



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 表面物理化学

滕新荣 主编



化学工业出版社

# 表面物理化学

ISBN 978-7-122-06267-3



9 787122 062673 >

定价：29.00元

0647  
7604

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 表面物理化学

滕新荣 主编



化学工业出版社

· 北京 ·



全书共 8 章。第 1、2、3 章主要介绍了液体表面张力的基本概念及测定方法，固-液界面及湿润与黏附，溶液吸附等基本概念。第 4、5 章介绍了固-固界面与黏附及固体表面的吸附。第 6 章介绍了表面电化学及其应用。第 7 章简述了表面物理化学在一些领域的应用，其中包括在膜科学、表面改性及功能材料及表面活性剂上的应用。第 8 章主要介绍了有关表面研究的一些测试方法。本书每章节后附有习题及部分习题的答案，可供读者学习参考。

本书可作为材料学、化工等相关专业本科生或研究生的专业课教材使用，也可供相关专业的研究人员、工程技术人员参阅。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

表面物理化学/滕新荣主编. —北京：化学工业出版社，  
2009. 8

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-06267-3

I. 表… II. 滕… III. 表面化学：物理化学-高等学校-  
教材 IV. 0647

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 114839 号

---

责任编辑：杨 菁  
责任校对：宋 玮

文字编辑：徐雪华  
装帧设计：张 辉

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 383 千字 2009 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：29.00 元

版权所有 违者必究



# 前 言

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,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。它自 20 世纪 60 年代发展起来后,在物理、化学、化工、生物、材料、电子等领域发挥了越来越多的作用。了解和掌握有关表面科学的基本知识,对科学研究、工程技术及工业生产有重要的理论和指导作用。

本教材有幸被选入“十一五”国家级规划教材出版计划,在此对化学工业出版社的大力支持表示感谢!本次计划编写的表面物理化学主要是针对高分子材料,复合材料,胶体化学等材料学、化工等大学本科专业基础课教材或研究生专业课参考教材编写的。全书共分为 8 章,并在各章后附有习题及答案。在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面的特色。

1. 突出基本理论和基本概念,如对涉及表面物理化学的几大公式:Laplace 方程、Kelvin 方程、Gibbs 公式、BET 公式等都进行了深入浅出的推导,并结合其应用阐述,使读者加深理解。

2. 理论结合应用。用基本理论和基本概念来解释实际生产、生活、科研中的物理现象,突出学以致用特色。

3. 结合当前科技的发展,突出反映教材内容的现代化。表征测试手段是研究表面科学的必备工具。测试方法也在不断发展,如原子力显微镜、激光共聚焦显微镜、光子扫描隧道显微镜等都是近年发展起来的可用于研究材料表面的工具。对于这些新的测试方法的介绍,会使读者对表面科学的应用和发展有更新的了解。

本书第 1、2、3、7、8 章由滕新荣编写。第 4、5、6 章由孙振平编写,全书由滕新荣负责统稿。编者在本科生教学的基础上,总结了平时积累的教案和经验,并参阅和引用了大量文献资料,在此对这些原作者表示真诚的谢意。限于作者的水平,疏漏之处恳请批评指正。

本书的出版得到了同济大学教务处和材料学院师生的协助和支持,并提出了许多宝贵的意见,在此一并表示衷心的感谢。

编者

2009 年 3 月于同济大学



# 目 录

绪论 .....	1	2.6 湿润现象的应用 .....	37
第1章 液体的表面张力 .....	4	2.6.1 洗涤 .....	37
1.1 液体的表面张力 .....	4	2.6.2 纤维表面湿润改性处理 .....	38
1.2 拉普拉斯方程 .....	7	2.6.3 染色处理 .....	39
1.3 液体表面张力的测定 .....	9	2.6.4 矿物浮选 .....	40
1.3.1 毛细管法 .....	9	题解举例 .....	42
1.3.2 最大泡压法 .....	10	习题 .....	42
1.3.3 滴重法 .....	11	习题解答 .....	43
1.3.4 圆环法 .....	12	第3章 溶液吸附 .....	44
1.3.5 吊板法 .....	13	3.1 溶液吸附的吉布斯公式 .....	44
1.3.6 静态法 .....	14	3.1.1 表面过剩 .....	44
1.3.7 动态法 .....	15	3.1.2 吉布斯公式 .....	45
1.3.8 界(表)面张力的半经验估算 方法 .....	15	3.1.3 选择分界面位置的其它方法 .....	46
1.3.9 界面张力的理论研究 .....	16	3.1.4 吉布斯公式的证明 .....	48
1.4 开尔文方程及其应用 .....	16	3.2 吉布斯公式的应用及表面分凝 .....	49
1.4.1 开尔文方程 .....	16	3.2.1 吉布斯公式的推广及应用 .....	49
1.4.2 开尔文方程的适用范围 .....	17	3.2.2 表面分凝 .....	50
1.4.3 亚稳状态 .....	18	3.2.3 表面分凝与组分表面张力关系 .....	52
题解举例 .....	19	3.3 固体在溶液中的吸附 .....	55
习题 .....	20	3.4 影响固体在溶液中吸附的因素和 规律 .....	58
习题答案 .....	22	3.4.1 对于低分子溶液的吸附 .....	58
第2章 固液界面 .....	23	3.4.2 对于高分子溶液的吸附 .....	59
2.1 固液界面和黏附功 .....	23	3.4.3 对于溶液中离子型物质的吸附 .....	59
2.2 接触角和湿润 .....	24	3.4.4 被吸附物质在溶液中浓度的 影响 .....	59
2.2.1 接触角 .....	24	3.4.5 温度的影响 .....	60
2.2.2 固体表面张力的降低 .....	25	3.4.6 固体吸附剂性质、表面状况和制 备工艺的影响 .....	60
2.2.3 浸润 .....	25	3.4.7 溶液 pH 值与电解质的影响 .....	60
2.2.4 接触角的测定 .....	26	3.5 固体在溶液中吸附的应用 .....	61
2.2.5 接触角滞后现象 .....	28	3.5.1 色谱分离和分析 .....	61
2.2.6 不均匀表面的湿润 .....	29	3.5.2 保护固体散粒在溶液中的分散稳 定性 .....	63
2.3 固液界面自由能的估算 .....	31	3.5.3 有机颜料在溶液中的表面吸附和 分散机理 .....	65
2.4 铺展湿润和临界表面张力 .....	32	3.5.4 无机-有机复合高分子乳液的 合成 .....	65
2.4.1 铺展系数的意义 .....	32	3.5.5 吸附蒸馏 .....	66
2.4.2 湿润的临界表面张力 .....	33	习题 .....	67
2.5 湿润与黏附 .....	33	习题解答 .....	67
2.5.1 湿润及其临界表面张力与黏附的 关系 .....	33		
2.5.2 有关黏附的最佳可湿润条件 .....	34		
2.5.3 湿润的动力学因素 .....	34		

<b>第 4 章 固-固界面与黏附</b> .....	68	5.4 界面二维状态方程和吸附等温式 .....	101
4.1 固体的表面状态 .....	68	5.4.1 界面二维状态方程 .....	101
4.1.1 固体的表面形状 .....	68	5.4.2 吸附等温式 .....	103
4.1.2 固体表面层组织结构 .....	69	5.5 BET 吸附等温式 .....	104
4.1.3 常用的表面分析技术 .....	69	5.5.1 BET 公式的推导 .....	104
4.2 固体的表面张力和表面自由能的测定 .....	71	5.5.2 BET 公式的应用 .....	106
4.2.1 固体与液体的表面张力和表面自由能的区别 .....	71	习题 .....	107
4.2.2 固体表面自由能的测定 .....	72	<b>第 6 章 表面电化学</b> .....	109
4.3 固-固界面能 .....	74	6.1 双电层 .....	109
4.3.1 两固相接界的界面能 .....	74	6.1.1 双电层产生的机理 .....	109
4.3.2 固体内部多晶结构的接触界面能 .....	76	6.1.2 双电层模型 .....	110
4.3.3 晶界界面自由能的测定方法 .....	77	6.1.3 扩散双电层的 $\phi$ 表达式 .....	112
4.4 固-固界面黏附的本质 .....	78	6.1.4 固体表面电荷密度和双电层表面电位关系 .....	114
4.4.1 离子键 .....	78	6.2 Stern 双电层 .....	115
4.4.2 共价键 .....	80	6.3 决定电位层和 $\zeta$ 电位 .....	116
4.4.3 分子间相互作用的极性取向力 .....	80	6.3.1 定位离子和决定电位 .....	116
4.4.4 极性分子与非极性分子间的相互作用力 .....	82	6.3.2 $\zeta$ 电位 .....	117
4.4.5 非极性分子间的作用力 .....	83	6.3.3 动电现象 .....	117
4.5 黏附理论 .....	84	6.4 二个双电层间的排斥作用 .....	121
4.5.1 吸附理论 .....	84	6.5 电毛细现象 .....	124
4.5.2 扩散理论 .....	84	6.6 带电的固-液界面和电荷迁移 .....	125
4.5.3 化学黏附理论 .....	88	6.6.1 电位的各种类型和相应电位差意义 .....	125
4.5.4 弱边界层理论 .....	88	6.6.2 Donnan 电势与带电膜 .....	126
4.5.5 粘接中的静电力 .....	88	6.6.3 电极电位与电化学位 .....	128
4.6 摩擦与黏附 .....	89	6.6.4 不可逆现象 .....	128
4.6.1 固体表面的弹性和塑性接触 .....	89	6.7 表面电化学的应用 .....	131
4.6.2 接触表面的黏附 .....	90	6.7.1 电极反应概述 .....	131
4.6.3 摩擦的黏附理论 .....	91	6.7.2 电镀 .....	131
4.7 黏附强度的影响因素及固体材料表面的处理 .....	91	6.7.3 细胞膜内外电位差 .....	132
4.7.1 黏附强度的影响因素 .....	91	6.7.4 离子选择性电极 .....	134
4.7.2 固体材料表面的处理 .....	93	习题 .....	135
习题 .....	95	<b>第 7 章 表面物理化学的应用</b> .....	137
<b>第 5 章 固体表面的吸附</b> .....	96	7.1 膜和膜应用 .....	137
5.1 吸附的定义 .....	96	7.1.1 膜科学技术发展概况 .....	137
5.2 物理吸附和化学吸附 .....	96	7.1.2 膜的分类 .....	137
5.2.1 物理吸附 .....	96	7.1.3 气体吸附膜及其应用 .....	138
5.2.2 化学吸附 .....	97	7.1.4 液液界面及应用 .....	140
5.3 吸附热与等量吸附方程 .....	97	7.1.5 气液膜、泡沫及其应用 .....	149
5.3.1 吸附热 .....	97	7.1.6 人工膜的主要应用 .....	152
5.3.2 吸附热的测定 .....	98	7.2 表面改性 with 功能材料 .....	153
5.3.3 等量吸附方程 .....	99	7.2.1 表面性质及其功能 .....	153
		7.2.2 表面层压改性 .....	155
		7.2.3 表面涂布有机涂料改性 .....	156
		7.2.4 表面非电解镀改性 .....	158

7.2.5 表面化学药物处理改性 .....	161	8.6.2 原理 .....	203
7.2.6 离子注入和等离子体改性 .....	163	8.6.3 俄歇电子能谱仪 .....	203
7.2.7 表面层积体系功能材料 .....	166	8.6.4 俄歇谱的类型：微分谱与直 接谱 .....	204
7.2.8 光学功能材料 .....	167	8.6.5 定性分析 .....	205
7.2.9 纸系感应性材料 .....	169	8.6.6 定量分析 .....	205
7.3 表面活性剂 .....	170	8.6.7 俄歇电子能谱的应用 .....	206
7.3.1 什么是表面活性剂 .....	170	8.7 激光共聚焦显微镜 .....	206
7.3.2 表面活性剂的结构 .....	170	8.7.1 概述 .....	206
7.3.3 表面活性剂的分类 .....	171	8.7.2 基本组成与原理 .....	206
7.3.4 两性表面活性剂 .....	173	8.7.3 LSCM 与普通显微镜的区别 .....	207
7.3.5 高分子表面活性剂与特殊表面 活性剂 .....	174	8.7.4 样品的制备与荧光标记 .....	207
7.3.6 表面活性剂在溶液中的状态 及物性 .....	176	8.7.5 LSCM 在材料学中的应用 .....	207
7.3.7 表面活性剂的应用 .....	179	8.8 透射电子显微镜 .....	209
习题 .....	182	8.8.1 工作原理 .....	209
<b>第8章 表面研究方法</b> .....	183	8.8.2 透射电镜基本成像操作及像 衬度 .....	209
8.1 液体表面张力的测定 .....	183	8.8.3 透射电镜样品的制备 .....	212
8.1.1 毛细管法 .....	183	8.8.4 透射电镜的典型应用 .....	213
8.1.2 最大泡压法 .....	184	8.9 扫描电镜 .....	216
8.1.3 滴重法 .....	184	8.9.1 工作原理 .....	216
8.1.4 圆环法 .....	184	8.9.2 像衬原理 .....	217
8.1.5 吊板法 .....	185	8.9.3 金属材料的几种典型断口的扫 描电镜分析 .....	219
8.2 接触角的测定 .....	185	8.10 高分辨率分析扫描电镜 .....	221
8.3 比表面积测试 .....	186	8.11 高分辨率场发射扫描电镜 .....	222
8.3.1 比表面积定义 .....	186	8.12 原子力显微镜 .....	224
8.3.2 比表面积测定 .....	186	8.12.1 概述 .....	224
8.3.3 ST-03 型比表面测定仪 .....	189	8.12.2 原子力显微镜的理论基础 .....	224
8.4 X 射线衍射分析 .....	190	8.12.3 原子力显微镜的工作原理 .....	224
8.4.1 X 射线的产生 .....	190	8.12.4 AFM 的成像模式 .....	225
8.4.2 X 射线衍射原理 .....	191	8.12.5 针尖-试件之间的相互作用力 .....	225
8.4.3 衍射方向 .....	191	8.12.6 原子力显微镜的应用 .....	227
8.4.4 X 射线衍射分析方法 .....	193	8.13 二次离子质谱 (SIMS) .....	229
8.4.5 X 射线粉末衍射物相定性分析 .....	195	8.13.1 二次离子质谱仪的基本组成和 数据显示模式 .....	229
8.4.6 X 射线粉末衍射物相定量分析 .....	195	8.13.2 二次离子质谱分析方法 .....	229
8.5 X 射线光电子能谱 .....	197	8.14 界面研究新技术 .....	231
8.5.1 概述 .....	197	8.14.1 引言 .....	231
8.5.2 原理 .....	198	8.14.2 弹道电子发射显微术 (BEEM) .....	231
8.5.3 XPS 谱图分析 .....	198	8.14.3 扫描近场光学显微镜 (SNOM) 和光子扫描隧道显微镜 (PSTM) .....	232
8.5.4 定性分析 .....	200	<b>参考文献</b> .....	233
8.5.5 定量分析 .....	200		
8.5.6 X 射线光电子能谱在聚合物表面 结构研究中的应用 .....	201		
8.6 俄歇电子能谱 .....	202		
8.6.1 概述 .....	202		

# 绪 论

自然界的物质一般都是以气、液、固三种状态存在。这三种相态相互接触可以产生五种界面：气-液、气-固、液-液、液-固和固-固界面。而表面物理化学是一门以多相物质为对象，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、性质与吸附性质的变化过程，研究界面性质随物质性质而变化的规律的学科。

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，所以可以将界面看作是由一个相到另一个相的过渡区域。实际上，并不存在两个相间明显的分界面，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，其他的称为界面。其实二者并无严格区分，常常通用。

表面科学由表面物理化学和表面化学物理组成。这二者的区别，主要是二者的偏重不同。前者偏重于研究多相体系界面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，是同一科学领域中不能截然分开的相邻学科。

界面现象的研究是从力学开始的。大约 19 世纪中期或更早一些时候，科学家就开始注意到界面区是具有特殊性质的部位，不均匀体系的许多行为都取决于界面性质的变化。这时，许多科学家对界面现象的研究开始重视。托马斯·杨 (Young T) 在 1805 年指出：系统中两个相接触的均匀流体，从力学的观点来看就像是被一张无限薄的弹性膜分开，界面张力则存在于这一弹性膜中。杨还将界面张力概念推广应用于有固体的系统，导出了联系气液、液固、气固界面张力和接触角的著名的杨氏方程。1906 年，拉普拉斯 (Laplace P S) 导出了弯曲界面两边压力差与界面张力和界面曲率的关系，可以解释毛细管中液体上升或下降的重要现象。1869 年，都普里 (Dupre A) 研究了润湿和黏附现象，将黏附功和结合功与界面张力联系起来。界面热力学的奠基人是吉布斯 (Gibbs)，他在为化学热力学建立框架时同时也包括了界面层的贡献。1875~1878 年，吉布斯总结并发展了前人的研究工作，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。另一个对界面热力学作出重大贡献的是开尔文 (Kelvin)。他在 1859 年将界面扩展时伴随的热与界面张力随温度的变化联系起来。1871 年又导出蒸气压随界面曲率的变化，被称为开尔文方程。1893 年，范德华 (van der Waals) 认识到在界面层中密度实际上连续变化的，有一个分布。他应用了局部自由能 (Helmholtz 函数) 密度的概念，结合范德华方程，并引入半经验修正，从理论上研究了决定于分子间力的状态方程参数与界面张力的关系。范德华的研究可以看作是用统计力学研究界面现象的前奏。另外许多科学家特别是美国科学家朗缪尔 (Langmuir) 对黏附、摩擦、润滑、吸附等表面现象作了大量的研究工作。他于 1913~1943 年间，在表面物理化学领域中有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。因为这方面的成就，他于 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 20 世纪前 40 年内, 表面物理化学迅速发展, 大量的研究成果被广泛地应用于生产, 例如食品、涂料、造纸、橡胶、建材、能源工业、冶金、土壤化学、材料化学和多相催化等。Polany、Langmuir、Rideal、Taylor 和 Emett 等著名的物理学家和化学家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。Griffith 于 1921 年提出裂缝假说, 提出了关于理想脆性材料的 Griffith 方程, 将材料的强度与表面能、裂缝尺寸联系起来。尽管如此, 对于科学领域而言, 表面物理化学在当时并没有形成独立的学科, 只是作为物理化学领域中胶体化学分支的组成部分。

到了 50 年代, 表面物理化学的发展相对于其它化学领域内的学科仍然较为缓慢。各种光谱技术和微观测试技术的不断出现, 使得化学领域中的许多研究工作可以深入到微观水平上进行, 即从基本的分子结构来探讨化学过程的机理。但是这些先进的测试技术在当时还不能很成功地使用于表面现象的研究工作中。因为大多数的微观测试技术都是采用电磁辐射的原理来研究分子的结构, 一般适用于气态或固态, 而表面现象的研究则要求在一个厚度仅几个分子层的准三维区域内进行, 被扫描的横截面积太小, 不一定能满足这些测试技术的要求。其次, 当采用红外光谱、核磁共振、X 射线衍射等进行表面现象研究时 (如表面吸附等), 为获得足够数量的可靠讯号, 要求对较大表面积进行测试。为了比较各种不同测试技术所得的结果, 常常还需要将样品从一个设备送到另一个设备, 因此样品的表面清洁度及复制性不可忽视, 另外还要求有高真空技术。

60 年代初开始, 由于航天技术和电子工业的发展, 表面物理化学发展缓慢的局面有所改善。电子工业和航天技术要求所有的部件尺寸要尽可能的缩小, 增大表面积与体积的比值, 而且材料的表面性质在一定程度上支配着半导体技术和航空工业的发展。这方面的要求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  $10^{-6}$  Pa。另外, 电子计算机和新的表面测试技术的不断引进, 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  $1\text{cm}^2$ ) 上即可进行测试, 并能获得可鉴别的信号。这些新的表征手段促进了表面物理化学研究新局面的形成。60 年代末至 70 年代初, 表面科学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, 表面科学成为了一门独立的学科。

目前, 科学家已经能够在低于微米级的表面上, 获得小于 1% 原子单层 ( $10^3$  原子/ $\text{cm}^2$ ) 的原子信息, 于是可在优于  $10^{-7}$  Pa 的超高真空下, 从分子水平上研究表面现象。不少科学家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。2007 年, 德国科学家 Gerhard Ertl 因“固-气界面基本分子的过程的研究”获得诺贝尔化学奖。Gerhard Ertl 是最早理解表面化学潜力的科学家之一, 他的主要研究成果包括利用铁催化剂表面使氮合成反应的效率大大提高, 以及利用金属铂表面的氧化处理汽车尾气中的一氧化碳等。

表面现象在自然界中随处可见, 并且与生命现象息息相关。所有的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整个自然界中最复杂的表面过程; 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也是一个在叶绿体中进行的表面反应。

此外, 在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、胶黏剂等; 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、土壤改良等均有不同层次的表面物理化学问题。

另外，人们在科研、生产和生活中使用的材料大多为复合体材料，即便是单质材料，也会往往由于裂缝等存在而成为复合体。材料中相与相之间是以界面过渡层分开，而且通过界面产生相互作用或者协同作用。界面组成及结构不同在各个方面和不同程度上影响着材料的宏观性质。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。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。因此，有必要根据表面物理化学和其它相邻基础学科的原则或原理，对材料结构和特性加强研究，达到按指定性能设计材料和制造材料的最终目的。

综上所述，表面物理化学是随着现代科学发展，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。可见，表面物理化学涉及了整个化学学科的各个分支领域，学习它，必须在这些化学分支学科，尤其是物理化学学习的基础上进行。



# 第 1 章 液体的表面张力

通常所见，水滴在不受力或者受力不大时总会形成球体；液体表面由于液体的流动性而常常出现一些弯曲液面，如毛细管内液体的凹液面；某些液滴却在空气中或在另一种不相溶液体内成凸液面，比如肥皂泡。这些都是液体所表现出来的表面现象。物质的表面是指物质两相界面，其中有一相为气相。一般来说，液体由于流动性好、表面性质容易检测等优点，成为研究表面张力，把握其概念的基础。

## 1.1 液体的表面张力

液体表面最基本的特性是倾向收缩，其表现是小液滴呈球形，如小水银珠和荷叶上的水珠，以及液膜自动收缩等现象。这是表面张力和表面自由能作用的结果。

众所周知，分子之间存在着分子间作用力。但是分子在液体相中和表界面上所受到的分子间作用力不同。在液体相中，分子所受到的各个方向的作用力大小相等，方向相反，相互抵消，合力为零。然而处在表面相中的分子，则处在力场不对称的环境中。液体内部分子对表面层中分子的吸引力，远远大于液面上蒸气分子对它的吸引力，使表面层中的分子恒受到指向液体内部的拉力，因而液体表面的分子总是趋于向液体内部移动，力图缩小表面积。从能量的观点来看，处于表面的液体分子受到垂直向液体内部的作用力，因此表面相的液体分子比液体相的分子具有额外的势能。这种势能被称为表面自由能，简称表面能。欲使表面增加，则必须消耗一定数量的能量，相反则会释放出一定的能量。图 1.1 为液体表面分子的受力情况。

体系能量越低越稳定，故液体表面有自动收缩的趋势。我们可以把这种力看作是一种力在牵引表面向表面积小的方向进行。假如用细钢丝制成一个框架，如图 1.2 所示，其一边是可自由活动的金属丝。将此金属丝固定后使框架蘸上一层肥皂膜。若放松金属丝，肥皂膜会自动收缩以减小表面积。这时欲使膜维持不变，需在金属丝上施加一相反的力  $F$ ，其大小与金属丝的长度  $l$  成正比，比例系数以  $\gamma$  表示，因膜有两个面，故可得

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

这种力即为表面张力，单位为  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$  或  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。过去习惯使用  $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， $1 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

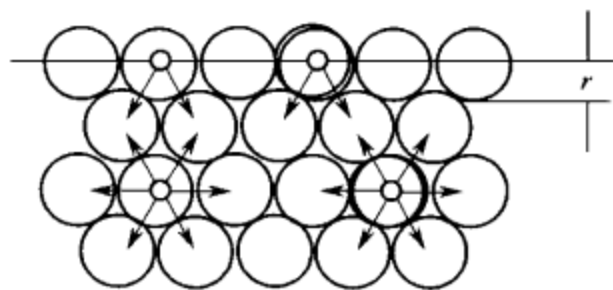


图 1.1 液体表面分子的受力情况

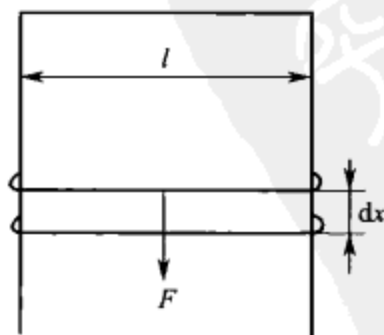


图 1.2 表面张力

我们也可以从另外一个角度来看  $\gamma$ 。若希望使图 1.2 中液膜的面积增大  $dA_s$ ，则需抵抗外力  $F$  使金属丝向右移动  $dx$  距离而做非体积功——表面功。在可逆条件下应忽略摩擦力，故可逆表面功为

$$\delta W_r' = Fdx = 2\gamma ldx = \gamma dA_s \quad (1.2)$$

式中  $dA_s = 2ldx$  为增大的液体表面积，上式可改写为

$$\gamma = \delta W_r' / dA_s \quad (1.3)$$

所以  $\gamma$  亦表示为使液体增加单位表面时环境所需做的可逆功，单位为  $J \cdot m^{-2}$ 。日常生活中，对一块固体进行粉碎时，粉碎产生的颗粒粒径越小，所产生的表面积越多，所需要的能量也越多。

表面张力、单位面积的表面功二者虽为不同的物理量，但它们的数值和量纲却是等同的，因为  $1J = 1N \cdot m$ ，故  $1J \cdot m^{-2} = 1N \cdot m^{-1}$ 。

由以上可知，若扩大物体的表面积，假定此表面积为  $dA$ ，外界要对体系做功，这就意味着在本体相中有分子被外力提拉到表面层，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：

$$Fdx = \gamma 2ldx = \gamma dA \quad (1.4)$$

根据能量最小原理，物体有自发缩小的趋势，表面积缩小时，体系就要对外做功将能量释放出来，表面能降低。

这时有如下热力学自由能的相关公式：

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

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

由于

$$dE = TdS - PdV - \delta W_r$$

式中  $W_r$  为非膨胀功。

因此

$$dG = VdP - SdT - \delta W_r$$

所以，在恒温、恒压下， $dG$  就等于做最大的非膨胀功，即

$$(dG)_{T,p} = -\delta W_r$$

因为表面的最大非膨胀功是  $\gamma dA_s$ ，按热力学规定的正负符号，则

$$dG = (\gamma dA_s)_{T,p,n_i}$$

于是

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p,n_i} \quad (1.5)$$

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的吉布斯自由能的增量。若用单位面积上的吉布斯自由能超量  $G^{us}$ （比表面自由能）表示，则

$$G^{us} = \gamma = H^{us} = TS^{us} \quad (1.6)$$

式中， $H^{us}$ 、 $S^{us}$  分别表示比表面焓和比表面熵。

如果是在等压和表面积不变的情况下观察不同温度对  $G^{us}$  的影响，可将式(1.6)对  $T$  微分，即

$$\left( \frac{\partial G^{us}}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p = -S^{us} \quad (1.7)$$

将式(1.7)代入式(1.6)可得：

$$\gamma = H^{us} + T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (1.8)$$

在凝聚相中  $(pV)^{\text{us}}$  很小, 使  $H^{\text{us}}$  与比表面内能  $E^{\text{us}}$  非常近似地相等, 于是上式可以改写为:

$$E^{\text{us}} = H^{\text{us}} = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \quad (1.9)$$

上式显示出比表面能与比表面自由能的区别和联系。通常来说, 液体的表面张力随温度升高而下降, 所以比表面能  $E^{\text{us}}$  一般大于比表面自由能  $G^{\text{us}}$ 。

有些固态物质采用粉碎、研磨等操作进行分散, 这种操作虽然没有改变体系的总体积, 但是其总表面积是显著增加的, 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

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

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物质移至表面, 使体系增加单位面积表面所产生的 Helmholtz 自由能增加量  $F^{\text{us}}$ , 也有如下关系式:

$$\left( \frac{\partial F^{\text{us}}}{\partial T} \right)_V = -S^{\text{us}} \text{ 和 } \gamma = E^{\text{us}} + T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V \quad (1.10)$$

由于  $F^{\text{us}} = G^{\text{us}} = \gamma$ , 故  $F^{\text{us}}$  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, 一般为恒容体系。这样在许多场合下也使用  $F^{\text{us}}$  (或  $E^{\text{us}}$ ), 提供了以表面内能来计算表面张力的途径。

以上讨论说明了表面张力和比表面自由能都可以用来对平衡表面进行数学处理, 并且它们在数值上是相等的。但是它们数值上的相等并不等同于物理意义的相同。比表面自由能表示产生单位面积新表面使体系自由能的增加量, 或表示物质在本体相中被迁移至表面层而形成单位面积新表面所消耗的可逆功; 表面张力则表示物质表面微粒间存在一种平行于表平面的力, 这种力导致液体表面的收缩, 从而能够维持最小表面积, 也就是说表面张力的大小反映了表面自动收缩趋势的大小。不过对于液体表面使用表面张力的概念, 很容易导致一个错误的概念, 即可以通过将表面分子间距增大的方法来扩大液体表面积。由于液体分子的流动性, 液体表面积增加总是本体相的分子迁移到表面区, 把液面想像成和橡胶膜一样是不正确的。我们知道, 橡胶膜的张力随面积增加而增加, 而液体的表面张力并不随表面大小而变。因此, 对于液体来说, 倒不如用表面自由能在概念上更为确切, 并且有利于使用化学热力学的方法来处理表面相。

一般来说, 液体的表面张力是随温度上升而线形降低的, 即表面张力温度系数 ( $d\gamma/dT$ ) 均为负值, 如图 1.3 所示。同时在图中可以看到, 虽然各种液体的表面张力相差很大,

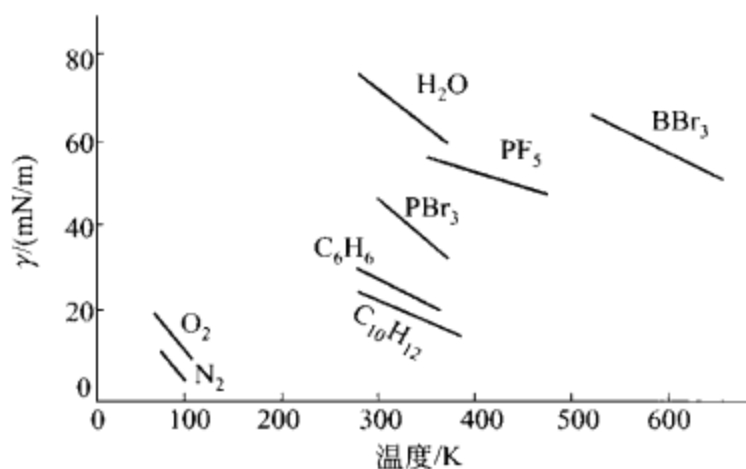


图 1.3 一些液体的表面张力-温度关系

各自的  $\gamma$ - $T$  直线的斜率却相差不大。常温下, 有机化合物同系物的  $-d\gamma/dT$  值随碳原子数增加而逐渐降低, 并趋向一定值。对于极性有机物, 碳原子数增至 10 附近即可达到稳定温度关系的  $-d\gamma/dT$  值, 而非极性有机化合物则要求高得多的碳原子数才行。不过需要注意的是, 液体的表面张力与温度的线形关系并不严格成立。一方面, 液体在达到它的临界温度以前 (约相差 30K 以内), 表面张力随温度的变化已明显偏离线形关系; 另一方面, 即使在一



般温度下也非准确的线性关系。个别液体的表面张力温度系数甚至为正值，例如液体金属铜和锌就是这样。

现今表面张力与温度的关系仍然是用一些经验或半经验的关系式来进行联系的，可分为两类，一类为线形方程或其改进式，例如最简单的是

$$\gamma = \gamma_0 (1 - bT) \quad (1.11)$$

式中  $b$  为表面张力的温度系数。由此公式可以得出， $\gamma_0$  应为 0K 时的液体表面张力，但实际上液体在这时已变为固体， $\gamma_0$  只是充当一个常数。考虑到临界温度时液体表面张力将为零的现象，van der Waals 得出

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^n \quad (1.12)$$

式中  $T_c$  代表液体的临界温度，指数  $n$  一般为接近 1 的常数。液体金属的  $n$  为 1，有机物的  $n$  约为 11/9。有人研究过烷烃的表面张力与对比温度的关系，发现从乙烷到十六烷的 15 种烷烃近似为一条曲线，即它们的表面张力对比温度系数大致相同。

另一类表面张力-温度关系表达式为多项式，

$$\gamma = \gamma_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots \quad (1.13)$$

例如，Harkins 测定的水表面张力与温度的关系被表示为

$$\gamma = 75.796 - 0.145t - 0.00024t^2 \quad (1.14)$$

此式的使用温度范围是 10~60°C。

压力对表面张力影响问题要复杂得多。通常，液体表面张力随大气压力变化不大。但是，液体表面张力是气液界面的特性，与构成界面的两相的化学成分有关。为了增加体系的压力，气相中必须有传递压力的气体。随气体不同，它的吸附作用、溶解作用均不相同，对表面张力的影响也就各异。

## 1.2 拉普拉斯方程

一般来说，将一毛细管插入液体中，有的液体（例如汞）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。这时可设想为汞与管壁接触的表面（或界面）张力产生一个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，致使毛细管中的汞液面总是停留在低于汞液面之处。而有的液体（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，可以想像为水的凹态弯曲表面也受到了一个附加压力。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面中心一边。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联系。

描述一个曲面一般需要两个曲率半径，只有曲面为球面时，两个曲率半径才能等同。如图 1.4 表示一个任意曲面都可以用两个相互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，此表面就扩大成为  $A'B'C'D'$ ，相应的弧长分别增加至  $x+dx$  和  $y+dy$

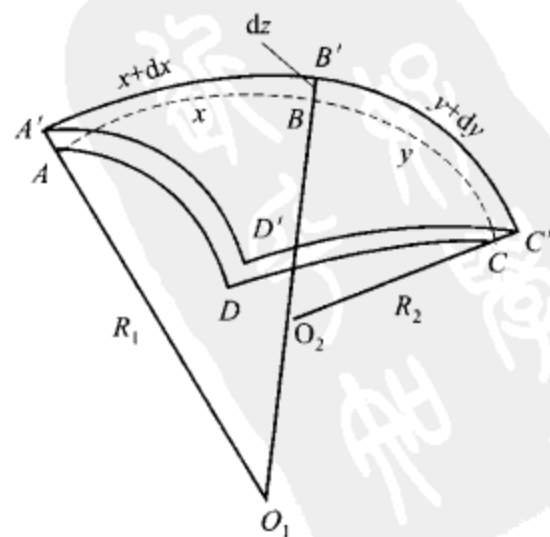


图 1.4 曲面  $ABCD$  扩大至  $A'B'C'D'$

dy, 则曲面面积的变化为:

$$dA = (x+dx)(y+dy) - xy = xdy + ydx + dxdy \approx xdy + ydx \quad (1.15)$$

从上节可知, 形成新表面的表面自由能增量为  $\gamma dA_s$ , 则

$$dG = \gamma(xdy + ydx) \quad (1.16)$$

如此扩大表面时, 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  $\Delta P$  (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:

$$\frac{(y+dy)+y}{2} dz \frac{(x+dx)+x}{2} \approx xydz \quad (1.17)$$

也就是说  $\Delta P$  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

$$\begin{aligned} \gamma(xdy + ydx) &= \Delta P(xyz) \\ \Delta P &= \gamma(xdy + ydx)/(xyz) \end{aligned} \quad (1.18)$$

根据相似三角形几何定理

$$\frac{x+dx}{R_1+dz} = \frac{x}{R_1}, \quad \frac{y+dy}{R_2+dz} = \frac{y}{R_2} \quad (1.19)$$

即

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

将此式代入式(1.18)式可得:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.20)$$

这就是拉普拉斯 (Laplace) 方程。

现在讨论拉普拉斯方程中的几个特殊情况。

#### ① 球面

因  $R_1 = R_2 = R$ , 则

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.21)$$

若是液滴球面,  $R$  为正值, 对于液体中气泡,  $R$  为负值。

#### 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相等, 都指向气泡中心, 可以认为其表面积为一般液中气泡的 2 倍。则

$$\Delta P = 2 \frac{2\gamma}{R} = 4 \frac{\gamma}{R} \quad (1.22)$$

#### ③ 圆柱形面

设  $R_1 = \infty$ , 则

$$\Delta P = \frac{\gamma}{R_2} \quad (1.23)$$

#### 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表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。

需要注意的是，在许多情况下，当表面从一个位置移动至另一个位置时，其曲率半径也随之改变了，即  $\Delta P$  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。

### 1.3 液体表面张力的测定

测定液体表面张力的方法有很多，根据它们的特点，某些方法较适用于纯液体，某些方法较适用于溶液。适用于纯液体的有毛细管法、最大泡压法、圆环法、吊板法、悬滴法、滴重法；适用于溶液的有滴重法、吊板法、座滴法。下面对这些方法简介如下。

#### 1.3.1 毛细管法

毛细管法是测量表面张力最为精确的方法，这不仅是因为该方法有比较完整的理论，而且因为其实验条件可以严密控制。

毛细管法需要进行一些近似处理，当液体完全润湿管壁时，液-气界面与固体表面的夹角（接触角）为零，则交界处的液体表面与管壁平行而且相切，整个页面呈凹态形状。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 1.5 所示。上节①的解析可知，在  $R_1=R_2=r$ （毛细管半径）的条件下，式(1.20)可用

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.24)$$

代替。

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

$$\Delta P = \Delta \rho g h = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.25)$$

或令

$$a^2 = rh = \frac{2\gamma}{\Delta \rho g} \quad (1.26)$$

式中， $\Delta \rho$  是液、气两相密度差； $g$  为重力加速度； $a$  是毛细常数。

若液体完全不湿润毛细管，公式(1.24)仍然可用。但此时的液体呈凸液面而发生毛细

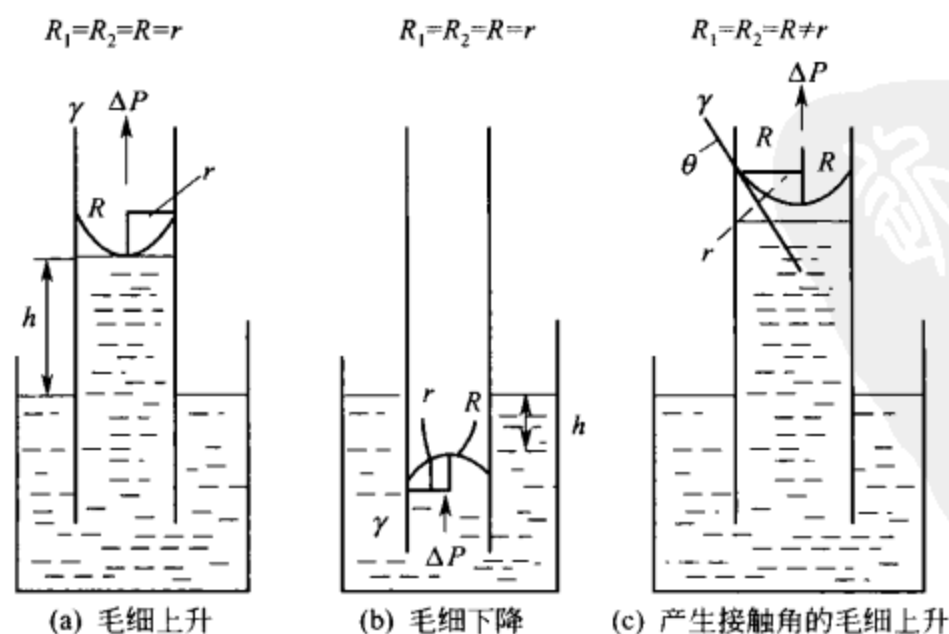


图 1.5 毛细现象

下降, 则  $h$  代表毛细下降深度, 见图 1.5(b)。通常的情况是液体与圆柱形毛细管间的接触角  $\theta$  介于  $0 \sim 180^\circ$ , 即液体对毛细管的润湿程度处于完全润湿和完全不湿润之间的情况, 见图 1.5(c)。

设弯月面仍为球形,  $R_1 = R_2$  而不等于毛细管半径  $r$ 。从图 1.5(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, 公式(1.25) 可改写为:

$$\Delta\rho gh = \frac{2\gamma}{r} \cos\theta \quad (1.27)$$

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  $\theta$  即可确定液体的表面张力。

### 1.3.2 最大泡压法

最大泡压法也是一种常用的测定液体表面张力的方法。这种方法是将一根毛细管插入被测液体中, 从管内缓慢地通入惰性气体对管中的液体施加压力, 使它能在管端形成气泡逸出, 如图 1.6 所示。

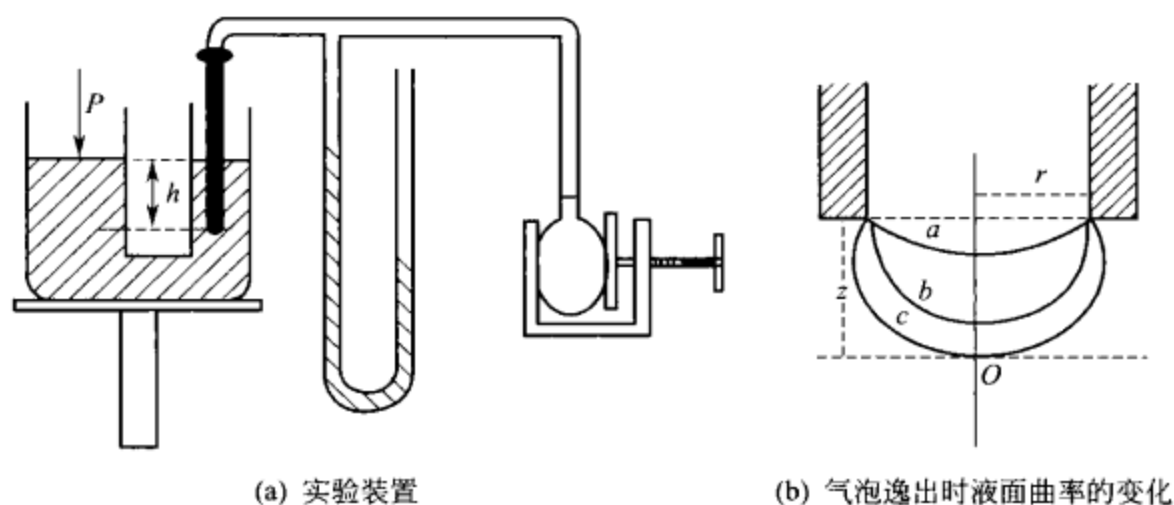


图 1.6 最大泡压法

当上述的管径较小时, 可以假定所产生的气泡都是曲面的一部分, 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, 它正好等于毛细管半径。如果气泡的半径达到了最小,  $\Delta P$  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 形压力计 (其中液体的密度为  $\rho$ , 两液柱的高度差为  $\Delta l$ ),  $\Delta P_{\max}$  就能自实验测得, 由于

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

$$\rho = \rho_{\text{液}} - \rho_{\text{气}}$$

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

假如待测液体能润湿毛细管, 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  $\Delta P_{\max}$  应是:

$$\frac{2\gamma}{r} = \Delta P_{\max} = \Delta \rho g \Delta l - P_{\text{液}} \quad (1.28)$$

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

$$\Delta \rho' = \rho' - \rho_{\text{气}}$$

$\rho'$  是待测液体的密度。当毛细管端切液面时,  $h=0$ , 则  $P_{\text{液}}$  可略去。

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。若所用的毛细管较粗, 管端逸出的气泡与球状有显著的差异。但是使用很细的毛细管, 该法测定精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; 此法也可用于测定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

滴重法是一种具有统计平均性质又较为精确而方便的方法。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 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, 就可按泰特 (Tate) 定律:

$$W = mg = 2\pi R \gamma \quad (1.29)$$

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间周长和液体表面张力的乘积, 式中  $R$  为液滴顶部半径。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。

需要注意的是, 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 (如图 1.8 所示)。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要比计算值小得多。

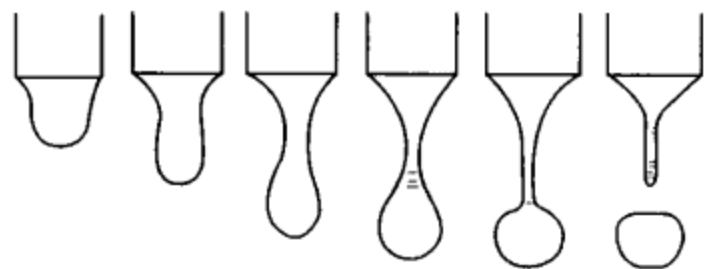


图 1.8 液滴落下的快速摄影图

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, 便可在式 (1.29) 中引入修正系数  $f$ , 则

$$mg = 2\pi R \gamma f \quad (1.30)$$

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做实验, 发现如下关系

$$f = \phi\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right) \quad (1.31)$$

函数式中  $V$  是液滴的体积。

对于密度一致的液体或溶液, 可以采用液滴体积法测定其表面张力较为方便。设液滴的



图 1.7 滴重法 (液滴和管尖的比例是放大的)



体积为  $V$ ，密度为  $\rho$ ，代入式(1.30) 可得

$$\rho g V = 2\pi r \gamma \quad \text{或} \quad \gamma = \rho g V / 2\pi r f \quad (1.32)$$

应用此方法实验时，管尖要磨平，不能有缺口。对于挥发性液体，必须将实验系统密封好，以防止蒸发而引起损失，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  $\gamma_{12}$ ：

$$\gamma_{12} = (\rho_1 - \rho_2) g V / 2\pi r f \quad (1.33)$$

式中  $\rho_1$ 、 $\rho_2$  分别为两种液体的密度。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 圆环法

圆环法也称吊环法，应用比较广泛。从表面张力的基本概念得知，欲使浸在液面上金属环脱离液面，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。

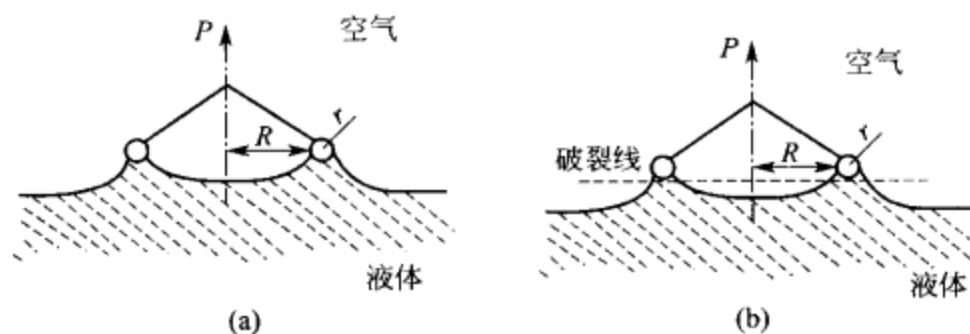


图 1.9 圆环法示意图

如图 1.9 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

$$P = W_{\text{吊环}} + 2\pi R' \gamma + 2\pi(R' + 2r)\gamma = W_{\text{吊环}} + 4\pi R \gamma \quad (1.34)$$

式中， $W_{\text{吊环}}$  是吊环自身重量； $r$  是环丝的半径，环的外半径是  $R' + 2r$ ，环的平均半径是  $R$ 。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

$$F = P - W_{\text{吊环}} = 4\pi R \gamma \quad (1.35)$$

其实按照式(1.34) 计算的表面张力是不正确的，这是因为被拉起的液体不能确定是圆柱形的，而是像图 1.9(b) 中所示的那样。Harkins 和 Jordan 模拟了滴重法中所采用的办法，即引进了校正因子  $f$ ，并证明  $f$  与  $R$ 、 $V$ 、 $r$  有关，故式(1.34) 为

$$\gamma = \frac{P - W_{\text{吊环}}}{4\pi R} f(R^3/V, R/r) \quad (1.36)$$

图 1.10 是在一定的  $R/r$  比值下，以  $f$  对  $R^3/V$  所作的一系列曲线，反映了它们所得数据表的概貌。

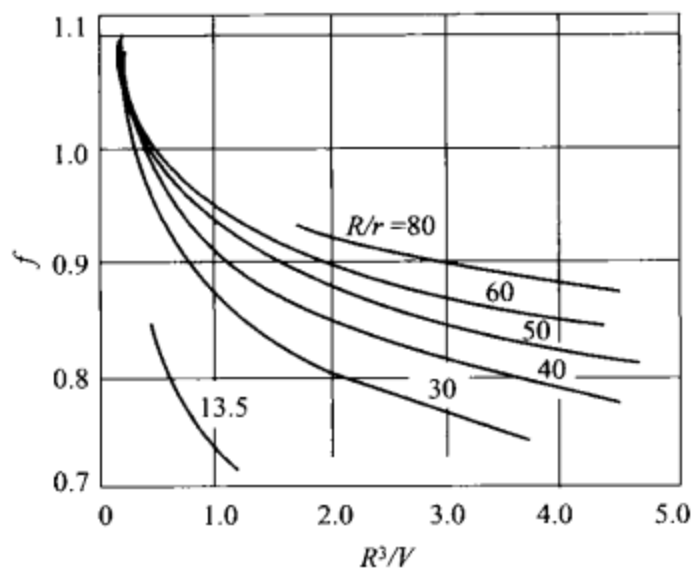


图 1.10 圆环法的校正因子

圆环法也可用于液-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。环使用前最好经过灼烧,以去除表面的污渍。通常使用一个能使液面不断溢出的容器,使液面始终保持干净。

### 1.3.5 吊板法

吊板法的原理与圆环法类似。Wilhelmy 采用平板部分垂直插入液体,底边与液体接触,平板用细丝挂在天平的一端,在天平的另一端加上砝码直到平板达到平衡不再移动为止。此时砝码的重量就是被提上来的液体加上平板自身的重量,如图 1.11 所示。

由此可知:

$$W_{\text{砝码}} = W_{\text{板}} + 2(l+t)\gamma\cos\theta \quad (1.37)$$

$l$  为长方形竖平板与液体表面接触的底边长度,  $t$  是平板厚度。若取  $t \rightarrow 0$ , 由于接触角  $\theta$  难于测准, 故不能以式 (1.37) 测求  $\gamma$  值。一般是使  $\theta \rightarrow 0$ , 而  $\cos\theta \rightarrow 1$ , 则上式变为:

$$W_{\text{砝码}} = W_{\text{板}} + 2l\gamma, \Delta W = W_{\text{砝码}} - W_{\text{板}} = 2l\gamma \quad (1.38)$$

由此式计算所得的表面张力  $\gamma$  值可准确至 0.1%。在测定表面张力时, 平板实际上只有一小部分浸入液体, 故其浮力项可以忽略不计, 但在应用吊板法测定界面张力时, 则必须要考虑浮力。

另外可以用一种静态的吊板法测定表面张力。如图 1.11 所示, 将平板插入液体后, 如果该液体对平板湿润, 则产生毛细升高现象,  $h$  为液面升高端点力水平液面的距离,  $\theta$  为接触角, 根据 Laplace 方程, 假设其中是  $R_2 \rightarrow \infty$ , 所以

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

令

$$P = y' \quad y'' = P \frac{dP}{dy}$$

$$\frac{2\gamma}{a^2} = \frac{P \frac{dP}{dy}}{(1+P^2)^{3/2}}$$

$$\int_0^h \frac{2\gamma}{a^2} dy = \int_0^{\tan(90^\circ+\theta)} \frac{P}{(1+P^2)^{3/2}} dP$$

$$\frac{h^2}{a^2} = 1 - \sin\theta \quad (1.39)$$

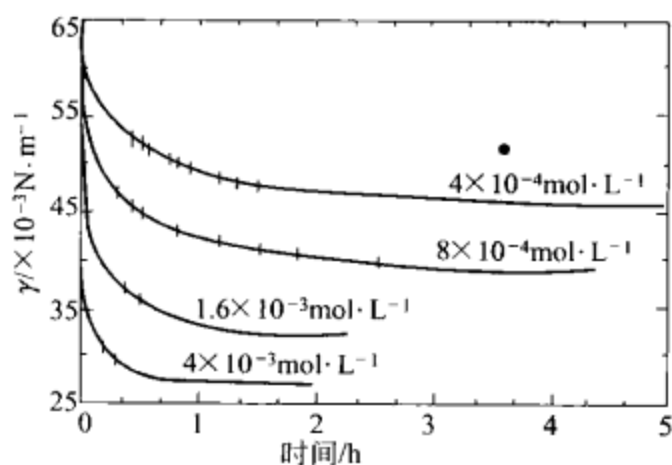


图 1.12 十二烷基磺酸钠水溶液表面张力随时间的变化曲线

这样, 如果在用分离法测定  $W_{\text{砝码}}$  的同时, 有用一台测高计测定  $h$ , 用式 (1.38) 和公式 (1.39) 就可以在一个实验中同时测定液体的表面张力和平板材料与该液体的接触角。

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。但为了使吊板全被待测液体湿润, 则需要预先将吊板加工成粗糙表面, 并处理得非常洁净。图 1.12 是应用吊板法测定十二烷基磺酸钠的水溶液的表面张力随时间的变化。

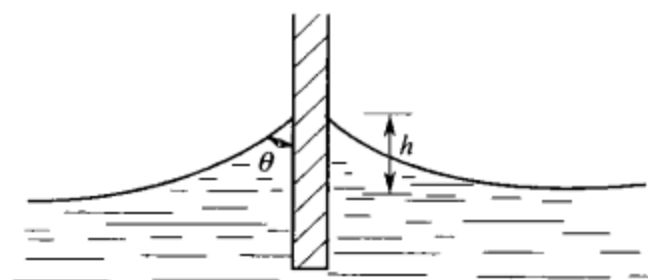


图 1.11 吊板法图示

### 1.3.6 静态法

静态法是根据液滴或气泡在静止时的形态来测定表面张力的方法。为了使能量减小，液滴或气泡有成球状的趋势，而流体静压力（承受的重力产生）有使其变形的趋势。表面能与表面积有关，表面积与半径的二次方成正比；但是重力作用产生的畸变作用却与体积有关，而体积又与半径的三次方成正比关系。所以，小液滴（或小气泡）易于成球形，大液滴（或大气泡）易于变形。同理，若两种液体密度相同，则一种液体在另一种液体中将呈球形。当重力与表面张力相平衡时，就能利用这种关系来求得液体的表面张力。图 1.13 是静态法的各种情形，根据其形状，静态法分为悬滴法和躺滴法，应用  $\gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \Delta\rho g z + \frac{2\gamma}{b}$  可求得其表面张力。

这种方法的测定要求液体形成液滴或气泡时没有扰动，然后设法测定其大小，例如拍摄照片。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

如图 1.13(a) 所示，一个悬滴逐渐增大时，存在着两个作用，一为流体静压力差 ( $\Delta P$ ) 的变化，另一为顶端点曲率变化而引起附加压强的作用。当两个作用达到平衡时，悬滴形状稳定不变。

