . 5	固体表面在溶液中吸附的应用
第七章	膜和膜应用	
	7 . 1	膜科学技术发展概况
	7 . 2	液体基底表面的展开膜
	7 . 3	单分子膜
	7 . 4	单分子膜的各种状态
	7 . 5	累积膜与混合膜
	7 . 6	富有生理意义的表面膜
	7 . 7	功能高分子膜
	7 . 8	膜的反应
	7 . 9	膜技术的应用
第八章	表面改性 with 功能材料	
	8 . 1	表面性质及其功能
	8 . 2	表面层压改性
	8 . 3	表面涂布有机涂料改性
	8 . 4	表面非电解镀改性
	8 . 5	表面化学药物处理改性
	8 . 6	离子注入和等离子体改性
	8 . 7	聚合物的共混改性
	8 . 8	表面层积体系功能材料
	8 . 9	光学功能材料
	8 . 1 0	纸系感应性材料
	8 . 1 1	其它表面功能材料
第九章	表面活性剂	
	9 . 1	表面活性剂的分类
	9 . 2	高分子表面活性剂与特殊表面活性剂
	9 . 3	表面活性剂在溶液中的状态及物性
	9 . 4	胶束形成的热力学及其影响因素
	9 . 5	表面活性剂的应用

第十章 表面电化学

- 1 0 . 1 双电层
- 1 0 . 2 双电层的S t e r n处理
- 1 0 . 3 决定电位层的Z e t a电位
- 1 0 . 4 二个双电层间的排斥作用
- 1 0 . 5 电毛细现象
- 1 0 . 6 带电的固 - 液界面和电荷迁移
- 1 0 . 7 表面电化学的应用

第十一章 表面研究方法及应用

- 1 1 . 1 概述
- 1 1 . 2 表面结构分析
- 1 1 . 3 紫外光电子能谱 (U P S)
- 1 1 . 4 X射线光电子能谱 (X P S)
- 1 1 . 5 俄歇电子能谱 (A E S)
- 1 1 . 6 广域X射线吸收边微细结构 (E X A F S) 分析
- 1 1 . 7 多相催化过程的解析
- 1 1 . 8 C u () - P V A膜催化剂的表面结构

参考文献