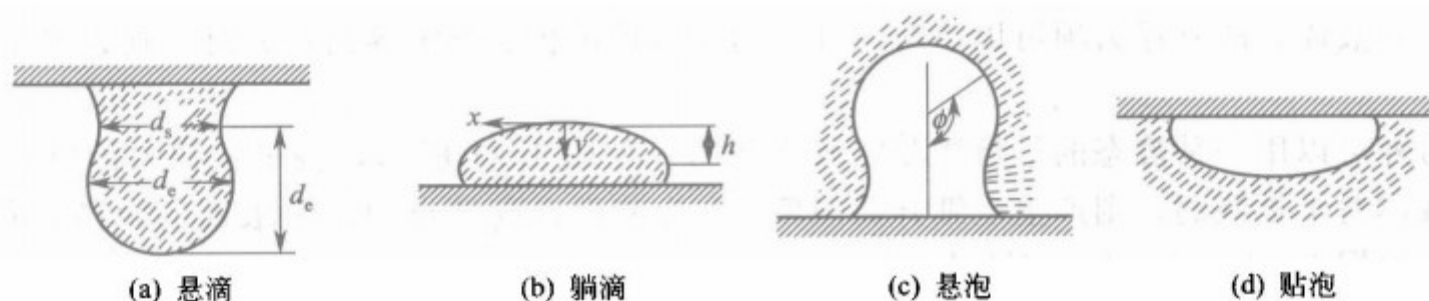


图 1.13 或躺或悬（贴）的滴和泡的各种形状

Andreas 等认为决定形状的量中最易测定的是  $S = d_s/d_e$ 。  $d_e$  是赤道直径，  $d_s$  是离滴底向上距离为  $d_e$  处的直径，可由照相和比长仪等确定。

Andreas 等测定了硬脂酸钠溶液表面张力随时间的变化，图 1.14 是指某指定溶液的液

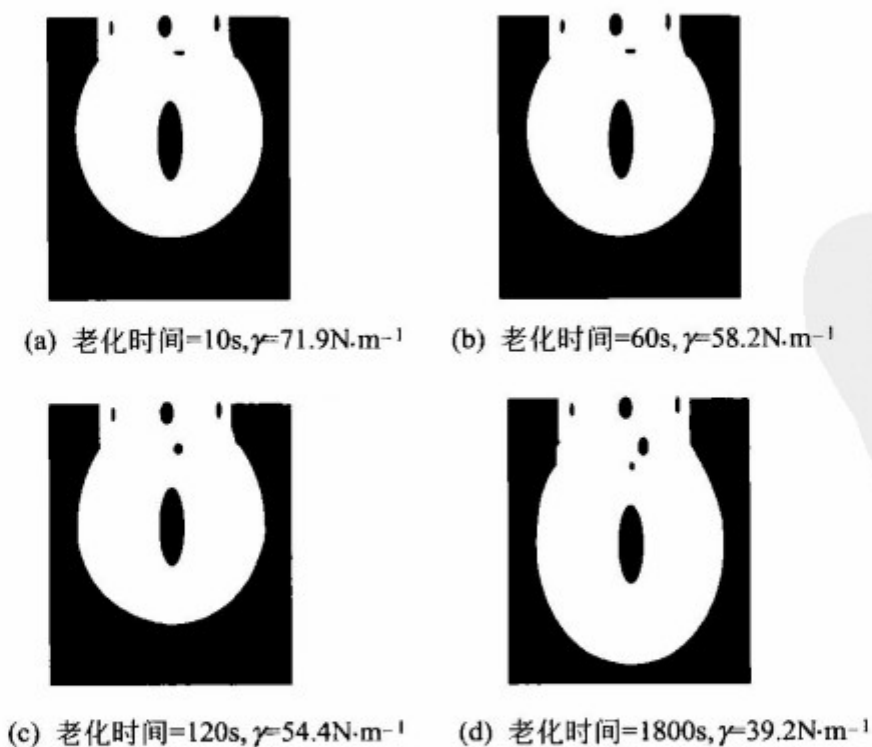


图 1.14 硬脂酸钠溶液的悬滴形状和时间的关系

滴老化时的典型结果，与图 1.12 中十二烷基硫酸钠的情形相似，表面张力有相当大的改变。

悬滴法是一种应用很广泛的方法，只需要少量的液体，而且适用于高温测定或原料有反应活性这样一些实验较困难的场合。若采用好的光学设备，则精确度可达千分之几；但 Stauffer 指出在用形状因子  $S$  值小的液滴时，误差会扩大。

### (2) 躺滴或贴泡法

躺滴和贴泡都是对称的，但在表面张力测定中前者更普通，因此主要讨论这种情形。Porter 认为，当液滴相当大，且  $R_1$  和  $R_2$  比较也相当大时， $h_2/2r_2$  和  $a_2/2r_2$  之差  $\Delta$  与  $h/r$  的关系可精确地用下述经验公式表示：

$$\Delta = 0.3047(h^3/r^3)(1 - 4h^2/r^2) \quad (1.40)$$

其中， $r$  是赤道半径； $h$  是顶点到赤道平面的距离。 $r$  和  $h$  均可在实验中直接测定，然后算出毛细常数，继而算出表面张力。Wheeler 等人曾认真地做了试验和详细的讨论，其结果可准确至 0.2%。

### 1.3.7 动态法

无论是毛细上升、吊板法，还是悬滴、躺滴或贴泡这些方法，涉及的都是静止的表面。从这意义上说，这些方法基本上是属于平衡方法。如以上曾看到，这类方法也能用来测量溶液表面张力的缓慢变化。但是，若为研究极短时间内的表面老化和松弛效应，则就需要动态法了。各种脱离法在临界点时发生的表面扩张是动态的，但很难确定正确的表面老化时间。下面讨论的方法却能解决问题。

从非圆形孔口出来的射流是力学上不稳定的，不仅会最终破裂成很多小滴，而且更直接地反映在起始的横截面不是圆。这是因为液体的动量带动它经过所要求的圆形横截面时，会在射流中发展出振动，从图 1.15 可以得到说明。

Lord Rayleigh 首先在 1897 年发展了数学处理，Sutherland 曾评论过 Bohr 的更严格的处理，他给出的公式是：

$$\gamma_{\text{表观}} = \frac{4\rho v^2(1 + 37b^2/24r^2)}{6r\lambda^2(1 + 5\pi^2 r^2/3\lambda^2)}$$

式中， $\rho$  是液体的密度； $v$  是体积速度； $\lambda$  是波长； $r$  是最大半径与最小半径之和； $b$  是二者之差。所需要的射流尺寸是用光学方法测

定的。在典型的实验中，射流的尺寸约为 0.03cm，流速约为  $1\text{mL} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，这样给出的  $\lambda$  值约为 0.5cm 左右。作为一级近似，在指定的结节上，表面的老化时间正好是由孔口算起的距离除以射流的线速度，在上述例子中，约为 1ms/波长。

在时间小于约 5ms 时，必需加校正。这种校正是由于下列事实引起的：在孔口内的液体表面速度为零，而在从孔口射出几个波长后增加到射流速度。

若欲研究的空气-液体界面的老化时间在十分之几秒的范围内，则振动射流法就不适用了。但却可用另一种根据下落液柱的形状以测定表面张力的方法。因为静水压力随离孔口的距离  $h$  的增大而增加，故线速度也随  $h$  的增大而增大；同时根据物料平衡的要求，液柱的横截面必相应地减小。表面张力起着对抗这种横截面收缩的作用。

### 1.3.8 界（表）面张力的半经验估算方法

#### (1) 纯液体与气体间的界（表）面张力

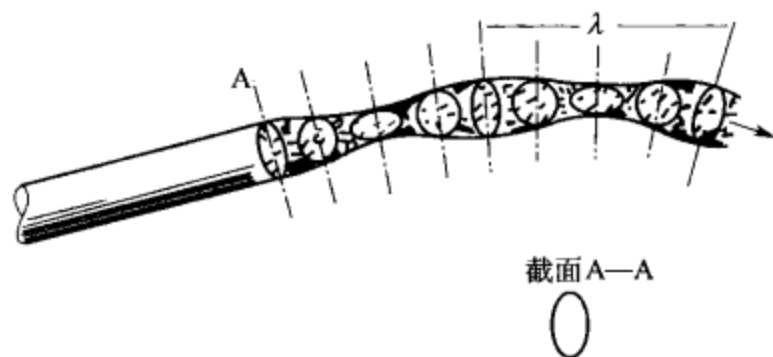


图 1.15 在椭圆射流中的振动

麦克略特 (Macleod D B) 在 1923 年提出下式:

$$\gamma^{1/4} = [p](\rho_l - \rho_g)$$

式中,  $\rho_l$  和  $\rho_g$  分别是液体和气体的密度;  $[p]$  是一个与温度无关的物质特性参数。1924 年, 苏登 (Sugden S) 将  $[p]$  称为等张比容, 并指出它可以由分子结构估计。等张比容的物理意义可由上式看出, 将式等号右边  $\rho_l - \rho_g \approx \rho_l$ , 移到等号左边, 其倒数即比容,  $[p]$  相当于表面张力一定时的比容。由于等张比容决定于分子体积, 与温度无关, 因而有一定的加和性。实践中已发展了一种基团加和法, 可根据分子结构得到  $[p]$ , 然后利用上式计算  $\gamma$ 。此法特别适用于有氢键的分子, 误差通常小于 5%。此外, 还有一种对应状态方法, 它将无因次群  $\gamma/p_c^{2/3}(RT_c)^{1/3}$  表达为对比温度  $T_r$  的普遍化函数, 适用于非氢键液体, 误差通常小于 5%。

## (2) 液体混合物与气体间的界 (表) 面张力

对界面相有  $G^\sigma = \sigma A_s + \sum_i \mu_i^\sigma n_i^\sigma$ , 若将界面面积  $A_s$  近似表示为:

$$A_s = \sum_i n_i^\sigma A_{si}$$

式中  $A_{si}$  是纯组分  $i$  的摩尔界面面积。则界面相吉布斯能变为:

$$G^\sigma = \sum_i n_i^\sigma (A_{si}\sigma + \mu_i^\sigma)$$

它与一般体相的  $G = \sum_i n_i \mu_i$  相较, 可见要用  $A_{si}\sigma + \mu_i^\sigma$  代替  $\mu_i$ 。

## (3) 液液界面张力

安东诺夫 (Antonow G) 1907 年提出下式,

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_\alpha + \gamma_\beta + 2(\gamma_\alpha \gamma_\beta)^{1/2}$$

式中,  $\gamma_\alpha$  和  $\gamma_\beta$  是  $\alpha$  液相和  $\beta$  液相各自的表面张力;  $\gamma_{\alpha\beta}$  则为  $\alpha$  和  $\beta$  间的界面张力。该式可近似用于水-烃界面和水-氟代烃界面, 但不适用于水-有机物 (除烃外) 界面。1971 年, 戈特 (Good R J) 建议在式右末项上添加经验参数  $\phi$ , 其值在 0.5 到 1.15 之间。

## 1.3.9 界面张力的理论研究

气液界 (表) 面张力的理论基础是统计力学的正则系统或巨正则系统方法。以前者为例,  $A = -kT \ln Z$ ,  $Z$  是正则分配函数, 而  $Z = \sum_i e^{-E_i/kT}$ ,  $E_i$  是系统处于某微观状态  $i$  时所有分子相互作用能的总和。利用界面张力与热力学函数的关系式可得:

$$\gamma = \left( \frac{\partial A^\sigma}{\partial A_s} \right)_{T, V, n_j} = -kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial A_s} \right)_{T, V, n_j}$$

这个式子可作为用统计力学进行界面张力理论研究的出发点, 采用一定的分子间力模型, 原则上可利用此式得到  $\gamma$ 。具体进行时需采用在分布函数基础上的积分方程方法。

用统计力学研究界面张力的另一条有效途径是计算机分子模拟, 利用 MC 和 MD 方法可以在一定分子间力模型基础上得到的数值  $\gamma$ 。然而, 理论研究目前离实际应用还较远。

## 1.4 开尔文方程及其应用

### 1.4.1 开尔文方程

在一定温度和外压下, 纯液体有一定的饱和蒸气压, 但这只是对平液面而言。实验表明, 微小液滴上的饱和蒸气压要高于相应平液面上的饱和蒸气压, 这不仅与物质的本性、温度及外压有关, 还与液滴的大小即其曲率半径有关。

设有物质的量为  $dn$  的微量液体, 由平液面转移到半径为  $r$  的小液滴的表面上, 使小液滴的半径由  $r$  增加到  $r + dr$ , 面积由  $4\pi r^2$  增加到  $4\pi(r + dr)^2$ , 面积的增量为  $8\pi r dr$ , 此过程



表面吉布斯自由能增加了  $8\pi r dr$ 。如果这一过程是由于  $dn$  的液体从具有  $p_r$  蒸气压的小液滴上而引起的, 则吉布斯自由能的增量为  $(dn)RT\ln(p_r/p)$  (假设蒸气是理想气体)。两过程的始态及末态均相同, 吉布斯自由能的增量相等, 有

$$(dn)RT\ln \frac{p_r}{p} = 8\pi r \gamma dr$$

由于

$$dn = 4\pi r^2 (dr) \rho / M$$

于是

$$RT\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r} = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (1.41)$$

式中,  $\rho$ 、 $M$  和  $V_m$  分别为液体的密度、摩尔质量和摩尔体积。式(1.41) 就是著名的开尔文 (Kelvin) 方程。对于在一定温度下的某液态物质而言, 式中的  $T$ 、 $M$ 、 $\gamma$ 、 $\rho$  皆为定值, 此时  $p_r$  只是  $r$  的函数。

或者, 可将液面从平面到球面的过程看作对液体自  $p_r \rightarrow p_r + \Delta p = p$  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

$$\text{液体部分} \quad \Delta G_l = \int_{p_r}^{p_r + \Delta p} V_m dp = V_m \Delta p = \frac{2V_m \gamma}{r}$$

或者

$$\Delta G_l = V_m \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

蒸气部分的

$$\Delta G_g = \int_{p_r}^{p_r + \Delta p} V_m dp = RT \ln \frac{p}{p_r}$$

由于气、液处于平衡态, 所以液体部分与气体部分的化学势相等, 因此

$$RT \ln \frac{p}{p_r} = \frac{2V_m \gamma}{r} = \frac{2M\gamma}{\rho r}$$

由开尔文方程可知, 在一定温度下, 液滴越小, 饱和蒸气压越大; 当半径减小到 10~9mm 时, 其饱和蒸气压几乎为平液面的 3 倍。对于凹液面, 由于半径  $r$  为负值, 即气泡内的液面弯曲会使其蒸气压反而小于平液面, 正好与  $p/p_r$  的计算结果相反。

开尔文方程可以说明许多表面现象。例如在毛细管内, 某液体若能润湿管壁, 管内液面将呈凹液面。在某温度下, 蒸气对平液面尚未达到饱和, 但对在毛细管内的凹液面来讲, 可能已经达到过饱和状态, 这时蒸气在毛细管内将凝结成液体, 这种现象称为毛细管凝结。硅胶是一种多孔性物质。具有很大的内表面, 可自动地吸附空气中的水蒸气, 在毛细管内发生凝结现象, 而达到使空气干燥的目的。

开尔文方程也可用于气-固界面的计算, 此时  $\gamma$  是固体的表面张力,  $\rho$  是固体的密度。同样, 颗粒半径越小的固体具有越高的饱和蒸气压。但是, 固体很难成为严格的球形, 而且不同晶面的表面张力有所不同, 所以将开尔文方程用于固体颗粒大小与蒸气压关系只能作粗略的计算。

#### 1.4.2 开尔文方程的适用范围

开尔文方程是一个热力学方程, 只要满足  $2\sigma/r \gg |p_r - p|$ , 其正确性毋庸置疑。然而当曲率很大即  $r$  很小时, 界面张力是否仍和通常的相同。1949 年, 托尔曼 (Tolman R C) 根据热力学分析, 认为当曲率很大时, 界面张力将发生变化。1968 年, 梅尔路斯 (Melrose J C) 进一步给出:

$$\sigma_r = \sigma_{r=\infty} (1 \pm \delta/r)$$

式中对凸面取负值, 对凹面取正值,  $\delta$  大体上就是界面层的厚度, 对环己烷约 0.5nm。当  $r=1\text{nm}$ , 对  $\sigma$  的校正按上式可达 50%。然而 1981 年锡纳努格鲁 (Sinanoglu O) 进行理论分

析得出, 对于具有范德华力的液体, 当液滴或凹面的半径小到可与分子比拟时, 其比界面能仍和平面的相同。1980 年, 费休 (Fisher L R) 等对两个交叉的间距为纳米级的圆筒形云母薄片间凝结的液体, 进行极为精密的受力测定, 结果表明, 说明表面张力不变。1988 年克里斯顿孙 (Christensen H K) 也发现, 液态水当  $r=2\text{nm}$  时也可认为表面张力未变。开尔文方程的应用范围是一个值得进一步探讨的问题。

### 1.4.3 亚稳状态

因系统分散度增加、粒径减小而引起的液体或固体饱和蒸气压升高的现象, 只有在颗粒的粒径很小时, 才会达到可以觉察的程度。由开尔文方程可知, 液面的曲率半径会影响其蒸气压。蒸气冷凝、液体凝固和沸腾以及溶液结晶等过程中, 由于要从无到有生成新相, 故而最初声称的新相是极其微小的。由于新相难以生成, 进而会产生过饱和蒸气、过冷或过热液体, 以及过饱和溶液等。这些状态均是亚稳状态, 是热力学不完全稳定状态。一旦新相生成, 亚稳状态则失去稳定, 而最终达到稳定的相态。

#### (1) 过饱和蒸气和过热液体

恒温下将不饱和的蒸气加压, 若压力超过该温度下液体的饱和蒸气压  $p_0$ , 仍不出现液体, 那么这种蒸气称过饱和蒸气。过热液体则是指恒定外压下, 在开口容器中加热液体, 若温度超过该压力下液体的沸点, 仍不发生沸腾, 这种液体就称过热液体。

假设当蒸气凝结成液体时, 刚出现的液体必然是微小的液滴, 设其半径为  $r$ , 其饱和蒸气压为  $p_g$ 。则按 Kelvin 方程:

$$\ln \frac{p_g}{p_r} = \frac{2V_m \gamma}{r}$$

也即要出现小液滴, 蒸气压必须满足:  $p_g > p_0$ , 就是说, 压力为  $p_r$  的蒸气对小液滴并未饱和, 故小液滴不会出现直到压力增大超过  $p_g$ , 才有可能有半径为  $r$  的小液滴出现。

设过饱和蒸气的压力为  $p'$ , 则满足  $p_r < p' < p_g$ 。其中  $p_r$  为水平液面的蒸气压,  $p'$  为过饱和蒸气的压力,  $p_g$  为小液滴出现的蒸气压。这就是说, 过饱和蒸气压比同温度的平面液体高, 比半径为  $r$  的小液滴低, 属亚稳状态, 是热力学上不完全稳定的状态, 一旦新相生成, 形成稳定状态, 如图 1.16 所示。

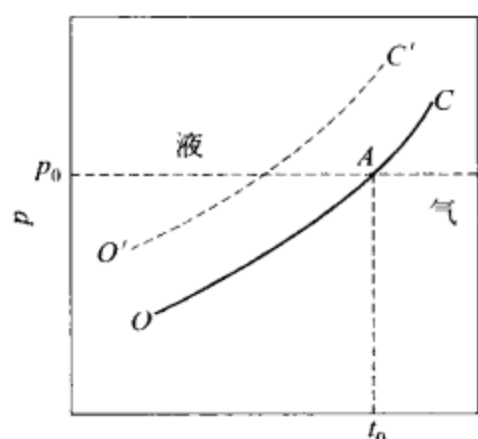


图 1.16 产生蒸气饱和现象示意图

而过热液体是因为液体在沸腾时, 不仅在液体表面上进行汽化, 而且在液体内部要自动生成极微小的气泡 (新相), 但由于弯曲液面的附加压力, 使气泡难以形成。若要使小气泡存在, 必须继续加热, 使小气泡内水蒸气的压力达到气泡存在所需压力时, 小气泡才可能产生, 并不断长大, 液体才开始沸腾。此时液体的温度必然高于该液体的正常沸点。

过饱和蒸气和过热液体在日常生活中有较高的利用价值。人工降雨的原理, 就是当云层中的水蒸气达到过饱和状态时, 在云层中喷洒  $\text{AgI}$  的微细颗粒。这时  $\text{AgI}$  成为过饱和和水蒸气的凝结中心, 降低了凝结所需要的势能, 水蒸气就容易凝结成水滴而落向大地。而在科学实验中, 为了防止液体加热时的暴沸现象出现, 通常会在液体中投入一些瓷片等作为沸腾中心。瓷片等多为多空物质, 其中储有气体, 加热时这些气体成为新相种子, 因而绕过了产生极微小气泡的困难阶段, 使液体的过热程度大大降低。

## (2) 过冷液体

在恒定的外压下冷却液体，若温度低于该压力下的凝固点  $T_f$  仍不发生凝结，这种液体就称为过冷液体。液体凝固时刚出现的固体必然是微小晶体，按同样适用的开尔文方程，它的饱和蒸气压大于同温度下一般晶体的饱和蒸气压。在  $T_f$  时，液体的饱和蒸气压或化学势等于一般晶体的饱和蒸气压或化学势，但小于微小晶体的饱和蒸气压或化学势，故微小晶体不可能存在，凝固不能发生。温度下降时，液体与固体的蒸气压都减小，但固体减小的更多。在温度为  $T_f'$  时，液体的蒸气压或化学势与微小晶体的相等，微小晶体可能存在，凝固就可能发生。温度为  $T_f$  和  $T_f'$  之间的液体为过冷液体，处于亚稳状态。

过冷液体也常见，很纯的水冷到  $-40^\circ\text{C}$  仍可呈液态而不结冰。在用重结晶方法提纯物料时，希望避免过冷现象，常加入这种物质的小晶体作为“晶种”，它们成为凝固的核心，使液体在过冷程度很小时即能结晶或凝固。剧烈的搅拌或用玻璃棒摩擦器壁常可破坏过冷状态，可能是因为搅拌带入空气中的灰尘或摩擦时产生的玻璃微粒形成了结晶的核心。在液体冷却时，其黏度随温度的降低而增加，这就增大了分子运动的阻力，阻碍了分子作整齐排列而形成晶体的过程。因此在液体的冷却程度很大时，黏度较大的液体不利于结晶中心的形成和长大，有利于过渡到非结晶状态的固体，即发生玻璃体状态。

## (3) 过饱和溶液

将溶质浓度为  $c$  的不饱和溶液冷却，当温度等于  $T$  时达到饱和成为饱和溶液，若温度低于  $T$  而仍无溶质晶体析出，这种溶液就称为过饱和溶液。溶液结晶时刚出现的溶质固体必然是微小晶体，根据前面相同的理由，过饱和溶液能够存在，处于亚稳状态。

在结晶操作中，如过饱和程度太大，生成的晶体就很小，不利于过滤和洗涤。为获得大颗粒晶体，可在过饱和程度不大时投入晶种。从溶液中结晶出来的晶体往往大小不均一，此时溶液对小晶体是不饱和的，对大晶体是过饱和的，采用延长保温时间的方法可使微小晶体不断溶解而消失，大晶体则不断长大，粒子逐渐趋向均一，称为陈化。

由以上讨论可知，亚稳状态存在的原因是因为新相生成的困难。在科研和生产中，有时需要破坏这种状态，如上述的结晶过程。但有时则需要保持这种亚稳状态长期存在，如金属的淬火，就是将金属制品加热到一定温度，保持一段时间后，将其在水、油或其他介质中迅速冷却，保持其在高温时的某种结构，这种结构的物质在室温下，虽属亚稳状态，却不易转变。所以经过淬火可以改变金属制品的性能，从而达到制品所要求的质量。

## 题解举例

**例1** 实验表明，在  $100^\circ\text{C}$  时半径分别为  $100\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$  和  $0.01\mu\text{m}$  的水滴的蒸气压依次增大。在该温度时，水的表面张力为  $60\text{mN/m}$ 、密度为  $0.994\text{g/cm}^3$ 。试求出液滴蒸气压与其半径的函数关系。

**解：**由 Laplace 方程可以得到

$$P_l - P_g = \frac{2\gamma}{r}$$

式中， $P_l$  和  $P_g$  分别为液滴及其蒸气的压力； $r$  为液滴的半径。对上式微分，可以得到

$$dP_l - dP_g = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad \text{①}$$

因为在此过程中，平衡状态被保持，所以液相与气相化学势的变化应该相等，于是

$$d\mu_l = V_l dP_l = d\mu_g = V_g dP_g$$

由上式可以得到

$$dP_l = \frac{V_g}{V_l} dP_g$$

把上式代入到式①中，引入  $P_g V_g = RT$  的关系及  $V_g \gg V_l$  的条件，便可以得到

$$\left(\frac{RT}{V_l}\right) \left(\frac{dP_g}{P_g}\right) = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

当  $r \rightarrow \infty$  时， $P_g$  为液滴呈平面时的蒸气压  $P_g^0$ ；当  $r = r$  时， $P_g$  即为液滴半径是  $r$  时的蒸气压。于是，上式两端积分，便可以得到

$$P_g = P_g^0 \exp\left(\frac{2\gamma V_l}{rRT}\right)$$

由上式可见，随着液滴半径的减小，其相应的蒸气压应该增大。

将有关数据代入上式，即可以求得不同半径的水滴在  $100^\circ\text{C}$  时， $P_g/P_g^0$  的值。结果如下：

水滴半径/ $\mu\text{m}$	100	1	0.01
$P_g/P_g^0$ 的值	1.000007	1.0007	1.073

**例 2** 已知毛细管的半径为  $0.0550\text{cm}$ ，在  $20^\circ\text{C}$  时空气的密度为  $0.0014\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，某液体的密度为  $0.8785\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，该液体在毛细管中上升的高度为  $1.201\text{cm}$ ，弯月面为半球形。试求该液体的表面张力。

**解：**根据题意，应用下式求解即可：

$$\Delta\rho gh = \frac{2\gamma}{r}$$

即

$$\gamma = \frac{\Delta\rho ghr}{2} = \frac{0.8771 \times 980 \times 1.201 \times 0.0550}{2}$$

所以

$$\gamma = 28.39\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

$\gamma$  值即为所求液体的表面张力。

## 习 题

1. 在真空容器中放置 3 支半径不等的洁净玻璃毛细管，半径大小次序为  $r_1 > r_2 > r_3$ ，逐步向容器内通入水气，则在毛细管内发现有水凝聚出来的次序为 ( )

- (A). 1, 2, 3
- (B). 2, 1, 3
- (C). 3, 1, 2
- (D). 3, 2, 1

2. 在一定的温度和压力下，有两个半径相同的肥皂泡，泡 (1) 在肥皂水中，泡内的压力为  $p_1$ ，泡 (2) 漂浮在空气中，泡内的压力为  $p_2$ ，两者压力的关系为 ( )

- (A).  $p_1 > p_2$
- (B).  $p_1 = p_2$
- (C).  $p_1 < p_2$

(D). 无法比较

3. 在等温、等压下, 将某液体可逆地增加一定的表面积, 以下正确的是 ( )

(A).  $\Delta G > 0$ ,  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta S > 0$

(B).  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta S > 0$

(C).  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$

(D).  $\Delta G > 0$ ,  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$

4. 将一洁净毛细管插入水中, 在毛细管内水面上升了 15cm。若将毛细管向下移动, 只留 5cm 高出水面, 则水在毛细管上端管口的行为是 ( )

(A). 水从毛细管上端溢出

(B). 上端水面呈凸形弯月面

(C). 上端水面呈凹形弯月面

(D). 上端水面呈水平面

5. 用同一滴管分别滴下相同体积的 NaOH 水溶液、纯水和乙醇水溶液, 它们的滴数关系为 ( )

(A). 水的滴数最少, NaOH 水溶液滴数居中, 乙醇水溶液滴数最多

(B). 水的滴数居中, NaOH 水溶液滴数最多, 乙醇水溶液滴数最少

(C). 水的滴数居中, NaOH 水溶液滴数最少, 乙醇水溶液滴数最多

(D). 三者的滴数皆相同

6. 天空中的水滴大小不等, 在运动中, 这些水滴的变化趋势为 ( )

(A). 大水滴分散成小水滴, 半径趋于相等

(B). 大水滴变大, 小水滴缩小

(C). 大小水滴的变化没有规律

(D). 不会产生变化

7. 一个简易的测量毛细管内径的是否均匀的方法。在洁净的玻璃毛细管内放少量的纯水, 将毛细管水平放置, 发现水一直向右移动, 说明 ( )

(A). 内径不均匀, 向右逐渐变粗

(B). 内径不均匀, 向左逐渐变细

(C). 内径均匀, 水移动是正常的

(D). 不能说明问题

8. 图 1.17 表示各种结构和安排方式的毛细管。各毛细管部分的直径都是相同的, 除了图中特别指出者外, 毛细管都是玻璃的。左边的毛细管指示用水时毛细管上升的位置。请在图中各毛细管中绘出相应于下述情况时的弯月面; (a) 水在清洁的干毛细管中上升时达到的位置; (b) 先将水吸到毛细管顶端, 再让其推下达到的位置。毛细管中的弯月面可假定是球形的。

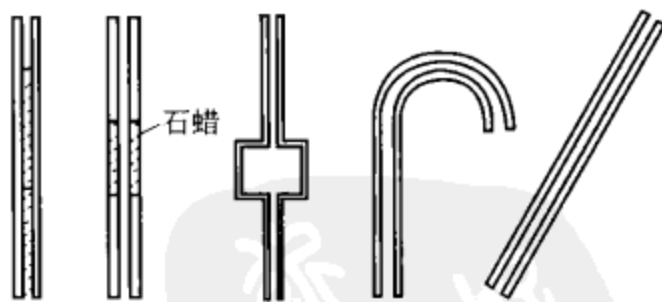


图 1.17

9. 某 U 形玻璃管内装有某种液体, 假设液体完全湿润玻璃管。该玻璃管两翼的半径不相等, 分别为  $r_1 = 0.1\text{mm}$ 、 $r_2 = 0.15\text{mm}$ , 当时的温度为  $20^\circ\text{C}$ 。若要使两臂液面相同,

问在较细的管内需外加多少压力? 已知  $293\text{K}$  时, 纯水的表面张力为  $0.07275\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。设接触角为  $0^\circ$ 。

10. 已知  $100^\circ\text{C}$  时水的表面张力为  $0.05885\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。假设在  $100^\circ\text{C}$  的水中存在一个半径为  $0.1\mu\text{m}$  的小气泡和  $100^\circ\text{C}$  的空气中存在一个半径为  $0.1\mu\text{m}$  的小水滴。试求它们所承受的附加压力各为多少?

11.  $20^\circ\text{C}$  时, 水的饱和蒸气压力为  $2.337\text{kPa}$ , 水的密度为  $998.3\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 表面张力为  $72.75 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试求  $20^\circ\text{C}$  时, 半径为  $10^{-9}\text{m}$  的小水滴的饱和蒸气压是多少?

12. 两块相对无限长的平板倾斜放置, 如图 1.18 所示, 它们之间的夹角为  $\theta$ 。平板接触液体表面, 该液体湿润平板, 其弯月面的横截面呈环形。试推导毛细管升高的计算式。

13. 室温时, 将一段半径为  $1.0 \times 10^{-4}\text{m}$  的毛细管置于水-苯两层液体间, 上端不出苯的液面。达平衡

时, 水在毛细管内上升的高度为  $0.04\text{m}$ , 计算水与苯之间的界面张力  $\gamma_{\text{苯-水}}$ 。已知玻璃-水-苯的接触角是  $\theta = 40^\circ$ , 水和苯的密度分别是  $\rho_{\text{水}} = 1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{苯}} = 8.8 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

14. 如图 1.19 所示, 在一个玻璃管的两端各有一个半径不等的肥皂泡。如果打开中间的阀门, 这两个肥皂泡的半径将如何变化? 为什么?

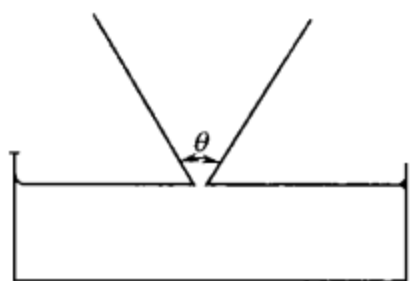


图 1.18

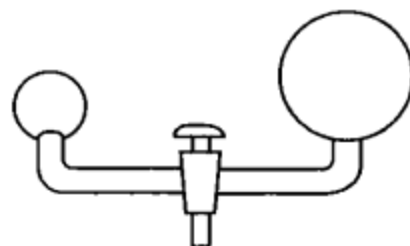


图 1.19

15. 熔融的蔡在其熔点 ( $82^\circ\text{C}$ ) 时的密度与水在此温度的密度相同。试提出二种可用来测定蔡-水界面张力的方法; 并作出充分的讨论, 以说明你提出的方法既是易于实现的, 又是应当能得到准达  $1\%$  或更好些的结果。

16. 悬滴法中提出, 为了实用的理由, 管尖半径最好这样选择, 使  $r/a$  约为  $0.5$ 。试问这样做的理由是什么? 并讨论一般决定液滴大小实用范围的因素。

17. 从界面热力学方程  $dF^S = -S^S dT + \sum_i \mu_i dn_i^S + \gamma dA$  出发, 证明  $(\partial S^S / \partial A)_{T, n_i^S} = -(\partial \gamma / \partial T)_{A, n_i^S}$  及  $(\partial U^S / \partial A)_{T, n_i^S} = \gamma - T(\partial \gamma / \partial T)_{A, n_i^S}$ 。

18. 回答和思考:

- (1) 液体表面张力测定的依据和设计思路是什么?
- (2) 溶液与纯溶剂表面张力测定的主要区别在哪里?
- (3) 影响液体表面张力的因素有哪些? 最本质因素是什么?

(4) 在盛有水的玻璃皿中垂直立着一支玻璃毛细管, 水沿着上升, 约在中间达到平衡, 产生弯月面。在弯月面以下部位突然切断此毛细管时, 会看到什么现象?

19. 在室温和大气压力下, 将内径分别为  $1.20\text{mm}$  和  $0.80\text{mm}$  的两支洁净毛细管插入某液体中, 达平衡后, 发现在两支管中上升的液面的高度差为  $1.0\text{cm}$ , 试计算该液体与空气之间的界面张力。已知在该实验条件下空气的密度为  $0.001\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 液体的密度为  $0.901\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 假设接触角为零。

20. 在一个底部为光滑平面、抽成真空的玻璃容器中, 放有大小不等的圆球形小汞滴。试问经长时间的恒温放置之后, 将会出现什么现象?

21. 在  $298\text{K}$  时, 有一下端内径为  $0.2\text{mm}$  的滴管, 用它分别来滴水 and 汞, 试计算在滴管下端能悬挂的最大水滴和汞滴的半径。已知水和汞的密度分别为  $\rho_{\text{水}} = 1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{汞}} = 13.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 水和汞的表面张力分别为  $\gamma_{\text{水}} = 0.07288 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{汞}} = 0.4865 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

## 习题答案

1. (D); 2. (C); 3. (D); 4. (C); 5. (C); 6. (B); 7. (B); 8. 略; 9.  $485\text{Pa}$ ; 10. 均为  $1.177 \times 10^3 \text{ kPa}$ ; 11.  $6.868 \text{ kPa}$ ; 12. 略; 13.  $3.07 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 14. 略; 15. 略; 16. 略; 17. 略; 18. 略; 19.  $5.293 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 20. 略; 21.  $R'_{\text{水}} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ m}$ ,  $R'_{\text{汞}} = 8.18 \times 10^{-4} \text{ m}$ 。



## 第 2 章 固 液 界 面

如前所述，表面、表面能和表面张力中所提及的表面，均是指这些（液体或固体）表面均与气相接触，实际上这类表面问题是气-液、气-固的界面问题。本章将讨论固-液两相的界面、界面能和界面张力。

物质固-液两相间界面的特性，直接关系到物质的功能。其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。这样看来，聚合物间的界面张力是分子间相互作用所表现出的一种强度性质。因此，用各种关系式来判断相应物质之间的界面张力大小显得尤为重要。界面两相材料都会影响界面性质，所以采用有关界面性质的符号时，应在下标注明界面两边各相的性质。例如，以  $F_{sv}^{us}$  表示固体-蒸气界面的比界面自由能， $F_l^{us}$  或  $F_s^{us}$  为假想某一液体或固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性质，界面性质又怎样控制界面物质结构的。

### 2.1 固液界面和黏附功

固体表面的分子和液体表面一样，具有不饱和的分子间力，而且由于固体表面的不均匀程度远远大于液体表面，因而具有更高的表面自由能。通常液体的表面自由能在  $100\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  以下，固体表面可以以  $100\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  为界分为两大类：小于  $100\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  者叫做低能表面，而超过  $100\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  以至高达  $500 \sim 5000\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  者称为高能表面。因此当固体特别是高能表面固体与周围介质相接触时，将会引起自由能的降低，界面现象便相伴而生。

Good 和 Girifalco 认为，倘若两个表面相接触，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。这里定义黏附功为：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

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

所以

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

上述公式表明，界面张力是与黏附功有关的。下一节中可以知道，液体对固体的湿润作用一般可用黏附功的大小来表示。黏附功也可以理解为将某一界面分离为两个表面所需要可逆功。由此可知，液体对固体的分子相互吸引力越大，黏附功也越大，湿润性能越好。

与此相似，内聚功是两个相似表面黏合成均质物质时 Helmholtz 自由能的减少，即

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

内聚功也可以理解为切开某一均质物质产生两个新表面所需的可逆功。

## 2.2 接触角和湿润

### 2.2.1 接触角

在干净的玻璃板上滴一小滴水，可发现水会在玻璃表面铺展开；而滴在石蜡板上，水滴则呈小球状。人们通常把前一种情况叫做“湿润”，后一种情况叫做“不湿润”。

湿润是固体表面上的气体被液体取代的过程。在一定的温度和压力下，湿润的程度可用湿润过程吉布斯函数的改变量来衡量。吉布斯函数减少的越多，则越易湿润。按湿润程度的深浅或湿润性能的优劣一般可将湿润分为三类：沾湿、浸湿和铺展。液体对固体的湿润作用大小主要取决于固体-液体和液体-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时，便产生了湿润现象，反之则不湿润。但在某些情况下，液体在固体表面展开而形成躺滴，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。上一节中已经提到液体对固体的湿润作用一般可用黏附功大小来表征，黏附功越大，湿润性能越好。根据定义，液体-固体表面上的黏附功为：

$$W_a = \gamma_{so} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = W_{slv} \quad (2.2)$$

虽然以黏附功大小来衡量液体对固体的湿润性能是较为严格的，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。

图 2.1 表示某液体在固体表面上不完全湿润，从而产生了接触角  $\theta$ 。如果该液体作微小的位移，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：

$$\Delta G^s = 2\pi R dR (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + 2\pi R dR \gamma_{lv} \cos \theta'$$

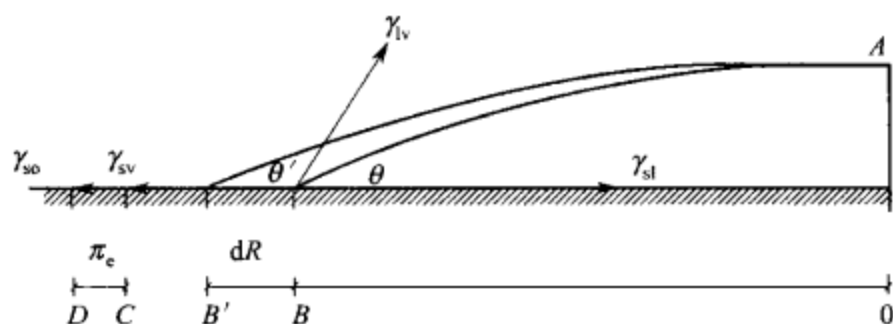


图 2.1 液相和固相之间的接触角与界面张力关系

因为  $\theta' = \theta - \Delta\theta$ ，所以

$$\Delta G^s = 2\pi R dR [\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos(\theta - \Delta\theta)] \quad (2.3)$$

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  $\theta' = 0$ ，于是上述公式(2.3)可变为

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta = 0 \quad (2.4)$$

这就是著名的 Young 方程。式中， $\gamma_{sv}$  是气-固界面间表面张力， $\gamma_{lv}$  是气-液界面间表面张力， $\gamma_{sl}$  是液-固界面间界面张力。

由杨氏方程  $\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$ ，讨论可知：当  $\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$  时， $\cos \theta < 0$ ，即  $\theta > 90^\circ$ ，属于沾湿过程，不能湿润； $\theta = 180^\circ$  时，完全不湿润，呈球状；当  $0 < \gamma_{sv} - \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$ ，即  $0 < \cos \theta < 1$

时,  $0 < \theta < 90^\circ$ , 为浸湿过程, 能够湿润;  $\cos\theta = 1$ ,  $\theta = 0$  时, 完全湿润公式, 是铺展过程;  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$ , 方程不适用。

### 2.2.2 固体表面张力的降低

当液体在固体表面铺展而处于液、气、固三相平衡时, 液相的蒸气也将吸附在固体表面上, 固体表面覆盖了一层液膜, 由于液膜的吸附使固体的表面张力有所降低, 即降低的量为  $\pi_e$ 。即

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv} \quad (2.5)$$

式中,  $\gamma_{sv}$  是固体与液体蒸气平衡时的固-气界面张力,  $\gamma_s$  为固体在真空下假想的界面张力。通常情况下, 固体的蒸气很稀薄, 可以认为固体与自身蒸气平衡的界面张力  $\gamma_{so}$  接近于  $\gamma_s$ 。则

$$\pi_e = \gamma_{so} - \gamma_{sv} \quad (2.6)$$

又因为  $\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ , 将其代入式(2.6)中可得:

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{so} - \pi_e - \gamma_{sl} \quad (2.7)$$

显然,  $\gamma_{so}$  与  $\gamma_{sv}$  有一定的区别, 也就是说  $\gamma_{so} \geq \gamma_{sv}$ 。当固体表面吸附量极少, 或无吸附的情况下,  $\pi_e$  常可忽略不计 ( $\pi_e \rightarrow 0$ ), 此时  $\gamma_{so} \approx \gamma_{sv}$ 。在此条件下, 有人将 Young 方程写为:

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{so} - \gamma_{sl} \quad (2.8)$$

对于某些有机化合物和有机高分子固体等低表面能物质,  $\pi_e$  常可忽略不计。对于金属及其氧化物, 无机盐,  $\text{SiO}_2$  等表面能高的固体, 因其表面可以束缚足够的吸附分子, 故须考虑其  $\pi_e$  值。由于黏附功为:

$$W_{slv} = \gamma_{so} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2.9)$$

代入  $\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{so} - \pi_e - \gamma_{sl}$  到式(2.9), 可得:

$$W_{slv} = \gamma_{lv} (\cos\theta + 1) + \pi_e \quad (2.10)$$

对于  $\pi_e$  可忽略的表面, 则:

$$W_{slv} = \gamma_{lv} (\cos\theta + 1) \quad (2.11)$$

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公式(2.11)中, 即可算出聚合物的黏附功。然而其中的接触角有两个极端, 当  $\theta = 0^\circ$  时,  $W_{slv} = 2\gamma_{lv} = W_c$ , 也就是说, 固-液界面的黏附功与液体的内聚功等同, 在这种情况下, 固-固、液-液及固-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, 此时固体不被液体所湿润。实际上, 固-液分子间都有不同程度的吸引力, 其  $\theta$  应介于  $0^\circ \sim 180^\circ$  之间, 而且  $\theta$  越小, 黏附功越大, 则液体对固体的湿润性能越好。

### 2.2.3 浸润

浸润, 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。

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:

$$dG^{us} = \frac{dG}{dA} = \gamma_{sl} - \gamma_{so} = -(\pi_e + \gamma_{lv} \cos\theta) \quad (2.11a)$$

或者

$$dG'^{us} = \frac{dG'}{dA} = \gamma_{sl} - \gamma_{sv} = -\gamma_{lv} \cos\theta \quad (2.11b)$$

Bartell 等学者提出了以黏附张力  $T$  来表达浸润中的表面自由能变化 ( $dG'^{us}$ ), 并将黏附张力定义为:

$$T = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.12)$$

这里所用的固体比表面自由能是  $\gamma_{sv}$  而不是  $\gamma_s$  或  $\gamma_{so}$ , 所以此式与方程(2.4) 结合即可得:

$$T = \gamma_{lv} \cos\theta \quad (2.13)$$

这便使黏附张力变为确定的量。

由于  $T = -G'^{us}$ , 故固体的黏附张力  $T$  值越大, 它就越容易被液体所浸润。当  $\theta < 90^\circ$  时,  $G'^{us}$  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, 于是要对体系做功才能发生浸润。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黏附张力也与固-液之间的接触角有关。当  $\theta$  处于  $0^\circ$  与  $90^\circ$  之间时, 液体能浸润固体, 且  $\theta$  越小, 浸润性能越好; 若  $\theta > 90^\circ$ , 固体就不能被液体所浸润。

## 2.2.4 接触角的测定

### (1) 斜板法

Adam 和 Jessop 提出的斜板法是能精确测量接触角的经典方法。如图 2.2, 将一个宽几厘米的固体平板插入液体中, 然后通过可调装置调节板的位置, 直到液面完全平坦地达到固体的表面, 此时固体表面与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, 由此所测得接触角称为“前进角”; 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达到的。

### (2) 插板法

Neumann 将 Wilhelmy 吊板法发展成一种能将接触角测准至  $0.1^\circ$  的方法 (通常只能测准到  $1^\circ$ )。如图 2.3 所示, 在一部分浸没的板上, 若  $\theta$  是有限的, 则弯月面将上升一定的高度  $h$ 。公式是:

$$\sin\theta = 1 - \rho gh^2 / 2\gamma = 1 - (h/a)^2 \quad (2.14)$$

其中  $a$  是毛细常数。在适当的照明下, 弯月面的末端相当分明 (除非  $\theta$  非常小), 利用滑动显微镜可测定  $h$ 。此法适用于研究接触角的温度依赖性。

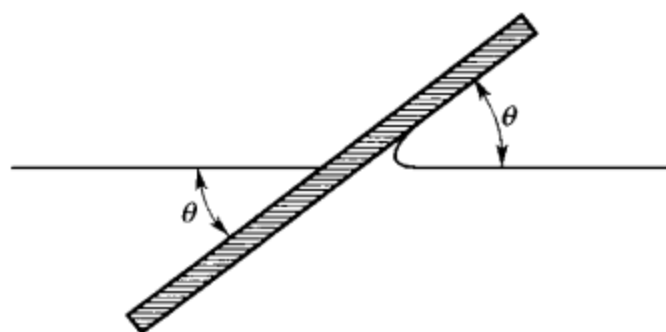


图 2.2 斜板法

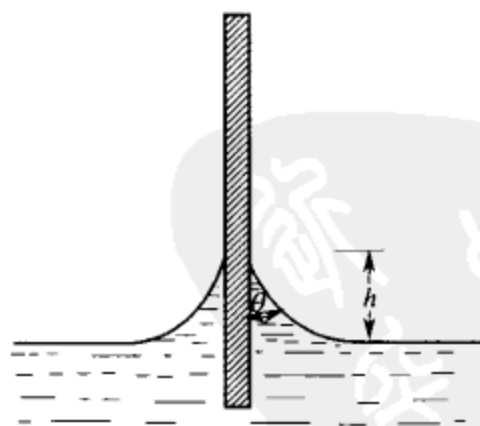


图 2.3 插板法测量接触角

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, 将粉末原料压制成药片, 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:

$$\Delta P = 2\gamma_{lv} \cos\theta / r$$

此式的  $\Delta P$  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  $\Delta P$ ) 能将液体压入多孔塞; 若  $\theta<90^\circ$ , 也可以施加一个能使湿润液体流出多孔塞的压力  $\Delta P$ 。关键在于测得  $\Delta P$ , 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  $\theta'$  为已知的液体做同样实验, 从而得到:

$$\Delta P' = 2\gamma'_{lv} \cos\theta' / r$$

于是

$$\cos\theta = (\Delta P / \Delta P') (\gamma'_{lv} / \gamma_{lv}) \cos\theta' \quad (2.15)$$

由此即可求得某液体对粉末的接触角。

### (3) 躺滴法

这是接触角测定最常用的方法, 如图 2.4 接触角可通过照相, 然后在照片上测量, 也可在低倍显微镜 (几十倍) 的目镜上装上量角器直接测量。如果液体蒸气在固体表面发生吸附, 影响固体的表面自由能, 则应把样品放入带有观察窗的密封箱中, 待体系达平衡后再进行测定。此法的优点是: 样品用量少, 仪器简单, 测量方便。准确度一般在  $\pm 1^\circ$  左右。如果液滴很小, 重力作用引起液滴的变形可以忽略, 这时的躺滴可认为是球形的一部分, 如图 2.4 接触角可通过长度的测量按下式计算:

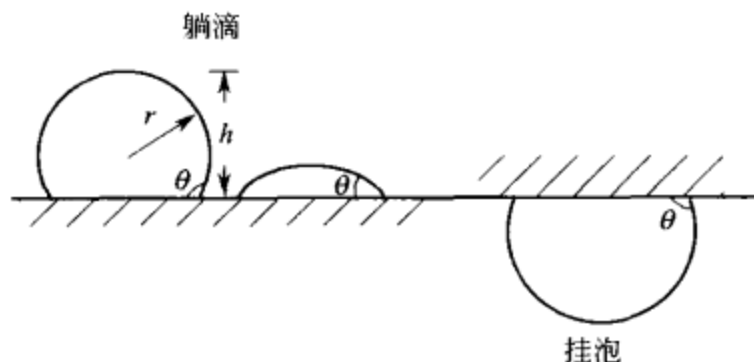


图 2.4 应用躺滴或挂泡测定接触角

$$\tan\theta/2 = h/r$$

式中,  $h$  是液滴高度;  $r$  是液滴的半径。若液滴体积小于  $10^{-4}$  mL, 此方法可用。若接触角小于  $90^\circ$ , 则液滴稍大亦可应用。

液滴在纤维上的接触角也可用此法测量, 用夹子把纤维水平拉直, 置于显微镜视野内, 然后在其上放置液滴 (其直径略大于纤维直径), 直接测定液滴与纤维表面的夹角。如果液滴很小, 接触角也可用上式来计算。

### (4) 粉末表面接触角的测定法

液体在固体粉末上的接触角, 虽然在实践中非常重要, 但其测定要比在平面固体上的困难的多, 因而至今尚无理想的测定方法。现在常用的测定方法有静态法和动态法两种, 下面分别讨论。

静态法: 将粉末均匀填入管中成一多孔塞, 测定刚好能阻止液体渗入塞的压力。根据 Laplace 公式

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \cos\theta$$

式中  $R$  是孔塞中粉末间孔隙的平均半径, 可用已知接触角为零的液体求出:

$$R = \frac{2\gamma}{\Delta P}$$

待测液体在粉末上的接触角则可通过下式计算

$$\cos\theta = \frac{\gamma_1 \Delta P_2}{\gamma_2 \Delta P_1}$$

式中各符号的脚注分别代表接触角为零的液体和待测液体。倘若测定的是阻止液体湿润孔塞所需的压力, 则所得接触角为前进角。如果测定的是液体湿润孔塞后刚好迫使液体推出孔塞

得压力, 则所得接触角为后退角。

严格地说, 上式只适用于圆柱形毛细管。如果是圆锥形毛细孔, 如图 2.5 所示, 则

$$\Delta P_2 = \left( \frac{2\gamma_2}{R} \right) \cos(\theta + \alpha)$$

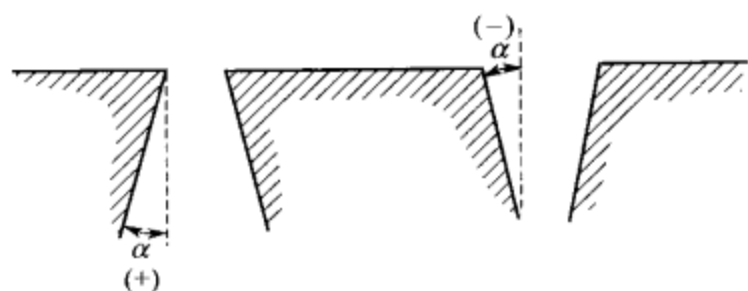


图 2.5 具有圆锥毛细孔的多孔塞

其中,  $\alpha$  是毛细管内壁与垂直方向所夹的角;  
 $R$  是液-气-固三相交界处的毛细孔半径。上式  
可写成

$$\Delta P_2 = \left( \frac{2\gamma_2}{R} \right) (\cos\alpha\cos\theta - \sin\theta\sin\alpha)$$

对于接触角为零的液体, 则有

$$\Delta P_1 = \left( \frac{2\gamma_1}{R} \right) \cos\alpha$$

以上两式相除, 得

$$\frac{r_1 \Delta P_2}{r_2 \Delta P_1} = \left( \frac{\cos\alpha\cos\theta - \sin\alpha\sin\theta}{\cos\alpha} \right)$$

一般粉末间的空隙既不是圆柱形也不是圆锥形, 因此, 用此法也无法求出准确的接触角数值, 所得结果只具有相对意义。

动态法: 此法是通过测液体渗入毛细孔的速度来计算液体在固体粉末上的接触角的。当液体渗入半径为  $R$  的毛细管时, 其渗入深度与时间的关系可用 Washburn 方程来表示:

$$l^2 = \frac{\gamma R T \cos\theta}{2\eta}$$

式中,  $l$  是在  $t$  时间内液体渗入毛细管的深度;  $\gamma$  是液体的表面张力;  $\eta$  是液体的黏度;  $\theta$  为前进角。对于填充在玻璃容器中的粉末体系, 可设想其为一组平均半径为  $\bar{R}$  的毛细管所组成, 因此上式可写为:

$$l^2 = \frac{(c\bar{R})\gamma t \cos\theta}{2\eta}$$

式中,  $c$  是对毛细孔在粉末中无规定向的校正因子。对同一粉末体系, 在同样的填充条件下,  $c\bar{R}$  近似为一常数, 其值可选择已知  $\theta=0$  的液体通过实验求出。实验装置见图 2.6, 测定不同时间液体渗入粉末塞中的高度。根据上式, 用  $l^2$  对  $t$  作图应得一条直线, 由直线的斜率即可求出液体在粉末上的接触角。

### 2.2.5 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, 其前进角较后退角相差不大, 而有时差异却非常大。例如, 水在矿物质表面上的前进角比后退角大  $50^\circ$ ; 汞在钢表面上的前进角和后退角之差为  $150^\circ$ 。由此可知, 若需要接触角尽可能小时, 明智的办法是形成后退角。

导致滞后现象有三种原因。第一个原因显然是污染。无论液体还是固体表面, 污染之后即易于引起滞后现象。例如, 设固体表面原来是有油污的。在与水接触时, 大部分油将展开在水面上; 因此在使固体自水中露出以测定后退角时, 就会比液体水在新鲜固体上前进时有

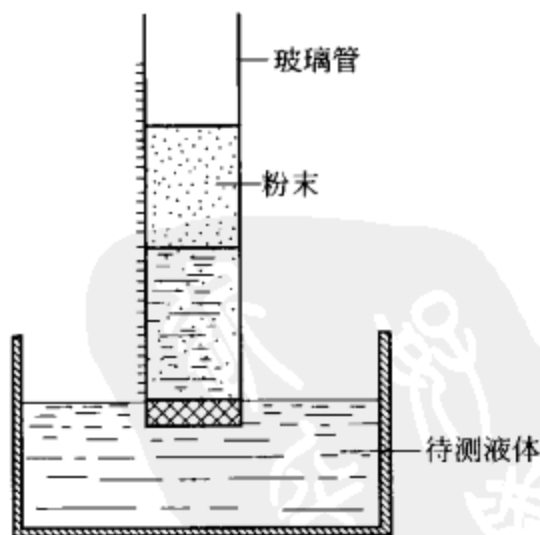


图 2.6 粉末接触角测定装置



较低的  $\pi_c$  值, 或较高的  $\gamma_{sv}$  值。这一效应将使后退角小于前进角。Fowkes 和 Harkins 以石墨和滑石做实验, 发现严格净化了的液体和固体表面实际上可以消除滞后现象。

其次是固体表面粗糙度所致。从水在聚四氟乙烯-甲醇调聚物蜡表面的接触角测之中发现, 该体系的前进角和后退角之差随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 2.7)。

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  $66^\circ$  和  $30^\circ$ 。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裹着, 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。

### 2.2.6 不均匀表面的湿润

实际上, 液体在光滑平坦的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, 必须对经验方法所推导的接触角公式进行修正, 才能适应实际。

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, 可以用来用粗糙系数  $r$  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:

$$\Delta A_{sl}(\text{真实}) = r \Delta A_{sl}(\text{表观})$$

因此, 必须对公式(2.12) 进行修正, 即

$$T^R = r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) \quad (2.16)$$

式中,  $T^R$  是粗糙表面的黏附张力;  $r$  是粗糙系数。假设  $\Phi_r$  是粗糙表面上的接触角, 由公式(2.13) 可以得到:

$$T^R = \gamma_{lv} \cos \Phi_r \quad (2.17)$$

将公式(2.16) 和公式(2.17) 与公式(2.12) 和公式(2.13) 比较, 即可得:

$$\cos \Phi_r / \cos \theta = r \text{ 或 } \cos \Phi_r(\text{表观}) = r \cos \theta(\text{真实}) \quad (2.18)$$

由此式可以预言, 若  $\theta < 90^\circ$ , 则  $\Phi_r$  随表面粗糙度的增加而降低, 这对湿润似乎有益; 当  $\theta > 90^\circ$ ,  $\Phi_r$  会随表面粗糙度的增加而变大, 显然不利于湿润。

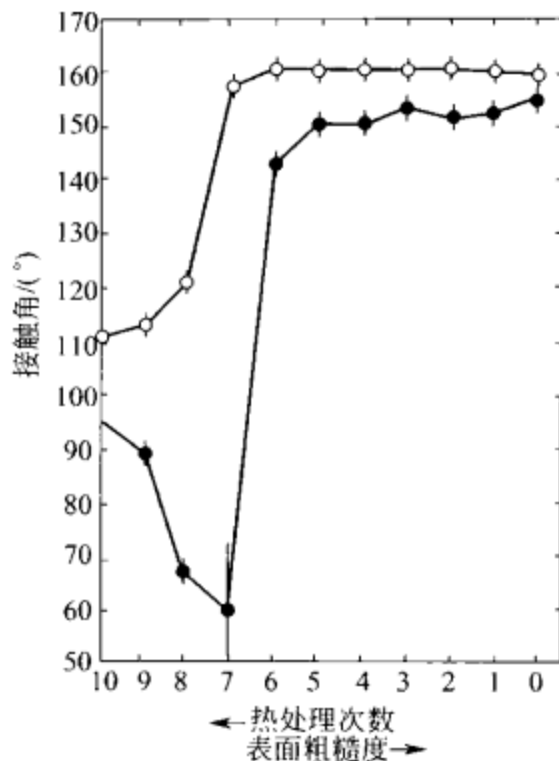


图 2.7 水在聚四氟乙烯-甲醇调聚物蜡表面的接触角与表面粗糙度的关系

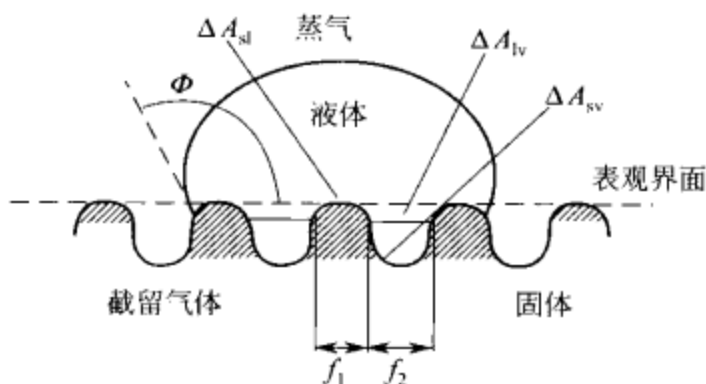


图 2.8 复合表面中的一种可能机理

Cassie 和 Baxter 开拓了上述处理, 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 2.8 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  $\Delta A_{s1}$  和  $\Delta A_{s2}$  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:

$$\gamma_{lv} \cos \Phi_c = f_1 (\gamma_{s_1 v} - \gamma_{s_1 l}) + f_2 (\gamma_{s_2 v} - \gamma_{s_2 l}) \quad (2.19)$$

或

$$\cos \Phi_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2.20)$$

式中,  $\Phi_c$  是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  $f_2$  为筛孔的分数或截留空气部位的表观面积分数,  $\gamma_{s_2 v}$  可视为零, 而  $\gamma_{s_2 l}$  应是  $\gamma_{lv}$ , 即  $\theta = 180^\circ$ 。因此, 式 (2.20) 可以变为:

$$\cos \Phi_c = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (2.21)$$

实际上, 常见的  $\Delta A_{sl(\text{真实})}$  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

$$\cos \theta = r f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (2.22)$$

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  $f_2$  的变化与式 (2.21) 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, 另一例的小羽枝带钩, 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, 且能被直径约为  $8\mu\text{m}$  的细毛遮盖着。典型羽毛与水的真实接触角是  $95^\circ$ , 但各自保持与水形成表观接触角为  $150^\circ$  (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, 公式 (2.21) 所描述的情况正像水滴离开鸭子背的现象。

图 2.8 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  $\theta_1$  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。

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公式 (2.20) 所描述的情况, 因为它也与固体的表面形貌有关。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同。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  $\Phi$  是怎样的  $\theta$  函数时, 其粗糙程度也就不一定可用  $r$  来修正。

假定像图 2.8 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个极大值。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, 这才是公式 (2.18) 所提议的表观接触角。

### 2.3 固液界面自由能的估算

Good 和 Girifalco 等学者提出了黏附功与各本体相内聚功几何平均值的比率, 且以  $\Phi$  表示, 即

$$\Phi = \frac{(W_a)_{12}}{[(W_c)_{11}(W_c)_{22}]^{1/2}} \quad (2.23)$$

将此式代入公式(2.1b) 可得 Good 和 Girifalco 方程:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \quad (2.24)$$

在估算固-液界面自由能的方法中, 其中之一是将公式(2.24) 具体地应用于固-液界面上, 即

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi(\gamma_s\gamma_l)^{1/2}$$

或

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi(\gamma_s^d\gamma_l^d)^{1/2} - 2\Phi(\gamma_s^p\gamma_l^p)^{1/2}$$

若是仅以色散力相互作用的固-液界面, 则可写为:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi(\gamma_s^d\gamma_l^d)^{1/2}$$

将它们与公式(2.8) 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:

$$\cos\theta = \frac{2\Phi(\gamma_s\gamma_l)^{1/2}}{\gamma_{lv}} - \frac{\gamma_l}{\gamma_{lv}} - \frac{\pi_e}{\gamma_{lv}} = \frac{\gamma_s}{\gamma_{lv}} - \frac{\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} - \frac{\pi_e}{\gamma_{lv}} \quad (2.25)$$

同样, 对于某些以色散力相互作用的固-液体, 例如, 典型的碳氢化合物或相似的液体 (其  $\gamma_l = \gamma_l^d$ ) 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:

$$\cos\theta = \frac{2\Phi(\gamma_s^d\gamma_l^d)^{1/2}}{\gamma_{lv}} - \frac{\gamma_l}{\gamma_{lv}} - \frac{\pi_e}{\gamma_{lv}} \quad (2.26)$$

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  $\pi_e$  可以忽略不计。因此, 公式(2.25) 和公式(2.26) 可分别写为:

$$\cos\theta = -1 + 2\Phi \frac{(\gamma_s\gamma_l)^{1/2}}{\gamma_{lv}} \quad \text{和} \quad \cos\theta = -1 + 2 \frac{(\gamma_s^d\gamma_l^d)^{1/2}}{\gamma_{lv}} \quad (2.27)$$

或

$$\cos\theta = -1 + 2\Phi \left( \frac{\gamma_s}{\gamma_{lv}} \right)^{1/2} \quad \text{和} \quad \cos\theta = -1 + 2 \left( \frac{\gamma_s^d}{\gamma_{lv}} \right)^{1/2} \quad (2.28)$$

于是以  $\cos\theta$  对  $\gamma_{lv}^{-1/2}$  作图可得一直线。

以上说明在  $\pi_e$  可以忽略的情况下,  $\cos\theta$  随液体表面张力  $-\frac{1}{2}$  次方变化呈直线关系。同时, 将公式(2.25) 变换为如下形式:

$$\gamma_s = \frac{[\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) + \pi_e]^2}{4\Phi^2\gamma_{lv}} \quad \text{或} \quad \gamma_s = \frac{\gamma_{lv}(1 + \cos\theta)^2}{4\Phi^2} \quad (2.29)$$

当  $\pi_e$  可以忽略不计时,  $\gamma_s \approx \gamma_{sv}$ , 则公式(2.29) 和杨氏方程合并可得:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} \left[ \frac{(1 + \cos\theta)^2}{4\Phi^2} - \cos\theta \right] \quad (2.30)$$

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, 可以通过公式(2.27), 利用液体的  $\gamma_{lv}$  值与所测得  $\theta$  值来估算固-液界面张力  $\gamma_{sl}$ , 且可由此液体同系物的各  $\gamma$  值与它们对固体一系列接触角而求得  $\gamma_{sl}$  值的可能变化范围。还可自  $\cos\theta$  对  $\gamma_{lv}^{1/2}$  的直线斜率解出  $\gamma_s^d$  以估算  $\gamma_s^l$  值。

## 2.4 铺展湿润和临界表面张力

### 2.4.1 铺展系数的意义

有时我们需要衡量液体在固体表面上的展开能力。例如: 将液滴 B 放在固体表面 A 上, 问液滴 B 是否能铺层, 这个问题可以用分开以后表面的自由能是否降低来确定。例如, 水在玻璃上能否展开? 汞在水上呢? 水在汞上呢? 这方面的问题也包括粘接剂的应用等。设液滴 (2) 铺层在固体 (1) 表面时的体系自由能减少, 体系的自由能变化值可以写成:

$$dG = (\partial G / \partial A_1) dA_1 + (\partial G / \partial A_{12}) dA_{12} + (\partial G / \partial A_2) dA_2 \quad (2.31)$$

因为  $dA_{12} = dA_2 = -dA_1$ , 所以铺展时的自由能变化系数为  $-(\partial G / \partial A_2)$ , 将此定义为铺展系数  $S_{2/1}$ 。

由于  $(\partial G / \partial A_1) dA_1 = \gamma_1$ 、 $(\partial G / \partial A_2) dA_2 = \gamma_2$ 、 $(\partial G / \partial A_{12}) dA_{12} = \gamma_{12}$ , 所以:

$$S_{l/s} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (2.32)$$

铺层系数的物理意义还可以从另一个角度来理解, 将黏附功  $W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$  和内聚功代入公式(2.32), 得:

$$S_{2/1} = W_{12} - W_{22}$$

即相 2 (液滴) 在相 1 上 (固体上) 的铺层系数也可定义为黏附功与内聚功之差。当  $S_{2/1}$  为正值时, 则  $W_{12} > W_{22}$ , 因此, 相 1 和相 2 间的相互作用足以使相 2 铺展湿润, 若  $S_{2/1}$  为负值, 则  $W_{12} < W_{22}$ , 相 1 与相 2 间的相互作用不能补偿克服相 2 分子间的吸引所消耗的功, 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, 而只能形成液滴。所以,  $S_{2/1}$  值的大小, 可以衡量液体在固体表面上的展开能力。

对于金属和其它无机高熔点固体,  $\gamma_{sv}$  常较大, 所以  $S_{2/1} > 0$ , 因而大多数液体容易铺层在这些固体上。对于柔软的有机化合物,  $\gamma_{sv}$  常较小, 不易铺展, 如果液体的  $\gamma_{lv}$  较小,  $S$  能得到正值, 才可以铺展。

上述是液体在固体表面的铺层情况。以上公式也适用于液体在不相溶体表面上的铺层情况 (如液-液)。

另外, 由  $S_{l/s} = S_{ov/s} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}$  可知, 固-气、液-固表面张力一般较难测定, 不易得到  $S_{l/s}$ , 所以, 可通过 Young 方程, 将其与易于测定的  $\gamma_{lv}$  等联系起来, 通过:

$$S_{l/s} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

建立起方程:

$$S = \gamma_{lv} (\cos\theta - 1) \quad (2.33)$$

由公式(2.33) 可知:  $S$  值似乎总是负的, 因为  $\cos\theta \leq 1$ , 但是由展开系数的定义,  $S$  可以为正值, 这并不矛盾。展开系数定义中只有当  $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$ ,  $S$  才可以大于 0, 而公式

(2.33) 结合 Young 公式, 固-液之间已经有了固定的接触角  $\theta$ , 表示物系处于不展开的平衡中。同样由公式(2.33), 只有当  $\cos\theta \geq 1$ , 才有  $S \geq 0$ , 所以, 液体在固体表面上铺展的必要条件为  $\theta = 0$ 。即  $\theta = 0$  是固-液界面上两相表面张力能否促进铺展湿润的限度 [实验测得  $\theta$ , 即可由公式(2.33) 式求出  $S_{l/s}$  ( $S_{l/s} < 0$ ) ]。

#### 2.4.2 湿润的临界表面张力

Zisman 研究了各种液体在光滑低能表面上形成的接触角  $\theta$  如何随液体表面张力的变化而改变, 如图 2.9 所示。

由此而得经验公式:

$$\cos\theta = b - c\gamma_{lv} \quad (2.34)$$

式中  $b$ 、 $c$  为同系列液体在指定聚合物表面上的常数。由公式(2.34) 可知, 当  $\gamma_{lv}$  减少,  $\theta$  也要减小。

当  $\theta$  减少至  $\cos\theta = 1$ ,  $\gamma_{lv} = (b-1)/c$  时, 该液体在聚合物表面上的接触角为 0 而铺展, 这时  $\gamma_{lv}$  达到最小。当  $\gamma_{lv} > (b-1)/c$  时, 液体不能自动铺展在聚合物表面上。因此, 则将此限度, 即  $\theta = 0$  时的表面张力称之为临界表面张力, 常以  $\gamma_c$  表示。Zisman 发现, 同系列液体在同种聚合物表面上, 所测得  $\gamma_c$  应该相同, 它是描述固体的表面特征量, 例如, 聚四氟乙烯,  $\gamma_c = 18$ 。当液体的表面张力  $\gamma_{lv} < \text{固体临界表面张力时 } \gamma_c$ , 则  $S > 0$ , 促进铺展; 当液体的表面张力  $\gamma_{lv} > \text{固体临界表面 } \gamma_c$  时, 则  $S < 0$ , 不能自动铺展; 固体的  $\gamma_c$  值越低, 能在此固体表面上铺展的液体就越小, 这种固体的润湿性能也越差。

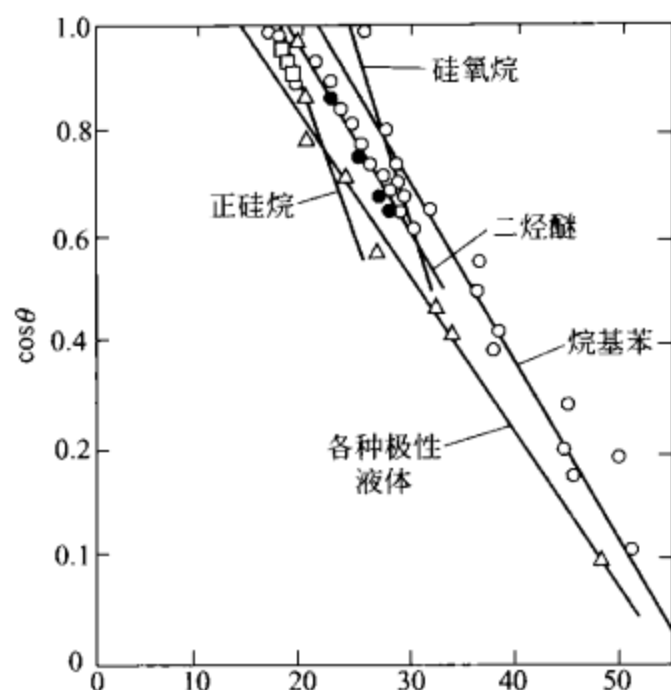


图 2.9 各种同系物在聚四氟乙烯上的接触角的 Zisman 图

## 2.5 湿润与黏附

聚合物黏附是一种界面分子间的相互吸引作用的现象。一般将接受面称为黏附体, 粘接在黏附体上的物质是胶黏剂。黏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, 黏附过程是一个复杂的物理与化学过程。

任何液体胶黏剂在黏附过程中应有湿润黏附体表面的能力, 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, 能使两个黏附体连接又不会因状态变化所引起的收缩应力而破坏。

#### 2.5.1 湿润及其临界表面张力与黏附的关系

黏附强度低的一个重要原因是胶黏剂不能完全地渗入黏附体表面上所有的凹坑缝隙, 致使胶黏剂与黏附体界面存在缺陷。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黏附强度。因此, 液体湿润固体表面的能力, 是黏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  $0^\circ\text{C}$  以下凝固而成为一种极好的胶黏剂, 常给高空飞行带来麻烦, 因此, 必须附有除冰装置。

从上述章节可知, 要使铺展系数不是负值, 只有当  $\cos\theta = 1$  或胶黏剂液体的表面张力  $\gamma_a$



比黏附体临界表面张力  $(\gamma_s)_c$  小时。因此, 必须选择表面张力比黏附基片临界表面张力小的液体胶黏剂, 才能使铺展湿润足够有效。Sharpe 和 Schonhorn 以一实验事实为依据, 论证了上述看法。他们采用聚乙烯熔体  $(\gamma_a < 30 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2})$  作为胶黏剂来粘接被环氧树脂  $[(\gamma_s)_c = 45 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}]$  覆盖过的黏附基片, 达到了较好的粘接效果。反之, 若以液体环氧树脂  $(\gamma_a \approx 45 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2})$  粘接固体聚乙烯  $[(\gamma_s)_c \approx 31 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}]$ , 其黏附强度很弱。

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, 而且没有黏附性。但是如将它浸入含钠的液氮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  $(\gamma_s)_c > 40 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  的聚合物, 完全清洁表面就具有较好的湿润性。

### 2.5.2 有关黏附的最佳可湿润条件

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来表示, 那么有公式:

$$\gamma_{as} = \gamma_a + \gamma_s - 2(\gamma_a^d \gamma_s^d)^{1/2} - 2(\gamma_a^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (2.35)$$

式中,  $\gamma_{as}$  是胶黏剂-黏附基片体系的界面张力;  $\gamma_a$  是液体胶黏剂的表面张力;  $\gamma_s$  是黏附基片的表面张力。对此体系可用黏附张力:

$$T = \gamma_s - \gamma_{as}$$

来表示, 则

$$\begin{aligned} T &= 2(\gamma_a^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_a^p \gamma_s^p)^{1/2} - \gamma_a \\ &= 2[(\gamma_a - \gamma_a^p)(\gamma_s - \gamma_s^p)]^{1/2} + 2(\gamma_a^p \gamma_s^p)^{1/2} - \gamma_a \end{aligned} \quad (2.36)$$

如果指定了黏附基片, 则  $\gamma_s$  和  $\gamma_s^p$  是固定的。现将黏附基片的极性度定义为  $(\gamma_s^p/\gamma_s)$ , 并令其等于  $\zeta$ , 这也是固定的。因此, 可以选择表面张力  $\gamma_a$  的胶黏剂, 它具有最佳的极性度, 使胶黏剂-黏附基片体系达到最大湿润性和黏附强度。假如胶黏剂的极性度定义为  $(\gamma_a^p/\gamma_a)$ , 令其等于  $\xi$ , 则

$$T = 2(\gamma_a \gamma_s)^{1/2} \left\{ [(1-\xi)(1-\zeta)]^{1/2} + (\xi\zeta)^{1/2} - \frac{1}{2}(\gamma_a \gamma_s)^{1/2} \right\}$$

对于  $T$  的最大值条件可由  $(\partial T/\partial \xi)_{\gamma_a, \gamma_s, \zeta} = 0$  得到, 由此计算的结果是  $\xi = \zeta$ 。可以认为胶黏剂与黏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。

### 2.5.3 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。

液滴在黏附体表面向平衡构型趋近的速度并非黏附体表面的粗糙度所支配, 而是受聚合物熔体的黏滞度控制, 显然应考虑有关聚合物的粘流活化能  $\Delta G_\eta$ 。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一  $d\omega$ 。于是液滴向前流动的速度常数为:

$$\begin{aligned} k_r &= (kT/h) \left\{ \exp \left[ - \left( \Delta G_\eta + \frac{1}{2} d\omega \right) / kT \right] - \exp \left[ - \left( \Delta G_\eta - \frac{1}{2} d\omega \right) / kT \right] \right\} \\ &= (2kT/h) \exp(-\Delta G_\eta/kT) \sinh(-d\omega/2kT) \end{aligned} \quad (2.37)$$

或者假定  $d\omega \ll 2kT$ ,

$$\sinh(-d\omega/2kT) = -(d\omega/2kT), k_r = (-d\omega/h) \exp(\Delta G_\eta/kT) \quad (2.38)$$

式中,  $k$  是 Boltzmann 常数;  $h$  是 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:

$$\begin{aligned} dA_{sl} &= ldr = -dA_{sv} \\ \text{而} \quad dA_{lr} &= dA_{sl} \cos\phi = ldr \cos\phi \end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned} dw &= \int (\gamma_{lv} dA_{lv} + \gamma_{sl} dA_{sl} + \gamma_{sv} dA_{sv}) \\ &= \int (\gamma_{lv} \cos\phi + \gamma_{sl} - \gamma_{sv}) ldr \end{aligned} \quad (2.39)$$

由于

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sv} = -\gamma_{lv} \cos\theta$$

式中  $\theta$  为湿润平衡的接触角。所以,

$$dw = \int \gamma_{lv} (\cos\phi - \cos\theta) ldr \quad (2.40)$$

倘若液滴在两个相邻位置的亚稳定平衡间向前移动, 此过程所引起的  $\cos\phi$  和  $\cos\phi_1$  和  $\cos\phi_2$  减变动是随  $r$  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:

$$dr = xdc$$

这样公式(2.40)可以改写为:

$$\begin{aligned} dw &= -\gamma_{lv} xl \int_0^1 (\cos\theta - \cos\phi) dc \\ &= -\gamma_{lv} xl \int_0^1 [\cos\theta - \cos\phi_1 - c(\cos\phi_2 - \cos\phi_1)] dc \end{aligned} \quad (2.41)$$

积分而得:

$$dw = -\gamma_{lv} xl (\cos\theta - \cos\phi)$$

将此式代入公式(2.37), 则

$$k_r = (\gamma_{lv} xl/h) [\exp(-\Delta G_\eta/kT)] (\cos\theta - \cos\phi) \quad (2.42)$$

如果已知流体的黏滞度  $\eta$ , 可以采用公式:

$$\eta = (h/v) \exp(\Delta G_\eta/kT)$$

式中,  $v$  是驱动体积; 它是  $xl$  乘以单位流体宽度  $\delta$ , 即  $v = xl\delta$ 。令  $k_r = d\cos\phi/dt$ , 则可得到:

$$\frac{d\cos\phi}{dt} = \frac{\gamma_{lv}}{\eta\delta} (\cos\theta - \cos\phi) \quad (2.43)$$

此式表明, 液滴的黏度越大, 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, 常需采取其他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。某一胶黏剂铺展于整个固体的平坦水平表面, 不仅因液流的黏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压力的作用, 才会使胶黏剂渗入较深的缝隙。此时界面的形成是出于所施加压力

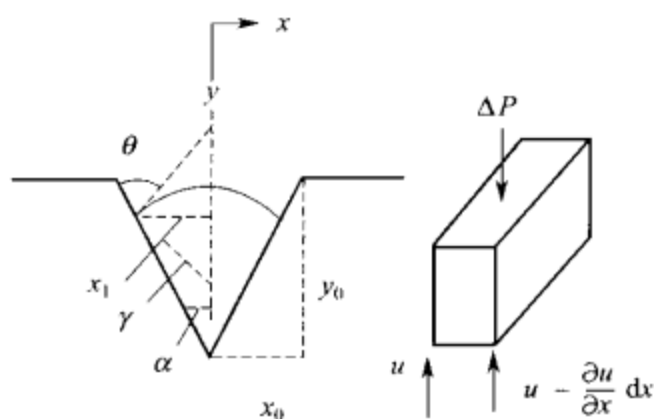


图 2.10 胶黏剂部分渗入 V 形凹槽的  
截面形态和附加压力图解

驱动的结果, 并非以界面相互作用为主引起的。所以, 公式(2.21) 和式(2.22) 已不适用了。

Bikerman 假设一个 V 形凹槽缝隙组成的固体表面模型, 如图 2.10 所示。他应用流变学观点发展了上述的式(2.42) 方程讨论, 提出了胶黏剂渗入缝隙所需时间的估算方程。

当 V 形凹槽有一部分被胶黏剂湿润填充时, 其跨越曲面所施加的压力可由 Laplace 毛细公式给出:

$$\Delta P = \frac{\gamma_{lv}}{r}$$

由于凹槽轴线垂直于纸面, 所以胶黏剂垂直纸面的表面曲率半径为无限大。从图 2.8 可看出:

$$x_1 = r \cos(\theta - \alpha)$$

因此,

$$\Delta P = \gamma_{lv} \cos(\theta - \alpha) / x_1 \quad (2.44)$$

如果此胶黏剂行为像黏度为  $\eta$  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, 胶黏剂就进入凹槽, 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 2.9 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:

$$\Delta P (x^2 - x_1^2) = 2y\eta u$$

所以, 胶黏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  $\frac{dy}{dt} = \bar{u}$ ,  $x_1 = x_0(1 - y/y_0)$ , 故将式(2.44) 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

$$\frac{\gamma_{lv} \cos(\theta - \alpha) x_0}{3\eta} \frac{t}{y_0} = y_0 \ln \left( \frac{y_0}{y_0 - y} \right) - y \quad (2.45)$$

显然, 此式暗示固体表面的缝隙永远不能被完全充满, 且胶黏剂的黏度  $\eta$  越大, 则填充缝隙所需时间越长。从  $\gamma_{lv} \cos(\theta - \alpha)$  尤其是式(2.44) 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, 就可以认为黏度  $\eta$  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 Poliseuille 黏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

$$t = \frac{2\eta l^2}{R\gamma_{lv} \cos\theta} \quad (2.46)$$

此式说明浸渗速度不仅与黏附体表面结构、胶黏剂黏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黏度和接触角大小。但液体的黏度差异悬殊, 低黏度液

体在几秒内便能充满固体表面的孔隙，高黏度液体往往要几分钟甚至几小时以上。胶黏剂的黏度随固化程度增加而迅速变大。例如，胶黏剂的黏度大，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，当配制胶黏剂时，必须特别注意其黏度和固化时间，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  $\theta$  越小， $t$  越短，湿润得越快。但湿润性和黏附强度之间并非线性关系，因黏附强度还取决于黏附功（即与各有关物质的表面张力）和内聚功等的大小。

## 2.6 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  $\gamma_c$  越大于液体的  $\gamma_{lv}$  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。

### 2.6.1 洗涤

洗涤，是指利用表面化学的方法将固体表面的外来物质去除，固体基质可以是纤维、木材、塑料、陶瓷、玻璃或金属等，这些基质的表面状况是千差万别的。不同的基质具有不同的洗涤方法，例如金属机械加工后去切削油和生活用品的污垢去除是不一样的。另外，污垢也是复杂多样的，它们的来源各异，一般可归纳为三类：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；其他特定异物如药物、牛奶、血液、含蛋白质的汗液、霉和细菌等。

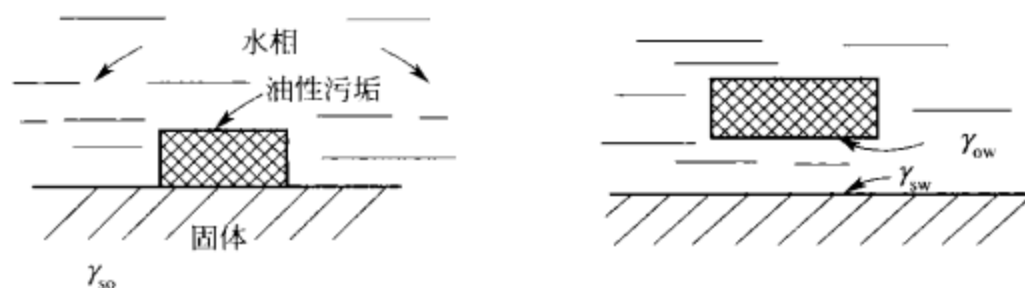


图 2.11 去除污垢时的表面张力的关系

如图 2.11 所示，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。若如图中所示，一个油性的颗粒被几种表面张力的力所黏附，若使污垢脱离，则表面自由能的变化是

$$\Delta G = \gamma_{wo} + \gamma_{sw} - \gamma_{so} \quad (2.47)$$

过程自发的条件是  $\Delta G \leq 0$ ，或

$$\gamma_{wo} + \gamma_{sw} \leq \gamma_{so} \quad (2.48)$$

另一方面，污垢也可能是液体的，则情况就变为一个接触角的问题，如图 2.12，图中  $\theta$  越小越好，对于  $\theta = 0$  的情形，也就是水相的铺展系数是零或是正的，仍得式(2.48)的结果。

考察公式(2.48)，可知为了使污垢与固体的黏附作用为零

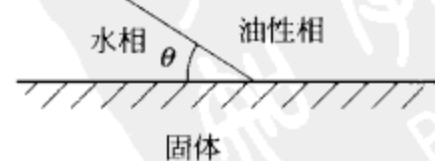


图 2.12 去除液体污垢时的表面张力的关系

或为负, 应尽可能降低  $\gamma_{wo}$  和  $\gamma_{sw}$ , 而伴随的  $\gamma_{so}$  最小。

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。

(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有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。

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。各种洗涤剂的配方, 实际上也是促进湿润和渗透性, 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。

### 2.6.2 纤维表面湿润改性处理

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、与黏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:

$$W_i = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

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  $\gamma_{sl}$  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:

$$W_s = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} (\cos \theta - 1)$$

液滴放在固体表面上的湿润属于黏附湿润或称为接触湿润, 其黏附功  $W_a$  为:

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} (\cos \theta + 1)$$

在这类功不是负值的情况下, 湿润产生的条件为: 当黏附湿润时,  $0 < \theta \leq 180^\circ$ ; 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,  $\gamma_{sl}$  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, 对于黏附湿润, 若  $\gamma_{lv}$  越大, 则黏附功也越大; 而铺展湿润却相反,  $\gamma_{lv}$  越大则不易铺展。对于浸渍湿润其浸渍功可由  $\gamma_{vl} - \gamma_{sl}$  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  $\Delta P$  可由 Laplace 公式表示, 即:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{r}$$

如果将丝的一段浸渍在液体中, 由于存在了类似毛细管的孔隙, 所以此毛细管压力  $\Delta P$  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:



$$\frac{dl}{dt} = \frac{r\gamma_{lv}\cos\theta}{4\eta l}$$

式中,  $l$  为液体在时间为  $t$  所达到的浸润距离;  $\eta$  是液体的黏滞系数。因为存在了毛细现象, 故测定织物表面的临界张力虽然较困难, 但其测定结果表明, 应用于各种处理的棉布, 其  $\gamma_c$  会比薄膜的  $\gamma_c$  值大约  $20\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $1\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )。

织物表面的防水处理(或防油处理)是为了将待处理的纤维表面自由能( $\gamma_c$ )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。

通常的防水效果取决于甲基在纤维上和空隙内形成铺展和填充的表面层, 而织物的防油处理, 是使全氟烷基化合物在纤维上形成充填  $\text{CF}_3$  基的表面层, 从而得到比油的表面张力低的低能表面。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。

### 2.6.3 染色处理

实际的染色处理过程将涉及到不少问题。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 (丁二酸二仲辛酯磺酸钠) 和十七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线上均匀地分布, 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  $20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 可以得到最佳的染色性能。假如醋酸的用量过大, 析出的油相对水的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, 油相对水的表面张力过小, 则不能引起黏附湿润。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  $800 \sim 900\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和尼龙的氨基上。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  $40\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 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- $\beta$ -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。

#### 2.6.4 矿物浮选

利用所谓浮选以使各种固体颗粒彼此分离,是表面物理化学一种很重要但也是很复杂的应用。此法对采矿业有巨大的意义;此法可以大规模地和经济地处理粉碎了的矿石,以使有用的矿与脉石或矿石中的杂质分离。浮选法原来只能应用于某些硫化矿或氧化物矿,现今不仅可应用于这些场合,而且也能应用于许多其它场合。约在 1920 年之前,浮选法还是较粗糙的,并且主要停留在铜和铅-锌矿浆(粉碎的矿石与水的混合物)用大量酯状和油性物质处理后能够富集(增进矿物的含量)的实验观察。矿石颗粒聚集在油层之中,并可与脉石和水分离。自那时以后,只需使用少量的油,而泡沫是通过搅拌或吹空气而形成的。矿石颗粒浓集在油性泡沫上,因此将泡沫刮下即可收集。

人们很早就观察到稍微改变油的组成就能在浮选效果上引起很大的差别。在浮选方面,这是一个实践领先于理论的不平常领域。但是这其中的一些基本方面已相当清楚,并且有了大量专用的添加剂。而其中使用的浮选剂是由捕集剂、促进剂、起泡剂、pH 调节剂、抑制剂和活化剂等成分适当地配制的,其中的主要成分是捕集剂和起泡剂。它们的作用分别是:促进剂,它吸附在矿石颗粒上能有效改变接触角;活性剂,它能增进捕集剂的选择作用;抑制剂,它能选择性地降低捕集剂的作用;起泡剂,以促进泡沫的形成,同时,起泡剂对浮选本身可以起直接的作用。

捕集剂黏附于矿石表面的机理大致有两类:一类是矿石颗粒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,浮选氧化物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。刚玉( $Al_2O_3$ )的等电点为 9.4 就是其中之一例。在小于 9.4 的 pH 范围内,刚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 的刚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 的刚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,常另外添加一些药剂。例如,当不希望刚玉于  $\text{pH} < 9.4$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,它能抑制刚玉的浮游,此时  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,它能使刚玉在此溶液中具有浮游性,由此可知,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在此条件下对刚玉起了表面活化剂的作用。这种现象的产生,大概是由于  $\text{SO}_4^{2-}$  在刚玉表面上具有特异的吸附性(即使刚玉表面的电位从正变为负)。同理,在酸性溶液中添加  $\text{SO}_4^{2-}$  或  $\text{PO}_4^{3-}$ ,可使  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FeTiO}_2$  或  $\text{ZrSiO}_4$  等矿石表面活化而由胺类浮选,但对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{ZnS}$  矿石的浮选,在  $\text{pH} = 6.0$  的条件下,  $\text{CuSO}_4$  是表面活化剂,而氰化钠是抑制剂。

浮选涉及的基本现象是:矿石的颗粒靠着附在空气泡上而被泡沫带上来,如图 2.13 所示。现在公认,这是颗粒所带的电荷在决定吸附时起着作用,从而对接触角和气泡黏附也起着作用。

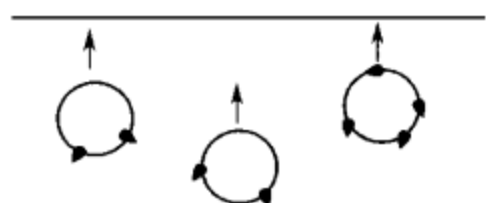


图 2.13 借负载着矿石的气泡进行浮选

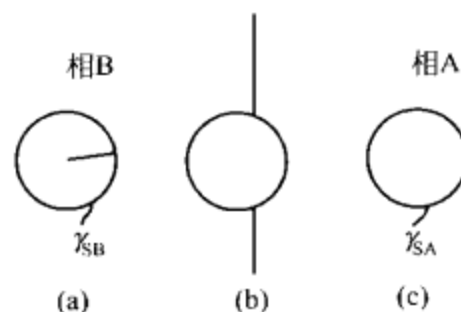


图 2.14 无重力作用下粒子在界面中的稳定

为了看到一个颗粒是怎样在界面上占据一个稳定位置的,首先考虑如图 2.14 所示的无重力影响的情况。固体的颗粒假定是球形的,并假设颗粒和液相 A 和 B 的密度都是相同的。颗粒可以完全处在相 A 中,或完全处于相 B 中。另一方面,颗粒也可定位于界面,这时  $\gamma_{SA}$  和对总自由能皆有贡献。但是有一些液-液界面却消失了。

现在考虑图 2.15 中的细致的描绘。平衡的条件是,伴随颗粒的一个小的位移,净自由能变化为零,或是该位置的总表面自由能是在最低点。设  $h$  代表颗粒进入相 A 的距离。固-液 A 界面的面积为  $2\pi rh$ ,固-液 B 界面的面积为  $(4\pi r^2 - 2\pi rh)$ 。固体所占据的液-液界面面积为  $\pi l^2$ ,其中  $l = [r^2 - (r-h)^2]^{1/2}$ ,或  $A_l = \pi(2rh - h^2)$ 。平衡条件为:

$$dG = 0 = \gamma_{SA}(2\pi r dh) + \gamma_{SB}(-2\pi r dh) - \gamma_{AB}\pi(2r - 2h)dh$$

上式简化为:

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SB} = \left(1 - \frac{h}{r}\right)\gamma_{AB} = \cos\theta\gamma_{AB}$$

上式是关于接触角平衡的 Young 公式,自上面的分析可得出结论:颗粒将在液-液界面找到这样的位置,以使其  $\theta$  角成为平衡接触角;换言之,倘若  $\theta$  是有限的,则颗粒在界面上必然是稳定的。

显然,重要的是在固体颗粒-溶液-空气界面上有大的接触角。有些矿物,如石墨,是天然憎水的;但即使对这些矿物来

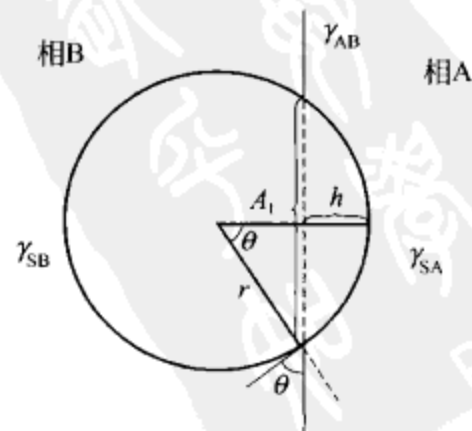


图 2.15 处于界面处的粒子

说, 在体系中加入一些能吸附在固体表面形成憎水膜的物质也是有利的。当然, 在天然亲水的矿物如硅石类的场合下, 这类促集剂就是重要的了。

除了大的接触角以外, 还希望带着矿物的气泡在到达矿浆的表面时不破裂, 也就是说形成稳定的泡沫 (虽然不过分稳定)。考虑到这一点, 通常在体系中加入各种起泡剂, 如长链醇类、松油等。但是, 起泡剂和促集剂的作用并不是互不相干的。在气泡和颗粒分离时, 起泡剂浓集在气泡的液-空气界面上, 而促集剂膜即为起泡剂膜所渗透, 结果形成的固-液-空气接触极为稳定。倘若促集剂的浓度太高以致在固-液界面形成完全的单分子层, 则此种“锁合”不能很好的发生, 因为这样一来就阻碍了起泡剂的渗透作用。这样看来, 起泡剂的主要作用是使颗粒稳定地附着在气泡上, 而它本身的气泡能力是次要的。另外, 很好地矿化的气泡本身就构成了稳定的泡沫体系。

### 题解举例

例: 某液态硅酸盐的表面能为  $5.00 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 它在多晶氧化物表面形成的接触角为  $45^\circ$ 。如果它与氧化物相混, 在氧化物三晶粒相交处便形成液相小球, 平均两面角为  $90^\circ$ 。已知该氧化物在无硅酸盐液相时的界面能为  $1.000 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 请计算该氧化物的表面张力。

解: 因为

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\phi}{2}$$

所以

$$\gamma_{SL} = \frac{\gamma_{SS}}{2 \cos 15^\circ} = \frac{1000}{2 \times 0.707} = 7.07 \times 10^{-3} \text{ (N/cm)}$$

又

$$\cos \lambda = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

故

$$\begin{aligned} \gamma_{SV} &= \gamma_{LV} \cos \lambda + \gamma_{SL} \\ &= 5.00 \times 10^{-3} \times 0.707 + 7.07 \times 10^{-3} \\ &= 1.060 \times 10^{-2} \text{ (N/cm)} \end{aligned}$$

因此, 在本题的条件下, 氧化物的表面张力为  $1.060 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

### 习 题

1. 在液体  $\alpha$  的表面上滴一滴密度较小的与其不互溶的另一种液体  $\beta$ 。若用  $\gamma^\alpha$ 、 $\gamma^\beta$  分别代表液体  $\alpha$ 、液体  $\beta$  的表面张力, 用  $\gamma^{\alpha\beta}$  代表两液体间的界面张力, 请导出  $\beta$  在  $\alpha$  表面上铺展时  $\gamma^\alpha$ ,  $\gamma^\beta$ ,  $\gamma^{\alpha\beta}$  之间的数学关系。

2.  $20^\circ\text{C}$  时, 水和汞的表面张力分别为  $72.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  及  $483 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 而汞-水界面张力为  $375 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 试问水能否在汞的表面上铺展? 汞能否在水的表面上展开?

3. 在  $100^\circ\text{C}$  时, 液态钠与水银的表面能分别为  $2.2 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $4.6 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 它们在玻璃上的接触角分别为  $66^\circ$  和  $143^\circ$ 。试分别比较液态钠-玻璃与水银-玻璃界面张力的大小及黏附功的大小。

4. 假定  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面张力为  $9.00 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 液态铁为  $1.720 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 两者之界面能为  $2.3 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 求它们接触角的大小。液态铁能湿润  $\text{Al}_2\text{O}_3$  吗? 怎样可以改变它的湿润性?

5. 在高温时, 某金属熔化, 它的液滴处在一块  $\text{Al}_2\text{O}_3$  板上。如果的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面能为  $1.000 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 熔融的金属表面能与之相似, 两者之间的界面能为  $3.00 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 试求它们之间的接触角和铺展系数。

6. 两块光滑的玻璃在干燥的条件下叠放在一起, 很容易上下分开。在两者之间放些水, 水能润湿玻璃, 如图 2.16 所示, 若使上下分开却很费劲, 这是什么原因?

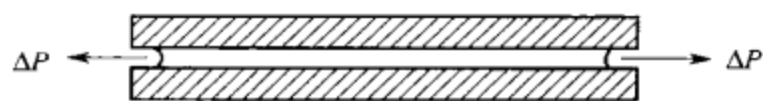


图 2.16

7. 已知  $20^{\circ}\text{C}$  时的水-乙醇、乙醚-汞及水-汞的界面张力分别为  $0.0107\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $0.379\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$  及  $0.375\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。若在乙醚-汞的界面上滴一滴水，试计算在上述条件下，水对汞面的润湿角，并画出示意图。

8. 思考并回答：

- (1) 何谓接触角滞后，影响因素有哪些？
- (2) 为什么鸭子等水鸟能浮在水面上，要想使其下沉该怎么办？
- (3) 欲改变固体表面的润湿状况，最有效的措施是什么？

### 习 题 解 答

1. 略；2. 水能载汞表面展开，汞不能在水表面展开；3~6. 略；7.  $68.05^{\circ}$ ，图略；8. 略。





$$xc^{\alpha} + (a-x)c^{\beta} + \Gamma^{\sigma} = n^{\alpha} + n^{\beta} + n^{\sigma} \quad (3.1)$$



式中,  $\Gamma_i^\sigma$  为单位划分面上  $i$  组分浓度与液相本体浓度的差值。若  $\Gamma_i^\sigma$  是正值。则表明  $i$  组分在表面区域的浓度比其处于  $\alpha$  相内的大, 成为表面超量, 如果  $\Gamma_i^\sigma$  为负值, 即称为亏量, 单位为  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。一般作为代数量统称为表面过剩量。

根据公式(3.1), 任意选定的  $S$  划分面, 其位置  $x$  为

$$x = (n_i^\alpha + n_i^\beta - a c_i^\beta) / (c_i^\alpha - c_i^\beta) \quad (3.2)$$

假如  $\beta$  相是气态,  $i$  组分是难挥发的溶质, 则  $c_i^\beta$  可忽略, 公式(3.1) 就可以简化为:

$$x c_i^\alpha + \Gamma_i^\sigma = n_i^\alpha + n_i^\sigma \quad (3.3)$$

倘若取  $S'$  为任意划分面, 则 A、B 间区域  $i$  组分的实际含量是

$$x' c_i^\alpha + (a - x') c_i^\beta + \Gamma_i^{\sigma'} = n_i^{\alpha'} + n_i^{\beta'} + n_i^{\sigma'}$$

只要 A、B 间区域一定, 组分浓度不变, 则  $i$  组分在任一  $S$  划分面表面相内的实际所含总量仍然不变, 即

$$x' c_i^\alpha + (a - x') c_i^\beta + \Gamma_i^{\sigma'} = x c_i^\alpha + (a - x) c_i^\beta + \Gamma_i^\sigma \quad (3.4)$$

或

$$x' c_i^\alpha + \Gamma_i^{\sigma'} = x c_i^\alpha + \Gamma_i^\sigma$$

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:

$$(\Gamma_i^{\sigma'} - \Gamma_i^\sigma) / c_i = (\Gamma_j^{\sigma'} - \Gamma_j^\sigma) / c_j = \cdots = y - y' \quad (3.5)$$

这里  $c_i$  右上角符号  $\alpha$  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

$$\Gamma_i^\sigma x_j - \Gamma_j^\sigma x_i = \Gamma_i^{\sigma'} x_j - \Gamma_j^{\sigma'} x_i \quad (3.6)$$

由于  $S$  面和  $S'$  面的划分都是任意的, 所以公式(3.6) 等号两侧都应等于常数方能成立, 即

$$\Gamma_i^\sigma x_j - \Gamma_j^\sigma x_i = \text{常数} \quad (3.7)$$

虽然从公式(3.5) 中看出表达各组分在表面上过剩量的数值与划分面无关, 但是公式(3.7) 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本体浓度的差值, 它不等于表面浓度, 只有在稀溶液条件下, 可对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。

### 3.1.2 吉布斯公式

通过上面的介绍掌握了表面过剩量后, 现在来推导著名的 Gibbs 公式。

对于很小的可逆变化, 体系的能量  $dE$  有:

$$\begin{aligned} dE &= dE^\alpha + dE^\beta + dE^\sigma \\ &= TdS^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + TdS^\beta + \sum \mu_i dn_i^\beta - P^\beta dV^\beta + TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \end{aligned}$$

因为

$$dE^\alpha = TdS^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV^\alpha$$

对  $\beta$  相也有类似结果, 由此可得:

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad (3.8)$$

在恒温、恒压、恒组成的条件下,  $T$ 、 $\gamma$ 、 $\mu_i$  皆是一定的, 故积分式(3.8) 可得:

$$E^\sigma = TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma A \quad (3.9)$$

式(3.9) 是一个有普遍性的公式, 将其用一般方法微分即得:

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i + \gamma dA + Ad\gamma \quad (3.10)$$

将其与式(3.8) 比较, 即得:

$$0 = S^\sigma dT + \sum n_i^\sigma d\mu_i + A d\gamma \quad (3.11)$$

或对于单位面积得

$$d\gamma = -S^\sigma dT + \sum \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (3.12)$$

对于恒温下的二组分体系, 公式(3.12) 可化为:

$$d\gamma = -\Gamma_1^\sigma d\mu_1 - \Gamma_2^\sigma d\mu_2 \quad (3.13)$$

再者, 因为  $\Gamma_1^\sigma$  和  $\Gamma_2^\sigma$  是由任意选定的分界面所规定的, 故原则上有可能将分界面放在使  $\Gamma_1^\sigma = 0$  处, 如此即可得:

$$\Gamma_2^\sigma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right)_T \quad (3.14)$$

由于

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

而理想溶液  $a_2$  可用  $x_2$  代替, 则式(3.14) 能变为

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{1}{RT} (\partial \gamma / \partial \ln a_2)_T = -\frac{a_2}{RT} (\partial \gamma / \partial a_2)_T \quad (3.15)$$

或在理想情况下, 则

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{x_2}{RT} (\partial \gamma / \partial x_2)_T \quad (3.16)$$

上述三式均称 Gibbs 公式。它从原理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揭示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。从公式(3.15) 和式(3.16) 得知,  $\Gamma_2^\sigma$  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  $\Gamma_2^\sigma$  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, 这些溶剂性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。

### 3.1.3 选择分界面位置的其它方法

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

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$$

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:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

或

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

此方程代入式(3.13) 即得

$$-d\gamma = d\mu_2 \left( \Gamma_2^\sigma - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1^\sigma \right) \quad (3.17)$$

根据公式(3.7) 的含义, 上式等号右边括号内的数值与二相界面划分面为之的选择无关, 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  $i$  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  $\Gamma_2^\sigma$  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  $1\text{cm}^2$  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”。

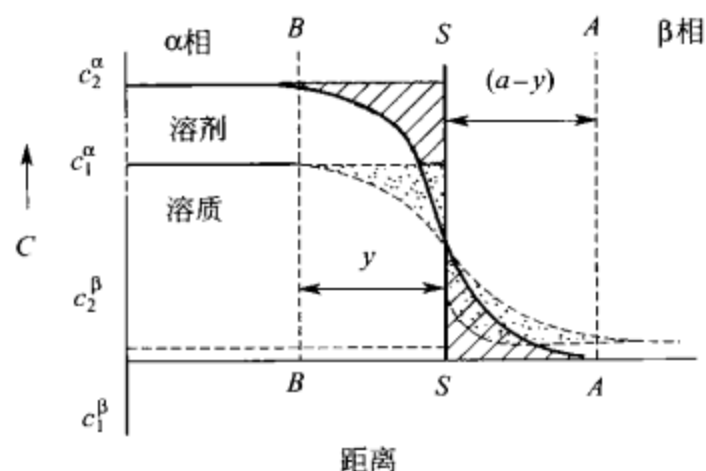


图 3.2 表面过剩的图解说明

从图 3.2 中表示出  $\alpha$ 、 $\beta$  二体相经液-气界面的浓度变化情况可知, 选取的分界线 SS 使划分面两边溶剂浓度变化曲线的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。 $\alpha$ 、 $\beta$  二相内的组分 1 和组分 2 的总量分别如下:

$$yc_1^\alpha - n_1^\sigma + (a-y)c_1^\beta + n_1^\sigma = n_1^\beta \quad (n_1^\sigma = n_1^\beta - n_1^\alpha)$$

$$yc_2^\alpha - n_2^\sigma + (a-y)c_2^\beta + n_2^\sigma = yc_2^\alpha + (a-y)c_2^\beta + \Gamma_2^\sigma = n_2^\beta \quad (\Gamma_2^\sigma = n_2^\beta - n_2^\alpha)$$

显然, 还可另选一划分面使  $\Gamma_2^\sigma = 0$  而存在  $\Gamma_1^\sigma$  的对应概念, 但此时  $\Gamma_1^\sigma$  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  $\Gamma_i$  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。

现以具体计算的例子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, 设想以刀片将表面区取下一薄片溶液, 面积为  $A$  平方厘米, 其中含 10mol 水和 30mol 乙醇,  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.01$ ,  $M_{\text{乙醇}} = 46.07$ 。按照上述各定义的二相划分面分别计算各种表达的表面过剩量值。

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  $\Gamma_2^\sigma = 20/A$

10mol 水

30mol 乙醇

10mol 水

10mol 乙醇

0

20mol 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  $\Gamma_1^\sigma = -20/A$

10mol 水

30mol 乙醇

30mol 水

30mol 乙醇

-20mol 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摩尔数相同比较, 有过剩量分别是  $\Gamma_{1(n)}^\sigma = -10/A$  和  $\Gamma_{2(n)}^\sigma = 10/A$ 。

10mol 水

30mol 乙醇

20mol 水

20mol 乙醇

-10mol 水

10mol 乙醇

定义 4 ( $\Gamma_{1(w)}^\sigma + \Gamma_{2(w)}^\sigma = 0$ )

根据表面区含有与含溶剂和溶质的总质量相同 (1562.2g, 而  $x_{H_2O} + x_{乙醇} = 1$ ) 的体相比较有表面过剩量分别为  $\Gamma_{1(n)}^\sigma = -14.379/A$  和  $\Gamma_{2(n)}^\sigma = 5.621/A$  或  $\Gamma_{1(w)}^\sigma = -258.96/A$ ,  $\Gamma_{2(w)}^\sigma = 258.96/A$ 。

10mol 水

30mol 乙醇

(180.1g 水)

(1382.1g 乙醇)

24.379mol 水

24.379mol 乙醇

(439.06g 水)

(1123.4g 乙醇)

-14.379mol 水

5.621mol 乙醇

(-258.96g 水)

(258.96g 乙醇)

由以上的例子可知, 二组分溶液中各组分的表面过剩量关系应服从

$$B_1 \Gamma_1 + B_2 \Gamma_2 = 0 \quad (3.18)$$

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  $\Sigma \Gamma_{i(w)} = 0$ ,  $B_i$  即为  $i$  的分子量  $M_i$ ; 若是  $\Gamma_1^\sigma = 0$  的情况, 则  $B_2 = 0$ 。将公式 (3.18) 代入式 (3.17) 可得:

$$-\frac{d\gamma}{d\mu_2} = \Gamma_2 \left( 1 + \frac{B_2 x_2}{B_1 x_1} \right) \quad (3.19)$$

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

$$-\frac{d\gamma}{d\mu_2} = \Gamma_{2(\text{定义1})}^\sigma = \Gamma_{2(n)}^\sigma \left( 1 + \frac{x_1}{x_2} \right)_{(\text{定义3})} = \Gamma_{2(w)}^\sigma \left( 1 + \frac{M_2 x_2}{M_1 x_1} \right)$$

### 3.1.4 吉布斯公式的证明

许多表面化学家都曾对 Gibbs 公式的实验证明感兴趣。有些研究人员尝试用起泡的方法, 把气体通入溶液鼓泡, 再将泡收集在分离器内。泡沫破坏后得到的溶液浓度与原来溶液的浓度之差是与溶质的表面过剩值相关的。但是, 此法需要估计泡沫的面积, 因此始终得不到满意的结果。

#### (1) 切层法测定 $\Gamma$

这是 McBain 等创用的方法。他们设计了一种所谓切层机 (microtome), 能用以自溶液表面切下一薄层。切层机附有一个带轨道的滑车, 滑车上装了锐利的刀片; 当滑车以高速推进时, 刀锋刚好在表面下边一点点, 因此可将溶液切下一薄层并将其收集在薄层, 可得到相当于几克的溶液。设溶液的浓度是  $c$ ,  $\Delta c$  是切下的薄层溶液和体相溶液的浓度之差, 浓度都以每克水含的溶质克数来表示, 则得:

$$\Gamma_2^\sigma = (\Delta c/A) [\omega/(1+c+\Delta c)] \quad (3.20)$$

其中,  $A$  是取样的表面面积;  $w$  是切下薄层的质量。

用对甲苯胺、酚和正己酸的水溶液做实验, 发现吉布斯方程与实验的差别在 10% 之内。其中发现, 随浓度的增加,  $\Gamma_2^s$  趋于极限值, 约相当于溶质分子平躺在表面上的饱和单分子层。倘若以氯化钠水溶液作实验, 则因这类体系的  $d\gamma/dc$  是正的, 故可预期盐在表面上是不足的, 实验证明也是如此。另外, 可将盐在表面上的不足看作是表面上存在了一层纯水, 其深度为  $\tau$ :

$$\tau = -1000\Gamma_2^s/m$$

其中,  $m$  为质量摩尔浓度。 $\tau$  值大小约为几埃, 并随着盐浓度的增加而减小。

### (2) 示踪法测定表面过剩量

切层法在实验上是一个重大成就, 而且所得到的结果也回答了一个重要问题。但它不是得到表面过剩数据的简便方法, 并且在许多情况下自表面张力数据很难得到意义明确的  $\Gamma$  值。在有高表面活性的杂质时, 或是由于水解或其它平衡使溶质的存在形式不止一种时, 以及对于离子型表面活性剂这种表面区的电结构可能很复杂的情况下, 尤其是这样。

Salley, Dixon 等发展了一种有意义的方法。他们将所研究的溶质用能放射弱  $\beta$  射线的放射性同位素来标记, 例如  $^{14}\text{C}$  或  $^{35}\text{S}$ 。所用装置是在靠近溶液表面处有一鉴定器, 用以测定放射强度。因为这种  $\beta$  射线放射体的射程很小 (在  $^{14}\text{C}$  的情况下约为  $30\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 并且在头十分之二的射程内辐射就大大衰减了), 故测得的放射性只相当于表面区加上一薄层溶液 (在  $^{14}\text{C}$  的情况下约为  $0.06\text{mm}$ ) 所具有的。

### (3) 椭圆光度法测定 $\Gamma$

从覆盖了膜的表面反射光中产生的椭圆率, 可以计算吸附膜的厚度。根据这个厚度, 即可由  $\Gamma = \tau/V$  计算出  $\Gamma$ , 此处  $V$  是摩尔体积。摩尔体积可以自分子模型或体相液体密度估算出来。

## 3.2 吉布斯公式的应用及表面分凝

溶液中相容性溶质在溶液表面上吸附而形成一个不同于本体相组成的表面相, 按照吉布斯公式描述, 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或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吉布斯方程来讨论。

### 3.2.1 吉布斯公式的推广及应用

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  $\beta$  相, 水为  $\alpha$  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吉布斯公式。当蒸气相的蒸气压为  $P_2$  时, 水表面的吸附达到了一个动态平衡状况, 由于

$$\mu_2^s = \mu_2^g = \mu_2^0 + RT \ln P_2$$

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上式的微分式来表示, 即

$$d\mu_2 = RT d \ln P_2$$

将此式代入式(3.14), 则

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} d\gamma/d\ln P_2 \quad \text{或} \quad \Gamma_2 = -\frac{1}{RT} d\pi/d\ln P_2 \quad (3.21)$$

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力变化关系。

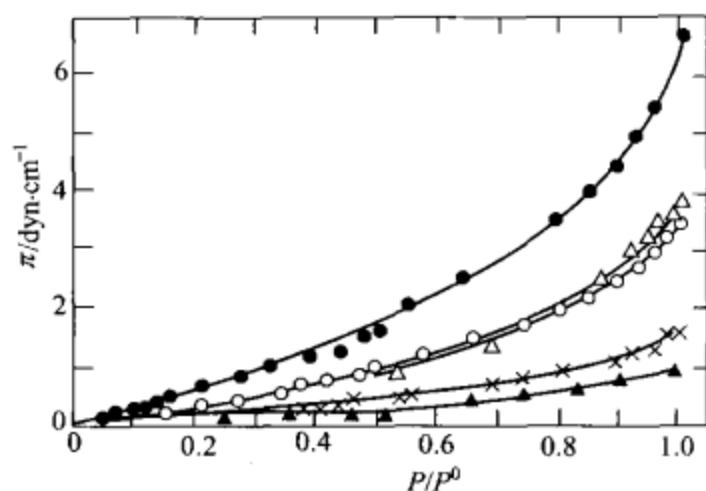


图 3.3 15°C时吸附碳氢化合物的水界面表面张力下降曲线 ( $P^0$  是碳氢化合物的饱和蒸气压)

图 3.3 是  $\pi$  与  $P/P^0$  关系的等温曲线。

关于固体和蒸气界面上的物理吸附, 上述的公式(3.21) 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, 而吉布斯公式提供了吸附等温线与二维气体状态方程之间的联系。

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用吉布斯公式。

根据多组分体系热力学基本公式在表面上的应用可得

$$d\gamma = -S^{us} dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (3.22)$$

式中,  $\Gamma_i$  为固溶体单位面积上  $i$  物质的过剩摩尔数;  $S^{us}$  为单位面积上熵过剩量, 即比表面熵。所以在恒温情况下, 固溶体表面张力随  $i$  物质化学势改变而变化可由吉布斯公式描述为

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{或} \quad \Gamma_i = -(\partial\gamma/\partial\mu_i)_{T, \mu_j}$$

即公式(3.22) 在  $dT=0$  的情况。式中  $i \neq j$ , 这是指在恒温与除了  $i$  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

$$\mu_2^b = \mu_2^{ob} + RT \ln x_2^b$$

可知

$$d\mu_2 = RT d\ln x_2^b$$

式中,  $\mu_2^b$ 、 $\mu_2^{ob}$  分别表示第二组分 (一般指某溶质) 在体相固溶体中的化学势和溶质纯组分标准态化学势;  $x_2^b$  为体相溶质 2 的摩尔分数。于是:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} (\partial\gamma/\partial \ln x_2^b)_{T, x_1}$$

此式表明, 若溶质 2 的相对浓度增加, 则会降低固溶体表面张力。那么, 溶质 2 即分凝到表面而引起一定程度的富集。

### 3.2.2 表面分凝

引起固溶体组分表面分凝的因素很多, 除上述提及之外, 如果在固溶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 从纯 B 中蒸发的蒸发热等, 其能量的相对关系可见图 3.4。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。

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

$$\Delta\mu_i = \Delta H_{\text{分}i} - T\Delta S_i \quad (3.23)$$

式中,  $\Delta H_{\text{分}i}$  是  $i$  组分表面分凝所产生的分凝热;  $\Delta S_i$  是分凝熵变。又从热力学基本公式

$$S = -(\partial G / \partial T)_P$$

推得

$$(\partial \Delta\mu_i / \partial T)_P = -\Delta S_i$$

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。将公式(3.23)中的  $\Delta S_i$  代入, 并写成以下形式:

$$\frac{1}{T}(\partial \Delta\mu_i / \partial T)_P - \Delta\mu_i / T^2 = -\Delta H_{\text{分}i} / T^2$$

即

$$\left[ \partial \left( \frac{\Delta\mu_i}{T} \right) / \partial T \right]_P = -\Delta H_{\text{分}i} / T^2$$

于是可得

$$(\partial \ln x_i^b / \partial T)_{P, \Gamma_i} = -\Delta H_{\text{分}i} / T^2 \quad (3.24)$$

这是在恒压和保持表面过剩量不变的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。

倘若将公式(3.24)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  $\Gamma_2$  不变的条件下对公式(3.24)进行不定积分则得:

$$\ln x_2^b = \Delta H_{\text{分}} / RT + C' \quad (3.25)$$

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

$$C = x_2^b e^{(\Delta H_{\text{分}} / RT)} \quad (3.26)$$

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:

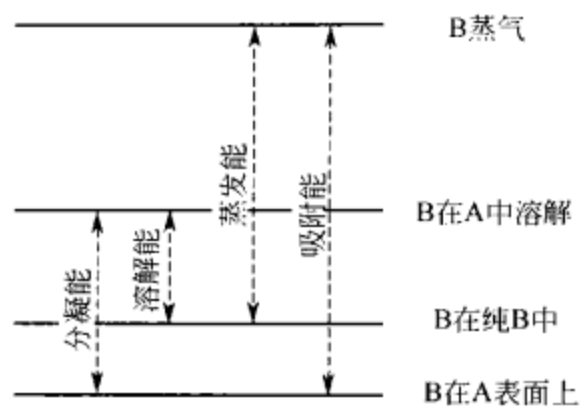


图 3.4 B 在 A 上吸附、溶解、分凝以及纯 B 蒸气的相对能量关系

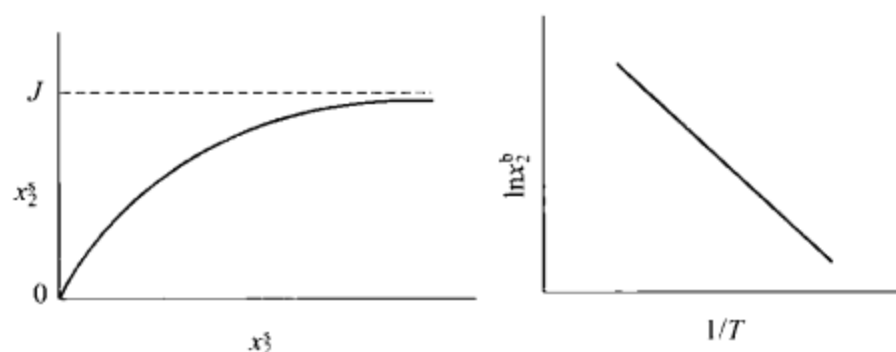
$$C = \frac{x_2^s}{x_1^s} \times x_1^b$$

将此式代入公式(3.26)中, 则

$$x_2^s/x_1^s = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp(-\Delta H_{\text{分}}/RT) \quad (3.27)$$

式中,  $x_2^s$ 、 $x_1^s$  分别表示出在表面两个组分的摩尔分数。公式(3.27) 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 3.5(a) 所示。它类似于 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。



(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

图 3.5  $x_2^b$  与表面  $x_2^s$  关系图

假如在恒定的表面组成条件下, 按公式(3.25) 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 3.5(b)。从图上的直线斜率可以得到  $\Delta H_{\text{分}}$  值。

公式(3.25) 和式(3.27) 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极限, 且表面相或本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。

### 3.2.3 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  $\gamma a_2$ 。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:

$$\mu_2^b = \mu_2^{\text{ob}} + RT \ln x_2^b = \mu_2^s - \gamma a_2 = \mu_2^{\text{os}} + RT \ln x_2^s - \gamma a_2 \quad (3.28)$$

式中  $a_2$  表示被二元体系中 1 摩尔组分 2 覆盖的面积。关于纯组分体系, 则

$$x_2^s = x_2^b = 1, \mu_2^{\text{os}} - \mu_2^{\text{ob}} = \gamma_2 a_2$$

式中  $\gamma_2$  为纯物质 2 的表面张力。假定  $a_2 = a_1 = a$ , 公式(3.28) 即可变为

$$\gamma a = \gamma_2 a + RT \ln x_2^s - RT \ln x_2^b \quad \text{或} \quad x_2^s = x_2^b \exp[(\gamma - \gamma_2)a/RT] \quad (3.29)$$

同理

$$\gamma a = \gamma_2 a + RT \ln x_1^s - RT \ln x_1^b \quad \text{或} \quad x_1^s = x_1^b \exp[(\gamma - \gamma_1)a/RT] \quad (3.30)$$

由公式(3.29) 和式(3.30) 二式可得

$$x_2^s/x_1^s = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp[(\gamma_1 - \gamma_2)a/RT] \quad (3.31)$$

式中,  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  为纯组分 1、2 的表面张力。公式(3.31) 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  $\gamma_m$  与摩尔升华热间的关联式, 具有较低升华热的金属组分将富集表面。然而, 对于氧化物或有机固体表面却不存在像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  $\Omega$  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 的部分 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

$$E_{12} = U_{12} - \frac{1}{2}U_{11} - \frac{1}{2}U_{22}$$

混合热  $\Delta H_{\text{混}}$  与互换能之间的关系为

$$\Delta H_{\text{混}} = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} Z \left( U_{12} - \frac{1}{2}U_{11} - \frac{1}{2}U_{22} \right) \quad (3.32)$$

式中,  $Z$  为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  $\Omega$  为:

$$\Omega = \tilde{N} Z \left( U_{12} - \frac{1}{2}U_{11} - \frac{1}{2}U_{22} \right) \quad (3.33)$$

式中,  $\tilde{N}$  为阿伏加德罗常数。从公式(3.32) 和式(3.33) 可以得到正规溶液参数  $\Omega$  直接与混合热的关系式, 即:

$$\Omega = \tilde{N} \Delta H_{\text{混}} / \left( \frac{N_2 N_1}{N_2 + N_1} \right) = \Delta H_{\text{混}} / \left( \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \right) = \Delta H_m / x_1^b (1 - x_1^b) \quad (3.34)$$

式中,  $n_1$ 、 $n_2$  各自为混合体系中组分 1 和 2 的摩尔量;  $\Delta H_m$  为每摩尔混合物的焓变。由公式(3.34) 可从混合热的数据估算参数  $\Omega$  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  $\Omega$  的关系式列出如下:

$$\frac{x_2^s}{x_1^s} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp \left[ \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)a}{RT} \right] \exp \left\{ \frac{\Omega(l+m)}{RT} [(x_1^b)^2 - (x_2^b)^2] + \frac{\Omega l}{RT} [(x_2^s)^2 - (x_1^s)^2] \right\} \quad (3.35)$$

式中,  $l$  为表平面上—原子最近邻原子数在配位数中所占的分数;  $m$  为表平面下一层最邻近原子在其配为数中所占的分数。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  $m=3/12$ 。由公式(3.35) 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,  $\Omega$  几乎是常数, 偏

差为 17%。根据公式(3.35) 对其面心立方 (111) 晶面进行计算和作图 (图 3.6), 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情况。如果对公式(3.31)、式(3.32) 和式(3.35) 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。

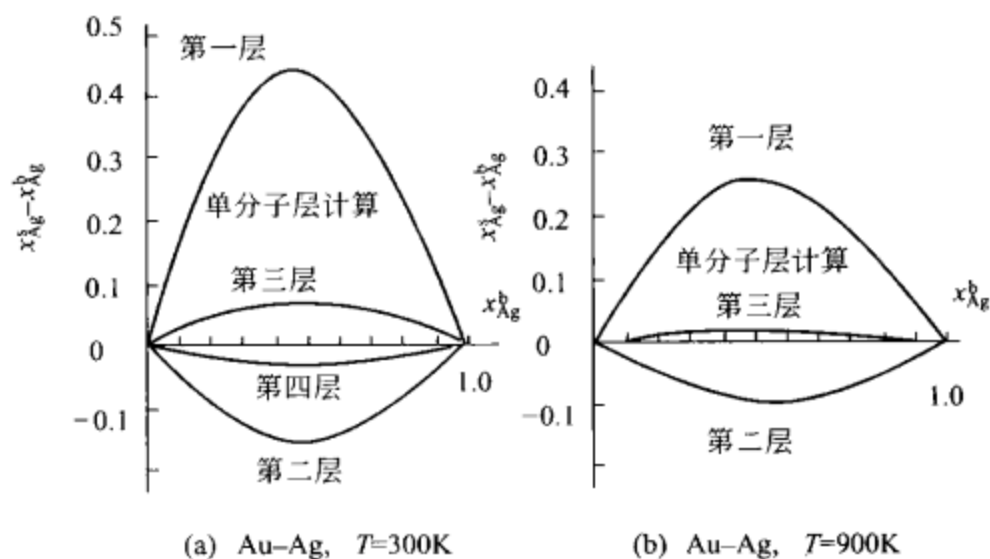


图 3.6 Ag-Au 合金中 Ag 表面过剩量与体相组成的关系

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 3.6(a)] 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, 由公式(3.34) 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 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, 公式(3.31) 也可使用。

一种粗断定性的方法, 是用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, 系指体系与其蒸气出于平衡的情况或在超高真空条件下的清洁表面与其相分凝平衡时的状况。当存在其他吸附于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 Pb。如果除去其吸附的 CO, 表面组成又可返回原来的富 Ag 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影响而更换。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 75min, 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。这是不锈钢长期处在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力学性能和化学性质等明显地依赖于

表面分凝呈现的表面组成和周围环境的影响，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。

### 3.3 固体在溶液中的吸附

本节主要讨论自溶液中的吸附，即有容积存在时的吸附现象。对于非电解质溶液，可合理地按吸附质溶液的浓度是否稀来分类。对于稀溶液，处理的方法和气体吸附很相似；但是若为浓溶液，则需考虑溶剂的吸附。关于电解质的吸附只作扼要说明，主要是从非孔性固体颗粒表面上，或离子交换剂或沸石中的表面上双电层中组分的交换来讨论。

固体自溶液中的吸附比在气相中复杂得多。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：

$$n_2^s/A = \Delta C_2 V_{\text{溶液}}/A \quad (3.36)$$

式中， $A$  表示吸附剂总表面积； $n_2^s$  为摩尔单位的溶质 2 总吸附量； $\Delta C_2$  为吸附引起溶质 2 的体积摩尔浓度变化； $V_{\text{溶液}}$  为溶液的总体积。如果以 1g 固体吸附溶质 2 的摩尔量表示，则：

$$n_2^s/W = \Delta C_2 V_{\text{溶液}}/W = n_{\text{总}} \Delta x_2/W \quad (3.37)$$

式中， $n_{\text{总}}$  表示  $W$  克固体吸附溶质 2 所在的相应溶液总摩尔量； $\Delta x_2$  为吸附前后溶质 2 的摩尔分数变化。除此之外，还可用其它各种方法表示。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。

在固-液界面上非电解质的吸附可以从两种有些不同的物理图像来看。第一种是将吸附看作主要是发生在紧挨表面的单分子层中的，这意味着单分子层以上的各层实际上是正常的体相溶液，这个图像与化学吸附气体的相似，这也是与溶质-固体相互作用随距离的增加迅速减弱的假设一致。但是，与气体的化学吸附不同，自溶液中吸附的吸附热一般很小，其值远低于化学键能，约略与溶解热相近。第二种图像是将界面看作是多分子层的（可能达 10nm 厚），通过此层存在着随距离的增加而缓慢减弱的吸附质于固体之间的相互作用势。这种情形更近于蒸气的物理吸附，在物理吸附中，接近饱和蒸气压时，吸附就变成多分子层的。由此观点看。溶液吸附相当于在本相与界面相之间的分配。

自溶液中吸附非电解质的研究大多是关于有机物的吸附；其中包括脂肪酸、芳香酸、酯和其它只带一个功能基的化合物；还有更复杂的化合物，如卟啉、胆汁色素、类胡萝卜素、类脂和燃料。但是，这类较为复杂的化合物的吸附研究往往只限于色谱中的行为。虽然由此可得到这些化合物的相对吸附能力的定性知识，但往往不知道它们的吸附等温线。

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。

吸附剂与电解质的相互作用可以取几种形式之一，电解质可以作为整体被吸附，这种情形和分子的吸附相似，但是更经常出现的真实情况是某种离子被强烈吸附，而另一种符号相反的离子形成扩散（或次要）层。Weiser 研究硫酸钡对各种离子的吸附，结论是影响吸附的主要因素是离子所成钡盐的浓度而不是离子的电荷。Pancich, Hahn 和 Fajans 研究这类吸



附得出的结论是：若离子能与晶体点阵中相反符号的离子形成难溶或弱解离的化合物，则此种离子易为此晶体强烈吸附。在离子表面上的吸附常因陈化效应而复杂化。通常新生沉淀的表面积随时间的延长而逐渐缩小，这是和边、角和其它高能点数目减少所引起的比表面能降低相一致的。其次，即使在特殊的化学相互作用不重要时，中性分子也可因双电层而被吸附。在两个荷电板之间溶剂的渗透压会降低。因此，与体相溶液的平衡可通过外边的离子强度而变化。倘若特殊的化学相互作用（例如溶度）不占支配地位，则离子的吸附很大程度上将取决于其电荷。

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

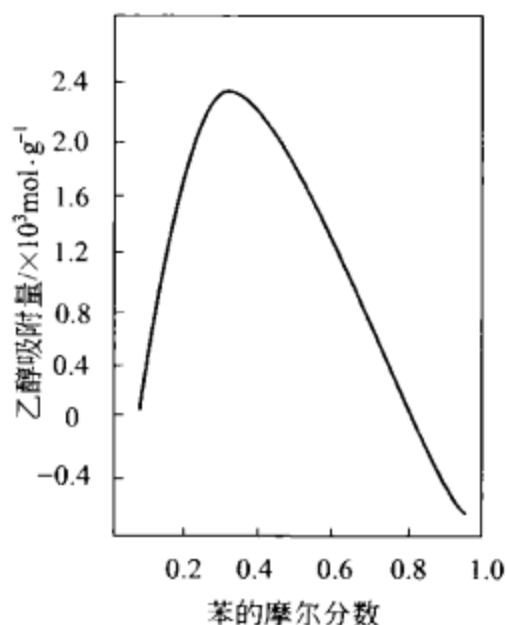


图 3.7 乙醇-苯体系中  
碳的吸附现象

更合理。这是由于吸附质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，溶剂是“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 3.7。当吸附量为零时，并非二组分均无吸附，而是吸附层的浓度和本体相的一样。在一定温度下，被吸附的二元液态溶液的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。

设 Gibbs 分界面位于固体表面上（假设固体是不溶解的）。则根据定义，表面过剩  $\Gamma_2^s$  是：

$$\Gamma_2^s = \frac{n^s}{A_{\text{比}}} (x_2^s - x_2^l) = \frac{n^s}{A_{\text{比}}} \left( \frac{n_2^s}{n^s} - \frac{n_2^l}{n^l} \right)$$

$$\Gamma_2^s = \frac{n_0}{A_{\text{比}}} \left( \frac{n_2^0}{n_0} - \frac{n_2^l}{n^l} \right) = \frac{n_0}{A_{\text{比}}} (x_2^0 - x_2^l)$$

$$\text{或} \quad \Gamma_2^s = \frac{n_0}{A_{\text{比}}} \Delta x_2^l = (n_2^s x_1^l - n_1^s x_2^l) / A_{\text{比}} \quad (3.38)$$

式中， $n_0$  为体系总摩尔数； $n^s$  为吸附层总摩尔数； $A_{\text{比}}$  是 1g 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。

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，且与吸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：



则平衡常数为

$$K' = \frac{a_2^s a_1^b}{a_1^s a_2^b} \quad (3.39)$$

倘若二组表面溶液是理想溶液，溶度以摩尔分数  $x^s$  表示，由于  $x_1^s + x_2^s = 1$ ，所以：

$$K' = \frac{x_2^s a_1^b}{x_1^s a_2^b} = \frac{x_2^s a_1^b}{(1 - x_2^s) a_2^b} \quad (3.40)$$

由此可得：

$$x_2^s = \frac{K' (a_2^b / a_1^b)}{K' (a_2^b / a_1^b) + 1} \quad (3.41)$$



在稀溶液中的溶剂活度 ( $a_1^b$ ) 基本上近似为常数, 令  $K = K'/a_1^b$ , 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:

$$x_2^s = \frac{K a_2^b}{K a_2^b + 1} \quad (3.42)$$

令  $\Sigma^s$  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  $\sigma_0$  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,  $\Sigma^s$  是一定的, 公式(3.42) 可变为:

$$n_2^s = \frac{\Sigma^s K a_2^b}{K a_2^b + 1} \quad \text{或} \quad \theta = \frac{K a_2^b}{K a_2^b + 1} \quad (3.43)$$

$$\theta = \frac{n_2^s}{\Sigma^s} = \frac{n_2^s \tilde{N} \sigma_0}{A} = \frac{n_2^s \tilde{N} \sigma_0}{W A_{\text{比}}}$$

式中,  $\theta$  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:

$$\frac{c_2}{n_2^s} = \frac{1}{\Sigma^s K} + \frac{c_2}{\Sigma^s} \quad (3.44)$$

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  $\Sigma^s$  和  $K$  值以及吸附质分子的截面积  $\sigma_0$  或吸附剂表面积  $A$ 。公式(3.44) 可再整理成:

$$\frac{C}{n_2^s/W} = \alpha C + \beta \quad (3.45)$$

尽管公式(3.43) 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 BET 公式所描述的具有一般多层吸附特征的吸附等温曲线。根据研究, 多种炭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 BET 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的例子, 其吸附是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。

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, 更普通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尾 (或称 Gouy 层)。因此, 荷电表面上同时存在吸聚力场的化学吸附势和静电力场的电势两种作用力 (可参考电化学有关部分和公式)。

对于固体对溶液中高分子的吸附来说, 首先要求高分子是可溶的, 主要限于线性高分子。其次是通常制得的高分子是多分散的, 故其吸附与多组分体系中的吸附相似, 即吸附时会发生分级效应。第三点, 和在水-空气界面上一样, 高分子在固-液界面上可以有許多构型, 也许正是由于这一点使得达到吸附平衡的过程很慢。一种简单化的处理方法是将吸附一个高分子当作吸附  $\nu$  个溶剂分子来看待, 即粗略地认为一个含有  $l$  个链节的大分子吸附时可有平均数为  $\nu$  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, 且忽略了其他如活度效应那种相互作用。假定  $\theta$  是吸附高分子所覆盖的表面分

数,  $\theta_0$  为吸附溶剂分子所覆盖的表面分数, 即:

$$\theta = \frac{\nu N_p^s}{\sum^s} = \frac{\nu W}{\sum^s \bar{M}_n}, \theta_0 = \frac{N_0^s}{\sum^s} \quad (3.46)$$

式中,  $N_p^s$  是吸附的聚合物分子数;  $\bar{M}_n$  是吸附的聚合物数均分子量;  $W$  是吸附的总重量;  $N_0^s$  是吸附的溶剂分子数;  $\sum^s$  是固体表面的吸附位数。

高分子吸附的另一不同点是吸附可随温度的升高而增加, 因此吸附必然是在熵上而不是在能量上有利。又因吸附时高分子的熵必降低, 故吸附一定是溶剂的熵增加的结果。但是显然不能将熵的增加简单地解释为被吸附的溶剂解吸进入溶液的结果。

应当注意的是, 高分子吸附的数据很少能代表最后的平衡, 在脱附时往往可以观察到滞后现象。残剩的一部分高分子极难脱附, 也就是说滞后圈是开放式的, 而不是像在毛细凝结体系那样封闭的。倘若吸附达到平衡之后, 将溶液以(同一种)纯溶剂稀释或替代, 则缓慢发生脱附。但吸附的高分子并非与表面不可逆地结合的。若将标记的高分子加入平衡混合物, 即可与吸附的高分子发生交换。这表示吸附的高分子可为别的高分子所取代, 但却不能为溶剂所取代。但若以良溶剂代替原来的不良溶剂, 则脱附可以是快的。

### 3.4 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。

#### 3.4.1 对于低分子溶液的吸附

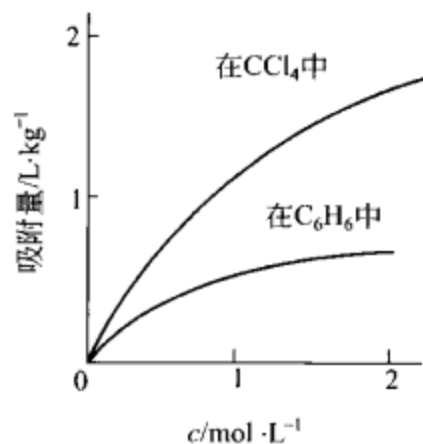
从热力学基本原理出发, 无论溶质是低分子还是高分子或离子型化合物, 只要能使固体-溶液界面自由能降低最多的就易被吸附。不过, 固体-溶液界面自由能数据较难获得, 故人们希望找些较直观又易衡量吸附难易的依据来判断。

##### (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, 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

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  $\text{CCl}_4$  或  $\text{C}_6\text{H}_6$  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极大。它们依次为  $4.18\text{mol/L}$  和  $12.43\text{mol/L}$ 。由此推定, 硅胶在  $\text{CCl}_4$  中对  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  的吸附量多于  $\text{C}_6\text{H}_6$  中的, 这与图 3.8 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。

图 3.8 溶质溶解度对吸附的影响

##### (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  $\pi$  电子强烈的极化而产生吸附。

### 3.4.2 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：

$$X_m = KM^\alpha \quad (3.47)$$

式中， $K$  是与溶剂有关的常数； $\alpha$  是与分子量有关的因子。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。 $\alpha$  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  $X_m$  与分子量成正比，即  $X_m = K_M$ ；若  $\alpha=0$ ， $X_m$  与分子量无关，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。

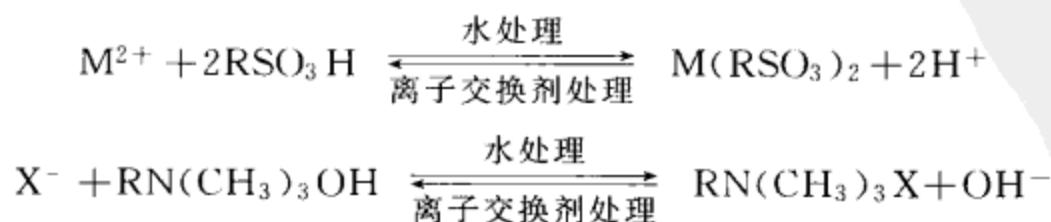
由上可知，高分子在溶液中固体表面上的吸附较复杂。因此，不能仅凭吸附量大小来判断吸附的难易，必须综合各种影响吸附因素加以全面考虑。

### 3.4.3 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，硫酸钡对各种由于吸附的主要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；当固体吸附反符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变符号。

### 3.4.4 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  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  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

$$K_A^B = \frac{[RB][A]}{[RA][B]}$$

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， $[RB]$  表示 B 在固体上的浓度， $[A]$  表示 A 在溶液中的浓度， $[B]$  表示 B 在溶液中的浓度。显然， $K_A^B \gg 1$  时，固体对 B 的吸附选择性较高，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。

(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附近的速度；

(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。

### 3.4.5 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。

### 3.4.6 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，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。

### 3.4.7 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时,随着溶液 pH 值从 2 增加至 6,其吸附量大约由  $2.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  减少至  $3.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,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。

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和进行吸附过程的环境条件(如温度等)。

### 3.5 固体在溶液中吸附的应用

固体在溶液中有选择的吸收物质的特性是在实际应用中着重利用的方面。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的吸附密切相关。

#### 3.5.1 色谱分离和分析

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,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些差别,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要弱。在这种情况下,如果采用几乎无极性的活性炭吸附剂所填充的色谱柱进行分离,因吸附剂对硬脂酸的吸附能力比另外二组分强,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,硬脂酸由于流动速度缓慢,留在色谱柱的上部最后才缓慢流出。这样,分离和分析的目的就能达到了。

相反来看,若改用极性的硅胶来作为吸附剂来对上述三组分混合物进行分离,则各组分分离的次序刚好与之相反,即极性稍大的肉桂酸最后流出色谱,最先流出的是硬脂酸,软脂酸仍然居中。在多元体系中,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(或称为载体)有氧化硅和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物的交联聚苯乙烯凝胶等。作为吸附剂,除了应该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、形状及其分布等。它也受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,有时稍微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  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 : 1$  或  $6 : 1$  的白土用酸处理后,经  $420^\circ\text{C}$  加热干燥则具有  $60\% \sim 70\%$  的孔隙,其比表面约为  $120 \sim 140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,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  $\text{AlCl}_3$  或  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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，炭化的温度最好不要超过  $700^{\circ}\text{C}$ ，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，凝胶色谱（GPC）是一种既可以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的一种方法。GPC 可用洗涤剂的淋出体积作为相同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。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，其淋出体积即为载体的粒间体积  $V_0$ ；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，却不能进入孔径较小的孔洞，也就是说，毛细效应和吸附作用对进入空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  $V_0 + V_i$ （ $V_i$  是载体内部的所用孔洞体积）；倘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，淋出体积应为  $V_0 + V_i$ 。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 Laplace 效应，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、单分散的试样作用标准样品（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（图 3.9），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：

$$\lg M = A' - B'V_e \quad (3.48)$$

式中， $A'$  和  $B'$  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 3.9 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  $M$ 。

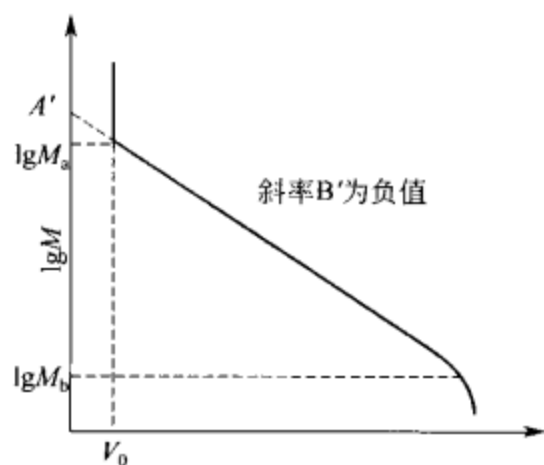


图 3.9 分子量与淋出体积关系曲线

从图 3.9 不难看出，当  $M > M_a$  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  $M_a$ （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出，因此它们均有相同的淋出体积而没有相互作用，实际上其淋出体积就是载体间的空隙体积  $V_0$ 。当  $M < M_b$  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  $M_a \sim M_b$  范围内的溶质。其分离范围取决于载体的孔径和分布。关于  $(V_0 + V_i)$  的淋出体积  $V_{e\infty} - V_0$  算得  $V_i$  值。需要注意的是,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不一致或过大,则淋出体积  $V_e$  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  $\lg\{[\eta]M\}$  对  $V_e$  所作的曲线均能重合,那么下式成立,即:

$$[\eta]_A M_A = [\eta]_B M_B \quad (3.49)$$

式中,  $[\eta]$  为聚合物的特性黏度。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:

$$\lg M_B - \frac{1+\alpha_A}{1+\alpha_B} \lg M_A = \frac{1}{1+\alpha_B} \lg \frac{K_A}{K_B} \quad (3.50)$$

假定  $K_A$ 、 $\alpha_A$  和  $K_B$ 、 $\alpha_B$  值是已知的,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  $t_j$  的淋出体积  $V_{ej}$ , 可以得知某一分子量范围的  $j$  级分平均分子量  $M_j$ 。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  $W_{tj}$  表示,它正比于谱图中线高度  $H_j$ ) 对溶液淋出时间  $t_j$  (若单位时间内的淋出体积恒定便可代表  $V_{ej}$  值) 的 GPC 谱图求出此高分子化合物的重均分子量  $\bar{M}_w$ 、数均分子量  $\bar{M}_n$  和分散指数  $d$ 。

$$W_{tj} = \frac{W_j}{\sum_{j=1}^n W_j} = H_j \sum_{j=1}^n H_j \quad (3.51)$$

$$\bar{M}_w = \sum_{j=1}^n W_{tj} M_j = \frac{\sum_{j=1}^n H_j M_j}{\sum_{j=1}^n H_j} \quad (3.52)$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_{j=1}^n W_{tj} / M_j} = \frac{\sum_{j=1}^n H_j}{\sum_{j=1}^n H_j / M_j} \quad (3.53)$$

$$d = \bar{M}_w / \bar{M}_n \quad (3.54)$$

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。这是可以用校正因子校正的。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:

$$\bar{M}_w = \bar{M}_w^* / G, \bar{M}_n = \bar{M}_n^* / G, d = d^* / G^2 \quad (3.55)$$

而求此校正因子  $G$  的理想方法是用已知分子量分布的分散指数  $d$  的试样,即测定其 GPC 谱图而求得  $d^*$ , 这样就可算得  $G$  值。

### 3.5.2 保护固体散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，使它吸附于固体表面上防止凝聚，从而保护微粒在溶液中的分散稳定性。

粉碎成微粒的固体可视为半径为  $r$  的“刚性球体”，它在黏度  $\eta$  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：

$$v = 2r^2(\rho - \rho_0)/q\eta \quad (3.56)$$

式中， $\rho$  和  $\rho_0$  分别为微粒和分散介质的密度； $g$  是重力加速度。如果  $\rho = 3$  和  $\rho_0 = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，水的  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ， $r = 0.1 \mu\text{m}$ ，则  $v = 0.44 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，如此小的微粒仍然有沉降的可能性。然而，半径为  $0.1 \mu\text{m}$  的微粒却有布朗运动，在  $20^\circ\text{C}$  水中的布朗运动速度为平均  $4.3 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。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至于结团，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，二氧化钛或其他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  $120^\circ\text{C}$  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彼此分散。

关于水体系的有机颜料，因对分散介质水的湿润性差，如果不借助分散剂难于得到良好的分散体系。酞菁蓝（ $\beta$  型）、甲苯胺红、硫化绿的临界表面张力（ $\gamma_c$ ）分别为  $31.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $27.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $24.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，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  $\gamma$  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  $\xi$  电位。由于同号电荷的排斥力，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  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 SDS、聚丙烯酸钠（PA）、 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物钠盐（NSF）作分散剂时，赋予二氧化钛表面  $\xi$  电位分别约为  $40 \text{ mV}$ 、 $55 \text{ mV}$ 、 $48 \text{ mV}$ 。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  $70 \sim 80 \text{ mV}$  那样高的  $\xi$  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  $\Delta G$  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) ( $\Delta G_1$ ) 及妨碍形成吸附层分子的布朗运动熵效应所致, 在强溶剂中更为明显。Carr 提出在介电常数高的分散体系中,  $\xi$  电位对分散稳定性的影响很大。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 500nm 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。

### 3.5.3 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。

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, 但生产上往往来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。

### 3.5.4 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, 在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。

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-有机复合成分子乳液, 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研发。

### 3.5.5 吸附蒸馏

吸附分离技术是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新兴分离技术,而谷明星、余国琮等发展了一种建立在萃取蒸馏原理基础上的新型的复合分离过程——吸附蒸馏,这种分离将多级固液吸附和多级蒸馏过程复合为一体。

在吸附蒸馏中,具有向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:

$$Y_i = K_{li}x_i \text{ (气-液平衡, } i=1,2) \quad (3.57)$$

$$X_i^s = K_{si}x_i \text{ (固-液平衡, } i=1,2) \quad (3.58)$$

式中,  $Y_i$ 、 $x_i$  和  $X_i^s$  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;  $K_{li}$  和  $K_{si}$  则分别为  $i$  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:

$$n_l = \frac{V_0(1-W_s \times V_s)}{\bar{V}_l} \quad (3.59)$$

$$n_a = \frac{V_0 \times W_s \times V_s}{\bar{V}_s} \quad (3.60)$$

式中,  $V_0$  为体系中液相的总体积;  $V_s$  为单位重量吸附剂的有效吸附空间体积;  $W_s$  是单位体积液相中吸附剂的重量 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );  $\bar{V}_s$ 、 $\bar{V}_l$  则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:

$$Z_i = \alpha X_i + (1-\alpha) X_i^s = [\alpha + (1-\alpha) K_{si}] X_i \text{ (} i=1,2) \quad (3.61)$$

$$Y_i = \frac{K_{li}}{[\alpha + (1-\alpha) K_{si}]} \times Z_i \text{ (} i=1,2) \quad (3.62)$$

式中  $\alpha = n_l / (n_l + n_a)$ , 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。

由公式(3.57) 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,从公式(3.62) 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。

有关含有固体吸附剂的气-溶液平衡体系的气液分离因子  $\beta_{21}$ , 以体系总液相组成表示如下:

$$\beta_{21} = \frac{Y_2}{Y_1} \bigg/ \left( \frac{Z_2}{Z_1} \right) \quad (3.63)$$

将公式(3.61) 代入式(3.63) 中,可得:

$$\beta_{21} = \beta_{21}^0 \times \frac{\alpha + (1+\alpha) K_{s1}}{\alpha + (1-\alpha) K_{s2}} \quad (3.64)$$

式中  $\beta_{21}^0$  是原气液分离因子 (等于  $\frac{Y_2}{Y_1} \bigg/ \frac{X_2}{X_1}$ )。

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  $\beta_{21}$ 。

## 习 题

1. 在一定温度下, 若溶质 B 在其水溶液表面的吸附量  $\Gamma$  既服从与朗缪尔吸附等温式类似的经验式  $\Gamma = ac_B/(1+bc_B)$ , 又服从吉布斯吸附公式  $\Gamma = -(c_B/RT)(\partial\sigma/\partial c_B)_T$ 。试证明: (a) 在一定温度下, 此溶液的表面张力  $\sigma$  与  $\ln(1+bc_B)$  呈直线关系; (b) 当溶液的浓度足够稀时,  $\sigma$  与  $c_B$  呈直线关系。上式中,  $a$  和  $b$  皆为溶剂、溶质的性质及温度有关的常量。

2. 设  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  在活性炭上的吸附服从 Langmuir 吸附等温式。在 298K 时, 当  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  的压力为 5.2kPa 及 13.5kPa 时, 平衡吸附量分别为  $0.0692\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.0826\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , 求:

(1)  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  在活性炭上的吸附系数  $a$  和饱和吸附量  $V_m$ ;

(2) 若  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  分子的截面积为  $0.32\text{nm}^2$ , 求活性炭的比表面积。

3. 已知在  $0^\circ\text{C}$  时, 活性炭吸附  $\text{CHCl}_3$  的饱和吸附量为  $93.8\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。若  $\text{CHCl}_3$  的分压力为  $1.34 \times 10^4\text{Pa}$ , 其平衡吸附量为  $82.5\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 求

(1) Langmuir 公式中的  $b$  值;

(2)  $\text{CHCl}_3$  分压力为  $6.67 \times 10^3\text{Pa}$  时, 平衡吸附量是多少?

4. 在 291.15K 的恒温条件下, 用骨炭从醋酸的水溶液中吸附醋酸, 在不同的平衡浓度下, 每千克骨炭吸附醋酸的物质的量如下:

$C/10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2.02	2.46	3.05	4.10	5.81	12.8	100	200	500
$N_a/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.202	0.244	0.299	0.394	0.541	1.05	3.38	4.03	4.57

将上述数据关系用朗缪尔吸附等温式表示, 并求出式中  $n_m^a$  和  $b$ 。

## 习 题 解 答

1. 略; 2. (1)  $a = 5.36 \times 10^{-4}\text{Pa}^{-1}$ ,  $V_m = 0.0940\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (2)  $8.08\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 3. (1)  $b = 0.5459\text{kPa}^{-1}$ ; (2)  $73.58\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 4.  $n_m^a = 5.263\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $b = 19.79\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。





## 第 4 章 固-固界面与黏附

### 4.1 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。由于处在固体表面上的原子或分子受力不平衡，它的表面现象通常也很显著。例如，当金属粉末在某一压力下加热至低于熔点的某一温度时，有些颗粒表面即开始熔化，分析化学中使用的玻璃砂芯滤板和钨丝加工，就是根据这一表面现象所制造的。

#### 4.1.1 固体的表面形状

物体与真空或气体的界面称表面。固体表面是指表面的一个或几个原子层，有时指厚度达几微米的表面层。表面是体相结构的终止，表面向外的一侧没有近邻原子，表面原子有一部分化学键伸向空间形成悬空键。表面原子的电子状态与固体内部的也不同。这些差别使得表面具有某种特殊的力学、光学、磁学、电子和化学性质。对固体表面的研究在各种新材料的研制和开发中有着非常重要的作用。

固体按其大小及形状可分为：普通大小的固体、纤维状的固体、粉末以及粒径在  $10^{-6}$  m 以下的胶体粒子。固体表面与液体表面不同，虽然用肉眼看上去是光滑的，然而如果将其放大 1000 倍以上，则呈现的面就是不平的了。这一点对于吸附、润湿、催化作用、摩擦等都有很大的影响。例如，宇宙飞船的密封就是相当重要的课题，而研究解决密封问题的关键就在于研究表面粗糙程度。

固体的表面状态不是主要取决于它的表面张力，而是由加工过程所决定的。该加工过程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，因此它的移动性较高。

结晶固体的表面性质与无定形体不同，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球形，并置于高温下加热或在过饱和溶液中，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的多一些，而表面自由能较高的晶面则尽可能的少。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，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征。

另外，固体表面张力不一定与其表面应力相等，这也是固体与液体的不同之处。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而露出新表面所需要的功。可以想像其裂开过程有以下两个变化。



(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, 不能像液体那样同时完成上述的两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”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: 当表面被垂直于它的平面切割时, 为了维持此切割表面两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。

#### 4.1.2 固体表面层组织结构

固体表面上的各种性质决不像体相内部那样均匀一致, 随着加工方式或环境的改变, 往往是自表面向里呈现出多层次结构。例如, 研磨过的多晶面体, 越接近表层晶粒越细, 即研磨使表层微细化了。如图 4.1 所示。特别是接近表层几纳米厚度时, 已成为非晶体乃至特别微细的晶群结构。而位于表面  $10^{-7}\text{m}$  和  $10^{-6}\text{m}$  间的某结晶粒子, 其特定结晶轴与研磨方向垂直成为纤维结构。

固体金属表面的物质组成是极为复杂的, 常因加工方式、环境气氛和其它条件不同而各异。例如, 在大气中几乎所有金属都生成氧化膜, 即使是白金也将生成半导性膜。

表层组织复杂化的原因不仅仅是氧化。例如, 在合金中硬度低的成分就有在表面上存在较多的趋势(铸铁由于摩擦, 石墨就覆盖在表面上)。又如大气中其它物质在固体表面上的吸附面造成的污染等都使得固体表面组成及结构复杂化。

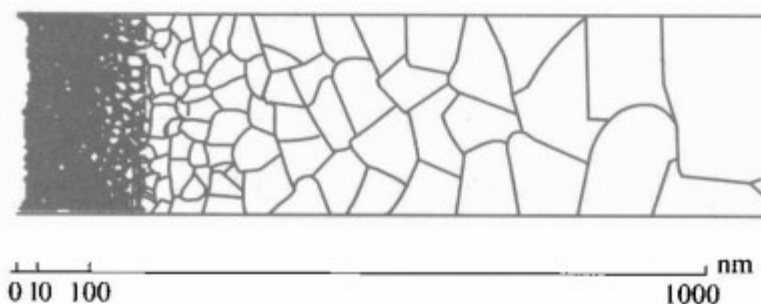


图 4.1 研磨表面层的变化

#### 4.1.3 常用的表面分析技术

表面分析技术是研究表面的形貌、化学组分、原子结构、原子态、电子态等信息的实验技术, 它是通过研究微观粒子与表面的相互作用获得表面信息的。表面分析技术很多, 可按所获得的信息来分类, 即按组分分析、结构分析、形貌分析及表面键合状况如原子态、电子态的分析等划分。表 4.1 和表 4.2 列出了一些最常用的表面分析方法及技术指标。为同一分析目的可能有几种方法, 它们各有自己的优点和不足之处, 因此常常根据被检测样品的要求来选择分析方法, 或用几种方法对同一样品进行分析, 然后综合所测结果做出结论。

扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 是最常用的形貌分析技术, 可用于分析导体、半导体及绝缘样品, 对样品的形状也没有限制, 块状及粉末样品都可分析, 只是样品制备方法有所不同。

透射电镜 (TEM) 是一种用高能电子束做光源, 用电磁透镜做放大镜的大型电子光学仪器。目前影响电镜分辨本领的电磁透镜球差已减小到接近于零, 使电子显微镜的分辨率得

到了很大提高，透射电镜的分辨率达到了 0.1~0.2nm。

扫描隧道显微镜（STM）是继高分辨透射电镜之后的一种以原子尺寸观察物质表面结构的显微镜，其分辨率水平方向可达 0.1nm，垂直方向达 0.01nm。由于扫描隧道显微镜是以量子隧道效应为基础，以针尖与样品间的距离和产生的隧道电流为指数性的依赖关系成像的，所以要求样品必须是导体或半导体。

表 4.1 一些常用表面分析技术所提供的信息

探 针	表面形貌	表面结构	表面成分	表面键合
电子	SEM, TEM	LEED, HREELS	AES	HREELS
离子	ISS	ISS, SIMS	ISS, SIMS	
光子			XPS	IR, Raman, UPS
电场	STM	STM, FIM		
力场	STM	STM		

表 4.2 一些常用表面分析技术的指标

分析技术	能检测元素的原子序数	元素定量分析	检测极限	检测深度	分辨率	对表面破坏程度
AES	≥3	能	0.10%	0.3~2nm	50nm	小
XPS	≥2	能	1%	0.5~3nm	1nm	无
ISS	≥1	可能	0.10%	0.1~0.3nm	100μm	小
SIMS	≥1	可能	0.00%	0.1~0.3nm	1μm	有
STEM	≥9	能	0.10%	≤100nm	0.2~1nm	小

此外，扫描隧道显微镜（STM）、原子力显微镜（AFM）也可用来观察样品表面形貌及结构。它们能直接给出表面三维图像，并可达原子分辨率，能较精确地确定表面原子结构，但它们要求样品表面非常平整，且 STM 还不能分析绝缘样品。

单晶的表面结构常用低能电子衍射（LEED）技术来研究。LEED 利用的是入射低能电子通过晶体表面“原子光栅”的衍射现象，从实验上得到的衍射图像便可得到表面二维晶胞的大小、对称性、表面重构、表面缺陷及相变等信息。

常用的组分分析方法有 X 光电子能谱（XPS）、俄歇电子能谱（AES）、离子散射谱（ISS）及次级离子质谱（SIMS）等。

俄歇电子能谱分析（AES）是利用入射电子束使原子内层能级电离，产生无辐射俄歇跃迁，俄歇电子逃逸到真空中，用电子能谱仪在真空中对其进行探测的一种分析方法。在薄膜材料化学成分的分析方面，俄歇电子能谱是应用最为广泛的分析方法，它能对表面 0.5~2nm 范围内的化学成分进行灵敏的分析，分析速度快，能分析从 Li~U 的所有元素，不仅能定量分析，而且能提供化学结合状态的情况。亦可用氩或其它惰性气体离子对试样待分析部分进行溅射刻蚀，从而得到材料沿纵向的元素成分分析。

X 射线光电子能谱分析（XPS）是利用 X 射线源产生很强的 X 射线轰击样品，从样品中激发出电子，并将其引入能量分析器，探测经过能量分析的电子，做出 X 射线对能量的分布图——X 射线光电子能谱，它可以用于区分非金属原子的化学状态和金属的氧化状态，所以又叫做“化学分析光电子能（ESCA）”。

电子探针 X 射线显微镜分析（EPMA）是一种较早发展起来的 X 射线元素分析方法，它是利用一束细聚焦高能电子与物质表面相互作用时，激发产生特征 X 射线来进行成分分

析的。由于特征 X 射线的出射范围较深（微米数量级），因此它属于一种表层分析方法。它所分析的区域一般可以从  $1\mu\text{m}^3$  到几十  $\mu\text{m}^3$ 。可分析元素范围为 4~92 元素。对于原子序数大于 10 的元素来说，定量分析的相对精度大约为 1%；可对样品进行点分析、线扫描、面分布等分析。

二次离子质谱分析（SIMS）是利用高能离子和固体相互作用，引起基质原子和分子以中性的和带电的两种状态发射出来，通过高灵敏的质谱技术对此产生的带电粒子（即二次离子）进行检测，从而进行元素分析。

研究表面键合状况的分析技术有紫外光电子能谱（UPS）、高分辨电子能量损失谱（HREELS）及红外光谱（IR）、拉曼光谱（RAMAN）等。UPS 主要用于研究表面区域电子态，后 3 种技术用于研究表面的原子振动，研究表面原子的吸附位置与化学键的性质。HREELS 用于研究表面键合状况有很明显的特色，即它对氢在金属表面的吸附态研究具有很高的灵敏度，结合 LEED 得到的表面图像与电子能谱得到的成分分布，就可以得到表面吸附原子、分子的确切位置。

## 4.2 固体的表面张力和表面自由能的测定

表面自由能和表面张力是固体表面的特征和表面现象的主要推动力，但是实际情况相当复杂。

### 4.2.1 固体与液体的表面张力和表面自由能的区别

在液体中，由于液体分子间的相互作用力相对较弱，它们之间的相对运动较容易。因此，液体中产生新的表面的过程就是内部分子克服引力跑到表面上成为表面分子的过程。新形成的液体表面很快就达到一种动态平衡状态。液体的表面自由能与表面张力在数值上是一致的。

对固体来说，分子间的相互作用力相对较强。就大部分固体而言，组成它的分子在空间按一定的周期性排列，形成具有一定对称性的晶格。即使对于许多无定形的固体也是如此，只是这种周期性的晶格延伸的范围小得多。因此，在通常条件下，固体中的分子彼此间的相对运动比液体中的分子要难得多。

由于固体中的原子、分子彼此间的相对运动比液体中的要难，所以产生了以下作用。

首先，固体在表面原子总数保持不变的条件下，可以由于弹性形变而使表面积增加，也就是说，固体的表面自由能中包含了弹性能。表面张力在数值上已不再等于表面自由能。

第二，由于固体表面上的原子组成和排列的各向异性，固体的表面张力是各向异性的。不同晶面的表面自由能各不相同。若表面不均匀，表面自由能甚至随表面上不同区域而改变。图 4.2 画出一个粗糙表面的剖面图。在凸起处（A）和凹陷处（B）的表面自由能是不同的，处于凸起部位的分子 A 的“分子作用球”主要包括的是气相，相反处于凹陷处底部的分子 B 的“分子作用球”大部分在固相，显然 A 处的表面自由能与表面张力比 B 处要大。

第三，实际固体的表面绝大多数是处于非平衡状态，决定固体表面形态的主要不是它的表面张力大小，而是形成固体表面时的条件以及它所经历的历史。第四，固体的表面自由能

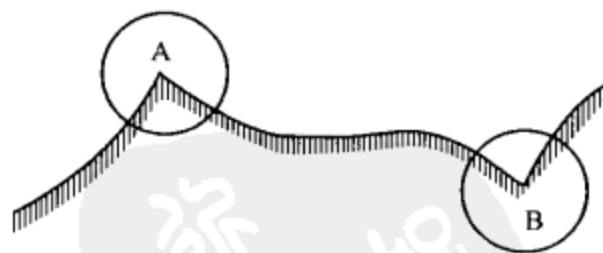


图 4.2 粗糙表面的剖面图

和表面张力的测定非常困难,可以说目前还没有找到一种能够从实验上直接测量的可靠方法。尽管如此,表面自由能和表面张力的概念对于涉及固体的许多过程,如晶体生长、润湿、吸附等仍然有重要的意义。

#### 4.2.2 固体表面自由能的测定

固体表面的情况比液体表面要复杂得多,要从实验中测定固体的表面自由能,首先需要

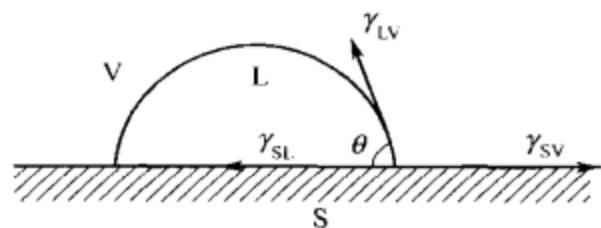


图 4.3 接触角示意图

得到一个完整、清洁的真正代表固体自身性质的表面,这是一件十分困难的工作。再加上固体表面的非流动性,使实验的测量难度大大增加。鉴于这些原因,目前所得到的固体表面能与表面自由能数据的可靠性很差,不同人通过不同途径所得结果可能相差很大。到目前为止还没有找到一种能精确测定固体表面自由能的可靠方法。本节主要介绍接触角法和毛细渗透法测定固体颗粒

的表面能。

##### (1) 接触角法

在气相环境中,液滴在完美固体表面的情况可由图 4.3 表示。图 4.3 中下标 V、L、S 分别表示气、液、固相;γ 代表表面张力或界面张力;θ 表示接触角。

由 Young's 方程可知:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_S^0 - 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d} - 2 \sqrt{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}$$

式中 上标 d——表面能的色散分量;

上标 p——表面能的极性分量;

$\gamma_S^0$ ——固体在真空中的比表面能。

由以上两式得:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d} + 2 \sqrt{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}$$

由上式可知,如果能找到两种已知  $\gamma_{LV}^d$  和  $\gamma_{LV}^p$  的液体,并测出它们在固体表面的接触角,那么就可以计算出固体的比表面自由能。

##### (2) 毛细渗透法

毛细渗透方法如图 4.4 所示,粉体堆积时,颗粒间存在孔隙,当粉体粒度和堆积密度一定时,孔隙的尺寸将有确定的统计尺寸。由这些孔隙形成的通道可以看作毛细管。如果液体与堆积的粉体接触,将发生毛细上升现象。假设毛细管的半径为  $r$ ,则液体上升速度  $v$

可以表示为:

$$v = \frac{dh}{dt} = \gamma^2 \Delta P / 8 \eta h$$

式中  $h$ ——液体在粉体柱中的上升高度;

$\Delta P$ ——毛细管两端的压力差;

$\eta$ ——液体的黏度;

$t$ ——液体上升时间。

液体上升的驱动力弯曲液面产生的压力差,从 Laplace 方程可知,压力差与接触角的关系可以表示为:

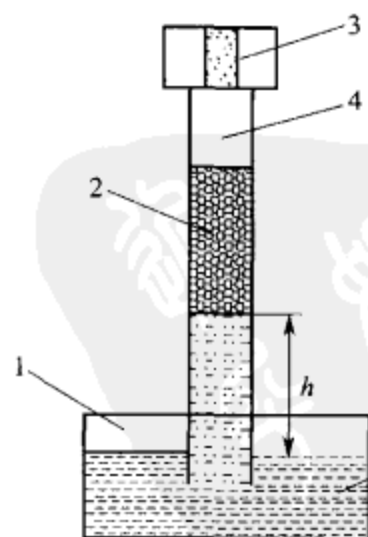


图 4.4 毛细渗透法原理

1—液槽; 2—粉体柱; 3—压力传感器; 4—玻璃管; 5—测试液体



$$\Delta P = \left( \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r} \right) + \Delta P_c$$

当  $t=0$ ,  $h=0$ , 方程可以表示为:

$$h^2 = (r^2/4\eta) \left[ \left( \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r} \right) + \Delta P \right] t$$

通常  $\Delta P$  很小, 特别是当  $h < 10\text{cm}$  时可以忽略, 所以可得:

$$h^2 = (r^2/4\eta) \left( \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r} \right) t$$

由上式可知  $h^2$  与  $t$  成正比。因此, 如果能测出压力变化随时间的变化, 可以得到一条压力差的平方与时间的直线, 由此可得出接触角。

### (3) 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。磁石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 Etovos 提出的

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

此式又由 Ramsay 和 Skields 修正为

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

式中  $\tilde{V}$  ——表示摩尔体积;

$T_c$  ——表示临界温度;

$k$  ——常数项;

$d$  ——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, 通过计算也能估计室温时固体的表面张力。

### (4) 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, 它犹如黏性液体在应力下的行为, 其应变速度 (单位时间的伸长分数) 与所施加的应力 (单位面积上的负荷) 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, 然后作出力与应变速率 (单位时间内的延伸率) 的关系图。由此可见, 在负载小的情况下, 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。

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) 通过云母所做的实验, 提出了如下计算表面张力的公式:

$$2\gamma = \frac{T^2 x}{2E}$$

式中  $T$  ——撕下厚度为  $x$  的单位面积云母薄片所需的拉力;

$E$  ——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。上式反应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。



### 4.3 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一不同的两个固相之间的界面。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。

从热力学可知，界面能是一种比固相本体内能的超量，所以是正值，势必会自发的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。

#### 4.3.1 两固相接界的界面能

Fowler 和 Guggenheim 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的总力，也能得到两不同物质的固相之间的比界面自由能公式，即

$$G_{12}^{\pi} = \nu_{12} = \pi n_1 n_2 A_{12} / 32 r_{12}^2$$

若  $A_{12}$  是代表分子间色散作用能常数，那么就可以由极化率和电子振动频率求得，即

$$A_{12} = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \left( \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{h \nu_1 + h \nu_2} \right)$$

对于相同分子的极化率，此式可化为：

$$A_1 = \frac{3}{4} \alpha_1^2 h \nu_1$$

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区别。所以，当两固相的距离越接近分子尺度时，以积分求黏附能总和的结果就会偏低，导致误差增大。

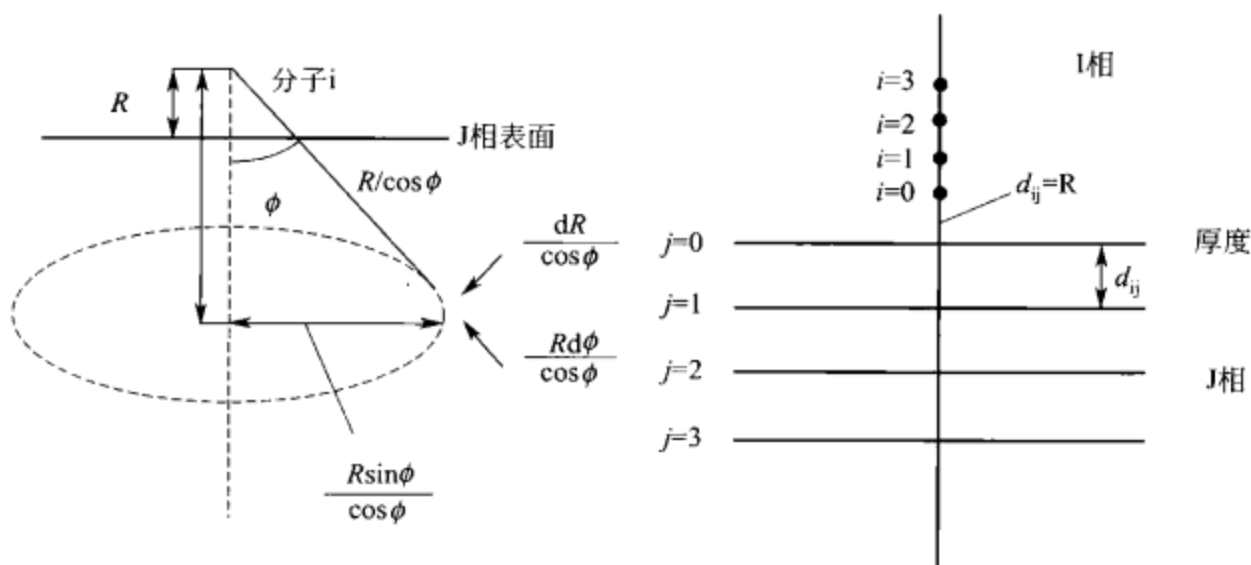
Fowkes 提出了部分修正的计算界面能方法。他认为界面的色散相互作用都是由均匀地富集在与界面平行的一层层平面上的分子色散产生的，那么离开 J 相表面距离为  $d_{ij}$  的 I 相内，其中 i 层分子与 J 相相互作用的示意可见图 4.5(b)。如果仍然假定 J 相的分子作用势能是均匀连续的，且能以 Lennard-Jones 方程来描述，其斥力可忽略不计，则一个 i 分子与 J 相的相互作用势能为：

$$\begin{aligned} E_{ij} &= -n_i A_{ij} \iint \left( \frac{R}{\cos \Phi} \right)^{-6} \times \frac{dR}{\cos \Phi} \times 2\pi \frac{R \sin \Phi}{\cos \Phi} \times \frac{R}{\cos \Phi} d\Phi \\ &= -2\pi A_{ij} \int_{R_i}^{\infty} \frac{dR}{R^4} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^3 \Phi \sin \Phi d\Phi = -\frac{\pi n_j A_{ij}}{6 R_i^3} \end{aligned}$$

对比上述的均匀连续模型可知，分子 I 相与 J 相距  $R$ 、厚度为  $\Delta$ 、分子密度为  $n_i d_j / \Delta$ （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：

$$E_{ij} = \frac{\pi n_j d_j A_{ij}}{6 \Delta} - \left[ \frac{1}{(R + \Delta)^3} - \frac{1}{R^3} \right]$$

当  $\frac{\Delta}{R}$  很小时，上式可化为：



(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

图 4.5 I相内 i 层分子与 J 相相互作用示意图

$$E_{ij} = -\frac{\pi}{2R^4} n_j d_j A_{ij}$$

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

$$E_{ij} = -\frac{\pi}{2} n_j d_j A_{ij} \sum_{j=0}^{\infty} (R + jd_j)^{-4}$$

其中  $R = d_{ij}$ ，如果  $R = d_j$ ，则上式可化为：

$$E_{ij} = -\left(\frac{\pi n_j A_{ij}}{2d_j^3}\right) \sum_{j=0}^{\infty} (1+j)^{-4}$$

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，可以采用校正因子  $f_{ij}$  相乘方法，即

$$E_{ij} = -\left(\frac{\pi n_j A_{ij} f_{ij}}{2d_j^3}\right) \sum_{j=0}^{\infty} (1+j)^{-4}$$

所以在两相间隔  $d_{ij}$  的 I 相各层中，其第一层与 I 相所有各层分子间的相互作用势能为：

$$E_{ij} = -\frac{\pi n_j d_j A_{ij} n_i d_i f_{ij} / (d_j^3)}{2} \sum_{j=0}^{\infty} (d_{ij} + jd_j)^{-4}$$

式中  $n_i d_i$ ——相当于 I 相中层间距  $d_i$  的各层上单位面积的分子数。

对 I 相各层的作用势能逐层加和，即

$$E_{ij} = -\frac{\pi n_i n_j A_{ij} d_i d_j f_{ij}}{2} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} (d_{ij} + jd_j + id_i)^{-4}$$

对于 I 相与 J 相层间间距和界面距都等于  $d$  的特殊情况，则

$$E_{ij} = -\frac{\pi n_i n_j A_{ij} f_{ij}}{2d^2} \left(1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \frac{1}{4^3} + \dots\right)$$

当  $i > 10^5$  时，上式可化为：

$$E_{ij} = -\frac{0.6\pi n_i n_j A_{ij} f_i}{d^2}$$

若 I 与 J 为同一相，则

$$E_{ij} = -\frac{0.6\pi n_i^2 A_i f_i}{d^2}$$

Fowler 和 Guggenheim 所提出的方法，也忽略了分子间的斥力，所以要采用校正因子，所得的结果为：

$$E_{12} = -\frac{\pi n_1 n_2 A_{12} f_{12}}{12d_{12}^2} \quad \text{和} \quad E_1 = -\frac{\pi n_1^2 A_1 f_1}{12d_1^2}$$

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

$$E^{\mu\epsilon} - \nu = TS^{\mu\epsilon}$$

使用比例因子  $\omega$  使  $\nu$  与  $E_1$  联系起来，即

$$\nu = \omega |E_1/2|$$

所以

$$\nu = \frac{0.3\pi n_1^2 A_1 f_1 \omega}{d^2}$$

#### 4.3.2 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。在这里把相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 4.6 和图 4.7 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。

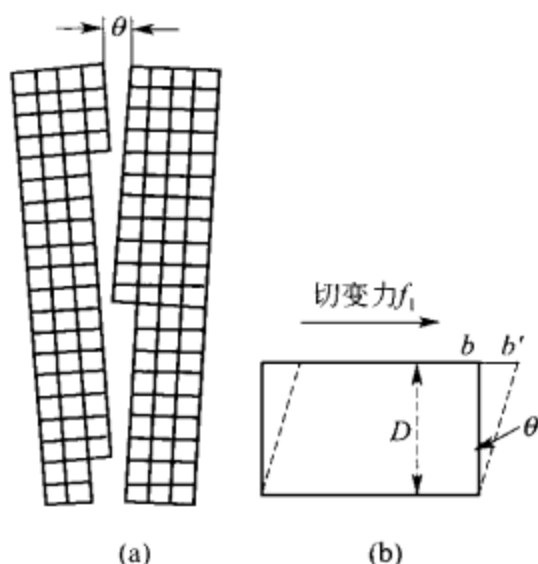


图 4.6 晶格的棱倾斜位错格各层之间相

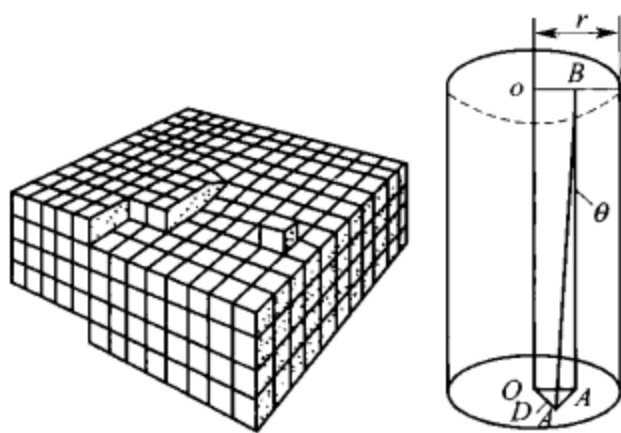


图 4.7 螺位错与扭转形变对比

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  $\theta$ ，从而产生晶界，那么其界面能大小照单地取决于错向角  $\theta$ 。当  $\theta$  很小时，其位错间隔  $D$  与  $\theta$  之间有如下的近似关系：

$$\theta = \frac{bb'}{D} \quad \text{或} \quad D = \frac{b}{\theta} \quad (4.1)$$

由弹性力学可知，每个棱位错单位长度的能量为：

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{b} + B$$

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

$$\frac{f_i}{S}/\theta, \quad \text{对于一定的固体，它是一个常数；}$$

$\nu$ —Poisson 比, 代表材料的特性, 它等于纵向伸长时的横向压缩系数  $\beta$  与弹性系数  $\alpha$  之比值;

$\beta$ ——施于单位横截面积上的力所引起材料粗细的相对变化值;

$\alpha$ ——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  $\theta$  角较小时,  $R$  可以等于  $D$ 。因此, 由以上两式可得:

$$E_{ul} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{1}{\theta}\right) + B$$

此式表示单位长度位错所具有的能量。

由于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:

$$E_{us} = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{1}{\theta}\right) + \frac{B\theta}{b}$$

将上式简化为:

$$E_{us} = E_0 \theta (A - \ln \theta)$$

式中,

$$E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}; \quad A = \frac{4\pi(1-\nu)B}{Gb^2}$$

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, 产生了扭转角  $\varphi$  而呈现相对形变的情况, 但切变的错向角  $\theta$  仍然可以是:

$$\theta = \frac{f_i}{s} / G$$

从螺位错引起的扭转形晶界也能推导出与上式同样的方程, 但其中的  $E_0$  和  $A$  分别为:

$$E_0 = \frac{Gb}{2\pi} \quad \text{和} \quad A = \frac{2\pi B}{Gb^2}$$

以上公式仅适用于  $b$  比位错间隔小得多的情况。因为此时  $\theta$  角较小, 式(4.1)才能成立。

#### 4.3.3 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高温加热一段时间后, 表面上就出现了凹槽, 如图 4.8 所示。这是由于晶界总按照自由能最小原理, 通过缩小界面来降低界面自由能所致。

由此凹槽可以观察到一个干涉条纹图 (图 4.9), 从干涉图得到了图的作用力图解中的夹角  $\varphi$  值。图 4.10 表示晶体表面张力与晶界界面张力的平衡关系, 即  $\gamma_{12} - \gamma_{sv} \cos \varphi - \gamma_{sv} \cos \varphi = 0$  即  $\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{sv}} = 2 \cos \varphi$ 。

由此式可以计算晶界自由能, 若  $\gamma_{sv}$  为已知, 只要测定  $\varphi$  值就能够得到  $\gamma_{12}$  的值。



图 4.8 高温加热后  
晶界出现的凹槽

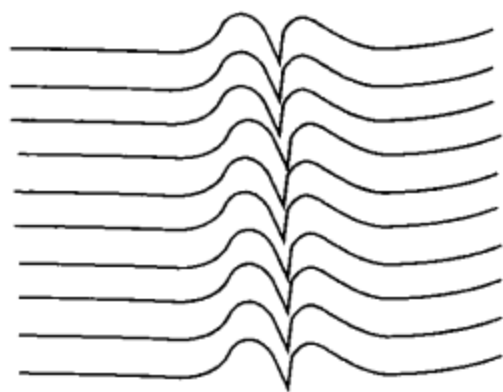


图 4.9 铜表面凹槽干涉图

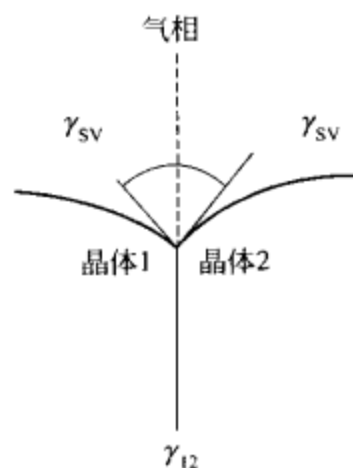


图 4.10 晶界与表面在平衡时的作用力

## 4.4 固-固界面黏附的本质

固-固界面的黏附通常是利用固化的胶黏剂对两黏附体的黏附。胶黏剂在两黏附体界面上的黏附现象，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，黏附过程是一个复杂的物理、化学过程。

### 4.4.1 离子键

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。

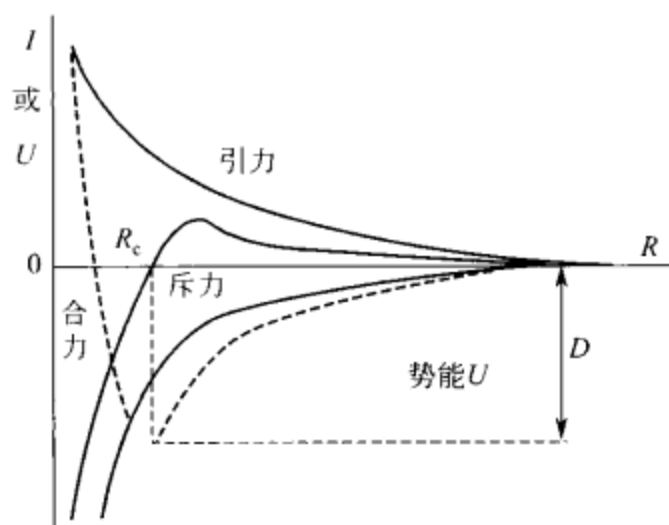


图 4.11 双原子分子中的  
作用力和势能

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。如果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，如图 4.11 所示，如果正负离子间距被拉伸到比平衡时的大，合力随距离的增加会达到极大值，然后逐渐减少，最后趋近于零。外力将组成分子的离子推到无穷远所需作的功为  $D$ ，它是该化学键的解离能，一般常用  $D$  值表示结合力。

下面我们一起来看一下如何估算结合力的大小。以氯化钠为例，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。

与中心离子相距  $\sqrt{2}R$  处，有 12 个带相同电荷的离子。与中心离子相距  $\sqrt{3}R$  处，有 8 个带相反电荷的离子。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：

$$-\frac{6e^2}{R} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}R} - \frac{8e^2}{\sqrt{3}R} + \frac{6e^2}{\sqrt{4}R} - \frac{24e^2}{\sqrt{5}R} + \dots = -\frac{Ae^2}{R}$$

式中  $A$ ——Madelung 常数。



对于配位数为 6 的 NaCl 晶体来说

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots = 1.748$$

由正负电子云所引起的斥力势能, 同样也可以表示为相邻离子间距的函数。因为它只在短距离内起作用, 并且随着距离的增大而减弱。以  $B/R^n$  表示。其中  $B$  和  $n$  都是常数,  $n$  为 Born 指数, 一般情况下在 5~12 之间。 $n$  随离子中的电子数增多而增大。

NaCl 点阵的总势能可以表示为:

$$U = -\frac{Ae^2}{R} + \frac{B}{R^n} \quad (4.2)$$

$B$  由平衡状态的  $U$  为最小值时确定。即将  $U$  对  $R$  微分, 令其倒数为零。

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=R_0} = \frac{Ae^2}{R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}} = 0, \quad B = \frac{Ae^2}{n} R_0^{n-1} \quad (4.3)$$

则

$$U_{R=R_0} = U_0 = -\frac{Ae^2}{R_0} + \frac{B}{R_0^n} = -\frac{Ae^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (4.4)$$

上式的  $n$  值可由晶体的压缩系数求得,  $R_0$  是从 X 射线和电子光谱求得。按上式求得 NaCl 离子晶体的点阵能 (又称为晶格能)。其值为  $753 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

下面我们来推导一下离子间作用力  $F$  与离子间距  $R$  的关系, 对式 (4.2) 微分得:

$$F = -\frac{dU}{dR} = -\left(\frac{Ae^2}{R^2} - \frac{nB}{R^{n+1}}\right) \quad (4.5)$$

当  $F$  达到极大值时,  $R=R_1$ , 所以

$$\left(\frac{dF}{dR}\right)_{R=R_1} = -\left[-\frac{2Ae^2}{R_1^3} + \frac{n(n+1)B}{R_1^{n+2}}\right] = 0, \quad B = \frac{2Ae^2}{n(n+1)} R_1^{n-1} \quad (4.6)$$

由以上两式得:

$$F_{R=R_1} = -\left[\frac{Ae^2}{R_1^2} - \frac{2Ae^2}{R_1^2(n+1)}\right] = -\frac{Ae^2}{R_1^2} \left(1 - \frac{2}{n+1}\right) \quad (4.7)$$

由式 (4.3) 和式 (4.6) 得,

$$B = \frac{2Ae^2}{n(n+1)} R_1^{n-1} = \frac{Ae^2}{n} R_0^{n-1}$$

所以

$$R_1 = R_0 \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$F_{R=R_1} = -\frac{Ae^2}{R_0^2} \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{2}{n-1}} \left(1 - \frac{2}{n+1}\right)$$

由式 (4.4) 得:

$$R_0 = -\frac{Ae^2}{U_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

所以

$$F_{R=R_1} = -\frac{U_0^2}{Ae^2} \left(\frac{n^2}{n^2-1}\right) \left(\frac{1}{n+1}\right)^{\frac{2}{n-1}} \quad (4.8)$$

该公式即为离子晶体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  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ , 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:

$$U'_0 = -\frac{e^2}{R'_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

其中

$$R'_0 = R_0 \left(\frac{1.748}{6}\right)^{1/(n+1)}$$

所以

$$F_{R'=R'_1} = -\frac{(U'_0)^2}{e^2} \left(\frac{n^2}{n^2-1}\right) \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{2}{n-1}} \tag{4.9}$$

由式(4.8)和式(4.9)计算出的 NaCl 游离气体型分子的键能  $U'_0 = 513.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。使两离子分离所需的最大力  $F_{R'=R'_1} = 2.085 \times 10^{-9}\text{N}$ 。

4.4.2 共价键

共价键的形成是通过两原子的电子云的重叠。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。

共价键是一种比较牢固的化学键。如果胶黏剂与黏附体材料能形成共价键，显然有利于粘接强度和耐久性的提高。假设胶黏剂原子和黏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  $2.45 \times 10^5\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，如果破坏一个 C—C 键约需要  $2.45 \times \frac{10^5}{(6.023 \times 10^{25} \times 10^{-10})} = 4.1 \times 10^{-9}\text{N}$  的力，倘若每平方厘米大约排列  $4 \times 10^{14}$  个 C—C 键，则同时拉断每平方厘米内所有的 C—C 键，需力约为  $1.6 \times 10^6\text{N}$ 。该数值是粘接强度的数百倍。说明在粘接界面处的 C—C 键实际上不可能排列的那么密集，其共价键数量是有限的，胶黏剂与黏附体之间能够满足形成共价键量子化条件的情况并不多，大多数胶黏剂与黏附体的粘接，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，使一些共价键先被拉断，从而引起粘接强度大大地降低。共价键键长和键能值见表 4.3。

表 4.3 常用共价键的键长和键能

键 类	键长/ $10^{-10}\text{m}$	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键 类	键长/ $10^{-10}\text{m}$	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C—C	1.54	243.2	S—S	2.05	213.0
C—N	1.47	203.3	O—O	1.49	138.0
C—O	1.46	292.9	Si—O	1.81	300.0
C—F	1.41	447.7	氢键类		
C—Cl	1.77	278.2	O—H…O	2.73	29.5
C—C	1.34	418.4	F—H…F	2.55	28.0

4.4.3 分子间相互作用的极性取向力

当胶黏剂与黏附体均是含极性基团的极性分子时，两相界面的黏附力是来自分子间的范德华力，其中包括分子偶极距引起的取向力。因组成分子的原子电负性不同，导致分子中的电子云分布不对称而使其键也具有极性。键的极性大小可用物理量——键的偶极矩来表征。任何一种化合物分子的偶极矩是其组成中所有键的偶极矩矢量和。

以 HCl 为例，HCl 是最简单的极性分子。分子中 H 带正电，所带的电量为  $(+4.8 \times 10^{-10} \times 17\% \text{静电单位电荷})$ 。而 Cl 带相同数量的负电荷，两电荷中心之间的距离为  $0.127 \times 10^{-9}$ ，如图 4.12 所示。

由图 4.12 可知，分子偶极矩  $\mu$  等于氯化氢键的偶极矩  $\mu_b$ ， $\mu_b = \text{电荷量} \times \text{电荷中心距}$

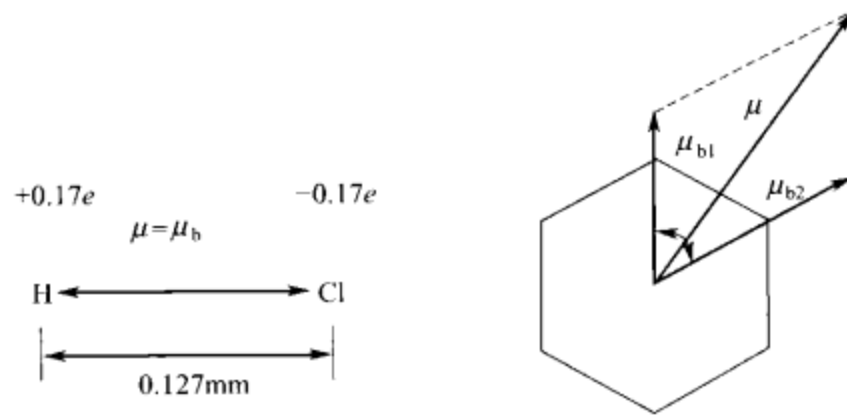


图 4.12 分子偶极矩的计算示意图

离，所以

$$\mu_{\text{HCl}} = (4.8 \times 10^{-10} \times 0.17 \text{ 静电单位}) \times (1.27 \times 10^{-8} \text{ cm}) = 1.64 \times 10^{-18} \text{ 静电单位} \cdot \text{cm}$$

偶极矩单位一般用 Debye 表示，简称为 D， $1\text{D} = 1.0 \times 10^{-18} \text{ 静电单位} \cdot \text{cm}$ 。

分子偶极矩值是决定分子极性或取向力大小的重要物理量，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：

$$U_p = -\frac{\mu_1 \mu_2}{R_0^3} [2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\Phi_1 - \Phi_2)] \quad (4.10)$$

当首尾相接时， $\theta_1 = \theta_2$ ， $\Phi_1 = \Phi_2$ ，如图 4.13 所示。

$$U_\mu = -\frac{p^2 e^2}{R_0 + l} - \frac{p^2 e^2}{R_0 - l} + \frac{2p^2 e^2}{R_0} = -\frac{2p^2 e^2 l^2}{R_0(R_0^2 - l^2)}$$

式中  $p$  —— 所带电荷占电子电荷量的百分率。

对于两个偶极距不同的极性分子，其取向力相互作用的势能为：

$$U_\mu = -\frac{2\mu_1 \mu_2}{R_0^3} \quad (4-11)$$

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 4.13 所示的位置，通常可以用公式(4.10)。此外，分子热运动也会扰乱分子的取向，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。

如图 4.14 所示，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作用下，分子会产生诱导偶极矩  $\mu'$ 。

$$E = \frac{pe}{(R-l/2)^2} - \frac{pe}{(R+l/2)^2} \approx \frac{2pel}{R^3} = \frac{2\mu}{R^3}$$

所以，分子在电场中的极化能是：

$$-\mu' E \cos(\mu', E)$$

上式中  $\mu'$  是电场  $E$  诱导下产生的，所以

$$\mu' = \alpha E$$

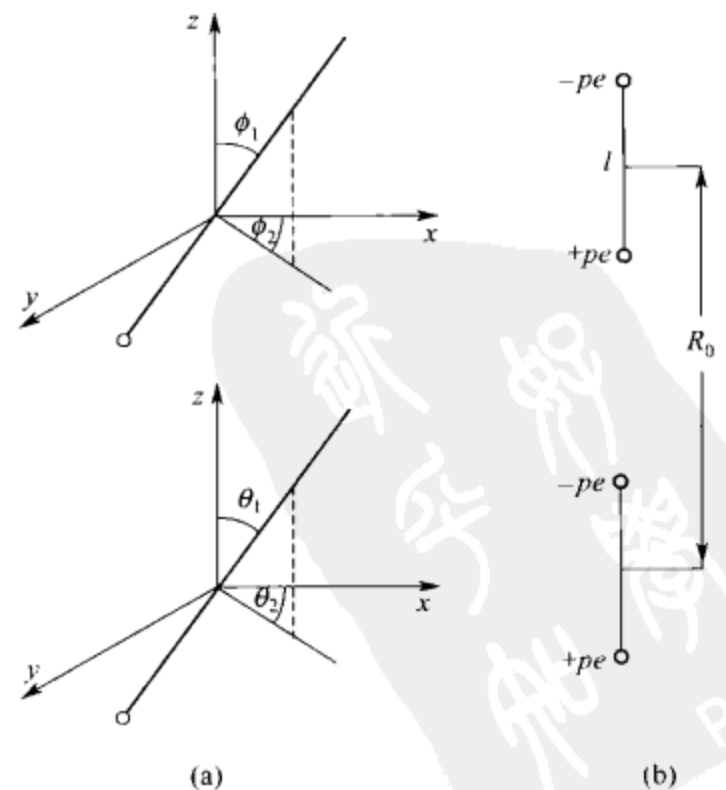


图 4.13 偶极-偶极相互作用

式中  $\alpha$ ——分子的极化率。它随电场取向为同一方向。

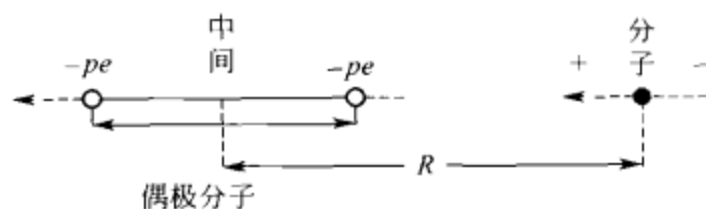


图 4.14 偶极矩电场作用下相互诱导

由于电场引入的一瞬间是从 0 变成  $E$ ，所以可以积分得到：

$$U = - \int_0^E \mu' dE = - \int_0^E \alpha E dE = - \frac{\alpha E^2}{2} = - \frac{2\alpha\mu^2}{R^6} \quad (4.12)$$

化率即为取向极化率

在热运动扰乱取向和取向极化的情况下，极

$$\sigma_\mu = - \frac{2\mu^4}{3kTR^6} \quad (4.13)$$

式中  $k$ ——波兹曼常数；

$T$ ——热力学温度。

上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  $\mu_1$  和  $\mu_2$  的分子相互作用，其势能与温度的关系为：

$$U_\mu = - \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTR^6} \quad (4.14)$$

式(4.13)和式(4.14)说明温度高时引起的分子热运动将降低取向力所引起的黏附强度。在低温的情况下，由于可以不考虑晶体中的转动热运动影响，所以式(4.11)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，黏附强度也越高。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，这是温度影响分子间取向作用势能的主要原因。

#### 4.4.4 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  $\mu_i$ ，它与此极性分子在非极性分子处产生的场强  $E$  成正比，即

$$\mu_i = \alpha_i E$$

式中  $\alpha_i$ ——诱导变形极化率。

$\alpha_i$  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  $\alpha_\mu$  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，其值随温度的升高而减少。诱导极化率  $\alpha_i$  与分子的折射率  $n$ 、介电常数  $\epsilon$  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：

$$\alpha_i = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right) \frac{3\tilde{V}}{4\pi N} \text{ 和 } \alpha_i = \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right) \frac{3\tilde{V}}{4\pi N}$$

式中  $\tilde{V}$ ——摩尔体积，等于分子量除以密度。

$\alpha_i$  的单位是体积单位 ( $\text{cm}^3$ )。

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以类似于式(4.11)形式

的公式, 即

$$U_i = -\frac{2\alpha_i\mu^2}{R^6}$$

若考虑两个分子的相互诱导, 则

$$U_{i(1,2)} = -\frac{\alpha_{i2}\mu_1^2 + \alpha_{i1}\mu_2^2}{R^6}$$

由此可见, 分子间的相互诱导势能随分子偶极矩和诱导极化率的增加而增大。

由于诱导极化率  $\alpha_i$  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  $U_i$ 、 $U_\mu$  在高温均随分子间距的增加而迅速降低, 即与距离的六次方成反比。 $U_\mu$  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。此时,  $U_i$  与  $U_\mu$  显然有所区别。

#### 4.4.5 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。London 采用量子力学近似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。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称为色散力, 也称为 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:

$$U_d = -\frac{3}{2} \left( \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \left( \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \right)$$

式中  $I_1$ 、 $I_2$ ——分别是相互作用的两个分子之电离能;

$\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ ——分别是它们的极化率。

若相互作用的是同种分子, 则

$$U_d = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{R^6}$$

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。

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、取向力和诱导力三种作用力, 只有在较大偶极矩的情况下, 取向力才能起到主要作用。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:

$$U = U_\mu + U_i + U_d = -\frac{\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4}I\alpha^2}{R^6} = -\frac{A}{R^6}$$

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  $\mu_1$  和  $\mu_2$ , 极化率分别为  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$ , 则

$$U = -\frac{\left[ \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kT} + (\mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1) + \frac{3I_1I_2\alpha_1\alpha_2}{2(I_1+I_2)} \right]}{R^6} = -\frac{A_{12}}{R^6}$$



大多数胶黏剂与黏附体的粘接，主要依靠于分子间的力作用，有时配价键或氢键也参与作用。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  $0.1 \sim 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。显然，它远小于化学键能。因此，它的粘接强度无法与生成化学键的相比。

## 4.5 黏附理论

### 4.5.1 吸附理论

吸附理论认为：黏合作用是由胶黏剂和被粘物分子或原子在界面层互相吸附产生的。任何理想固体材料都有内聚机械强度，它取决于其中所含基本粒子之间的各种吸引力，包括离子间吸引力、共价键、氢键和各种类型的范德华力。在相同固体中起内聚作用的所有的力。在连接两种不同材料时，通过界面作用也可具有粘接力。这些力的共同特点是仅在较短距离上有效，以原子为尺度，至多不超过几十埃。因此如果这些力产生在两物质间界面处，首先两物质必须最为接近或直接接触。

把液体在固体表面上的铺展系数定义为黏附功  $W_a$  与内聚功  $W_c$  的差值，即

$$S_{l/s} = W_a - W_c = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}$$

由此可知，湿润性能良好可以增加两相间的黏附功，从而提高其黏附强度；反之，湿润性能差，则会导致两相界面产生不少的缺陷。这些缺陷是造成实际黏附强度低于理论值的重要原因之一，因此，湿润不好会使黏附强度降低。

从 Good 的界面张力理论可以得到：

$$S_{2/1} = 2\Phi(\gamma_1 \gamma_2)^{\frac{1}{2}} - 2\gamma_2$$

$$W_a = 2\Phi(\gamma_1 \gamma_2)^{\frac{1}{2}}$$

由此可知，当相互作用参数  $\Phi$  达到最大值时，其黏附功和铺展系数均同时达到了最大值。因此，若胶黏剂与黏附体材料的极性相适应，其两相的湿润能力就最强，则黏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黏剂与黏附体间的高黏附强度，对胶黏剂与黏附体的极性表面进行处理可以提高其黏附强度，黏附强度的理论计算值远大于实际值，但却无法解释某些非极性聚合物之间也有很强的黏附力，黏附强度会随剥离速度而改变等现象。所以还需要进一步完善。

### 4.5.2 扩散理论

Voyutskii 首先提出扩散现象，即两种聚合物在高于它们的  $T_g$  以上温度紧密接触时，长链大分子，至少是链段将互相扩散。使黏合界面消失，形成一个过渡区，从而产生牢固的接头。在过渡区里，聚合物的结构发生了一些变化，发生了相互扩散。但是仅当溶剂使链松动，并使有些链迁移的时候，扩散才有可能发生。因此对于具有相似的溶解度参数、相容性好的两聚合物在高于其  $T_g$  以上的温度，相互扩散是粘接的一个基本机理。

在界面上链段互相扩散必须满足两个条件：热力学条件是胶黏剂与被粘物之间的相容性；动力学条件是高分子链段运动有显著的速度。由于这种扩散的结果，在胶黏剂和被粘物之间形成牢固的黏合。

(1) 扩散作用与聚合物的相容性

两个相互接触聚合物间的相互扩散是一种溶解现象。因此,这种扩散作用既关系到胶黏剂与黏附体聚合物的相溶性,也受到胶黏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溶解性质,聚合物的化学组成、结构形态、链的长短等均对其溶解性质有显著影响。这大致可归纳为:

- ① 化学组成相近,则易于相互溶解;
- ② 结晶的聚合物比非结晶聚合物难溶解;
- ③ 柔性链聚合物的分子便于运动和扩散,则容易溶解;
- ④ 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;
- ⑤ 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。

## (2) 溶解度参数 $\delta$

聚合物黏附界面的扩散作用和聚合物的溶解过程相类似。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

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$$

由于混合熵总是大于零,所以必须  $\Delta H_m < T\Delta S_m$ 。

Hildebrand 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  $\Delta H_m$  和溶解度参数  $\delta$  之间的关系式:

$$\Delta H_m \approx \Delta E_m = V_m \Phi_1 \Phi_2 \left[ \left( \frac{\Delta \tilde{E}_1}{\tilde{V}_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{\Delta \tilde{E}_2}{\tilde{V}_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 = V_m \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.15)$$

式中

$\Phi_1, \Phi_2$ ——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,对于小分子物质相当于蒸发热;

$(\Delta \tilde{E}_1 / \tilde{V}_1)^{\frac{1}{2}}, (\Delta \tilde{E}_2 / \tilde{V}_2)^{\frac{1}{2}}$ ——分别为组分 1 和 2 的溶解度参数,以  $\delta_1$  和  $\delta_2$  表示。

$$\Phi_1 = \frac{n_1 \tilde{V}_1}{n_1 \tilde{V}_1 + n_2 \tilde{V}_2}, \quad \Phi_2 = \frac{n_2 \tilde{V}_2}{n_1 \tilde{V}_1 + n_2 \tilde{V}_2}$$

$n_1, n_2$ ——分别为组分 1 和 2 的摩尔数;

$$V_m = \frac{n_1 \tilde{V}_1 + n_2 \tilde{V}_2}{n_1 + n_2} = X_1 \tilde{V}_1 + X_2 \tilde{V}_2$$

根据溶液的定义,混合熵的变化是理想的,即

$$\Delta S_m = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

则

$$\Delta G_m = \Delta F_m = (X_1 \tilde{V}_1 + X_2 \tilde{V}_2) \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (4.16)$$

从式(4.15)可以明显地看出两物质的溶解度参数越接近,  $\Delta H_m$  就越小。对于聚合物,通常是  $|\delta_1 - \delta_2|$  不大于 2 时才可相溶,但是对于小分子来说  $|\delta_1 - \delta_2|$  稍大些也可以相溶。有关的部分溶剂和聚合物  $\delta$  值分别见表 4.4 和表 4.5。

表 4.4 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	$\hat{V}/\text{ml} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta/\text{J}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$	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	20.20	0.380
乙酸	117.9	57	25.76	0.715
乙醛	20.8	57	28.83	0.174
吡啶	115.3	81	21.87	0
正戊烷	36.1	116	14.41	0
正己烷	69	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	17.58	0
三氯甲烷	61.7	81	19.81	0.017
二硫化碳	46.2	61.5	20.10	0
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	0.000
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 4.5 聚合物的溶解度参数  $\delta$  单位:  $J^{0.5} \cdot cm^{-1.5}$

聚 合 物	$\delta$	聚 合 物	$\delta$
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
聚氨酯	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	18.83
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试验测定，也能从聚合物的结构式按下式作近似计算。

$$\delta=\frac{\rho \sum E}{M_0}$$

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；

$\rho$ ——聚合物的密度；

$M_0$ ——聚合物链节单元的分子量。

关于基团摩尔引力常数  $E$  的数据见表 4.6。

表 4.6 基团摩尔引力常数  $E$  单位:  $J^{0.5} \cdot cm^{-1.5}$

基 团	$E$	基 团	$E$
H <sub>3</sub> C—	382.58	(CO) <sub>2</sub> O	1159.23
—CH <sub>2</sub> —	268.85	—OH→	462.85
<div>      CH   /  \   C   /  \ CH<sub>2</sub>—</div>	175.82	—OH(芳)	349.61
<div>      C   /  \ CH<sub>2</sub>—</div>	65.24	—H(酸性二聚物)	—163.24
CH <sub>2</sub> —	258.62	—NH <sub>2</sub>	463.24
—CH—	248.48	—NH—	368.81
<div>  \   C=</div>	172.76	—N=	124.71
—CH—(芳)	239.28	—C≡N	724.77
<div>      C—(芳)</div>	288.36	NCO	732.95
—O—(醚,缩醛)	235.11	—S—	428.32
—O—(氧化物)	359.83	Cl <sub>2</sub>	788.24
<div>  O        C   /  \   O</div>	667.53	—Cl(伯)	419.12
<div>  \   C=O</div>	537.78	—Cl(仲)	425.25
—CHO	599.83	—Cl(芳)	329.16
		—F	83.82
		共轭键	47.82
		顺	—14.31
		反	—27.68
		六元环	—48.81
		邻	19.42
		间	13.28
		对	81.78

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  $\delta_m$  可由纯溶剂的溶解度参数和它们的体积分数  $\Phi$  乘积之和来计算, 即

$$\delta_m = \delta_1 \Phi_1 + \delta_2 \Phi_2$$

混合溶剂对聚合物的溶解能力往往比单一溶剂要好, 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。

以上热力学的结论只能解释聚合物在黏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。在黏附过程中经常借助于有效的溶剂, 采用加热或加压等方法来加快扩散作用。

扩散理论对于解释相溶的胶黏剂与黏附体的黏附过程是比较成功的, 但是它无法解释随着聚合物分子量的提高, 黏附强度也随之增加的现象。此外, 它也无法解释聚合物对硬性固体的黏附过程中高分子是如何进行相互扩散作用的。所以, 扩散理论有待于进一步发展。

### 4.5.3 化学黏附理论

化学黏附理论认为, 黏附界面上产生化学键合作用, 可以提高黏附强度和黏附体系的稳定性。化学键比分子间力大得多, 因此, 它能增强界面黏附作用, 并且可以阻止断裂时分子在界面上的相对滑动。

界面化学键的形成, 既可通过胶黏剂与黏附体分子中所含活性基团的相互反应, 也可加入偶联剂而使分子间产生化学键合。

### 4.5.4 弱边界层理论

所谓弱边界层, 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, 它常成为黏附断裂点。弱边界层的产生主要是由于胶黏剂、黏附体、环境介质(如空气、水分、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、聚合过程小杂质、聚合物中低分子量级分和某些金属表面氧化物等通过吸附、扩散、迁移和凝集等作用, 在部分或全部黏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, 黏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。

一般, 可用适当的溶剂净化黏附体表面, 或在惰性气体下进行离子处理, 或将表面暴露在紫外、荧光下进行交联等, 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黏附体系。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。

### 4.5.5 粘接中的静电力

静电胶黏理论认为: 两接触界面间的作用由静电作用产生, 静电则由界面间的双电子层形成。有人认为, 薄的真空镀层金属膜对聚合物材料的粘接是按照静电作用的原理。观察在聚合物表面的金及碱金属薄膜, 随时间增加而加厚, 而若使其放电, 那么粘接强度几乎下降为零, 这否认了金属和聚合物绝缘体间形成化学键的假设, 而证明黏合的静电由来的推断正确。

Weaver 提出, 从聚合物到金属有电子转移发生, 但过程缓慢。因为在聚合物绝缘体中有相对少量的导电电子, 迁移率低。因此正如观察到的, 粘接形成缓慢。

Derjaguin 研究表明, 静电力比分子间吸引力重要。只要电容器平板间距离比其面积小, 那么相互吸引的机械力与距离无关, 而分子间相互作用力与距离的三次方成反比。因此, 在

一定的距离内，静电力可能比分子作用力小，随着距离的增加，各种力的相对意义发生变化，静电力变得更加重要。可见，在考虑胶接接头的破坏过程中，静电力对其中总的能量有着非常重要的作用。

## 4.6 摩擦与黏附

当聚合物与刚性固体相互滑动时，它们之间就产生了摩擦力。产生摩擦力的原因主要有以下两个方面。

一是固-固界面上形成的黏附剪切，即由于相互接触的两种材料分子间的相互作用力，它们在相互滑动时，需要破坏分子间的结合而做功，称为黏附机理；二是两材料的表面接触时，因其界面力学作用而引起的变形，要保持它们的相互滑动而对其做功，称为变形机理。

### 4.6.1 固体表面的弹性和塑性接触

当两弹性固体由某一力  $X_i$  在一起而变形时，其包含变形与压力两项的表达式为：

$$a_i^3 = \frac{3}{4} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} X_i$$

令

$$R_{12} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)$$

则

$$a_i^3 = \frac{R_{12} X_i}{K} \quad (4.17)$$

式中  $a_i$ ——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；

$\nu_1$ 、 $\nu_2$ ——分别为两球体各自的 Poisson 比。

如图 4.15 所示，图中  $a_0$  表示在 Hertz 条件下没有界面力时的接触半径。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  $\delta$  为：

$$\delta^3 = \frac{9}{16} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^2 \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} X_i^2$$

或

$$\delta = R_{12}^{-\frac{1}{3}} X_i^{\frac{2}{3}} K^{-\frac{2}{3}} \quad (4.18)$$

在界面的压力为：

$$P = \frac{3X_i}{2\pi a_i^2} \left( 1 - \frac{r^2}{a_i^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中  $r$ ——与接触圆中心的距离。

在特殊情况下，若弹性球与刚性表面的接触或刚性球与弹性表面接触时如图 4.16 所示。

由于平面  $R=\infty$  和刚性  $E=\infty$ ，则以上两式可简化为：

$$a_i^3 = \frac{3}{4} (1-\nu^2) \frac{R X_i}{E}$$

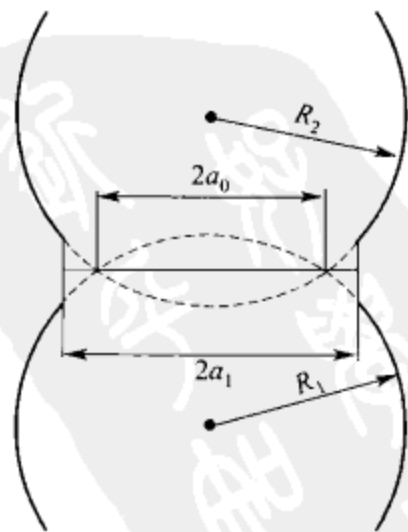


图 4.15 两弹性球的 Hertz 接触



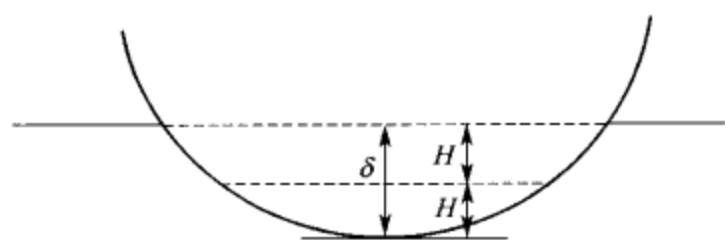


图 4.16 刚性球在弹性平面上压入情况

$$\delta^3 = \frac{9}{16} (1 - \nu^2)^2 \frac{X_i^2}{RE^2}$$

由以上两式可得：

$$\delta = \frac{a_i^2}{R} = 2H$$

#### 4.6.2 接触表面的黏附

在推导式 (4.15) 时没有考虑界面力，但对于低弹性模量材料，由界面力引起的接触面积的增加达到可测程度时，就可以确定黏附功。

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  $a_0$ ， $a_0^3 = R_{12} X_0 / K_0$ 。总的储存弹性能可通过计算由  $X_1 = K a_1^3 / R_{12}$  将两球压在一起所做的功，然后计算体系从  $X_1$  变为  $X_0$  卸荷时仍维持半径为  $a_1$  接触圆而做的功，且可由整个接触所做的功，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

$$\delta = \frac{1 - \nu^{-2}}{2} \frac{X}{Ea} \quad (4.19)$$

计算得到，完整的操作循环如图 4.17 所示。

设上述所考虑的两步能量变化为  $U_1$  和  $U_2$ ，则  $U_E = U_1 + U_2$ 。由式 (4.18) 得：

$$U_1 = \int_0^{\delta_1} X d\delta = \int_0^{X_1} \frac{2}{3} \frac{X^{2/3}}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}} dX = \frac{2}{5} \frac{X_1^{5/3}}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}}$$

由式 (4.19) 得到

$$U_2 = \int_{\delta_1}^{\delta_2} X d\delta = \int_{X_1}^{X_2} \frac{2}{3} \frac{X}{X a_1} dX = \frac{1}{3 K^{2/3} R_{12}^{1/3}} \left[ \frac{X_0^2 - X_1^2}{X_1^{1/3}} \right]$$

上式  $1/K$  仍采用  $\frac{3}{4} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)$  的形式，而  $a_1$  以式 (4.17) 代入得：

$$U_E = \frac{1}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}} \left( \frac{X_1^{5/3}}{15} + \frac{X_0^2}{3 X_1^{1/3}} \right)$$

体系的机械能  $U_M$  由外力所做的功推得：

$$\begin{aligned} U_M &= -X_0 \delta_2 = -X_0 [\delta_1 - (\delta_1 - \delta_2)] = -X_0 \left[ \delta_1 - \frac{2(X_1 - X_0)}{3 K a_1} \right] \\ &= -X_0 \left[ \frac{X_1^{2/3}}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}} - \frac{2(X_1 - X_0)}{3 K} \frac{K^{1/3}}{R_{12}^{1/3} X_1^{1/3}} \right] \\ &= -\frac{X_0}{K^{2/3} R_{12}^{1/3}} \left( \frac{X_1^{1/3}}{3} + \frac{2 X_0 X_1^{-1/3}}{3} \right) \end{aligned}$$

表面能  $U_S$  可由  $\pi a_1^2 W_a$  给出，其中  $W_a$  为黏附功，即

$$U_S = \pi W_a \left( \frac{R_{12} X_1}{K} \right)^{2/3}$$

体系总能量  $U_T = U_S + U_M + U_E$ ，平衡条件  $\frac{dU_T}{d\delta} = 0$ ，则

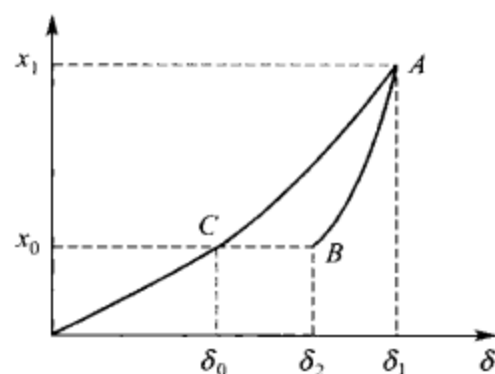


图 4.17 两光滑弹性固体接触时假设两步负载情况

$$\begin{aligned}\frac{dU_T}{dX_1} &= \frac{1}{K^{\frac{2}{3}} R_{12}^{\frac{1}{3}}} \left( \frac{X_1^{2/3}}{9} - \frac{X_0^2 X_1^{-4/3}}{9} - \frac{2X_0 X_1^{-1/3}}{9} + \frac{2X_1^{-4/3} X_0^2}{9} \right) - \frac{2\pi W_a R_{12}^{2/3} X_1^{-1/3}}{3K^{2/3}} \\ &= \frac{X^{-4/3}}{9K^{2/3} R_{12}^{1/3}} (X_1^2 - 2X_1 X_0 + X_0^2 - 6\pi W_a R_{12} X_1) = 0\end{aligned}\quad (4.20)$$

由上式得：

$$X_1 = X_0 + 3\pi W_a R_{12} + [6\pi W_a R_{12} X_0 + (3W_a \pi R_{12})^2]^{\frac{1}{2}}$$

此式等号右边第三项在

$$6\pi W_a R_{12} X_0 \leq (3W_a \pi R_{12})^2 \quad (4.21)$$

情况下，如  $X_0$  为负值，则式 (4.20) 只有一个实数解。根据式 (4.21) 可知，要将两球分开，要施加的力为  $\frac{3}{2}W_a \pi R_{12}$ 。这表明两固体表面间存在黏附力。

### 4.6.3 摩擦的黏附理论

由于黏附而产生的摩擦力表示为：

$$F_a = \tau_s \Omega \quad (4.22)$$

式中  $\tau_s$ ——界面的剪切强度；

$\Omega$ ——两表面的真实接触面积。

$\Omega$  只是两相互接触粗糙表面表观接触面积的一部分。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的变化而变化。如果粗糙表面的变形是纯塑性的，则该粗糙度承受的负荷  $X_i$  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  $\Omega_i$ ，而粗糙面积的加和构成了真实接触面积  $\Omega$ ，即

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 + \cdots = \frac{X_1}{h} + \frac{X_2}{h} + \cdots = \frac{X}{h}$$

将上式代入式 (4.22) 得：

$$F_a = \frac{X \tau_s}{h} = \mu X$$

式中  $\mu$ ——摩擦系数。

$$\mu = \frac{\tau_s}{h} = \tau_s \Omega / X$$

由此可知，摩擦系数通常随垂直力的增大而减少。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）随负荷的变比可以表示为：

$$F_a = k X^n$$

或者

$$\mu = \frac{F}{X} = k X^{n-1}$$

## 4.7 黏附强度的影响因素及固体材料表面的处理

### 4.7.1 黏附强度的影响因素

(1) 分子极性

一般说来胶黏剂和被粘体分子的极性影响着粘接强度，但并不意味着这些分子极性的增加就一定会提高粘接强度。

随着分子极性的增强，胶黏剂的扩散能力逐渐减弱，但是其溶解性提高，黏附强度也会相应的提高。

非极性或弱极性胶黏剂的黏附性能还与它们的化学结构和组成有关，如表 4.7 所示。

表 4.7 一些非极性和弱极性胶黏剂对玻璃纸黏附的剥离强度

胶 黏 剂	剥离性质	剥离强度/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$
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	0.11
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黏剂的黏附性能。例如，丁二烯-苯乙烯共聚物中少量的苯乙烯可以提高黏附强度，而大量苯乙烯的存在由于侧基影响其链柔性，使其扩散能力变弱。

短侧基的存在对胶黏剂的黏附强度也有不良影响。但侧基足够长时，可以起着单独的分子链作用，且比大分子的中间链更容易扩散到黏附体内，因此，有利于提高黏附强度。

从极性的角度出发为了提高粘接强度，与其改变胶黏剂和被粘体全部分子的极性，还不如改变界面区表面的极性。例如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等经离子表面处理后，表面上产生了许多极性基团，如羟基、羰基或羧基等，从而显著地提高了可粘接性。

### (2) 胶黏剂的分子量及其分布

聚合物的分子量（或聚合度）直接影响聚合物分子间的作用力，而分子间作用力的大小决定物质的熔点和沸点的高低，对于聚合物决定其玻璃化转变温度  $T_g$  和熔点  $T_m$ 。所以聚合物无论是作为胶黏剂或者作为被粘体其分子量都影响着粘接强度。

一般说来，分子量和粘接强度的关系仅限于无支链线型聚合物的情况，包括两种类型。第一种类型在分子量全范围内均发生胶黏剂的内聚破坏，这时，粘接强度随分子量的增加而增加，但当分子量达到某一数值后则保持不变。第二种类型由于分子量不同破坏部分亦不同。这时，在小分子量范围内发生内聚破坏，随着分子量的增大粘接强度增大；当分子量达到某一数值后胶黏剂的内聚力同黏附力相等，则发生混合破坏；当分子量再进一步增大时，则内聚力超过黏附力，浸润性不好，则发生界面破坏。结果使胶黏剂为某一分子量时的粘接强度为最大值。

当胶黏剂分子量足够大时，胶黏剂本身的力学模量和强度都会较高。但是，随着分子量的增大，易于扩散到黏附体表面层内的分子自由链端数目减少，大分子的中间链段向黏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黏附体分子间隙，致使黏附强度并不一定随之相应增强。只有采用适当分子量的胶黏剂，才能获得较高的黏附强度。

胶黏剂的分子量的降低有利于增加其分子扩散的能力，但分子量过低会使胶黏剂的内聚强度明显地下降，因此，要获得最佳黏附强度，必须选择适当分子量的胶黏剂。

另外，分子量分布大小也会影响黏附强度。胶黏剂分子量分布较窄，意味着高分子链端数目减少；分子量分布较宽，其高分子链端数目增加，聚合物自由体积与高分子链及链段可流动性增加，因此，胶黏剂的内聚强度下降。所以，应该全面考虑选择哪种胶黏剂。

### (3) 黏附表面粗糙度

黏附强度与表面粗糙形貌有关。形貌不同的粗糙表面，造成胶黏剂与黏附体表面形成机械嵌接作用的程度不同，以致影响其黏附强度。

胶接材料表面糙化之所以会提高胶接强度,首先,是因为机械糙化的过程无疑也使表面得到了净化;其次,是因为它还改变了表面的物理化学状态,形成了新的表面层;最后,粗糙度的不同还会影响界面上的应力分布,从而获得较好的胶接强度。黏附体表面粗糙时,会使两相接触的表面积增加,以促进胶黏剂在黏附体表面上的湿润作用,同时还能产生机械黏附作用。

但是,粗糙度又不能超过一定的界限。表面太粗糙又反而会降低胶接强度。因为过于粗糙的表面不能被胶黏剂很好地浸润,凹处所残留的空气等对胶接是不利的。

#### (4) 结晶

随着聚合物胶黏剂结晶度的提高,它的脆性、各向异性与不透明性也都会相应增加。由于希望作胶黏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黏剂为宜。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黏附强度的提高。

#### (5) 温度与压力

根据扩散理论,提高温度会使胶黏剂分子的热运动加快,导致扩散作用增强。所以,形成黏附接头时的温度对黏附强度有一定影响。

一般而言,黏附压力的增大会使胶黏剂与黏附体的接触界以增加,但通常影响较小。尤其是液态胶黏剂,只需要接触压力即可。对于固态胶黏剂,增大黏附压力有利于胶黏剂均匀地铺展在黏附体表面上,以提高黏附强度。

#### (6) 黏附体系的内应力

内应力的产生,主要有两个方面。

① 收缩应力:当胶黏剂固化时,因挥发、冷却和化学反应而体积发生收缩,引起收缩应力。当收缩力超过黏附力时,表观黏附强度就会明显降低。此外,粘接端部或胶黏剂的空隙周围应力分布不均匀,也产生应力集中,增加了裂口出现的可能。有结晶性的胶黏剂在固化时,因结晶而使体积收缩较大,也造成接头的内应力。如在其中加入一定量的能结晶或改变结晶大小的橡胶态物质,就可以减少内应力。在热固性树脂胶中加增韧剂是一个最好的说明。

② 热应力:在高温下,熔融的树脂冷却固化时,会产生体积收缩,在界面上由于粘接的约束而产生内应力。在分子链间有滑移的可能性时,则产生的内应力消失。影响热应力的主要因素有热膨胀系数、室温和  $T_g$  间的温差以及弹性模量。

另外,两相分子的接触不均与介质对胶黏剂及黏附体的膨润作用等也会产生内应力。当内应力大于黏附力时,黏附接头即可自行脱黏。内应力主要存在于界面区且分布不均匀,一般,其黏附件端部的内应力要比其它部位的大。胶黏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,这些均可使黏附强度大大降低。

由此可见,黏附体系的内应力是破坏过程中的重要影响因素。它会随胶黏剂或黏附体分子的蠕动而下降。因此,在胶黏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,从而提高黏附强度。

### 4.7.2 固体材料表面的处理

固体材料的粘接主要依靠胶黏剂对固体表面的湿润和黏附,而黏附体材料表面的形貌和性质是决定黏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黏附强度的波动度,而且对黏附强度的耐久性和可靠性的提高也有影响。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, 暴露黏附体材料本身的高能表面

一般, 有机胶黏剂大多数具有低能表面, 它们均能湿润黏附体的高能表面。可是这些黏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, 如果不进行表面预处理, 必然使其黏附强度下降。为了得到较理想的黏附接头, 必须采用物理或化学的方法来处理黏附体材料表面, 以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。不同种类污染物对黏附强度的影响有异。其中容易被胶黏剂溶解的污染物, 一般对胶黏剂的黏附强度影响不大。那些难于被胶黏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。碱性除油时通常使用氢氧化钠、磷酸三钠和碳酸钠。酸性除油法中常用重铬酸钾 15g, 硫酸 (相对密度 1.84) 300mL 和水 20mL 等配制的溶液, 在室温下对表面处理 1~5min。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, 增大表面积

适当的粗化是粘接工程中关键的工序之一, 其方法很多, 但常用的有三种。

① 机械粗化。很久以来人们都知道用机械打磨的方法能增加金属的胶接强度。无论用砂皮打磨或用喷砂法处理胶接材料, 适当地将表面糙化, 均能提高胶接强度。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等滚磨。

② 化学粗化。这是一种普遍采用且较有效的方法。常用铬酐或重铬酸钾与硫酸 (有时添加磷酸) 的水溶液, 它可据氧化和腐蚀的合适速度来实现均匀粗化。

③ 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, 将会获得较好的粗化度。

由于改变了表面形态, 增大其真实表面积, 便可增加胶黏剂与黏附体材料的接触面, 且会改变界面上的应力分布, 以利于提高黏附强度。

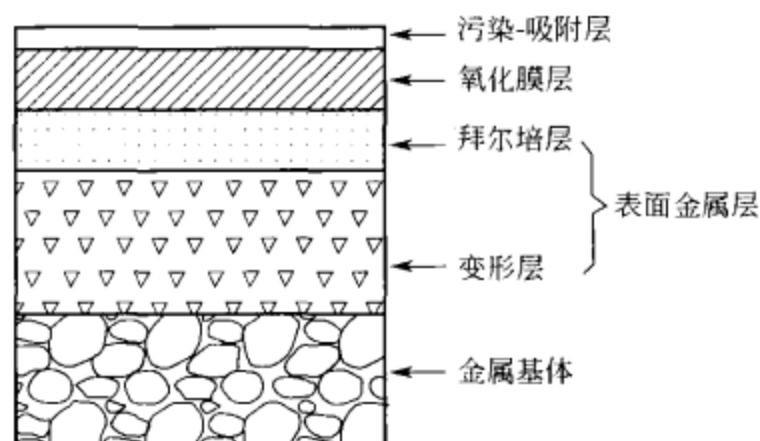


图 4.18 金属的表面

### (3) 改变表面的化学结构, 形成牢固的高能表面薄层

黏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至数十  $\text{\AA}$  ( $1\text{\AA} = 1\text{nm}$ ) 的污染-吸附层 (即吸附大气中的  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  等气体与水分及油脂等), 继而分别是数十至数百  $\text{\AA}$  的氧化膜层, 研磨等过程中生成各向异性微晶群厚度约为  $1000\text{\AA}$  的拜尔培 (Beiby) 层 (即金属抛光时表面生成的非晶形层), 加工时生成可塑性变形层, 然

后才是金属基体本身。图 4.18 表明了这种表面层结构的模式。以铁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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  锈层、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  锈层、 $\text{FeO}$  锈层, 然后是表面金属铁。

由上可知, 表面处理的重要性。它既可改善表面的湿润性和粗糙度, 有利于黏附强度的

提高,又能得到内聚力强的高能表面薄层。

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,致使胶黏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黏附强度。有关接枝技术的研究也很广泛,例如,在聚四氟乙烯表面上辐射而接枝聚甲基丙烯酸甲酯,既将原表面转变成为能黏附的聚甲基丙烯酸甲酯表面。

## 习 题

1. 固体按其大小及形状可分为哪几类? 表面应力的力学定义?
2. 常用的表面分析技术有哪些? 各有什么特点?
3. 固体与液体的表面张力和表面自由能的区别?
4. 简述晶界界面自由能的测定方法。
5. 黏附理论主要分为哪几种? 分别简述其主要观点。
6. 黏附强度的影响因素有哪些? 简述它们是如何影响黏附强度的?
7. 对于表面的处理有哪些方面的要求? 如何达到上述要求?

资源  
分享  
PDG



## 第 5 章 固体表面的吸附

### 5.1 吸附的定义

固体表面能吸附气体分子早已是人尽皆知的事。如活性炭吸附、分子筛富氧、水的净化、表面活性剂、油的乳化、催化剂的应用等。

当气相或液相中的粒子（分子、原子或离子）碰撞在固体表面时，由于它们之间的相互作用，使一些粒子停留在固体表面上，造成这些粒子在固体表面上的浓度比在气相或液相中的浓度大，这种现象称为吸附。通常固相被称为吸附剂，主体相气体分子被称为吸附质，在吸附剂表面被吸附的分子构成吸附相。吸附现象的发生是由于在相界面处异相分子之间的作用力与同相分子间的作用力不同，从而存在剩余的自由力场。

吸附相的存在使得吸附分离、吸附存储等工业应用成为可能。如果气相分子穿过吸附剂而进入固相内部，如合金吸氢，水气可渗入无水氯化钨固体中形成水合物，二氧化碳渗入碳酸钠水溶液生成碳酸氢钠等则被定义为吸收。吸附与吸收作用是两个不同的概念。吸收作用是气体分子渗入整个凝聚相本体，而吸附则是气体分子停留在凝聚相表面。

吸附与表面分凝也有不同。表面分凝一般是指在平衡状态条件下，金属合金中的某种组分在自由表面的富集。例如，金属镍中极微量的铜会分凝到表面上去。不锈钢中的铬，经过一定的热处理后，也会分凝到表面上去。这种表面分凝现象，对于催化、腐蚀、微电子学以及和金属强度有关的晶粒间界的分凝都有很大的影响。对表面分凝现象的解释，要追溯到一百年前 J. W. 吉布斯的固体和液体的表面热力学理论。吉布斯指出，金属合金的表面组分不一定和体内组分一样，某一种组分会分凝到表面上来，这种表面分凝有助于降低表面自由能。现在，认为促使表面分凝的“驱动力”有两个，即原子间的结合能和因原子大小不同而引起的点阵应变能。

### 5.2 物理吸附和化学吸附

固体表面的吸附作用，根据吸附作用力的不同被分为物理吸附和化学吸附。

#### 5.2.1 物理吸附

物理吸附是吸附质分子在吸附剂表面上的一种吸附。物理吸附主要是凭借吸附剂表面与吸附质分子间的范德华力的作用。它的特点如下。

无选择性。由于物理吸附是靠着范德华力的作用，所以没有选择性，在任何表面上都能发生。

可以吸附多层分子层。在吸附了单层后，被吸附分子还可以以范德华力再吸附第二层、第三层分子……，因此可以形成多分子吸附层。

吸附热低。物理吸附的结果相当于被吸附分子在固体表面的凝聚，吸附热与气体凝聚热相近，具有同一数量级。习惯上常把能量在这一数量级的由其它作用（例如氢键）引起的吸

附都称之为“物理吸附”。

吸附速度快。物理吸附的速度一般较快，也容易发生脱附过程。

产生脱附的原因从分子运动观点来看，这些吸附在固体表面的分子由于分子运动，也会从固体表面脱离而进入气体（或液体）中去，其本身不发生任何化学变化。随着温度的升高，气体（或液体）分子的动能增加，分子就不易滞留在固体表面上，而越来越多的逸入气体（或液体）中去，即所谓“脱附”。只有在低温下才能发生大量的物理吸附。这种吸附-脱附的可逆现象在物理吸附中均存在。工业上就利用这种现象，凭借改变操作条件，使吸附的物质脱附，达到使吸附剂再生，回收被吸附物质而达到分离的目的。物理吸附的特征是吸附物质不发生任何化学反应，吸附过程进行得极快，参与吸附的各相间的平衡瞬时即可达到。

### 5.2.2 化学吸附

化学吸附是由于化学力的作用，即固体表面原子与吸附分子间形成化学键，在吸附过程中发生电子转移或共有、原子重排以及化学键的断裂与形成等过程，包括在吸附剂固体与第一层吸附物质之间形成化合物。例如， $O_2$  在活性炭上的吸附，高温下的脱附产物是 CO。化学吸附是单分子层吸附，被吸附的分子通常会发生变化，不能保持原来的状态，比如发生离解。

为了方便读者学习，现把物理吸附与化学吸附区别的比较见表 5.1。

表 5.1 物理吸附与化学吸附的区别

吸 附 性 质	物 理 吸 附	化 学 吸 附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	远小于 1eV	约为 1eV
选择性	无	有
吸附层	单层或多分子层	单分子层
可逆性	可逆	不可逆
吸附速度	快	慢
吸附温度	低于吸附质临界温度	远高于吸附质沸点
是否需要活化能	否	是

根据以上区别，可以判断物理吸附和化学吸附，但是必须要注意的是，上面所说的并不是一成不变的。例如，氢、氧等气体在许多洁净金属表面上的化学吸附速度在低温（例如 78K 或更低）时就极快，活化能很小。例如对于多孔固体，因为分子要钻到孔中才能被表面吸附，故即使是物理吸附，速度也可以很慢。若孔很小，分子很大，根本进不去，结果物理吸附也表现出了选择性。再有，化学吸附一般是单分子层的，但是金属表面吸附氢或氧的量可以超过单分子层所需要的量，这是因为超出的氢或者氧进入了金属晶格间，可以形成多层氧化物薄膜。

因此我们不能仅凭一两个吸附性质就断定是物理吸附还是化学吸附，应当结合各方面的吸附效果来考虑。

## 5.3 吸附热与等量吸附方程

### 5.3.1 吸附热

吸附热是指气体分子吸附到固体表面时放出的热量  $\Delta H$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。物理吸附和化学吸附

是自发的过程,  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S < 0$ 。因为气体分子从三维空间运动变为表面上二维空间运动, 分子运动自由度减小, 熵值减小, 由  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  可知, 吸附过程一般是放热过程即  $\Delta H < 0$ 。吸附热的大小是区别物理吸附与化学吸附的重要标志, 一般来说  $\Delta H_{\text{化学吸附}} > \Delta H_{\text{物理吸附}}$ 。化学吸附

热的大小表征其吸附键的强弱。吸附热越大, 表示吸附键越强, 反之则越弱。

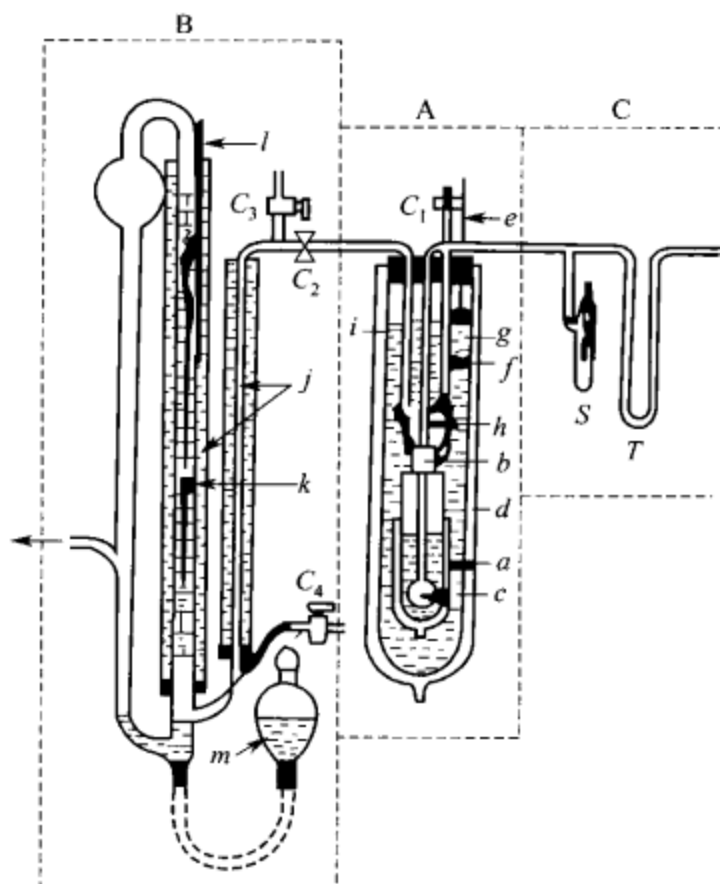


图 5.1 等温量热计

A 为量热计的本体部分, B 是测定蒸发量的皂膜流量计, C 为测压部分。

量气管测出。

这种量热计无法做到绝热, 故测定值必须经过校正。用这套装置所测吸附热为积分吸附热。其计算公式如下:

$$Q = q \times 22.4 \times \frac{10^3}{\Delta V} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$q = \nu \times \frac{273}{T} \left/ \frac{22.4 \times 10^3}{\lambda} \right. (\text{J})$$

式中  $\Delta V$ ——吸附量;

$T$ ——量气管温度;

$\nu$ ——修正系数;

$\lambda$ ——冷凝热。

上述量热方法精度不高, 后来 Kueeleu 又设计了恒热交换量热计。这种量热计通过提高温度计精度尽量减少量热计的热容、改善测量技术等方面的改进、提高了灵敏度。它尽可能克服由于吸附缓慢与不均匀等所造成的测量误差。它促使量热技术又有了新的发展。

## (2) 绝热量热计

绝热量热计的基本原理是, 使吸附时放出的全部热量都用来提高物系的温度, 进而, 从物系温度的升高值及物系的热容计算吸附热。这种量热计的种类很多, 其中粉末吸附量热计、金属蒸发膜量热计、金属丝量热计应用较为普遍, 在此主要介绍一下粉末吸附量热计的

## 5.3.2 吸附热的测定

### 5.3.2.1 用量热计直接测量吸附热

量热法分为恒温量热和绝热量热两类。每类量热计又不止一种, 它们各有各的特点。恒温量热计灵敏度高, 对物理吸附和化学吸附热都可测定。但这种方法适应的温度范围窄。绝热量热计仅适用于快速过程, 但温度范围却很宽, 灵敏度有时不如恒温量热计高。

#### (1) 恒温量热计

早期采用的恒温量热计, 是通过测定液体的蒸发量来计算热量的方法。即所谓“蒸发型量热计”。然而由于蒸发气体量的测定方法不佳, 且所用液体的种类有限, 因而被淘汰。在此基础上改进的量热计, 灵敏度有很大提高。测量范围可达 0.4J。其装置如图 5.1 所示。

实验时将被测物加入吸附瓶 C 中。加热脱气处理后, 立即与装有蒸发液体 (液氢或液烃) 的小冷阱接通。蒸发气体量可通过恒温水槽中

原理及应用。

此种量热计用于合成氨物系。如图 5.2 所示,这套装置是由 Beebe 等人设计的。(a) 的大部分是用耐热而膨胀系数很小的玻璃制成。(b) 是测温部分。它由 6 张薄的白金片构成。其中一张位于中间并于 Cu、Ni 合金熔接。K 为测定热容量的加热装置。

实验时将 (b) 装入 A 内,填入催化剂(为防止不均匀吸附,催化剂不可堆积过紧)并插入一支多孔的 Pt 管。当在高温下还原催化剂时,在 A、B 管之间充气。待测定吸附热时需排出 A、B 管间的气体,使内管 A 绝热后进行测定。热容量是由加热装置中的焦耳热和温升来决定。为改善导热性,常在催化剂中加入紫铜粒并在吸附质中混入惰性气体。

### 5.3.2.2 通过吸附等量线计算吸附热

具体方法是:(1) 从等量线上得到  $P$ - $T$  关系,列表。(2) 由  $P$ 、 $T$  数据换算成  $\lg P$ 、 $\frac{1}{T}$  再列表。(3) 应用克劳修斯-克拉勃龙 (Clausius-Clapeyron) 方程作图计算。

首先我们来认识一下克劳修斯-克拉勃龙 (Clausius-Clapeyron) 方程。

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{RT^2}$$

式中  $P$ ——吸附平衡时的气体压力;

$T$ ——温度;

$\Delta H$ ——吸附焓变。

由于吸附焓变一般不是常数,它依赖于表面覆盖度  $\theta$ ,即吸附量与单分子层饱和吸附量之比。因此,上述方程可修改为指定覆盖度  $\theta$  下吸附气体的平衡压力与温度的关系。即

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta} = \frac{\Delta H_{st}}{RT^2}$$

式中  $\Delta H_{st}$ ——指定  $\theta$  下的等量吸附焓变。

等量吸附热

$$q_{st} = -\Delta H_{st}$$

把上式积分得:

$$\left( \ln \frac{P_2}{P_1} \right)_{\theta} = \frac{q_{st}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

由上式可知,利用两个温度下测量所得的吸附等温线或两个压力下的吸附等压线,得到两个对应的  $P$  和  $T$  的值,代入上式即可求出  $q_{st}$ 。吸附曲线如图 5.3 所示。

### 5.3.3 等量吸附方程

假定某气体在吸附剂上达到平衡时,其表面上吸附质的化学势  $\mu_r$  等于吸附质气体的化学势  $\mu_g$ , 因为

$$\mu = f(T, P, \Gamma)$$

式中  $\Gamma$ ——固体表面单位面积上的吸附量  $\frac{n_1^2}{A}$ , 它正比于覆盖度  $\theta$ 。

当吸附量不变而温度变化时,化学势也相应改变,达到平衡时,  $d\mu_r = d\mu_g$ 。

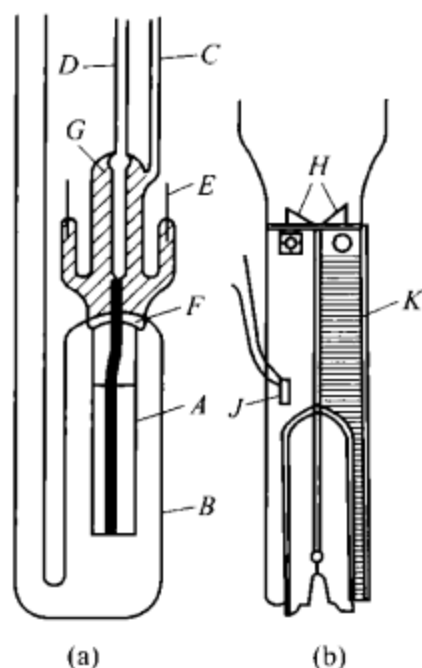


图 5.2 绝热量热计

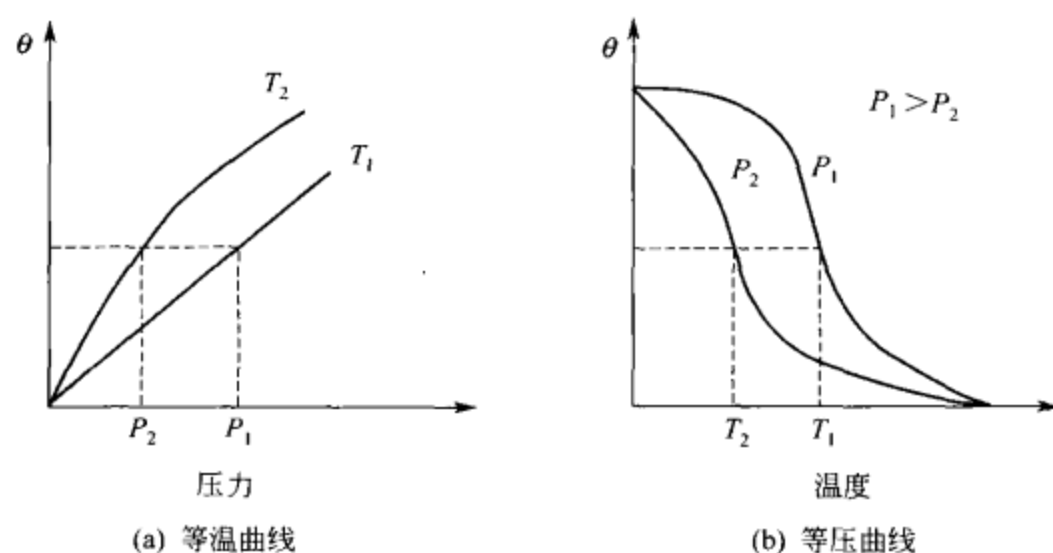


图 5.3 吸附曲线

按照热力学基本公式，表面上吸附质的化学势变化为：

$$d\mu_{\tau} = \frac{\partial \mu_{\tau}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{\tau}}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_{\tau}}{\partial \Gamma} d\Gamma = -\bar{S}_{\tau} dT + \bar{V}_{\tau} dP + \frac{\partial \mu_{\tau}}{\partial \Gamma} d\Gamma$$

式中，

偏微摩尔熵  $\bar{S}_{\tau} = \left( \frac{\partial S}{\partial n_{\tau}^s} \right)_{T, P, n_i}$

偏微摩尔体积  $\bar{V}_{\tau} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_{\tau}^s} \right)_{T, P, n_i}$

该纯气体的

$$d\mu_g = -\tilde{S}_g dT + \tilde{V}_g dP$$

摩尔熵

$$\tilde{S}_g = \frac{S_g}{n_g}$$

摩尔体积

$$\tilde{V}_g = \frac{V_g}{n_g}$$

则

$$-\bar{S}_{\tau} dT + \bar{V}_{\tau} dP + \frac{d\mu}{d\Gamma} d\Gamma = -\tilde{S}_g dT + \tilde{V}_g dP$$

在覆盖度  $\theta$  一定的条件下，上式可以转化为：

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\Gamma} = \frac{\tilde{S}_g - \bar{S}_{\tau}}{\tilde{V}_g - \bar{V}_{\tau}}$$

在吸附的情况下  $V_{\tau}$  与  $V_g$  相比可以忽略不计。该气体可作理想气体处理，则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta S = \tilde{S}_g - \bar{S}_{\tau} = \frac{\tilde{H}_g - H_{\tau}}{T}$$

所以，我们可以得到

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\Gamma = \frac{q_{st}}{RT^2}$$

由上式推导可知，等量吸附热等于气体摩尔焓减去吸附质  $\tau$  的偏摩尔焓，即

$$q_{st} = -\Delta H_{st} = \tilde{H}_g - H_g = \tilde{U}_g + (P\tilde{V})_g - \left[\frac{\partial(U_t + PV)}{\partial n_\tau}\right]_{T,P,ni}$$

设吸附的  $V$  很小，对比  $U_\tau$  在吸附表面的  $PV$  可忽略不计。由于

$$(dU)_V = \delta q$$

所以

$$q_{d_i} = \tilde{U}_g - \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i}\right)_{T,V,ni} = \left(\frac{\partial U_g}{\partial n_{ig}}\right)_{T,V} - \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i}\right)_{T,V,ni} = \left(\frac{\partial q}{\partial n_i}\right)_{T,V,ni}$$

$q_{d_i}$  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为零，但是因为吸附的  $V$  可忽略不计。所以理想气体的  $q_{st}$  和  $q_d$  关系可以表示为：

$$q_{st} = q_d + (PV)_g = q_d + RT \quad (n=1\text{mol})$$

## 5.4 界面二维状态方程和吸附等温式

当在三维空间活动的气体被固体吸附剂吸附在表面上时，该气体就失去了一个自由度而成为二维活动状态。此时，就可以用界面二维状态方程来描述。

### 5.4.1 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  $\alpha$  和  $\beta$  两个体相及表面相  $\sigma$  等三部分。当达到吸附平衡时，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：

$$G = f(T, P, n_1, n_2 \cdots)$$

如果体系自由能发生微小变化，则

$$dG = dG^{\alpha,\beta} + dG^\sigma = - \sum_{\alpha,\beta,\sigma} V dp + \sum_{\alpha,\beta,\sigma} \mu_i dn_i + \gamma dA$$

表面相上的  $V^\sigma dp$  与  $\sum_{\alpha,\beta} V dp$  比较可以忽略不计，但表面相所表现的二维体系表面功  $\gamma dA$  必须要考虑。如果体系从始态按原比例增加各组分的量到  $n_1, n_2, n_3 \cdots$  的终态，而  $\mu_i$  和  $\gamma$  均不会变化。对上式积分得：

$$G = \sum_{\alpha,\beta,\sigma} \mu_i n_i + \gamma A + \sum_{\alpha,\beta} VP$$

如果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

$$dG = \sum_{\alpha,\beta,\sigma} (\mu_i dn_i + n_i du_i) + \gamma dA + A d\gamma + \sum_{\alpha,\beta} (V dp + p dV)$$

在等温条件下，取其表面相的

$$dG^\sigma = \lambda dA + \sum_{\sigma} \mu_i dn_i$$



和

$$dG^\sigma = \sum_{\sigma} \mu_i dn_i + \sum_{\sigma} n_i d\mu_i + \gamma dA + A d\gamma$$

比较上述两个公式，可以得到 Gibbs-Duhem 方程在表面上的应用公式，即

$$\sum_{\sigma} n_i d\mu_i + A d\gamma = 0$$

设单纯是气体吸附质吸附在固体表面上，则

$$-d\gamma = \frac{n_{\tau}^{\sigma}}{A} d\mu_{\tau} = \Gamma d\mu_{\tau}$$

$\Gamma$  为固体单位面积上的吸附量，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

$$\mu_{\tau} = \mu_{\tau}^{\sigma} + RT \ln P$$

所以

$$-d\gamma = \frac{n_{\tau}^{\sigma}}{A} RT d \ln p = \frac{n_{\tau}^{\sigma}}{A_{sp}} \frac{RT}{W} d \ln P$$

式中表面积  $A$  等于比表面积  $A_{sp}$  乘以吸附剂的质量。对于某一给定的吸附剂则其  $A_{sp}$  不变，但是恒温条件下的不同  $P$  值其吸附平衡量  $\frac{n_{\tau}^{\sigma}}{W}$  也不同。将上式积分，即

$$\begin{aligned} -\int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma &= \frac{RT}{A_{sp}} \int_0^P \frac{n_{\tau}^{\sigma}}{W} d \ln P \\ \gamma_0 - \gamma &= \pi = \frac{RT}{A_{sp}} \int_0^P \frac{n_{\tau}^{\sigma}}{W} d \ln P \end{aligned}$$

式中  $\gamma_0$  ——纯净吸附剂表面张力；

$\gamma$  ——铺有单分子层吸附质的吸附剂表面；

$\pi$  ——表面膜压力或二维表面空间压力。

$\pi$  代表吸附在吸附剂表面上的分子向周围扩散平动的一种长度上的推动力。通常的气-固物理吸附平衡可用下式表示：

$$\frac{n_{\tau}^{\sigma}}{W} = CP$$

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。于是公式

$$\gamma_0 - \gamma = \pi = \frac{RT}{A_{sp}} \int_0^P \frac{n_{\tau}^{\sigma}}{W} d \ln P$$

可转化为：

$$\pi - \frac{RT}{A_{sp}} \int_0^P CP \frac{dP}{P} = \frac{RT}{A_{sp}} CP = \frac{\tilde{N} k T n_{\tau}^{\sigma}}{A_{sp} W}$$

式中  $\frac{A_{sp} W}{n_{\tau}^{\sigma} \tilde{N}} = \Sigma$ ，是分子所占的表面积。则

$$\pi \Sigma = k T$$

这就是表面相中表面吸附二维理想气体方程。若将二维空间压力  $\pi$  化为三维空间压力  $P$  时，可将  $\pi$  除以表面吸附膜厚度  $\tau$ ，即一般是

$$P = \frac{\pi}{\tau}$$

若  $P$  值接近于 100 大气压, 表面相中的吸附质就不再服从上述理想气体方程。我们可以做面积的修正, 即采用  $(\Sigma - \Sigma_0)$  代替  $\Sigma$ , 其中  $\Sigma_0$  是吸附分子的真正面积, 则

$$\pi(\Sigma - \Sigma_0) = kT$$

或者模仿范德华真实气体状态方程

$$\left(\pi + \frac{a}{\Sigma}\right)(\Sigma - b) = kT$$

式中  $b = \Sigma_0$ ,  $a$  为引力修正项。 $a$  与  $b$  都是二维常数。该式称为范德华型二维状态方程。

#### 5.4.2 吸附等温式

1916 年朗格缪 (Langmuir) 在研究低压气体在金属表面吸附时, 根据实验数据得出的固体对气体的吸附理论, 通常称为单分子层吸附理论, 也称理想吸附理论。这个理论的模型可叙述如下。

(1) 固体表面是均匀的, 所有未覆盖的空位都是等效的, 吸附能力相等, 吸附热是常数, 不随覆盖度的变化而变化。

(2) 被吸附分子间无相互影响, 相互间无作用力。吸附、脱附不受邻近分子的影响, 可自由进行。吸附的气体分子在已吸附的表面上只发生弹性碰撞, 无能量交换与损失。

(3) 吸附层是单分子层。①固体表面原子力场不饱和, 有吸附力场存在。②吸附力场范围约为分子直径  $[(2 \sim 3) \times 10^{-10} \text{ m}]$ 。③气体分子只有进入此力场范围的空白表面活性中心上才能被吸附, 所以固体表面的吸附层只能是单分子层。④每个吸附分子只占一个吸附活性中心, 活性中心完全被吸附物占有时就不再吸附, 即单分子层饱和吸附。

(4) 吸附与脱附之间存在动态平衡。①气体分子 (空间)  $\rightleftharpoons$  气体分子 (固体表面)。②被吸附的分子并非静止, 在不停地运动。③能量高的分子可克服固体表面的吸附而重新回到气相空间 (脱附)。

朗格缪从动力学观点出发, 认为气体在固体上的吸附是气体分子吸附与脱附两种过程达到动态平衡的结果。显然, 气体分子只有碰到吸附剂的“空白”表面才能发生吸附作用。当固体表面吸满单分子层时, 吸附即达到饱和。由于热运动的结果, 已吸附在固体表面上的分子一部分可以脱附而重新回到气相。当吸附达到平衡时, 气体分子吸附速度与脱附速度相等。根据以上分析, 朗格缪导出了下面的式子:

$$\theta = \frac{aP}{1 + aP}$$

式中,  $a$  是吸附作用的平衡常数, 它的大小代表了固体表面吸附气体的能力;  $\theta$  是气体分子的覆盖度;  $P$  是压力。

这就是朗格缪吸附等温式。它定量地描述了在温度不变时表面覆盖度 (也就是吸附量) 与平衡压力  $P$  之间的关系。

若以  $V_m$  表示固体表面吸满单分子层时的吸附量,  $V$  表示压力为  $P$  时的平衡吸附量, 则  $\frac{V}{V_m}$  表示表面已覆盖的百分率, 因此  $\frac{V}{V_m} = \theta$ , 上式可化为:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{aP}{1 + aP}$$

整理得:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{aV_m} + \frac{P}{V_m}$$

这是朗格缪尔等温方程的另一种形式。

符合朗格缪尔等温方程的  $\theta$ - $P$  曲线如图 5.4 所示。开始时, 吸附量会随压力  $P$  的增大而增加。当压力达到某一数值后, 吸附量趋于饱和, 以后即使继续增大压力, 吸附量也不再增加。

注意几点:

(1)  $a$  与吸附剂、吸附质本性及相关温度有关,  $a$  值越大, 表示固体表面对气体吸附力越强。

(2) 朗格缪尔吸附等温式定量地指出表面覆盖率  $\theta$  与平衡吸附气体压力  $P$  之间的关系。

(3) 单分子层吸附等温线可用此式描述, 但吸附等温线可用此式表示的却不一定是单分子层吸附。例如某些含 200~300nm 微孔的吸附剂, 虽然

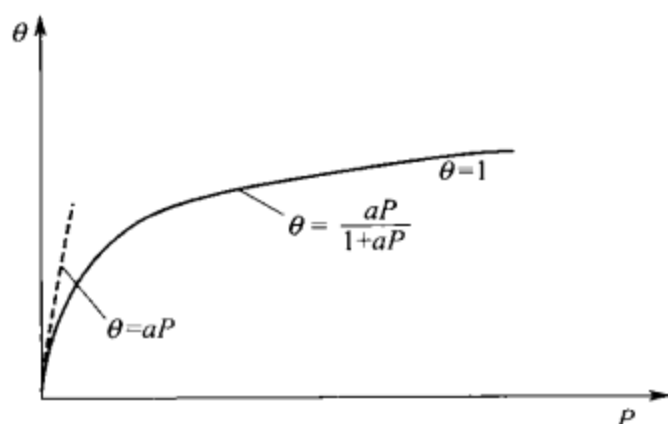


图 5.4 朗格缪尔等温式示意图

发生的是多分子层吸附, 但等温线往往具有此方程形式。

朗格缪尔等温方程是一个理论式, 它描述的是在均匀表面, 吸附分子之间彼此没有作用, 而且是在单分子层吸附的情况下, 吸附达到平衡时的规律。它适用于中等覆盖度, 既可以是物理吸附, 也可以是化学吸附。其在吸附理论中所起的作用类似于气体运动理论中的理想气体定律。因此, 朗格缪尔吸附模型仅是实际情况的理想化。大多数体系都不能在比较大的覆盖度范围内符合朗格缪尔方程, 而且温度越低或压力越高, 偏差就越大。只有那些基本符合朗格缪尔假设的体系, 如活性炭吸附  $N_2O$ , 硅胶吸附  $CO_2$  等, 才能用该等温方程处理, 并可以得到满意的结果。

## 5.5 BET 吸附等温式

### 5.5.1 BET 公式的推导

BET 理论是 1938 年 Brunauer、Emmett 和 Teller 基于 Langmuir 模型而提出的多层吸附理论, 其基本假定是: (1) 已吸附了单层的表面, 还可通过分子间引力再吸附第二层、第三层..., 各相邻吸附层之间存在着动态平衡; (2) 并不一定要等一层吸附满了才能开始吸附下一层, 所以表面不同位置吸附的分子层数不一定相同; (3) 第一层吸附的吸附热  $q_1$  与其余各层吸附的吸附热不同, 在第二层以上的吸附由于都依靠分子间引力, 所以吸附热相同并接近于被吸附物质的凝聚热  $q_i$ ; (4) 假定固体表面是均一的, 被吸附分子之间没有相互作用力。因此 BET 模型 (图 5.5) 是定位的多层吸附模型。

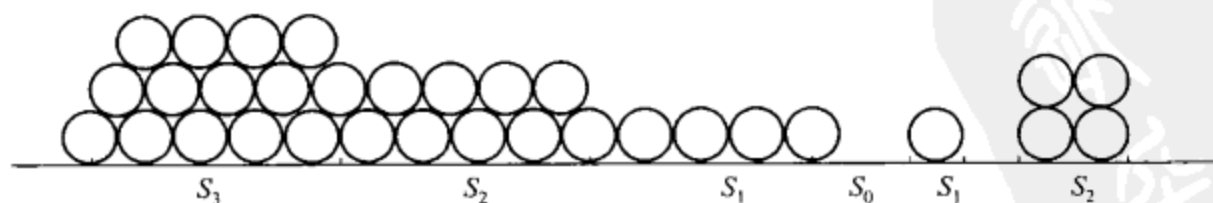


图 5.5 BET 模型

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:

第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。

假定第一层的吸附热为一特定值，而第二层以上的吸附热都看作是吸附质的液化热。设固体表面如图 5.5 所示，在其中吸附的分子可以是多分子层的，而不必第一层吸附满了以后才能吸附第二层。未覆盖面积为  $S_0$ ，单分子层面积  $S_1$ ，二分子层面积  $S_2 \cdots$ 。体系平衡的条件为：分子在空白表面上的吸附速度等于单分子层面积上的脱附速度，在单分子层上的吸附速度（形成二分子层）和二分子层上的脱附速度相等，二分子层和三分子层……。这样便有下列一系列关系式：

$$\begin{aligned} a_1 P S_0 &= b_1 S_1 e^{-Q_1/RT} \\ a_2 P S_1 &= b_2 S_2 e^{-Q_v/RT} \\ &\cdots \cdots \cdots \\ a_i P S_{i-1} &= b_i S_i e^{-Q_v/RT} \end{aligned}$$

由上式可得：

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{a_1}{b_1} P e^{-Q_1/RT} \cdot S_0 = y S_0 = c x S_0 \\ S_2 &= \frac{a_2}{b_2} P e^{-Q_v/RT} \cdot S_1 = x S_1 = c x^2 S_0 \\ &\cdots \cdots \cdots \\ S_4 &= c x^3 S_0 \end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned} y &= \frac{a_1}{b_1} P e^{Q_1/RT}, \quad x = \frac{a_i}{b_i} P e^{Q_v/RT} \\ c &= \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{b_i}{a_i} e^{\frac{Q_1 - Q_v}{RT}} \approx e^{\frac{Q_1 - Q_v}{RT}} \end{aligned}$$

单分子层饱和吸附量  $V_m$  和总吸附量  $V$  可分别表示为：

$$\begin{aligned} V_m &= \sum_{i=1} S_i \cdot t_m = (S_0 + S_0 c \sum_{i=1} x^i) \cdot t_m \\ V &= \sum_{i=1} i S_i t_m = c S_0 \sum_{i=1} i x^i t_m \end{aligned}$$

$t_m$  为单分子层厚度。通过等价代数式代替加和式，即：

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n x^i &= \frac{x(1-x^n)}{1-x} \\ \sum_{i=1}^n x^i &= \frac{x}{1-x} \quad (x < 1) \\ \sum_{i=1}^n i \cdot x^i &= \frac{x[1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}]}{(1-x)^2} \\ \sum_{i=1}^n x^i &= \frac{x}{(1-x)^2} \quad (x < 1) \end{aligned}$$

由上面的公式可得：

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx/(1-x)^2}{1+cx/(1-x)} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]} \quad (5.1)$$

这就是著名的 BET 二常数公式。上式中的  $x$  即为相对压力  $P/P_0$ ，当  $P=P_0$  时， $V \rightarrow \infty$ ，由上式可知必有  $x \rightarrow 1$ ，所以有：

$$x = \frac{a}{b} P e^{Q_v/RT} \quad \text{和} \quad 1 = \frac{a}{b} P_0 e^{Q_v/RT}$$

在推导 BET 二常数公式时, 我们假设的是吸附层是无限的, 但是假如吸附剂是多孔的, 由于受到孔径大小的限制, 吸附层可能为  $n$  层, 则导出的公式为:

$$V = \left[ \frac{V_m c x}{1-x} \right] \left[ \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \right] \quad (5.2)$$

此公式即为 BET 三常数公式。

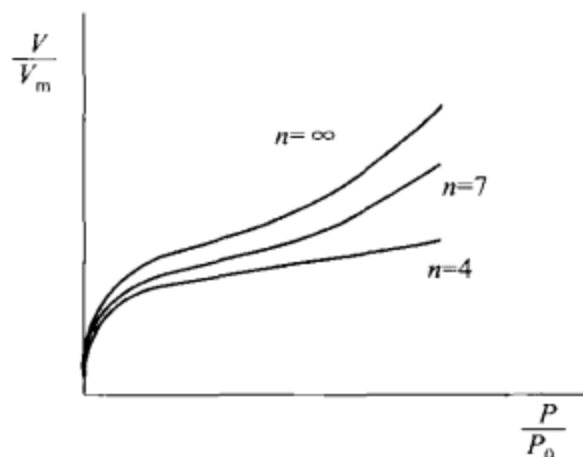


图 5.6 BET 吸附等温线

由图 5.6 可见,  $n$  值不同, 只在  $P/P_0$  较大的时候对吸附量有影响, 当  $P/P_0$  很低时, 式(5.1) 和式(5.2) 很接近, 因此一般可用简单的二常数公式。当  $n=1$  时, 式(5.2) 即为朗格缪尔单分子层吸附公式。

### 5.5.2 BET 公式的应用

BET 理论最重要的应用是测定固体的比表面积, 比表面积是衡量固体吸附剂性能的一项重要指标。因此, 测量吸附剂表面积是一项十分重要的工作。现在最常用的测定方法是 BET 法, 其测定步骤如下。

(1) 先求  $V_m$

由 BET 方程可知, 求固体吸附剂表面的关键是通过实验测得一系列压力  $P$  与吸附量  $V$  的对应值。然后利用  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  对  $P/P_0$  的线性关系作图, 得到一条直线, 该直线的斜率和截距分别是:

$$\text{斜率} = \frac{c-1}{c \cdot V_m}$$

$$\text{截距} = \frac{1}{c \cdot V_m}$$

由以上二式可知:

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}}$$

$V_m$  是固体表面铺满单分子层时吸附气体的体积。因此, 只要从图上求出直线的斜率和截距, 就可以得到  $V_m$  的数值。

(2) 求比表面积  $S_0$

每克吸附剂的总表面积叫做比表面积, 用  $S_0$  表示。如果已知每个吸附分子的横截面积  $A_m$ , 则可以利用下式, 求出吸附剂的比表面积

$$S_0 = \frac{V_m}{mV} N \cdot A_m$$

式中  $V$ ——吸附质的摩尔体积;

$m$ ——吸附剂的质量;

$N$ ——阿佛加德罗常数。

现在普遍采用的吸附气体是  $N_2$ , 其分子的横截面积为  $16.2 \text{ \AA}^2$ , 有时也采用横截面积已知的其它吸附分子作标准。

例 273K 时测得不同压力下, 丁烷在质量为 1.876g 的某吸附剂上的吸附量数值如下

(标准状态下的体积):

$P/\text{mmHg}$	56.39	89.47	125.22	156.61	179.30	187.46
$V/\text{mL}$	17.09	20.62	23.74	26.09	27.77	28.30

已知此时丁烷饱和蒸汽压  $P_0 = 774.4\text{mmHg}$ , 每个丁烷分子的横截面积  $A_m = 44.6\text{\AA}^2$ , 求该吸附剂的表面积。

解: 由已知的数据求出  $P/P_0$  和  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  的相应数值如下:

$P/P_0$	0.073	0.116	0.162	0.202	0.232	0.242
$\frac{P}{V(P_0 - P)} \times 10^3$	4.60	6.33	8.13	9.72	10.85	11.29

以  $\frac{P}{V(P_0 - P)} \times 10^3$  对  $P/P_0$  作图, 如图 5.7 所示。

由图求得直线的斜率  $= 44.76 \times 10^{-3} \text{mL}^{-1}$ ,

截距  $= 0.71 \times 10^{-3} \text{mL}^{-1}$

由斜率和截距得

$$V_m = \frac{1}{44.76 \times 10^{-3} + 0.71 \times 10^{-3}} = 21.99 \text{mL}$$

即在 1.876g 吸附剂表面上铺满了单分子层时吸附了 21.99mL 丁烷。所以该吸附剂的表面积为

$$S = \frac{V_m}{V} N A_m = \frac{21.99}{22400} \times 6.023 \times 10^{23} \times 44.6 \times 10^{-20} \\ = 263.7 \text{m}^2$$

比表面积为

$$S_0 = \frac{S}{m} = \frac{263.7}{1.876} = 140.6 \text{m}^2/\text{g}$$

用 BET 法测比表面积, 最大误差为  $\pm 10\%$ 。

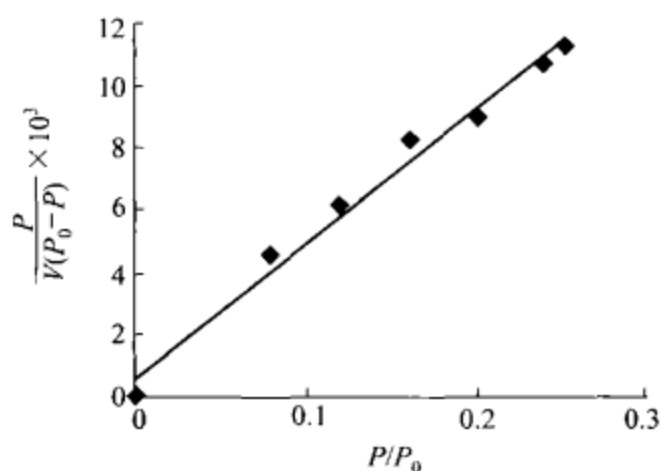


图 5.7 273K (0°C) 时丁烷在某催化剂上的吸附

## 习 题

1. 空气间的表面张力, 在 298K 时为  $71.97 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}$ , 试求 298K, 101.325kPa 下, 可逆地增大 0.0001 表面积时, 体系所做的功, 并求体系的  $G$ 。

2. 在 23°C 下, 还原铜吸附氢的数据如下:

$P/10^2 \text{Pa}$	3.07	17.06	50.93	70.53	85.32	107.99
$V/10 \text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.51	0.87	1.08	1.07	1.11	1.14

将以上数据关系用 Langmuir 式表示, 并求  $V_m$  和  $K$ 。

3. 用活性炭吸附  $\text{CHCl}_3$ , 符合朗格缪尔吸附等温式, 在 273K 时的饱和吸附量  $93.8 \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。已知  $\text{CHCl}_3$  的分压为 13.4kPa 时的平衡吸附量为  $82.5 \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试计算:

(1) 朗格缪尔吸附等温式中吸附平衡常数  $K_a$ ;

(2)  $\text{CHCl}_3$  的分压为 6.67kPa 时的平衡吸附量  $V$ 。

4. 当温度在 81K 时, 用硅胶吸附  $\text{N}_2$  (g) 并达到吸附平衡时, 平衡压力与吸附量的对应数据如下:



$P/\text{Pa}$	8886	13932	20625	27731	33771	37277
$V/10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}(\text{SPT})$	33.35	36.56	39.8	42.61	44.66	45.92

已知该温度下  $\text{N}_2$  的饱和气压  $P_0=150.654\text{kPa}$ ,  $\text{N}_2$  的分子截面积  $\sigma=16.2\times 10^{-20}\text{m}^2$ , 求此硅胶的比表面积。

5. 为了测定 11.33g Ni 箔的表面积, 在 78K 时, 做了 Kr 在镍箔上的吸附试验, 得到下列数据, 其中  $V$  为 Kr 在 294K, 133Pa 下的体积。

$P/\text{Pa}$	51.7	58.9	68.5	82.1	98.3
$V/10^{-3}\text{dm}^3$	81.6	84.6	90.3	96.2	112.2

已知在此温度下 Kr 的饱和蒸气压为 358.6Pa, Kr 分子的截面积为  $19.2\times 10^{-3}\text{m}^2$ , 求此镍箔的表面积。

6. 在  $0^\circ\text{C}$  及  $\text{N}_2$  的不同平衡压力下, 实验测得 1kg 活性炭吸附  $\text{N}_2$  的体积  $V$  (已换算成标准状况), 列表如下:

$P/10^2\text{Pa}$	5.24	17.30	30.58	45.34	71.96
$V/10^{-6}\text{m}^3$	0.987	3.043	5.082	7.047	10.31

试用作图法, 求 Langmiur 吸附等温式中的常数  $V_m$  和  $K$ 。

7.  $200^\circ\text{C}$  时, 测定氧在某催化剂表面上的吸附作用。当平衡压力为  $1.01325\times 10^5\text{Pa}$  及  $1.01325\times 10^6\text{Pa}$  时, 每千克催化剂表面吸附氧的量分别为  $2.5\times 10^{-3}\text{m}^3$  及  $4.2\times 10^{-3}\text{m}^3$  (已换算成标准状态), 设该吸附作用服从 Langmuir 公式, 试计算当氧的吸附量为饱和吸附量  $V_m$  的一半时, 氧的平衡压力为多少?

8. 在 77.2K 时, 用微球型硅酸铝催化剂吸附  $\text{N}_2$  气。在不同的平衡压力下, 测得每千克催化剂吸附的  $\text{N}_2$  在标准状况下的体积如下表:

$P/10^2\text{Pa}$	87.0	136.4	221.1	299.2	389.1
$V/10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	115.58	126.3	150.69	166.38	184.42

已知 77.2K 时  $\text{N}_2$  的饱和蒸气压为  $9.91\times 10^4\text{Pa}$ , 每个  $\text{N}_2$  分子的截面积  $A_m=16.2\times 10^{-20}\text{m}^2$ , 试用 BET 公式计算该催化剂的比表面积。



## 第 6 章 表面电化学

在两相界面上，通常发生电荷的分离并产生电势差。表面带电是许多胶体体系赖以稳定的重要原因，它对界面上的吸附、界面膜的状态，以及胶体的扩散、渗透、流变等性质均有较大的影响。由此可见，表面电化学现象是表面与胶体化学研究中的一个重要内容。

### 6.1 双电层

#### 6.1.1 双电层产生的机理

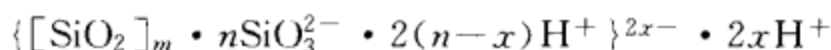
固体与液体接触时，固体表面的电荷现象是普遍存在的。绝大多数分散相粒子与极性溶液或极性介质相接触时，两相界面上都将带电。当分散体系表面带电时，还会吸引水溶液中的与表面电荷相反的离子在其周围，使整个体系成为电中性，这样就构成了双电层。固体在溶液中产生双电层，主要有以下几种原因。

##### (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带电。如蛋白质分子主要由羧基（—COOH）及胺官能团离解出的—COO<sup>-</sup>及—NH<sub>2</sub><sup>+</sup>，这种物质在低 pH 值时，溶液中电离的 H<sup>+</sup> 与氨基结合，从而使蛋白质分子带正电荷；在高 pH 值时，蛋白质的羧基电离而使其带负电荷，溶液一侧带正电荷。又如 SiO<sub>2</sub>：

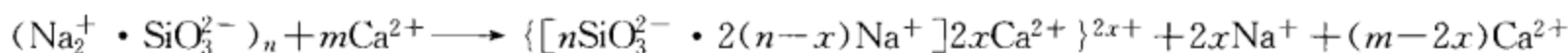


当 H<sup>+</sup> 向 SiO<sub>2</sub> 周围扩散时，使之产生电势差，形成如下双电层结构：



##### (2) 离子交换作用

当玻璃与 CaCl<sub>2</sub> 水溶液接触时，玻璃中的硅酸钠的钠离子等可以被钙离子取代，即

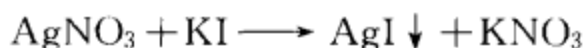


因此，玻璃变为带正电，而溶液一侧界面区带负电。这种离子交换作用所引起的双电层现象，经常在土壤中发生。又如在黏土晶格中 Si<sup>4+</sup> 可被 Al<sup>3+</sup> 取代，Mg<sup>2+</sup> 被 Al<sup>3+</sup> 取代，Ca<sup>2+</sup> 被 Al<sup>3+</sup> 所取代，使分散相粒子带电。

##### (3) 离子吸附

在通常状况下，固体物质在溶液中能选择性地优先吸附某种离子，静电引力越强，则越易生成化学键，越与组成成分性质相似的离子越容易被吸附。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。

大多数情况下，这种吸附使表面带负电。因为通常阳离子比阴离子更易溶剂化，留在溶液中的倾向更大；而阴离子溶剂化倾向小，因而容易极化，所以留在固体表面的倾向大。还有就是离子选择性吸附，如 AgI 溶胶，其溶度积只有  $1 \times 10^{-10}$ ，有极微量的溶解。此时溶液中某种离子稍有过剩就会被吸附而形成带不同电荷的胶团。



AgNO<sub>3</sub> 过量则 AgI 吸附 Ag<sup>+</sup> 而带正电。KI 过量则 AgI 吸附 I<sup>-</sup> 而带负电。

#### (4) 摩擦接触

对非电离或不水解的物质，表面电荷的产生与上述情况不同。固、液相互接触时，两相对电子的亲合力不同，致使电子从介电常数大的一方流向小的一方，结果产生界面带电。例如，玻璃 ( $\epsilon=6$ )、水 ( $\epsilon=81$ )、苯 ( $\epsilon=2.3$ )，当玻璃与水接触时其表面带负电而与苯接触时则表面带正电 ( $\epsilon$  为介电常数)。

### 6.1.2 双电层模型

#### (1) Helmholtz 模型

固体表面在溶液中带电后，在静电引力的作用下会吸引溶液中带相反电荷的离子，使它向固体表面靠拢而集聚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  $Q(L)$ ，它们的关系是：

$$Q(M) + Q(L) = 0$$

于是构成了双电层。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  $\psi_0$ ，而且会在垂直固体表面的  $x$  方向上产生电场强度 ( $\partial\psi/\partial x$ )。在溶液中被静电吸引集聚的带相反电荷的离子称为反离子。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 (如图 6.1)，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：

$$\psi = \frac{d\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

式中  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_r$ ——分别为双电层间的真空介电常数和介质的相对介电常数；

$\sigma$ ——代表固体每  $1\text{m}^2$  表面所带的电量。

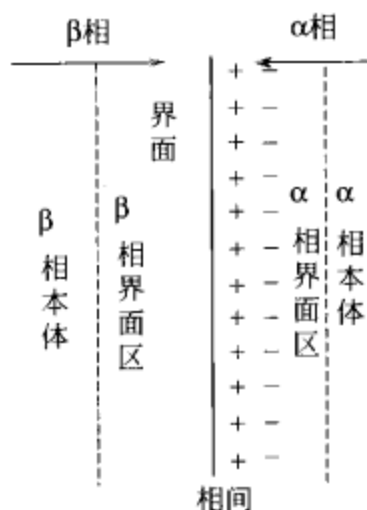


图 6.1 平板双电层模型

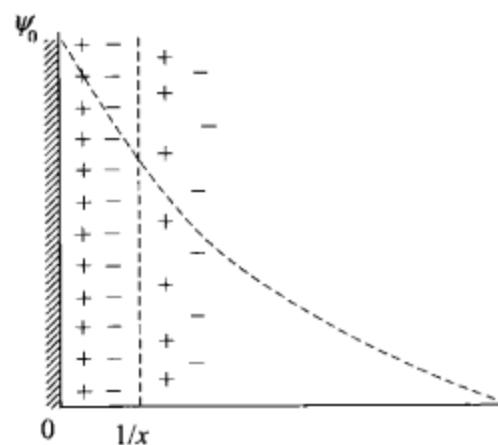


图 6.2 扩散双电层模型

#### (2) Gouy-Chapman 模型

Gouy 和 Chapman 对 Helmholtz 的双电层模型提出了修正意见。他们认为：界面反电荷并不是紧紧贴在界面上，也不像平板电容器那样分布在一个平面上。溶液中离子受热运动影响向体相中扩散，同时又受固体表面的吸引力而被拉近固体表面。故双电层中离子的分布取决于引力和热扩散的平衡。在两种作用达平衡时，靠近固体时平衡离子密度高，远离固体时平衡离子密度低。这样就形成了扩散双电层，其模型如图 6.2 所示。

双电层扩散层可按 Gouy-Chapman 的假定为基础，推导扩散层的电量变化，Gouy-Chapman 作了如下假定：

- ① 固体分散相表面是平的，而且电荷密度是均匀的。
- ② 扩散层内带电离子近似视为点电荷，而且是按 Boltzmann 分布。

③ 溶剂对双电层的影响，仅仅通过介电常数、 $\epsilon$  影响其电势值，且整个双电层图介电常数  $\epsilon$  为一定值。

④ 溶液中电解质是由简单对称型盐组成，而且相同价数的离子影响不大。

由以上假设，我们就可以对双电层电势的变化进行讨论。

设双电层的固相表面电势为  $\phi_0$ ，表面到溶液的距离为  $x$  处的电势为  $\phi$ ，表面为正电势，离表面到溶液中的点电荷按 Boltzmann 分布，那么离子在溶液中某一点出现的概率应与 Boltzmann 因子  $e^{-ze\phi/kT}$  成正比。如果以  $n_0$  表示距固体无限远处阳离子或阴离子的浓度，则对每种离子的浓度应有如下形式：

$$\begin{aligned} n_+ &= n_0 \exp\left(-\frac{ze\phi}{kT}\right) \\ n_- &= n_0 \exp\left(\frac{ze\phi}{kT}\right) \end{aligned} \quad (6.1)$$

式中  $n_+$ 、 $n_-$ ——分别表示单位体积溶液中所含的正、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 ( $\phi=0$ ) 时，单位体积 ( $\text{m}^3$ ) 溶液中的正离子数或负离子数。

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  $1\text{m}^3$  溶液内负电荷超过正电荷的数值以  $\rho$  表示，称为体积电荷密度。则

$$\rho = Ze(n_+ - n_-)$$

若采用双曲线正弦函数  $\sinh(x)$  来表示  $\frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$ ，则上式可变为

$$\rho = -2n_0 ze \sinh(ze\phi/kT) \quad (6.2)$$

固体表面电荷密度  $\sigma$  等于  $\rho$  自表面 ( $x=0$ ) 到无限远 ( $x=\infty$ ) 处的积分，但符号相反，即

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho dx$$

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  $\sigma$  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  $\rho$  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  $\phi$  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

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

式中  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_r$ ——分别为双电层间的真空介电常数和介质的相对介电常数；

$\nabla^2$ ——拉普拉斯算符；

$\nabla^2 \phi$ ——代表溶液一侧界面区指定点上电位梯度的发散度 (等于  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}$ )。

$\nabla^2 \phi$  与该点体积电荷密度  $\rho$  的关系可写为

$$\nabla^2 \phi = \frac{2n_0 ze}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh\left(\frac{ze\phi}{kT}\right)$$

设  $x$  为固体表面正交方向的距离，近似的将  $\phi$  看作只与  $x$  有关的函数，因此， $\nabla^2 \phi$  可简化为  $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$ ，令  $\frac{ze\phi}{kT} = y$ ，则上式就变为：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{2n_0 z e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh y$$

因为

$$\begin{aligned}\frac{dy}{dx} &= \frac{ze}{kT} \frac{d\psi}{dx} \\ \frac{d^2 y}{dx^2} &= \frac{ze}{kT} \frac{d^2 \psi}{dx^2}\end{aligned}$$

所以

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{2n_0 z^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sinh y = \kappa^2 \sinh y \quad (6.3)$$

式中  $\kappa^2 = \frac{2n_0 z^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}$ ,  $\frac{1}{\kappa}$  是有距离的量纲, 称为扩散双电层有效厚度。

### 6.1.3 扩散双电层的 $\psi$ 表达式

把式(6.3) 在适当的边界条件下求解, 第一次积分令

$$\frac{dy}{dx} = \beta$$

则

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \beta \frac{d\beta}{dy}$$

将上式代入式(6.3) 得

$$\beta \frac{d\beta}{dy} = \kappa^2 \sinh y$$

不定积分

$$\begin{aligned}\int \beta d\beta &= \int \kappa^2 \sinh y dy \\ \frac{1}{2} \beta^2 &= \kappa^2 \cosh y + c'\end{aligned}$$

或

$$\beta^2 = 2\kappa^2 \cosh y + c$$

当  $x \rightarrow \infty$  时,  $y=0$  和  $\frac{dy}{dx}=0$ , 所以  $c = -2\kappa^2$

$$\beta^2 = 2\kappa^2 (\cosh y - 1) = 2\kappa^2 [1 + 2\sinh^2(y/2) - 1] = 4\kappa^2 \sinh^2(y/2)$$

因为  $\frac{\partial \psi}{\partial x}$  是表示  $\psi(x)$  曲线的斜率,  $\psi$  随  $x$  的增加而递减, 开方后  $\beta$  应取负号, 即

$$\beta = -2\kappa \sinh(y/2)$$

积分得:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \frac{dy}{dx} &= -\kappa \sinh\left(\frac{y}{2}\right) \\ \int \frac{d(y/2)}{\sinh(y/2)} &= \int -\kappa dx\end{aligned} \quad (6.4)$$

令  $e^{y/2} = u$ ,  $\frac{y}{2} = \ln u$ ,  $\frac{dy}{2} = \frac{du}{u}$ , 因此上式积分可改为

$$\int \left( \frac{1}{u-1} - \frac{1}{u+1} \right) du = \int -x dx$$

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,  $\psi=\psi_0$  称为表面热力学电位。此时  $y=y_0$ ,  $c' = \ln \frac{e^{y_0/2}-1}{e^{y_0/2}+1}$ , 则

$$\kappa x = \ln \frac{(e^{y/2}+1)(e^{y_0/2}-1)}{(e^{y/2}-1)(e^{y_0/2}+1)} \quad (6.5)$$

或

$$\frac{(e^{y/2}-1)}{(e^{y/2}+1)} = \frac{(e^{y_0/2}-1)}{(e^{y_0/2}+1)} x e^{-x} \quad (6.6)$$

或者

$$\gamma = \gamma_0^{x e^{-x}}$$

其中

$$\gamma = \frac{e^{y/2}-1}{e^{y/2}+1}, \quad \gamma_0 = \frac{(e^{y_0/2}-1)}{(e^{y_0/2}+1)}$$

式(6.5)和式(6.6)表达了电位  $\psi$  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,  $\psi$  随  $x$  递减越大。就以下两种情况对式(6.5)进行讨论:

(1) 当  $y_0 \leq 1$  和  $y \leq 1$  时, 可将  $e^{y/2}$  以级数展开, 取前两项, 即

$$e^{y/2} = 1 + \frac{y}{2} + \frac{(y/2)^2}{2!} + \frac{(y/2)^3}{3!} \approx 1 + y/2$$

代入式(6.5)得:

$$\kappa x = \ln \frac{\left(2 + \frac{y}{2}\right) y_0 / 2}{y/2(2 + y_0/2)} \approx \ln \frac{y_0}{y} = \ln \frac{\psi_0}{\psi}$$

或

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (6.7)$$

由上式可清楚地看出,  $\psi$  随  $x$  以指数形式递减, 当  $x = \frac{1}{\kappa}$  时,  $\psi$  降至  $\psi_0$  的  $\frac{1}{e}$ , 所以  $\frac{1}{\kappa}$  必须具有长度量纲。

(2)  $y_0 \gg 1$ , 而在  $x \gg \frac{1}{\kappa}$  处,  $y \ll 1$  则

$$\kappa x = \ln \frac{\left(2 + \frac{y}{2}\right) e^{y_0/2}}{y/2(e^{y_0/2})} \approx \ln \frac{4}{y} = \ln \frac{4kT}{ze\psi}$$

或

$$\psi = \frac{4kT}{ze} e^{-\kappa x} \quad (6.8)$$

上式反映了表面一定距离处的电位还是服从指数衰减形式, 不过它与表面电位数无关, 所以  $\frac{4kT}{ze}$  为表观表面电位。



由式(6.5)、式(6.7)、式(6.8) 均可计算离固体表面距离  $x$  处的电位。其中  $\kappa$  与电解质溶液的浓度有关。若浓度用体积摩尔浓度  $c$  表示, 则

$$\kappa = \left( \frac{2000e^2 \tilde{N}I}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum_i i^2 C_i$$

由此可计算稀溶液的  $I$ , 从而得到  $\kappa$  值。

以上公式在不同条件下计算偏差较大, 故在计算时务必注意它们的使用条件。

#### 6.1.4 固体表面电荷密度和双电层表面电位关系

由  $\sigma = -\int_0^\infty \rho dx$  和泊松方程, 当  $x=\infty$  时,  $\frac{d\psi}{dx}=0$ , 因此

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon_r \int_0^\infty \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \epsilon_0 \epsilon_r \left[ \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=\infty} - \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \right] = -\epsilon_0 \epsilon_r \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0}$$

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  $\sigma$ 。令  $\frac{ze\psi}{kT} = y$ , 则

$$\left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{kT}{ze} \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=0} \quad (6.9)$$

在式(6.4) 中

$$\frac{dy}{dx} = -2\kappa \sinh \frac{y}{2}$$

当  $x=0$  时,  $y=y_0$ , 代入式(6.9) 得:

$$\left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{kT}{ze} \left( -2\kappa \sinh \frac{y_0}{2} \right)$$

所以

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{2kT}{ze} \kappa \sinh \frac{y_0}{2} = \sqrt{8\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sinh \frac{y_0}{2} \quad (6.10)$$

上式是双电层中固体表面电荷密度与固体表面电位的关系, 以  $\sigma$  对  $\psi_0$  作图可得表面电荷密度-电位曲线。如图 6.3 所示, 在电解质浓度和离子价数影响下的电荷密度-电位曲线。

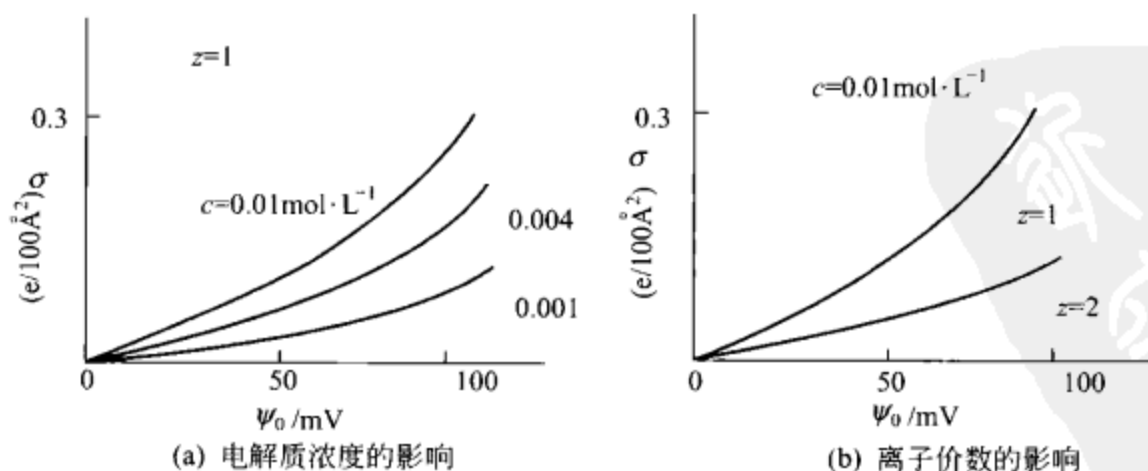


图 6.3 表面电荷密度-表面电位曲线

当  $y_0 \ll 1$  时,  $\sinh \frac{y_0}{2} = \frac{y_0}{2} + \frac{(y_0/2)^2}{2!} + \frac{(y_0/2)^3}{3!} + \dots \approx \frac{y_0}{2}$ , 因此式(6.10) 可简化为:

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \psi_0}{(1/\kappa)}$$

此式与赫姆霍茨平板双电层公式相似。所以对于表面电位  $\psi_0$  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有线性关系。但是当达到较大的  $\psi_0$  值时,  $\sigma$  随着  $\psi_0$  增加的关系偏离线性, 同时双电层的电容量也随之增大。

## 6.2 Stern 双电层

Gouy-Chapman 的扩散双电层模型在认识双电层的结构与解释电动现象方面取得了较大突破, 但也有不足之处, 特别是在表面电势很高的情况下。例如, 当  $\psi_0 = 300\text{mV}$ , 浓度  $n_0 = 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 用式  $n_- = n_0 \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)$  计算得:

$$n_- = n_0 \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) = 1600\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

如此高的离子浓度说明 Gouy-Chapman 方程有不当之处。造成上述结果的主要原因是假设离子为点电荷且忽略了离子半径。因此 Stern 提出了如下模型。

Stern 提出双电层可以分为两部分。紧靠表面的那部分, 离子由于电性和非电性的吸引作用而强烈地吸附在表面上, 与表面牢固地结合, 称为特性吸附离子。这些特性吸附离子的电性中心构成 Stern 平面, Stern 平面与表面之间的区域称为 Stern 层或吸附层, 其厚度等于或近似于离子或分子直径。在 Stern 层之外, 离子在溶液中呈扩散分布, 构成扩散层。吸附层的厚度  $\delta$  仅为一两个分子厚, 扩散层中的电势与电荷分布完全可以按 Gouy-Chapman 理论处理。Stern 双电层模型如图 6.4 所示。

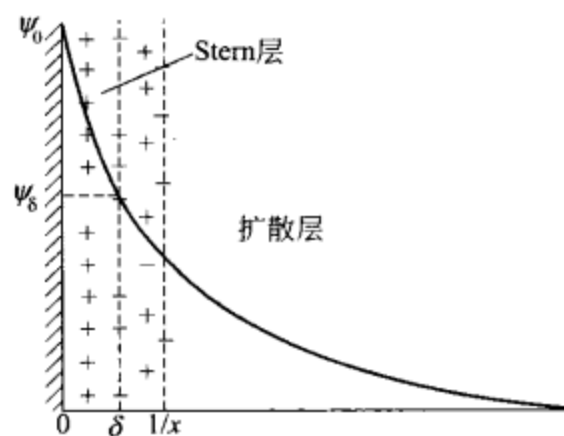


图 6.4 Stern 双电层模型

Stern 处理的关键在于, 估算离子进入紧密层的程度, 即  $\psi_\delta$  值以及其与 Stern 层的电荷密度  $\sigma_\delta$  的关系。假设被吸附的位置或被占据的位置的分数可以通过 Boltzmann 分布公式来表示, 则表面位置被占满后, 固体表面电荷密度为:  $\sigma_0 = ze s_0$

实际占位分数是

$$\theta = \frac{s}{s_0} = \sigma_\delta / \sigma_0$$

式中  $s_0$  ——代表表面所有吸附可占的位置;

$s$  ——代表已被占的位置。

已经占据的位置与未被占据的位置之比是  $\frac{\sigma_\delta}{(\sigma_0 - \sigma_\delta)}$ , 二者之比可用下式表示:

$$\frac{\sigma_\delta}{(\sigma_0 - \sigma_\delta)} = N_s e^{(ze\psi_\delta + \partial)/kT}$$

式中  $N_s$  ——溶液中溶质的摩尔分数;

$e^{(ze\psi_\delta + \partial)/kT}$  ——波尔兹曼因子 ( $e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$ )。

其中能量  $\epsilon$  是静电吸引位能 ( $-ze\psi_\delta$ ) 和任何附加的吸引位能 ( $-\partial$ ) 之和。因此, 紧密层和扩散层间界面上的电荷密度  $\sigma_0$  和  $\sigma_\delta$  之比为:

$$\frac{\sigma_{\delta}}{\sigma_0} = \frac{N_s e^{\frac{ze\psi_{\delta} + \vartheta}{kT}}}{1 + N_s e^{\frac{ze\psi_{\delta} + \vartheta}{kT}}}$$

即

$$\theta = \frac{BN_s}{1 + BN_s}$$

或

$$\sigma_{\delta} = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{1}{N_s} e^{-\frac{ze\psi_{\delta} + \vartheta}{kT}}}$$

设扩散层电荷密度为  $\sigma_d$ ，因为整个体系是电中性，固体表面所带电荷与  $\sigma_{\delta}$  和  $\sigma_d$  之和大小相等，符号相反。即

$$\sigma_0 = \sigma_{\delta} + \sigma_d$$

其中  $\sigma_d$  可按式(6.10) 计算，所以

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{1}{N_s} e^{-\frac{ze\psi_{\delta} + \vartheta}{kT}}} + (8n_0 \epsilon_0 \epsilon_r kT)^{\frac{1}{2}} \sinh \frac{ze\delta}{2kT}$$

Stern 的双电层模型考虑了离子大小并规定了表面最大吸附位数，从而避免了 Gouy-Chapman 模型在表面附近反离子的不合理高浓度，并且合理的解释了某些电动现象。比起 Gouy-Chapman 模型，是明显的更进一步了，但是也有不足之处，还需要进一步发展。

## 6.3 决定电位层和 $\zeta$ 电位

### 6.3.1 定位离子和决定电位

首先来看一下表面电位  $\psi_0$ ，现以 AgI 及其饱和溶液所组成的固液界面进行讨论。AgI 颗粒表面选择性的优先吸附了  $I^-$ ，使 AgI 颗粒在其自身饱和溶液中带负电，但可认为溶液中的  $Ag^+$  和  $I^-$  的浓度基本相同。25℃时 AgI 的溶度积 ( $K_{sp}$ ) 为  $7.5 \times 10^{-17}$ ，所以  $[Ag^+] = [I^-] = \sqrt{K_{sp}} = 8.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如果改变溶液中  $Ag^+$  和  $I^-$  的浓度，如添加  $AgNO_3$  或 KI，当溶液中  $Ag^+$  浓度高于  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，AgI 颗粒就会带正电；若加入 KI 使溶液中的  $Ag^+$  浓度小于  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，AgI 颗粒即带负电；当溶液中的  $Ag^+$  浓度等于  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，AgI 颗粒表面电位等于零。

产生上述现象的原因是因为  $Ag^+$  和  $I^-$  争夺固体表面吸附位。如果固体表面吸附的二种离子数量相等，固体表面不带多余电荷；如果  $I^-$  吸附量比  $Ag^+$  多，固体表面将带负电；反之， $Ag^+$  吸附量大于  $I^-$ ，则带正电。

根据表面超量的定义，可将固体表面的电荷密度表示为：

$$\sigma = e(\Gamma_{Ag^+} - \Gamma_{I^-})$$

当热力学电位  $\psi_0 = 0$  时，零电荷点的离子浓度以  $c_{zp}$  表示，而任意  $\psi_0$  时溶液中的离子浓度用  $c$  表示。

由化学势方程或奈恩斯特方程得：

$$\psi_0 = \frac{kT}{ze} \ln \frac{c}{c_{zp}} = \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{c}{c_{zp}} \quad (6.11)$$

式中  $F$ ——法拉第常数。

对于一价离子,  $\frac{2.303RT}{zF} = 59.17\text{mV}$  或  $\frac{kT}{ze} = 25.69\text{mV}$ 。则  $\psi_0$  可由 (6.11) 式求得。即

$$\psi_0 = 25.7 \ln \frac{8.7 \times 10^{-9}}{3 \times 10^{-6}} = -150\text{mV}, \text{说明在此情况下 AgI 带负电。}$$

由上可知, 通过添加  $\text{Ag}^+$  或  $\text{I}^-$  的盐类, 使溶液中  $\text{Ag}^+$  和  $\text{I}^-$  的浓度改变而引起 AgI 颗粒表面电位变化。因此, 吸附的  $\text{Ag}^+$  或  $\text{I}^-$  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, 显然它不是 Stern 层的一部分。这些定位离子既不一定在原固体表面上, 也不一定与固体表面的组成相同。

例如  $\text{Cl}^-$  是金溶胶的定位离子, 因为  $\text{Cl}^-$  能与固体表面的金原子形成稳定的络合物, 可以认为定位离子完全脱离了溶液相, 不再像溶液相中那样的溶剂化, 而是与固体表面发生了牢固的化学结合。而 Stern 层中吸附的反离子是溶剂化的, 与固体表面的结合是凭借物理吸附和静电吸附的作用。

由于吸附作用相当强, Stern 层在正交于表面的方向上相当稳定, 离子在 Stern 层中的寿命很长。但是当胶体质点与液体做相对运动时, 存在一个横向稳定性问题, 即抗剪切的能力。在受剪切力作用时, Stern 层是不会移动的, 它将随着质点一起移动, 并且由于 Stern 层中的离子是溶剂化的, 因此 Stern 层的这种横向不可移动性是属于整个介质的, 即主要是

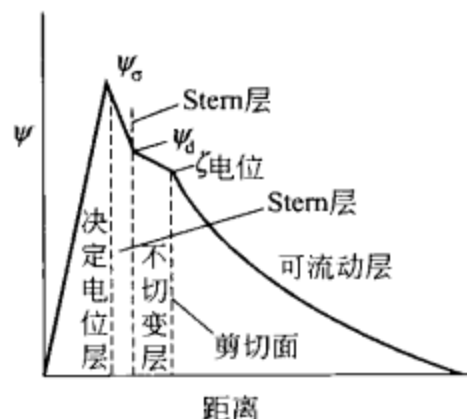


图 6.5 电位随距离的变化

对溶剂的, 故不能认为剪切界面正好在 Stern 层的边界重合, 可能处于 Stern 层的稍外一点, 因此, 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) 上的电位则称为  $\zeta$  电位, 又称动电电位。电位随距离的变化如图 6.5 所示。

### 6.3.2 $\zeta$ 电位

在概念上可将双电层分为以下几个方面。第一层是最里面的去溶剂化的化学决定电位层, 接着是厚度为  $\delta$  的 Stern 层。Stern 层中的离子是依靠静电吸引, 范德华力和溶剂化而牢固吸附的, 它使电位从  $\psi_0$  降低到  $\psi_\delta$ 。再向外是扩散层的不切变部分, 剪切面上的电位称为  $\zeta$  电位, 是与动电现象有关的电位。自 Stern 面以外的整个区域 (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 (反离子) 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。自固体质点表面至反离子过剩为零处即为扩散双电层的范围。

按照此模型,  $\psi_0$  可以由于定位离子在溶液中的浓度而产生很大变化, 甚至改变符号, 而 Stern 层和扩散层的作用总是使电位趋向于零。而  $\zeta$  电位显然与溶液中一切离子的浓度和性质有关, 首先  $\zeta$  电位将随着 Stern 层的反离子浓度的变化而变化, 当溶液中的电解质浓度增加时, 反离子浓度增大, Stern 层中反离子的数目也势必增加, 结果  $\psi_\delta$  降低,  $\zeta$  电位也随之降低。其次当定位离子浓度变化时,  $\psi_0$  变化,  $\zeta$  电位也相应改变。

$\zeta$  电位差不是严格的作为相边界电位而存在的, 它完全在流体区中, 当带电表面和本体相溶液间做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,  $\zeta$  电位可利用动电现象直接测定。

### 6.3.3 动电现象

动电现象是电泳、电渗、流动电势与沉降电势这四种现象的统称。它们或是在电场作用

下固-液两相间发生相对运动（电泳与电渗），或是由于固-液两相间的相对运动而形成电场（流动电势与沉降电势）。动电现象多见于固-液体系，但是液-液、液-气、甚至固-气体系也同样可以产生动电现象。动电现象有许多重要的实际应用，它的研究为胶体稳定性现代理论的发展奠定了基础。

### (1) 电泳

电泳是指在外加电场作用下，带电粒子相对于静止不动的液相运动的现象。四种动电现象中，电泳的实用意义最大，对它的研究也最多。电渗和流动电位其次，沉降电位由于实验上困难较大，所以研究较少。

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（或液体）相对于周围介质的运动速度为  $v$ ，在距离固体表面  $x$  处的溶液中取面积为  $A$ ，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电场力  $F_{\text{电}}$ ，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  $\rho$  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

$$F_{\text{电}} = E \rho A dx = -EA \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx$$

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上的黏滞力为

$$F_{x+dx} = \eta A \left( \frac{dv}{dx} \right)_{x+dx}$$

作用在该体积上的净黏滞力等于上述两者之差，即

$$F_{\text{黏}} = \eta A \left[ \left( \frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} - \left( \frac{dv}{dx} \right)_x \right]$$

当  $x$  很小时，则

$$\left( \frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} = \left( \frac{dv}{dx} \right)_x + \left( \frac{dv}{dx^2} \right) dx$$

所以

$$F_{\text{黏}} = \eta A \left( \frac{d^2 v}{dx^2} \right) dx$$

由于体积元内离子受到电场作用，使得该体积元上还存在一个电场力，当达到平衡时，电场力与黏滞力大小相等，方向相反。即

$$\eta \left( \frac{d^2 v}{dx^2} \right) = -E \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \psi}{dx^2}$$

假定  $\eta$  和  $\epsilon_r$  都是常数，将上式积分得：

$$\begin{aligned} \int \frac{d}{dx} \left( \eta \frac{dv}{dx} \right) &= - \int E \frac{d}{dx} \left( \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d\psi}{dx} \right) \\ \eta \frac{dv}{dx} &= -E \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d\psi}{dx} + C \end{aligned}$$

当  $x \rightarrow \infty$  时， $\frac{d\psi}{dx} = \frac{dv}{dx} = 0$ ， $C = 0$ ；因为  $\psi = \zeta$  时， $v = 0$ ； $\psi = 0$  时， $v = u$ ，则

$$\int_0^u \eta dv = \int_{\zeta}^0 -E \epsilon_0 \epsilon_r d\psi$$

电泳速率的公式为：

$$v = \frac{E\epsilon_0\epsilon_r\zeta}{\eta} \quad (6.12)$$

令  $u = \frac{v}{E}$ ， $u$  是电泳淌度，即单位电场强度下的电泳速度。

$$u = \frac{v}{E} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r\zeta}{\eta}$$

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  $\kappa^{-1}$  大的多（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，上式仍然可适用。

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：

$$Eze = 6\pi\eta Rv$$

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  $\frac{1}{\kappa}$  远小得多，可以认为运动着的胶粒上所带  $ze$  电荷而引起的  $\zeta$  电势是

$$\zeta = ze/4\pi\epsilon_0\epsilon_r R$$

所以

$$v = 2E\epsilon_0\epsilon_r\zeta/3\eta$$

这公式适用于曲率半径微小球体胶粒的电泳现象。

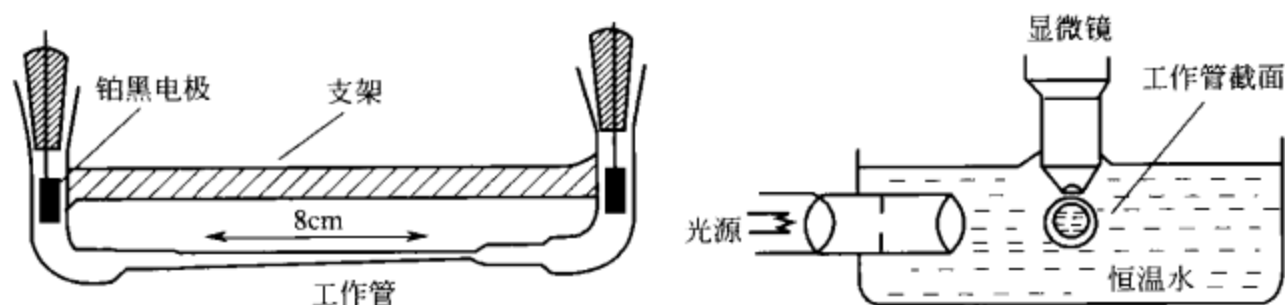


图 6.6 电泳仪结构示意图

图 6.6 为电泳仪的结构示意图。通过电极室中的电极建立电场，用显微镜直接观察粒子在电泳池中的迁移速度，电泳池可以是圆柱形的，也可以是其它形状的，但其管壁必须完全透明，具有良好的光学均匀性，电极可用银-氯化银电极、铂-铂黑电极或甘汞电极，根据不同场合，不同介质选用不同电极。

## (2) 电渗

电渗实验装置如图 6.7 所示，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的流量  $V$  和回路中毛细管半径  $r$  的关系，即

$$V = \pi r^2 v$$

式中  $v$ ——有扩散层带动的溶液扩散速度。

将式(6.12)代入上式得：

$$V = \pi r^2 \epsilon_0 \epsilon_r E \zeta / \eta$$

## (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）。如图 6.8 所示。设想一层流体在外力  $p$  作用下沿半径  $r$  和长  $l$  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, 这液层半径为  $x$ , 厚度为  $dx$ 。内部液体的黏滞力作用在此圆筒状液层表面及  $2\pi x l$  上的内摩擦力为

$$f = 2\pi x l \eta \frac{dv}{dx}$$

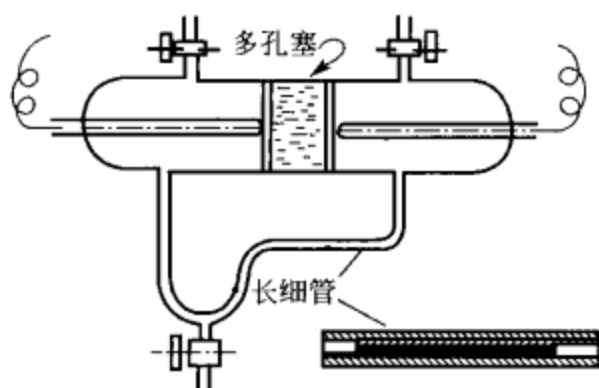


图 6.7 电渗仪结构示意图

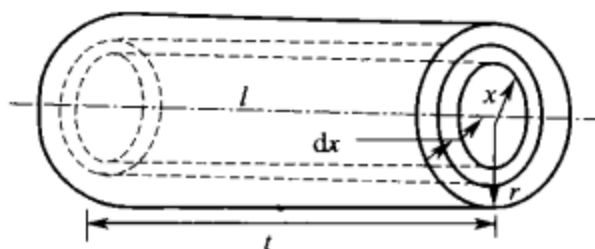


图 6.8 以相同速度流动的半径为  $x$  圆筒状液

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, 它起了阻滞该液层流动的作用。内外两力对该液层作用之和应是

$$-f_1 + f = -df = -2\pi l \eta d\left(x \frac{dv}{dx}\right)$$

其流速  $v$  随着与管中心距离  $x$  的增大而减小, 则作用在该液层上的合力  $-df$  为正值。

在稳态流动情况下,  $-df$  应等于压力  $p$  在液层上产生的力, 它应与液层的横截面积  $2\pi x dx$  成正比, 即

$$p 2\pi x dx = -2\pi l \eta d\left(x \frac{dv}{dx}\right)$$

因此

$$d\left(x \frac{dv}{dx}\right) = -\frac{p}{l\eta} x dx$$

积分得

$$x \frac{dv}{dx} = -\frac{p}{2l\eta} x^2 + C$$

令  $x=0$ , 即管中心处的液体速度  $v$  有最大值,  $\frac{dv}{dx}$  应等于零, 求出积分常数等于零。于是, 液体流速  $v$  对与管中心处距离  $x$  微分方程是

$$dv = -p x dx / 2l\eta$$

再次积分得

$$v = -\frac{p x^2}{4l\eta} + C'$$

令  $x=r$ , 则  $v=0$ ,  $C' = \frac{p}{4l\eta} r^2$ , 于是

$$v = \frac{p}{4l\eta} (r^2 - x^2)$$

此式表示液体的流速  $v$  和它至管中心处距离之间的关系。

设固体表面至双电层中剪切面距离为  $\tau$ , 令  $x=r-\tau$ , 代入上式, 略去  $\tau^2$  项可得

$$v_d = \frac{p}{4l\eta} (2r\tau - \tau^2) = \frac{prt}{2l\eta} \quad (6.13)$$

式中  $v_d$ ——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

$$i = 2\pi r \sigma v_d$$

将上式代入式(6.13)得:

$$i = \pi r^2 \sigma \tau p / l \eta$$

设溶液的电导率为  $\bar{L}$ , 毛细管中溶液的实际电导为

$$L = \bar{L} \frac{\pi r^2}{l}$$

根据欧姆定律, 流动电势为

$$E = \frac{i}{L} = \frac{\tau \sigma p}{\eta L}$$

若将扩散双电层至固体表面视为相当于一个平板电容器, 即可利用  $\psi = \frac{d\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r}$  类似公式,

此时  $\psi$  应是  $\zeta$ , 设  $d$  近似于  $\tau$ , 于是可将  $\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta p}{L \eta} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\tau}$  代入上式得

$$E = \epsilon_0 \epsilon_r \zeta p / \bar{L} \eta$$

由此可见, 电导率低的液体会产生相当大的流动电位。

实验测定了相当多固体-溶液界面上的  $\zeta$  电位, 但所得结果并不是总是协调的。显然, 杂质在 Stern 层中吸附会严重地影响  $\zeta$  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  $\psi$  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:

$$E = \left( \frac{C_m}{L} \right) \left( \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{3\eta} \right) \left( \frac{\omega^2}{2} \right) (R_2^2 - R_1^2)$$

式中  $C_m$ ——单位体积 ( $m^3$ ) 中分散物质的表现质量;

$\omega$ ——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现质量成正比。所以那些可燃粉末 (如面粉等) 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, 导致火灾等。

## 6.4 二个双电层间的排斥作用

当两个平行的双电层相互接近时, 由于双电层的叠加, 它们之间会产生斥力。如图 6.9 所示, 相距  $2d$  的两个平面, 浸在某电解质溶液中, 它们各自的  $\psi$  随  $x$  的实际电势变化曲线。图中虚线表示双电层电势降, 实线表示叠加后实际电势变化曲线。

在两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, 当两板保持平衡时, 其两者相等, 即

$$F_x = \frac{\partial p}{\partial x} = F_{er} = -\rho \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (6.14)$$

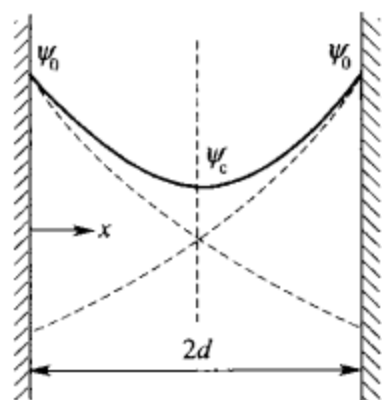


图 6.9 两个相互作用着的  
双电层

以泊松方程所表示的关系代替  $\rho$ , 因为

$$\frac{dp}{dx} - \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[ p - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right] = 0$$

所以

$$p - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = C$$

式中,  $C$  为常数。

此式表明两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, 在中心线上电势为极小值  $\psi_c$ , 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  $p_c$ 。

现将式(6.14)改写成:

$$\partial p = -\rho d\psi$$

对于  $Z:Z$  型电解质,  $\rho$  以式(6.14)代入, 当  $\psi=0$  时,  $p=p_c$ , 所以

$$p_c - p_0 = 2kTn_0 \left[ \cos\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) - 1 \right] = F_{er} \quad (6.15)$$

式中  $p_c - p_0$  ——  $x=d$  处所受的静压力。

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  $F_{er}$ 。

在式(6.6)  $\gamma = \gamma_0 e^{-\kappa x}$  中, 当  $x$  很大时,  $\psi$  比  $\psi_0$  小得多,

则  $\frac{ze\psi}{kT} \ll 1$ , 所以

$$\gamma = \frac{e^{\frac{ze\psi}{kT}} - 1}{e^{\frac{ze\psi}{kT}} + 1} \approx \frac{ze\psi}{4kT}$$

则

$$\frac{ze\psi}{4kT} = \gamma_0 e^{-\kappa x}$$

如果两平板相互接近, 其中间位置的电位可用下式表示为:

$$\psi_c = \psi_1 + \psi_2 = 2 \left( \frac{4kT\gamma_0}{ze} \right) e^{-\kappa x} \quad (\text{假设 } \psi_1 = \psi_2)$$

若式(6.15) 中的  $\cosh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)$  以指数函数展开, 因为  $\psi_c$  很小, 可近似的只取前两项

$\left[ 1 + \frac{(ze\psi_c/kT)^2}{2!} \right]^2$  代入式(6.15) 得:

$$\begin{aligned} F_{er} &= 2kTn_0 \left[ 1 + \frac{\left( \frac{ze\psi_c}{kT} \right)^2}{2} - 1 \right] = kT \left( \frac{ze\psi_c}{T} \right)^2 = kTn_0 (8\gamma_0 e^{-\kappa d})^2 \\ &= 64kTn_0 \gamma_0^2 e^{-2\kappa d} \end{aligned}$$

由此可见, 因  $\kappa$  随  $n_0^{1/2}$  变化, 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:

$$d\epsilon_{er} = -F_{er} d(2d) = -64n_0 kT \gamma_0^2 e^{-2\kappa d} (2d)$$

当  $2d = \infty$  时,  $\epsilon_{er} = 0$ , 即上式积分

$$\int_0^{\epsilon_{er}} d\epsilon_{er} = \int_0^{2d} -64n_0 kT \gamma_0^2 e^{-2\kappa d} d(2d)$$

则

$$\epsilon_{er} = \frac{64n_0 k T \gamma_0^2}{\kappa} e^{-2\kappa d} = K_1 n_0^{\frac{1}{2}} e^{-K_2 n_0^{\frac{1}{2}}} \quad (6.16)$$

其中,  $K_1, K_2$  在一定温度和介质的情况下均为常数。

$$K_1 = \frac{64k T \gamma_0^2 (\epsilon_0 \epsilon_r k T)^{1/2}}{\sqrt{2} z e} = \frac{32 \sqrt{2} \epsilon_0^{1/2} \epsilon_r^{1/2} k^{3/2} T^{3/2} \gamma_0^2}{z e}$$

$$K_2 = 2d \sqrt{2z^2 e^2 / \epsilon_0 \epsilon_r k T} = 2 \sqrt{2} d z e / \epsilon_0^{1/2} \epsilon_r^{1/2} k^{1/2} T^{1/2}$$

从式(6.16) 同样可见, 如果其它条件不变, 那么双电层斥力就决定于电解质溶液的浓度, 指数项中的  $n_0$  的影响更大一些, 所以当电解质浓度增加时, 双电层间的静电斥力是下降的。此公式在推导中假设  $x$  很大, 所以只适用于两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

$$\epsilon_{er} = \frac{64n_0 k R T \gamma_0^2}{\kappa^2} e^{-\kappa d_0}$$

式中  $R$ ——球状颗粒半径;

$d_0$ ——两颗粒的最近距离。

如果  $\phi_0$  很小, 即  $\gamma_0 \approx z e \phi_0 / 4 k T$ , 则上式可简化为:

$$\epsilon_{er} = 2\pi R \epsilon_0 \epsilon_r \phi_0^2 e^{-\kappa d_0}$$

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 6.10 是微粒相斥位能  $\epsilon_{er}$  和吸引力所产生的位能  $\epsilon_a$  与粒子间距离的关系曲线,  $\epsilon_b$  为微粒间净相互作用能  $\epsilon_{net}$  与粒子间距关系曲线 (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  $\kappa^{-1}$  较大 (即  $\kappa$  值较小) 或微粒  $\phi_0$  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  $\epsilon_{er}$  曲线向上移而陡度变大, 导致微粒净相互作用能曲线的  $\epsilon_b$  位能势垒增高, 于是微粒不会聚沉。如果热运动能  $> \epsilon_b$  或  $\phi_0$  较低和  $\kappa$  值较大等各种原因,  $\epsilon_{net}$  曲线 (虚线) 上可变为没有位能势垒的形状。

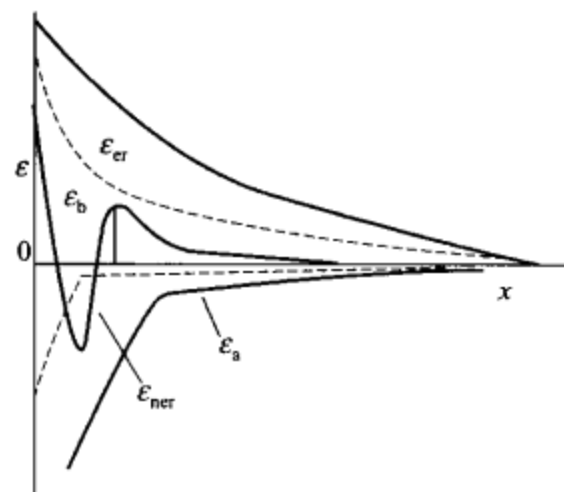


图 6.10 位能与微粒间距离的关系

上述两微粒间范德华力所产生的位能  $\epsilon_a$ , 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

$$\epsilon_a = - \left( \frac{1}{12\pi} \right) \left( \frac{H}{x^2} \right)$$

$$H = \pi^2 n^2 \times \frac{3}{4} h \nu_0 \alpha^2$$

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;

$\alpha$ ——可极化的分子或原子的极化率。

$H$  值的数量级为  $10^{-20} \text{ J}$ 。

## 6.5 电毛细现象

长期以来,人们发现与电解质相接触的汞的弯曲表面的形式取决于表面带电状态。1875年 Lippmann 对这一现象作了深入的研究。如图 6.11 所示,他把汞作为电解池的一极,在极化状态下作了大量实验。他注意观察了在外加电压变化的情况下,汞电极毛细管汞柱高度的变化,从而解释了外加电压与毛细管内汞柱高度变化的规律。

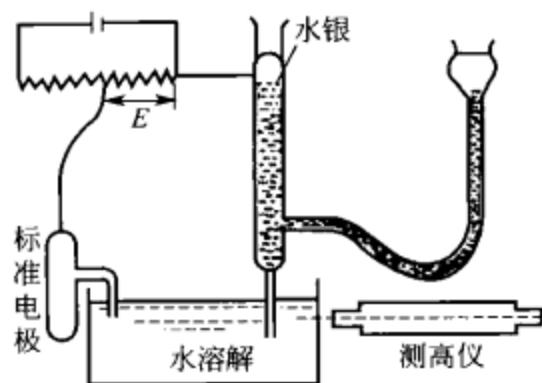


图 6.11 电毛细现象实验装置

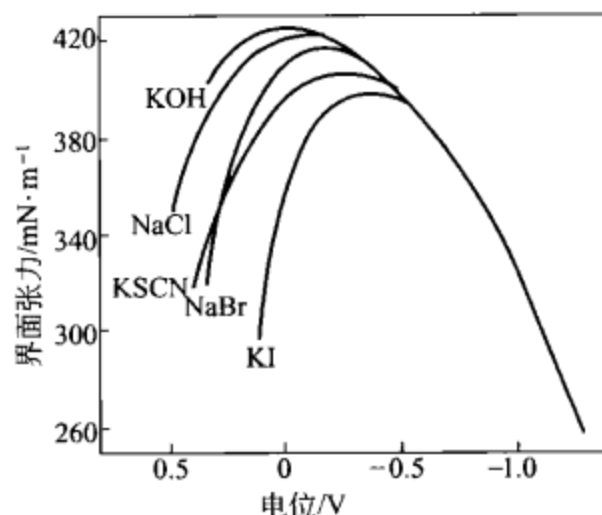


图 6.12 电毛细曲线

设开始时汞表面带正电,若施加一外加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到的抛物线称为电毛细曲线(如图 6.12),形成这类曲线的现象称为电毛细现象。它们都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  $-0.48\text{V}$  处。

描述电毛细现象的基本公式是 Lippmann 提出的公式,即

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{\mu} = -\sigma$$

和

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right) = C$$

式中  $\gamma$ ——金属相与溶液的界面张力;

$E$ ——外加电势;

$\sigma$ ——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  $\mu$  指的是溶液和金属相的组成均不变,化学势保持恒定。

电毛细现象的实际意义是,通过它可以直接测定表面张力  $\Gamma$ ,并可由  $\Gamma$  通过 Gibbs 公式而求吸附量。

对于中性物质吸附

$$\Gamma_i = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right)_E$$

对于吸附阳离子或阴离子分别是

$$\Gamma_{+} = v_{+} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}\right)_{E^{-}}$$

或

$$\Gamma_- = -v_- \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_{E^+}$$

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 6.12 显示出电极电位正转移的阴离子吸附。其中  $I^-$  吸附量多，汞的表面张力下降最大，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到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，也就是曲线最高点处的电荷密度  $\sigma$  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时，则该电解质浓度的变化会导致电毛细曲线的垂直位移。

$$RT(\Gamma_+ + \Gamma_-) = -(\partial \gamma / \partial \ln c)_E$$

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。双电层理论的主要参数可直接测定，因此，电毛细现象是一种认识金属与溶液界面区结构的有效方法。

## 6.6 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。

### 6.6.1 电位的各种类型和相应电位差意义

Volta 电位  $\psi$ ：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  $10^{-3}$  cm 处的电位）。让单位电荷从  $\alpha$  相这点移至另一  $\beta$  相该处时所需之功，就是两相间的 Volta 电位差，也称表面电位  $\Delta V$ ：

$$\Delta V = \psi^\beta - \psi^\alpha$$

Galvani 电位  $\varphi$ ：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

$$\Delta \varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha$$

表面电位跃  $\chi$ ：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，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  $\chi$ ，所以

$$\varphi = \psi + \chi$$

电化学位  $\mu_i^\alpha$ ：其定义为  $i$  物种自真空移入  $\alpha$  相的总功。它可分为化学功  $\mu_i^\alpha$ （即化学势）



和静电功。

$$\bar{\mu}_i^a = \mu_i^a + z_i e \varphi^a \quad (6.17)$$

或

$$\bar{\mu}_i^a = \mu_i^a + z_i e (\psi^a + \chi^a)$$

令  $\mu_i^a + z_i e \varphi^a = \omega_i^a$ , 称其为真实电位。因此

$$\bar{\mu}_i^a = \omega_i^a + z_i e \chi^a$$

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  $\chi$  是相同的。于是, 该体系两相间  $i$  物种电化学位差为

$$\mu_i^{\bar{M}} - \mu_i^{\bar{M}'} = z_i e (\varphi^M - \varphi^{M'}) = z_i e (\psi^M - \psi^{M'}) \quad (6.18)$$

即直接测得的相外电位差等于它们的内电位差。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 mL 物质的静电位 1 V, 仅输迁约  $10^{-17}$  mol 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  $\Phi$ : 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  $\Phi$  相当于电子逸出电位, 则可写为

$$\Phi = \left( \frac{\mu_{\text{电子}}}{e} \right) + \chi$$

当两种不同的金属连接在一起, 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  $\alpha$  和  $\beta$  中电子的化学位变相等。

$$\bar{\mu}_{\text{电子}} = -e(\Phi^\alpha + \psi^\alpha) = -e(\Phi^\beta + \psi^\beta)$$

故

$$\Phi^\alpha - \Phi^\beta = \psi^\beta - \psi^\alpha = \Delta V'$$

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

$$\Delta V = (\varphi_M - \varphi_{\text{sol}}) + (\varphi_{\text{sol}} - \varphi_R) + (\varphi_R - \varphi_{M'})$$

在可逆条件下,  $\Delta V$  就是原电池电动势  $E$ 。

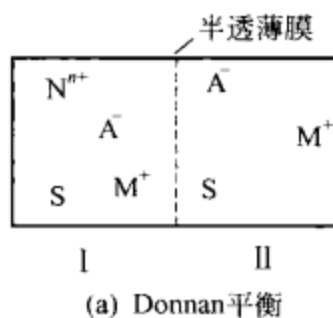
## 6.6.2 Donnan 电势与带电膜

### (1) Donnan 平衡

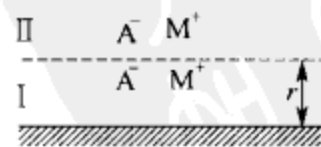
如图 6.13 所示, 两电解质溶液 I 和 II 用半透膜隔开, 两溶液中分别含有能透过隔膜的同一溶剂 S 和电解质  $M^+ A^-$ 。在溶液 I 中还存在不能透过隔膜的物质  $N^{n+}$ , 设原来所匹配的阴离子在 S 溶剂中完全电离成  $nA^-$ , 且与电解质的阴离子相同。则两溶液的平衡条件是

$$\bar{\mu}_{M^+}^I = \bar{\mu}_M^{II}, \bar{\mu}_{MA^-}^I = \bar{\mu}_{A^-}^{II}, \bar{\mu}_S^I = \bar{\mu}_S^{II}$$

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



(a) Donnan平衡



(b) 带电膜

图 6.13 Donnan 平衡

$$n[N^{n+}]^I + [M^+]^I = [A^-]^I, [A^-]^X = [M^+]^X \quad (6.19)$$

但隔膜两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, 可将式(6.17) 和式(6.19) 两式结合变为

$$RT \ln(M^+)^I + F\varphi^I = RT \ln(M)^{II} + F\varphi^{II} \quad (6.20)$$

$$RT \ln(A^-)^I - F\varphi^I = RT \ln(A^-)^{II} - F\varphi^{II} \quad (6.21)$$

$$RT \ln(S)^I + pIV_S = RT \ln(S)^{II} + p^{II}V_S \quad (6.22)$$

式中正离子或负离子在溶液中的体积可略, 其  $pV_i$  项亦可忽略, 于是

$$(M^+)^I (A^-)^I = (M^+)^{II} (A^-)^{II} \quad (6.23)$$

如它与式(6.19) 结合可得

$$(M^+)^I [(M^+)^I + n(N^+)]^I = (M^+)^{II} (A^-)^{II}$$

此式决定了所有离子在两溶液内的分布。由上述的式(6.21) 和式(6.22) 二式可给出

$$\Delta\varphi = \varphi_I - \varphi_{II} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(M^+)^{II}}{(M^+)^I} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(A^-)^I}{(A^-)^{II}} \quad (6.24)$$

式中,  $\Delta\varphi$  称为 Donnan 电势, 以  $\psi_0$  表示。从式(6.22) 又得隔膜两边溶液的渗透压公式

$$\Pi_{\text{渗}}(p^I - p^{II}) = \left( \frac{RT}{V_S} \right) \ln \left[ \frac{(S)^{II}}{(S)^I} \right]$$

## (2) 带电膜

带电膜的研究是 20 世纪 50 年代发展起来的重要领域, 例如季铵盐类的膜。若将膜的界面区视为一薄的相区 [如图 6.13(b) 的 I 相], 对于带正电的表面活性剂离子  $N^+$  的膜, 同样有类似式(6.23) 的关系, 即

$$(M^+)_I (A^-)_I = (M^+) (A^-)$$

下标 I 表示在厚度为  $\tau$  (cm) 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  $c^2 = c_1^+ \times c_1^-$ , 而界面区  $c_1^- = (N^+)_I + c_1^+$ , 故

$$(N^+) = \left( \frac{c^2}{c_1^+} \right) - c_1^+$$

式中  $c^+$ 、 $c^-$  ——分别表示非表面活性剂离子的浓度 ( $M^+$ ) 和 ( $A^-$ ) (它们的单位均是  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

根据式(6.1) 可得

$$\frac{c_1^+}{c^+} = e^{-\frac{e\psi_D}{kT}}, \quad \frac{c_1^-}{c^-} = e^{\frac{e\psi_D}{kT}}$$

从而求得

$$(N^+) = (e^{\frac{e\psi_D}{kT}} - e^{-\frac{e\psi_D}{kT}})c = 2c \sinh\left(\frac{e\psi_D}{kT}\right) \quad (6.25)$$

又  $(N^+) = 1000\Gamma/\tau$ , 而  $\Gamma$  为表面超量 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $(N^+)$  可表示为

$$(N^+) = 1000 \times 10^{16} / \tau \tilde{N} \sigma$$

式中  $\sigma$  ——分子所占表面积, ( $\text{\AA}^2/\text{分子}$ )。

将上述表面活性剂离子浓度带入式(6.25), 并利用反双曲线函数 [ $\sinh^{-1}(x) = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$ ] 解出  $\psi_D$ , 即

$$\psi_D = \left( \frac{kT}{e} \right) \sinh^{-1} (1000 \times 10^{16} / 2\tau \tilde{N} \sigma c)$$

假设  $\tau$  就是离子氛厚度  $100/\kappa$ , 而 1:1 型电解质的  $\kappa = (2000e^2 \tilde{N}/\epsilon_0 \epsilon_r kT)^{1/2} c^{1/2}$ , 将此带入式(6.25), 并以 20°C 时的水溶液为例,  $\epsilon_r = 80.08$ , 因此可得

$$\psi_D = 25.2 \sinh^{-1}(272/\sigma c^{1/2})$$

这是假定将  $N^+$  扩散分布在  $\tau$  厚度的界面区内所得的表面电位。如果把该电荷看作均匀的展开在膜平面上, 而反离子作为扩散双电层来处理, 这时所得电位应大于  $\psi_D$ 。

### 6.6.3 电极电位与电化学位

现在简要的考虑电极电位, 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



根据式(6.18) 可认为  $Zn'$  和  $Zn''$  两端电化学位差应是

$$\bar{\mu}e'' - \bar{\mu}e' = -(\varphi'' - \varphi')F = FE \quad (6.26)$$

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

$$\bar{\mu}e' = \bar{\mu}e^{Zn}, \quad \bar{\mu}e'' = \bar{\mu}e^{Ag} \quad (6.27)$$

而每个电极中的电子、金属离子和金属也是出于平衡。

$$\frac{1}{2}\bar{\mu}_{Zn}^{Zn} + \bar{\mu}_e^{Zn} = \frac{1}{2}\mu_{Zn}^{Zn} \text{ 和 } \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag} + \bar{\mu}_e^{Ag} = \mu_{Ag}^{Ag} \quad (6.28)$$

将式(6.27) 和式(6.28) 代入式(6.26) 而得

$$-FE = \mu_{Ag}^{Ag} - \frac{1}{2}\mu_{Zn}^{Zn} - \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag} + \frac{1}{2}\bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn} \quad (6.29)$$

此外, 在两相中的金属离子间也成平衡

$$\bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn} = \bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{sol}, \quad \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag} = \bar{\mu}_{Ag^+}^{sol}$$

于是

$$\frac{1}{2}\bar{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn} - \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag} = \frac{1}{2}\mu_{Zn^{2+}}^{sol} - \bar{\mu}_{Ag^+}^{sol} = \frac{1}{2}\mu_{Zn^{2+}}^{sol} - \mu_{Ag^+}^{sol}$$

将上式代入式(6.29) 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

$$FE = \Delta\mu RT \ln a_{Zn^{1/2}^{2+}} / a_{Ag^+}$$

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。

### 6.6.4 不可逆现象

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加或减少而产生的, 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。

本节只讨论超电压, 它由于电极反应本身的某些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 ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 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  $0.09\text{V}$ ) 和在汞上是  $0.78\text{V}$ 。

Tafel 于 1905 年发现氢超电压  $\eta$  随电流密度  $i$  (测量的电流  $I$ /电极面积  $S$ ) 按下式变化

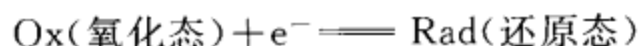
$$\eta = a + b \ln i$$

式中  $a$ ——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;

$b$ ——与电极反应过程越过活化能势垒所需作有效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;

$\eta$ ——超电压。对阴极过程,  $\eta$  是负值; 对阳极过程,  $\eta$  是正值。

此定律可用动力学理论简单的解释如下:



正向以下标  $f$  表明, 其反应速度  $r_f$  化为电流密度, 即

$$i_f = nFr_f = nF \left( \frac{kT}{h} \right) e^{-\Delta G_f^{\neq}/RT} [\text{Ox}]$$

式中  $\Delta G_f^{\neq}$ ——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:

$$i_b = nFr_b = nF \left( \frac{kT}{h} \right) e^{-\Delta G_b^{\neq}/RT} [\text{Red}] \quad (6.30)$$

假设  $\Delta G_f^{\neq}$  包括化学部分和电学部分, 可参见式(6.17)。电学部分受电极电位变化的影响。所以

$$\Delta G_f^{\neq} = (\Delta G_f^{\neq})_c + anF(\varphi_M - \varphi_{\text{sol}}) \quad (6.31)$$

式中  $a$ ——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;

下标  $c$ ——代表化学部分。

此处假定  $n=1$ , 如图 6.14 所示。于是, 对于正向电化学反应, 即阴极还原过程, 可将式(6.31)代入式(6.30)中得

$$i_f = nF \left( \frac{kT}{h} \right) e^{-[(\Delta G_{fe}^{\neq})_c] e^{-\left(\frac{aF}{RT}\right)(\varphi_M - \varphi_{\text{sol}})}} [\text{Ox}] \quad (6.32)$$

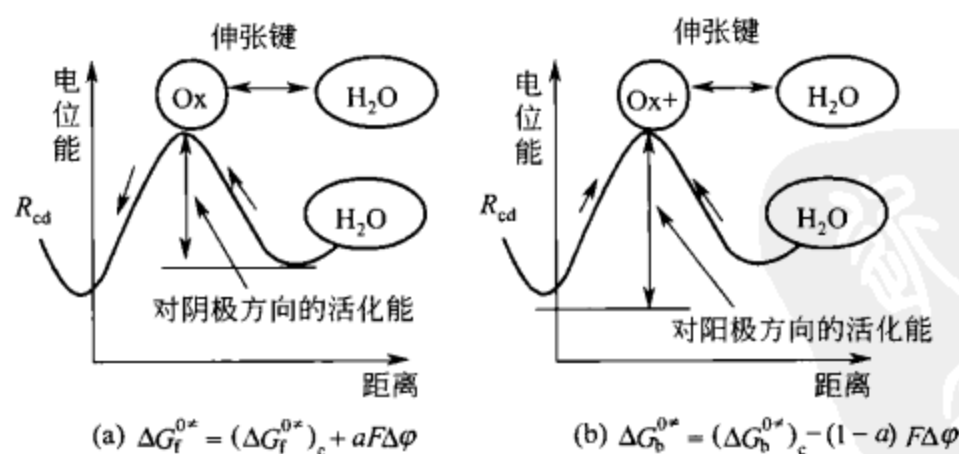


图 6.14 电位能受电极距离变化的影响

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:

$$i^0 = i_f = nF \left( \frac{kT}{h} \right) e^{-[(\Delta G_{fe}^{\neq})_c] e^{-\left(\frac{aF}{RT}\right)(\varphi_M^0 - \varphi_{\text{sol}})}} [\text{Ox}] \quad (6.33)$$

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  $i_b$ ，将式(6.32)和式(6.33)结合可得

$$i_f = i^0 e^{-\left(\frac{aF}{RT}\right)(\varphi_M - \varphi_M^0)} = i^0 e^{\left(\frac{aF}{RT}\right)\eta} \quad (6.34)$$

或写成

$$\ln i = \ln i^0 - \left(\frac{aF}{RT}\right)\eta_{阴} \quad (6.35)$$

整理后即得 Tafel 公式

$$\eta_{阴} = \frac{RT}{aF} \ln i^0 - \frac{RT}{aF} \ln i$$

此处电流密度取绝对值， $a = \frac{RT}{aF} \ln i^0$ ， $b = -\frac{RT}{aF}$ 。阴极超电压  $\eta$  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小。

对于反向反应，即阳极氧化过程，同样可推导得出

$$\ln i_b = \ln i^0 + \frac{(1-a)nF}{RT} \eta_{阳}$$

$$\eta_{阳} = -\frac{RT}{(1-a)F} \ln i^0 + \frac{RT}{(1-a)F} \ln i$$

此时， $a = -\frac{RT}{(1-a)F} \ln i^0$ ， $b = \frac{RT}{(1-a)F}$ ，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大。

自 Tafel 公式的实验斜率中测定  $a$  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，若慢步骤是两个氢原子表面化合而形成  $H_2$ ，这是二级反应，则  $a$  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。根据式(6.32)，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

$$\frac{\text{在电位 } \Delta\varphi_1 \text{ 的速率 } v_1}{\text{在电位 } \Delta\varphi_2 \text{ 的速率 } v_2} = e^{-\frac{aF(\Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1)}{RT}}$$

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  $0.17 F \cdot m^{-2}$ ，则

$$\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 = \frac{\Delta Q}{C} = -\frac{0.1}{0.17} \approx -0.59 V$$

于是

$$v_1 = \exp\left[\frac{0.5 \times 96500 \times 0.59}{(8.314)(298)}\right] \times v_2 \approx 98000 v_2$$

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的量的变化而引起的。

有关 Ag 溶于  $0.1 mol \cdot L^{-1} AgNO_3$  中的情况，如在 0.74V 时以电流密度表示的溶解速度约为  $100 A \cdot m^{-2}$ ，即

$$i_{0.74} = nFk_b \exp\left[(1-a)F \times \frac{0.74}{RT}\right] = 100 A \cdot m^{-2}$$

假如使电位提高到 0.98V，新的电流密度将是

$$\begin{aligned} i_{0.98} &= nFk_b \exp\left[(1-a)F \times \frac{0.98}{RT}\right] = nFk_b \left[(1-a)F \times \frac{0.74}{RT}\right] \exp\left[(1-a)F \times \frac{0.24}{RT}\right] \\ &= i_{0.74} \exp\left[(1-a)F \times \frac{0.24}{RT}\right] \end{aligned}$$

若取  $F=96500$  库·摩尔<sup>-1</sup>、 $R=8.317$  焦耳<sup>-1</sup>·摩尔<sup>-1</sup>、 $a=0.5$  和  $T=298\text{K}$ ，则

$$i_{0.98} = 10^2 \times \exp[0.5 \times 96500 \times 0.24 / 8.314 \times 298] \approx 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

表明当使电位较正  $0.24\text{V}$ ，则

$$\begin{aligned} i_{0.5} &= i_{0.7} \exp\left[-(1-a)F \times \frac{0.24}{RT}\right] = 10^2 \times \exp\left(-0.5 \times 96500 \times \frac{0.24}{8.314} \times 298\right) \\ &\approx 10^2 \times 10^{-2} = 1.0 \text{ m}^{-2} \end{aligned}$$

在此情况下，将负方向改变电位  $0.24\text{V}$ ，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，则采用式(6.34)和式(6.35)较宜。

## 6.7 表面电化学的应用

### 6.7.1 电极反应概述

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为电极过程，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是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。

阳极还原反应——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。

### 6.7.2 电镀

电镀是在基体表面上获得金属层的先进方法之一。通过控制电镀时的工艺条件（镀液的组成、电流、温度、电镀时间等），不仅可以根据需要调整镀层的厚度，而且可以改变镀层



的外观和性能。用电镀的方法既能在各种金属材料上镀覆所需的金属层，也能通过一些特殊处理后，使金属层沉积于非金属材料的表面上。

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，并进入晶格就地长大。

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，晶柱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析和发射，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的分布。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。

### 6.7.3 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、钠离子，它们的离子浓度有很大的差异。许多细胞内液体的  $K^+$  浓度约比外液中 40 倍，而  $Na^+$  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  $Na^+$  和  $K^+$  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：

$$\Delta\varphi_{\text{细胞}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{K^+}(C_{K^+})_{\text{外}} + P_{Na^+}(C_{Na^+})_{\text{外}} + P_{Cl^-}(C_{Cl^-})_{\text{内}}}{P_{K^+}(C_{K^+})_{\text{内}} + P_{Na^+}(C_{Na^+})_{\text{内}} + P_{Cl^-}(C_{Cl^-})_{\text{外}}} \quad (6.36)$$

式中  $P_{K^+}$ 、 $P_{Na^+}$ 、 $P_{Cl^-}$  ——分别表示相应离子透过膜的渗透性能。

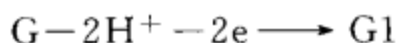
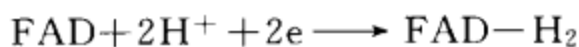
当外部对膜无刺激（如电场、化学作用、光等任何一种）的“静态”时， $P_{Na^+} \ll P_{K^+}$ ， $P_{Cl^-}$ ，也小，于是式(6.36)变为近似其只存在  $C_{K^+}$  的 Donnan 电势公式(6.24)。它是相对稳定的细胞（膜）电势，一般膜外相对为正，常称作“静态电势”。由于外部刺激会改变  $Na^+$  的渗透性  $P_{Na^+}$  而流入细胞，细胞电势随之发生变化，这瞬间变化之电势可称为“动作电势”（action potential）。当刺激作用停止后，渗透性能仍然恢复其原有的，则电势也就处于“静态”值。

上述的解释虽有用，但是  $Na^+$  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  $K^+$ ）输入

细胞内而引起细胞电势变化只是几毫伏，表明公式(6.36)的计算值偏差额大。

近来有人企图将“缔合-诱导”机理引入细胞电势的形成过程，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  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array} \right]$  上的羰基能选择性的与  $\text{K}^+$  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(图 6.15)。

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  $-0.364\text{V}$ 。



第二步：还原态  $\text{FAD}-\text{H}_2$  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。

生物现象有许多方面涉及细胞膜电势与生物电流。例如图 6.16(a) 用一根粗神经轴突(axon)或一种肌肉组织，浸渍在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  $\leq 10\mu\text{m}$  的鲁金(Luggin)毛细管，其末梢插入组织内部，而另一电极与外部溶液相通。可测得通常有  $60\sim 110\text{mV}$  的电位差，膜外更正些，这是“静态电势”。

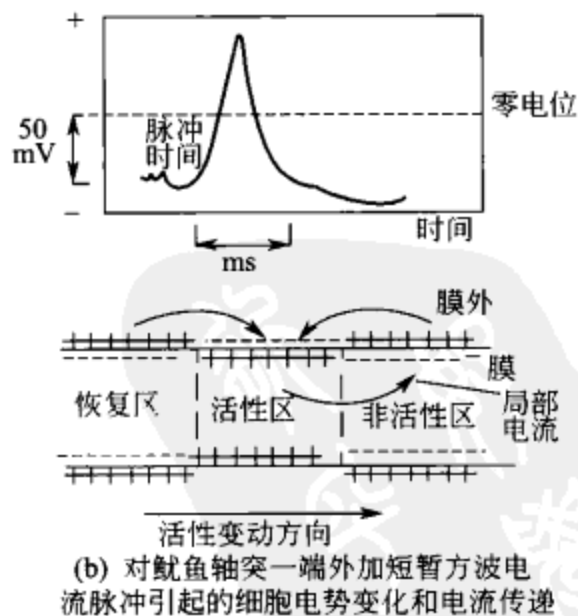
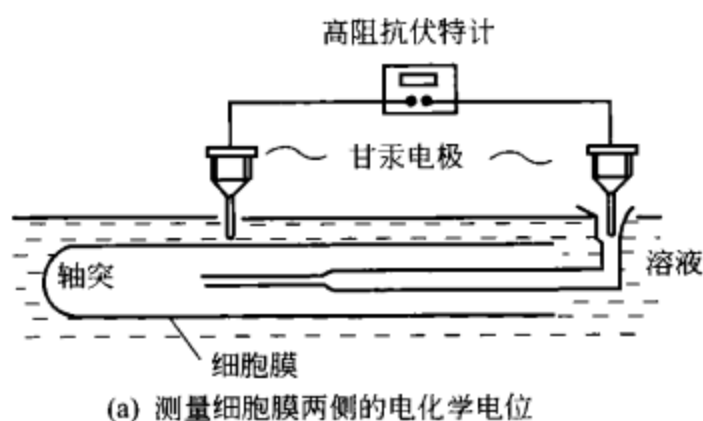


图 6.16 细胞电化学电势及其变化的测定

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 6.16(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  $10\sim 100\text{m/s}$ ,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  $5\sim 200\mu\text{V}$ ,频率约  $0.5\sim 30\text{Hz}$ 。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。

#### 6.7.4 离子选择性电极

1906年由R. 克里默最早研究的,随后由德国的F. 哈伯等人制成的测量pH值的玻璃电极是第一种离子选择性电极。1934年B. 伦吉尔等观察到含氧化铝或三氧化二硼的玻璃电极对钠也有响应。20世纪50年代末,G. 艾森曼等制成了对氢离子以外的其它阳离子有Nernst响应的玻璃电极。1936年H. J. C. 坦德罗观察了萤石膜对 $\text{Ca}^{2+}$ 的响应,1937年I. M. 科尔托夫用卤化银薄片试制了卤素离子电极。1961年匈牙利的E. 蓬戈系统的研制了以硅橡胶等为惰性基体的,对包括 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{S}^{2-}$ 和卤素离子在内的多种离子有响应的沉淀膜电极。1966年美国的M. S. 弗兰特和J. W. 罗斯用氟化镧单晶制成高选择性的氟离子电极,这是离子选择性电极发展史上的重要贡献;次年罗斯又制成第一种液体离子交换型的钙离子电极。与此同时,瑞士的西蒙学派通过从抗菌素制备钾电极,开始了另一类重要的电极,即中性载体膜电极的研究。到60年代末,离子选择性电极的商品已有20种左右,这一分析技术也开始成为电化学分析法中的一个独立的分支学科。

当一片电化学膜将两种电解质溶液隔开时,如果膜对任何离子的通过均无阻碍,而只起防止两种溶液迅速混合的作用时,则在膜两侧的溶液间就产生一个来自溶液中各离子的浓度和淌度差别的扩散电势,称为液体接界电势。另外一种情况是,如果膜至少完全阻止其中的一种离子通过,则产生所谓唐南电势。离子选择电极的敏感膜是一种选择性穿透膜,它对不同离子的穿透只有相对选择性而无专一性,因此,膜电势介于上述两种极端情况之间。

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 $\text{H}^+$ 又有选择性Nernst响应,所以可用Nernst公式表达 $\text{H}^+$ 浓度与玻璃电极电位的关系,即

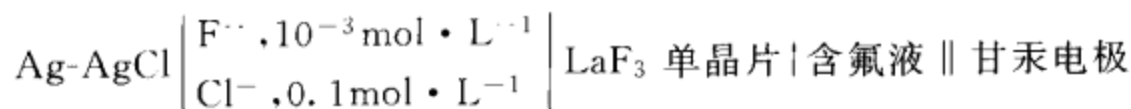


$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{玻}}^0 - \frac{RT}{F} \times 2.303\text{pH}$$

$$E = \varphi_{\text{甘}} - \varphi_{\text{玻}} = \varphi' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

现在已改进了玻璃成分而制得 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 等一系列一价阳离子选择性电极。还有以 $\text{LaF}_3$ 单晶片氟离子选择性电极、 $\text{Ag}_2\text{S}$ 压片制成的 $\text{S}^{2-}$ 选择性电极和聚氯乙烯膜离子选择性电极等。目前 $\text{LaF}_3$ 电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6.17(a)所示,其组成电池形式为



$$\varphi_{\text{选}} = \varphi_{\text{选}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{F}^-}$$

$$E = \varphi_{\text{甘}} - \varphi_{\text{选}} = \varphi' + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{F}^-}$$

刘开祥等试用掺入 0.1%~0.5%  $\text{Eu}^{2+}$  和 1%~5%  $\text{Ca}^{2+}$  的  $\text{LaF}_3$  晶体敏感片作为电极, 该膜能选择性穿透  $\text{F}^-$ , 引起  $\text{F}^-$  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。它对氟有较好的 Nerst 响应, 响应时间为 5~10min。以标准已知含  $\text{F}^-$  溶液测得该电池电动势, 即可求出  $\varphi'$  值。他们发现测定的效果与  $\text{LaF}_3$  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  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  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  $\text{F}^-$  双电层的膜表面溶胀层有关。

华惠珍等用掺  $\text{Ph}_4\text{AsAuCl}_4$  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 6.17(b), 电池形式为



从 PVC 敏感膜形成双电层的角度来考虑, 注意控制酸度和含  $\text{Cl}^-$ , 不用时应浸泡在  $10^{-3} \text{ AuCl}_4^-$  溶液内。

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道也日益增多, 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。

离子选择性电极的寿命一般在数日至数年之间。离子选择性电极测定离子所需设备简单, 便于现场自动连续监测和野外分析。能用于有色溶液和混浊溶液, 一般不需进行化学分离, 操作简便迅速。可以分辨不同离子的存在形态。在阴离子分析方面有明显的优点。已广泛地应用于各种工业分析、临床化验、药品分析、环境监测等各领域, 也是研究热力学、动力学、配位化学的工具。

## 习 题

1. 胶粒为什么会带电? 何时带正电, 何时带负电? 为什么?
2. 为什么说电位的数值能衡量溶胶的稳定性?
3. 欲制备  $\text{AgI}$  的正溶胶, 问在 50mL、0.032mol 的  $\text{AgNO}_3$  溶液中最多加入 0.01mol 的  $\text{KI}$  溶液多少升? 并写出该溶胶的胶团结构。
4. 将 20mL、0.04mol 的  $\text{AgNO}_3$  溶液和 200mL、0.01mol 的  $\text{KCl}$  溶液混合, 以制备  $\text{AgCl}$  溶液。写出

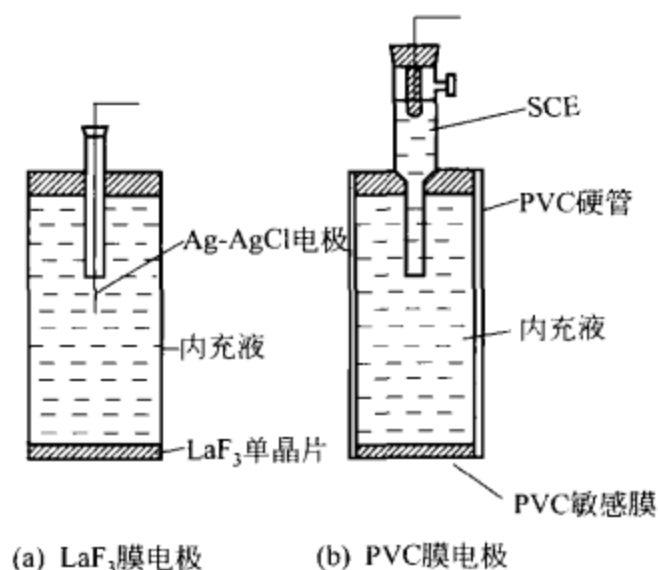


图 6.17 电极装置

这个溶胶的胶团结构，并指出胶粒的电泳方向。

5. 水玻璃的电位为 50mV，当在两端加 40V 电位差时，试求在直径 0.1cm，长度 1cm 的玻璃管中，25℃下由于电渗所引起的水的流速。

6. 水-玻璃界面的电位约为 100mV，计算当电渗器两端的电位梯度为 80V 时，每小时流过直径为 2.0mm 的玻璃毛细管的水量。

7. 由电泳实验测得  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶胶（设为球形粒子），在电压 210V 下（两极相距 38.5cm），通过电流的时间为 36min12s，引起溶液界面向正极移动 3.20cm，该溶胶分散介质的介电常数 = 81.1，黏度系数  $\eta = 1.03 \times 10^{-3}$ ，问该溶胶电势为多大？

8. 悬浮在水里的玻璃微粒，在电位梯度为 18.0V/cm 时的电泳速度为  $63.0 \times 10^{-4}$  cm，计算玻璃-水界面的电位。水的介电常数 = 80， $\eta = 0.003$ 。





# 第 7 章 表面物理化学的应用

## 7.1 膜和膜应用

### 7.1.1 膜科学技术发展概况

关于膜的研究很早就已经在表面物理化学领域中进行了，但直到最近，膜的问题才特别引起科学家们的重视，其原因之一就是生物膜的成分、结构和功能等逐步被揭示，它在生命现象中的重要性为人们所认识；另一个原因是，人工膜的反渗透和超过滤等技术可用于水质处理等，因而在确保水资源、节能和环境保护等方面受到重视；此外还由于血液渗析技术在人工肾中的实用化，使人工膜的应用有了显著的进展。不仅如此，在无机薄膜的研究领域中，伴随着集成电路等电子技术的飞速发展，也已完成了许多新的研究，引起了人们对无机薄膜的电学特性即其电子渗透性的关注。

许多有机分子是由极性部分和非极性部分组成的，极性基团对水有亲和性，称为亲水基；非极性基称为疏水基或亲油基。这种两性双亲分子在界面上有很强的取向能力，使其亲水基朝向水相，分子在界面上的这种取向性，不仅在我们考虑界面的物性时是重要的，而且它向我们启示：界面上的化学反应与本体相内是不同的。人们对接触催化剂表面上的化学反应已经做过很多研究，并已经应用于各种化合物的制备。此外，对界面上的聚合反应也进行了研究。

### 7.1.2 膜的分类

膜可以分为存在于两相界面间即铺展在适当底基上的界面膜和脱离了底基的独立膜两种。将界面膜从底基剥离，或采用溶解方法将底基除去，都可以得到独立膜。然而，即使界面膜是稳定的，当把它从底基剥离后，未必就能成为稳定的独立膜。从热力学角度来看，独立膜一般是不稳定的。

在制作高分子薄膜时，有时也把高分子溶液通过细缝挤出到非溶剂中以制成独立膜，但更多情况下是把高分子溶液铺展在平滑干净的玻璃表面上，使溶剂蒸发制成界面膜，然后剥离；或者使溶剂蒸发到一定程度以后，在非溶剂中进行剥离，以使残存的溶剂扩散到非溶剂中去。由于溶剂蒸发等原因，在高分子溶液表面会形成高密度的表皮层，因此，以界面膜的状态成膜时，会得到非对称膜。由于高分子膜的稳定性是靠链状分子间的交联面保持的，所以，若因各高分子自身形成螺旋等原因而妨碍分子间的交联时，便不能获得稳定的膜。高分子膜一般由结晶区和非结晶区构成，结晶部分由高分子链彼此键合而成，对膜起稳定作用。物质的渗透，就均质膜来说，是通过非结晶部分的分子间隙进行的；就多孔膜来说，是通过膜内的细孔实现的。渗透物质首先被吸附在表面上，然后通过扩散而渗透。

对于有厚膜来说，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对工业技术改造起着重要的战略作用。许多国家相继发展了这方面的研究和开发工作，并取得明显的经济效益，2007 年全球膜市场销售额达 84 亿美元，并将以年递增 12%~14% 的速度继续发展。同时专家预计中国膜市场到 2010 年需求可达 200 亿人民币。



自 20 世纪 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 年代为渗透汽化膜。膜分离与其他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。

### 7.1.3 气体吸附膜及其应用

当固体暴露在气体中时, 气体分子就在固体表面上浓集, 这种现象叫做气体在固体表面吸附。吸附现象在工农业生产和科学研究中得到了广泛的应用, 如分离混合物、提纯、回收溶剂、用分子筛富集氧气、三废处理等。在固体表面的催化作用更是与气固吸附密切相关。因此, 对于吸附问题的研究有助于进一步探讨催化反应的机理和反应速度等问题。

#### 7.1.3.1 气体在固体表面的吸附——物理吸附和化学吸附

固体表面和液体表面一样, 也存在过剩的表面能量, 但是固体分子难以移动, 所以固体表面不像液体那样易于缩小。但是, 固体表面可以通过吸附其它气体分子来降低表面能量。固体表面最显著的特点是具有吸附性, 而且吸附总是自发进行的。由于固体表面不像液体那样平滑均匀而是凹凸不平的, 表面的原子能也不尽相同, 因此, 不同固体表面分子吸附能力有很大差别。

气体在固体表面的吸附可以分为两类, 一类是物理吸附, 一类是化学吸附。物理吸附是气体分子靠范德华引力吸附在固体表面上。物理吸附无选择性, 任何气体都可以吸附在固体表面上, 一般来说, 越是易于液化的气体越易被吸附。物理吸附的吸附速度和脱附速度都很大, 因而可以很快达到平衡。由于范德华引力较弱, 气体被物理吸附后, 分子结构变化不大。由物理吸附产生的吸附热, 即伴随物理吸附过程放出的热量, 在数值上与气体的液化热相近, 因而只有气体在低于它们的临界温度时这类吸附才比较明显。化学吸附类似于化学反应。吸附后, 反应物分子与固体表面原子之间形成吸附键, 因而化学吸附具有选择性, 即一些吸附剂只对某些种气体具有吸附作用。一般说来, 化学吸附比物理吸附要慢很多。但随着温度升高, 吸附速度会加快。已被化学吸附的气体分子比较稳定, 难以脱附除去。

把吸附分为物理吸附和化学吸附只是相对的。事实上, 由于吸附的特殊性, 有时很难在它们中间找到一个很明显的分界线。大体说来, 在低温时, 主要观察到的是物理吸附, 而在高温时, 物理吸附很少, 主要发生化学吸附。因此, 对于一个吸附体系, 需要同时考虑两种吸附在整个吸附过程中的作用。

化学吸附和物理吸附的区别如下。

① 吸附热 物理吸附的吸附热一般只有几  $\text{kJ/mol}$ , 与相应的气体液化热接近; 而化学吸附的吸附热为几十  $\text{kJ/mol}$ , 与化学反应的热效应相近。两者数值相差很大, 这是物理吸附于化学吸附区别最明显的特征。

② 吸附温度 一般情况下, 低温以物理吸附为主, 高温主要是化学吸附。

③ 吸附与脱附速度 物理吸附一般不需要活化能, 吸附、脱附速度都很快; 化学吸附需要活化能, 因而吸附、脱附速度都比较慢。

④ 吸附的选择性 物理吸附无选择性, 化学吸附有选择性。

⑤ 吸附层 化学吸附是单层吸附, 而物理吸附在低压时是单分子层吸附, 压力较高时则是多分子层吸附。

#### 7.1.3.2 气体吸附膜的应用

(1) 测定比表面积

放到气体体系中的样品, 其物质表面 (颗粒外部和内部通孔的表面积) 在低温下将发生

物理吸附, 见图 7.1。

当吸附达到平衡时, 测量平衡吸附压力和吸附的气体量, 根据 BET 方程式 [式(7.1)] 求出试样单分子层吸附量, 从而计算出试样的比表面积。

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \times P/P_0 + \frac{1}{V_m C} \quad (7.1)$$

式中  $P$  ——平衡吸附压力;

$P_0$  ——饱和蒸汽压力;

$V$  ——吸附体积 (标准态);

$V_m$  ——单层吸附体积 (标准态);

$C$  ——BET 常数。

求得  $V_m$  后, 利用公式 [式(7.2) 和式(7.3)] 即可求得质量比表面积  $S_w$  和体积比表面积  $S_v$ , 其中  $m$  为试样质量,  $\rho$  为样品材料的有效密度。

$$S_w = \frac{4.35 V_m}{m} \quad (7.2)$$

$$S_v = S_w \rho \quad (7.3)$$

通常认为氮气是最适宜的吸附气体。对于低比表面积样品, 采用氮气测量时, 仪器的灵敏度不够, 此时可采用较重分子或蒸气压比氮气低的吸附气体, 例如氢气。用不同吸附气体测量所得结果, 由于不同分子横断面积、不同的可及孔和不同的测量温度, 彼此会有偏离。为了实现测量结果的重复性, 重新取样进行多次测量。

用气体吸附法测定吸附剂比表面积通常有容量法、重量法和色谱法。

## (2) 气-固界面上发生的化学反应—催化剂与催化作用

大量事实表明, 多相催化反应是与反应物分子在催化剂表面上的吸附分不开的。气体分子吸附在催化剂表面的活性中心上, 形成表面活化络合物, 大大降低了反应的活化能, 使反应得以加速进行。因此吸附是多相催化反应的一个重要步骤。

由于固体表面是气-固吸附的重要场合, 所以催化剂表面积的大小和性质、表面层的化学组成、结构及它的状态都直接影响着催化剂的活性。显然, 催化剂的比表面积越大, 对反应物分子的吸附越有利, 因而可以提高反应速度。因此, 人们通常把催化剂负载在多孔性的载体上, 以增加与气体的接触面积。多相催化反应是在固体催化剂表面上实现的多步骤过程, 除了气体在催化剂表面吸附外, 还包括气体向催化剂表面扩散、吸附后反应物在催化剂表面上进行化学反应、产物从催化剂表面脱附以及脱附后扩散到气相中等。

由此可见, 催化剂的催化作用与其表面对反应物分子的吸附强度有关。只有具有合适的吸附强度时, 催化剂的催化活性才最大。化学吸附是催化反应的首要条件, 但并不是说, 气体分子吸附后就一定能发生化学反应。事实上有很多固体吸附剂, 虽然具有很大的吸附能力, 但并不表现催化活性, 这是因为在固体表面上发生的反应是十分复杂的, 它还受许多因素的影响。

多相催化反应在工业生产中得到了广泛的应用。多相催化反应是接触法生产硫酸、合成氨的基础。在此基础上, 氮肥工业、人造革工业、塑料工业以及其它许多工业产品都获得了发展。在有机合成中已广泛地应用了多相催化反应, 例如, 由一氧化碳和氢气合成甲醇, 用铜作催化剂, 再使甲醇氧化成塑料生产需要的甲醛。多相催化反应最常应用于从石油的烃类、天然的及工业上的气体中提取各种有机化合物, 用乙醇制造乙烯, 用乙炔制造乙醛及合成橡胶等。



图 7.1 用虚线表示吸附法所测定的颗粒表面积

甲烷是一种储量丰富的天然气资源，将甲烷转化为合成气或将合成气转化为醇，是一碳化学的重要研究内容。碳化钨具有良好的活性，通过气-固界面的多相催化反应，催化甲烷分解制备合成气。另外，碳化钨/活性炭催化剂在乙烯加氢反应中表现出很好的氢化活性，有望在石油工业中作为催化剂应用于含硫的柴油催化氢化。芳胺 *N*-烷基化剂被广泛用于无铅汽油及通用汽油的添加剂，这在日益重视环境的今天更具有重大的意义。另外，它们同时又是农药、医药、橡胶助剂和感光材料的重要原料。芳胺 *N*-烷基化的传统方法为液相法，其存在主要缺点：设备腐蚀严重，副产物多，转化率低，产物的提纯及后处理困难，生产间歇进行等。目前国外已经采用固体床反应器中的多相催化反应，使转化率达到 85% 以上。多相催化反应在制药工业中的应用也很普遍。例如，在非那西汀生产中，用活性镍作催化剂，把对硝基苯乙醚氢化为对氨基苯乙醚。又如，用氧化铂或铂黑作催化剂由链霉素制双氢链霉素等。

#### 7.1.4 液液界面及应用

液液界面也和液体表面一样，由于液体分子受力不均而具有界面张力。它的数值介于构成表面张力的两种纯液体的表面张力之间。表 7.1 里列出了一些液体对水的界面张力数。

表 7.1 一些液体对水的界面张力 (20℃)

液体种类	张力值 $\sigma / \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	液体种类	张力值 $\sigma / \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$
汞	375.0	乙酸乙酯	19.80
正己烷	51.10	油酸	15.59
正辛烷	50.81	乙醚	10.70
二硫化碳	48.36	硝基甲烷	9.66
四氯化碳	45.0	正辛醇	8.52
溴苯	36.1	正辛酸	8.22
苯	35.0	一氯乙酮	7.11
氯仿	32.80	甲基-丙基基甲酮	6.28
硝基苯	25.66	橄榄油	22.9

液液界面的主要应用是乳状液和液膜，它们在工业、农业、食品、医药等方面有着广泛的应用。对液液铺展的研究具有重要的实用价值。例如目前用于扑灭油类火灾的有效灭火剂——“轻水”灭火剂，就是利用氟表面活性剂或硅表面活性剂水溶液具有极低的表面张力，使  $S_{\text{水/油}}$  为正值，从而使水能够在油面上铺展，形成一层水膜，把油与空气隔开，将火熄灭。另外，液体的铺展在药剂学上也具有多方面的应用。

##### 7.1.4.1 乳状液及其应用

###### (1) 乳状液及其类型

乳状液是一种分散体系，其中至少一种液体以液滴的形式均匀分散于一个和它不相混合的液体当中，液滴的直径大约为  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。人们把以小液滴形式存在的那个相叫做内相（或分散相、不连续相），其余的一相叫做外相（或分散介质、连续相）。乳状液类型有两种，外相为水，内相为油的乳状液叫做水包油型，以“O/W”来表示，如牛奶就是奶油分散在水中；外相为油，内相为水的乳状液叫做油包水型，以“W/O”来表示，如图 7.2。例如天然原油中的小水滴就是水分散在原油中所形成的 W/O 型乳状液。

区别乳状液的类型有如下方法。

① 稀释法 乳状液可以被外相液体所稀释。因此，如果某一液体能够把乳状液稀释，则说明它是乳状液外相性质相同的同一类液体。

② 染色法 它是用仅能在某一相中溶解的染料进行判断的方法。例如把油溶性染料少许加到乳状液中，振摇后如果整个乳状液带有染料颜色，显然乳状液为 W/O 型；相反，如果只有液滴被染色，则乳状液为 O/W 型。油溶性染料常用的有红色苏丹Ⅲ，而水溶性染料有荧光红、亚甲基蓝等。

③ 电导法 显然，O/W 型乳状液的导电能力比 W/O 型乳状液大得多，因此可以利用这一性质来区分乳状液的类型。

## (2) 乳状液的结构及稳定性理论

在生产和生活中人们经常接触到各种乳状液。使用乳状液都要求一定的稳定性，如配制农药等；而有时候必须设法把乳状液破坏，使两相分离，如原油破乳。因此，对乳状液稳定性的研究具有重要的现实意义。

① 乳状液稳定性的单分子吸附膜理论 当两种不相混溶的液体形成乳状液后，其表面积大大增加，因而体系的表面能量很大，形成热力学不稳定体系。加入乳化剂后，它可以使表面张力明显降低，从而使乳状液趋于稳定。但此时乳状液的界面能量仍然很高，依然是热力学不稳定体系。因此，降低界面张力的角度也无法理解为什么无表面活性的物质，如各种胶、固体粉末等也可以对乳状液起稳定作用。

事实上，除了降低界面张力外，乳化剂分子可以在乳状液小液滴的界面上定向排列，聚集成一层薄膜。这层膜包围着液滴，使它可以稳定存在。这种界面膜是双层的，具有两个界面张力。这两个界面张力并不相等，根据能量最低原理，膜将弯向界面张力较高的一边，因为这样可以尽量减小界面张力较高的界面的面积，以使体系能量最低。因此可以解释钠皂和其它一些一元金属皂可以稳定 O/W 型乳状液的原因。当一元金属皂吸附在液滴界面上后，其极性基伸入水中，非极性基伸向油相，由于一元金属皂的水溶性大于油溶性，所以膜-水界面张力要小于膜-油界面张力，显然油水界面上的吸附膜将凸向水相而凹向油相，使油成为不连续的内相，而水成为外相，形成 O/W 型乳状液。反之，若使用油溶性大的金属皂作乳化剂，则会得到 W/O 型乳状液。

② 乳状液稳定的多分子吸附膜理论 人们在研究单分子膜时发现，若将不溶于水的成膜物质在水溶液表面上展开，有时溶液中的某些溶质会进入膜内。如果溶质仅仅是穿入膜内，则将膜压缩时，它们就会被挤出来。但是倘若穿入的分子与膜中的分子生成复合物，则此复合膜比任一单一组分所形成的膜都更结实。如果气-水表面适用的这一结论也适用于油-水界面，则可以预料，倘若在液滴界面上有复合物生成，则此复合膜的机械强度也将会增大，因而液滴更不易聚结，乳状液也就更加稳定。实验研究表明，上述推断是正确的，这就是乳状液稳定性的多分子吸附膜理论。

许多实验现象和生活经验都可以由乳状液稳定性的多分子吸附膜理论予以解释。例如很早人们就发现，用混合乳化剂得到的乳状液往往比用单个乳化剂所得到的乳状液更加稳定。很明显，这是由于在界面上形成了复合膜的缘故。又如，若在洗涤液中加一点极性化合物，如油醇，就可使矿物油更容易从羊毛中洗掉，这是因为油从羊毛上洗下后形成了 O/W 型乳状液，加入油醇后界面上形成了排列更紧密的复合膜，因此增强了 O/W 型乳状液的稳定性，显然，这对洗涤去油是有利的。

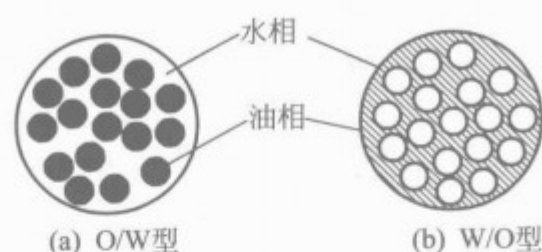


图 7.2 乳状液的类型



③ 乳状液稳定性的双电层理论 我们知道,胶体质点是双电层结构,其电荷有三个来源:电离、吸附和摩擦。胶体粒子表面带有同符号的离子,反离子分布在它周围,形成双电层,如图 7-3 所示。乳状液与胶体有些相似,例如,对于 O/W 型乳状液,乳化剂分子在液滴界面定向吸附。由于乳化剂水溶性基团发生电离,液滴界面可以带电荷。例如用肥皂作乳化剂时,穿过界面进入水相的那些羧基大部分处于解离状态,因而组成液滴界面的基团是  $\text{COO}^-$ ,这时液滴界面被一层负电荷包围,反离子分布在它周围,形成了双电层。对于用非离子表面活性剂稳定的乳状液,特别是 W/O 型乳状液,双电层理论就遇到了麻烦,因为很难想像界面电荷是来自电离或吸附。这时有可能是液滴与介质因摩擦而带电。和胶体一样,乳状液界面上的电荷不管来源如何,由于同电相斥,增大了液滴间的聚结阻力,因此,双电层可以使体系稳定。

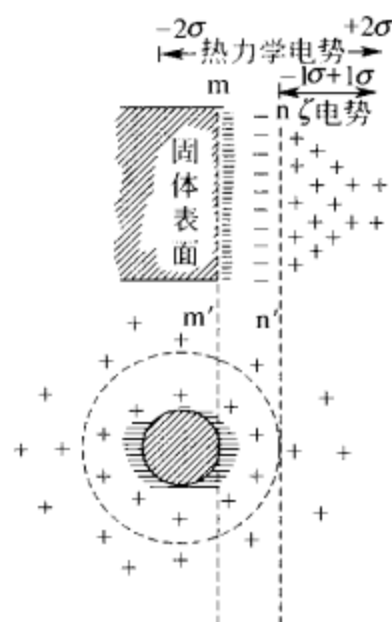


图 7.3 胶体双电层示意图

### (3) 乳化剂与乳化作用

当把容器中的水和油同时摇动时,虽然可以使它们相互分散,形成乳状液,但静止一会儿后液滴又会合并变大,很快分成两层。要想得到稳定的乳状液,通常需加入能降低体系的能量,对乳状液起稳定作用的第三种物质——乳化剂。乳化剂的种类很多,可以分为表面活性剂乳化剂、天然乳化剂以及固体粉末乳化剂三种。其中以表面活性剂类乳化剂最为重要。这类乳化剂我们将在介绍表面活性剂时详细讨论,下面主要讲一下其中的皂类乳化剂以及天然乳化剂和固体粉末乳化剂。

① 皂类乳化剂 皂类乳化剂是长链脂肪酸的盐。为了提高乳化效率,一般常与其它乳化剂混合使用。钠皂的溶液是碱性的,其 pH 值约为 10,因此适用于高 pH 值的乳状液。对于 pH 值比较低的乳状液,最常用的是胺皂,它可以在 pH 值为 8 时使用。皂类乳化剂的缺点是对硬水敏感,因为它们能与  $\text{Ca}^{2+}$  形成不溶性钙皂,从而使乳状液变型或遭受破坏。因此配置用皂类乳化剂稳定的乳状液时必须用软水。为了克服皂类乳化剂的这一缺点,人工合成不怕钙的乳化剂的数目日益增多。

② 天然乳化剂 天然乳化剂是从天然材料中提取出来的一类乳化剂,单独使用时它们的乳化能力较差,若与其它乳化剂合用,可以得到很好的乳化效果,因此常用作辅助乳化剂,通过增大乳状液的黏度对乳状液起稳定作用。常见的天然乳化剂有磷脂类和水溶性胶类。许多动植物的油中都含有少量磷脂。磷脂中的一个重要化合物是卵磷脂。蛋黄中约有 10% 的卵磷脂,因而蛋黄有乳化作用。商业中的卵磷脂主要取自大豆。它是很好的 O/W 型润滑剂,其乳化能力较强,用 1%~3% 即可。由于它无毒,所以在医药上广泛用作内服以及注射用乳状液的乳化剂。水溶性胶类乳化剂有阿拉伯胶等。它们多数来自某些树木的分泌物,都由相当复杂的多糖构成,可作 O/W 型乳状液的乳化剂。其它天然乳化剂还有纤维衍生物、羊毛脂、海藻胶类等。

③ 固体粉末 许多固体粉末都可以用作乳化剂。至于形成哪种类型的乳状液主要取决于固体粉末的表面性质。例如,氢氧化镁、氢氧化铝、二氧化硅等为 O/W 型乳化剂,而氢氧化钙、氢氧化锌、硬脂酸镁等为 W/O 型乳化剂。在一般情况下,若使用的固体粉末是亲水性的,则得到 O/W 型乳状液,若固体粉末是亲油性的,则得到 W/O 型乳状液。

### (4) 乳状液的应用

乳状液在工业生产和日常生活中占有重要的地位,特别是在日用化学品、涂料、高聚物

乳液聚合、纺织、石油钻探、食品、医药等部门有着广泛的应用。下面对这些应用的某些方面做一简单介绍。

① 化妆品乳状液 在化妆品工业中,乳状液是特别有用的,乳化作用可使一些不互溶的组分结合在一起,制成均匀稳定的产品。乳化作用还可使化妆品制作得更精细,配方更灵活,较容易根据所需改善产品的参数(如触变性、黏度、外观和感观等)。此外,乳状液可作为活性物的载体,将其均匀有效地施于皮肤。乳状液型化妆品在提供皮肤所需要的油性成分或水性成分的同时有效地保持皮肤的柔软性和润滑性,使用感良好;而且由于改变油相、水相的种类和混合比可改变乳状液的类型,因此可以大幅度地任意改变油性、滋润性等使用感,以满足人们的要求。

多重乳状液(W/O/W、O/W/O)可以说是目前化妆品行业最有前途的理想体系之一。多重乳状液可以在三个液膜分隔开的不同相区(W/O/W、O/W/O)溶解不同的活性物质,并防止它们之间的相互作用。例如,W/O/W多重乳状液可以使两种不同的水溶性活性物质(如蛋白质、酶和维生素)和一种油溶性活性物质(如香料)存在于同一化妆品中。多重乳状液还可以在应用中控制多乳液的破坏过程使有效成分缓慢而持久的释放,能够制备各种与乳状液体系的产品有相同密度的膏状物,如可在外相中加入增稠剂,提高体系的物理稳定性。

② 乳状液涂料 乳状液涂料是由天然油料在水中经乳化剂乳化形成的,有O/W型和W/O型两种,比较普遍的是O/W型的。乳状液涂料的最新发展是制造新型乳胶漆,它是用合成树脂代替油漆,用水代替有机溶剂,把树脂以 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的小团分散在水中,形成O/W型乳状液。这种漆无毒、施工方便、干燥快、保色好。

作为建筑乳胶漆用的乳液在我国开发生产的有:聚醋酸乙烯乳液、醋酸乙烯-顺丁烯二酸二丁酯共聚乳液、醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚乳液、氯乙烯-偏氯乙烯共聚乳液、苯乙烯-丙烯酸酯共聚乳液、纯丙烯酸酯共聚乳液以及醋酸乙烯-叔碳酸乙烯酯共聚乳液等。最早开发的乳胶漆品种为聚醋酸乙烯乳液。醋酸乙烯易水解,使用的保护胶是水溶性聚乙烯醇,故聚醋酸乙烯乳胶漆耐水性、耐碱性不好,不宜作为外墙使用。但由于醋酸乙烯价廉、易得、合成方便、颜填料容量大,所以目前仍为内墙乳胶漆的主导产品。在合成工艺上,醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚乳液较之苯乙烯-丙烯酸酯共聚乳液难度大一些,而纯丙烯酸共聚乳液在价格上还没有普遍为广大用户所接受。因此,在我国的市场建筑外墙涂料以苯乙烯-丙烯酸酯共聚乳液为主。当然,并不是说醋丙乳液合成技术不过关,现在仍有一些企业用其制备醋丙乳胶漆。醋酸乙烯与丙烯酸酯类共聚后,所制得的乳胶漆,其涂膜的耐水性、耐碱性、耐擦洗性及耐候性等方面都比聚醋酸乙烯乳胶漆有明显提高。

苯乙烯-丙烯酸乳液在我国已成为最能用、最常见的乳液品种。这不但是因为苯丙乳胶漆耐水、耐碱、耐擦洗性好,而且涂膜的耐候性、附着力都有上好的表现,且价格适中,制备工艺稳定,因而成为制备外墙乳胶漆的通用品种。用苯丙乳液既可制内墙涂料,也可制外墙涂料,既可制无光漆,也可制半光漆及有光漆,或其它类型的乳胶漆,诸如彩砂涂料、凹凸底漆、真石漆、防锈漆等。聚氨酯是性能优良的高分子材料之一,以这种树脂制成的涂料,具有优良的光泽和耐水性、耐候性。溶剂型聚氨酯涂料由于对环境污染和施工人员身体的影响,使用量越来越少,加上国际环境保护法的推出,限制了其发展,人们又开发出了水性聚氨酯涂料。目前水性聚氨酯涂料作为一类高档乳胶漆,在发达国家已开始广泛应用。对乳胶漆的要求除了要具有保护作用和高装饰性外,还需具有某些特殊的功能。近年来国内外功能乳胶漆发展很快,包括防火涂料、防水涂料、防虫防霉涂料等。美国和加拿大最近推出



了一种胶乳基涂料，涂在木材表面，温度超过  $98^{\circ}\text{C}$  时形成一层保护性炭，能阻止热进入木材，并切断供氧源，防止着火，而防虫防霉涂料在国外已开始步入市场，深受消费者的欢迎，尤其是在食品行业的建筑工程上有较好的市场。

③ 乳液聚合 在乳化剂的作用下，高聚物的单体在乳液中进行非均相聚合，生成聚合物乳液的聚合方法叫乳液聚合。过去，高聚物聚合是分批进行的。在合适的催化剂作用下，单体或其混合物在体相中化合直到达到所需要的聚合度。由于大多数聚合反应是放热的，随着反应的进行，体系黏度不断增大，使热量难以散失，造成体系温度不断升高，加剧了副反应的进行，这对产品的产量和质量都是十分不利的。乳液聚合是很典型的自由基聚合反应过程。绝大多数的烯烃和二烯烃均可以采用乳液聚合进行均聚或者共聚，生成大分子。整个反应过程包括三个主要步骤，即自由基引发反应，形成活性中心，活性中心和单体进一步产生链增长反应，生成的活性大分子和终止剂产生终止反应，形成稳定的大分子。除上述三步基本反应外，也可能产生链转移反应，使大分子自由基终止，或生成支链大分子。乳液聚合反应所放出的热量很容易散入水中，体系的黏度增加也不多。由于催化剂能溶于水，所以催化效率较高，聚合反应可在较低温度下进行，这对生产是很有利的。

④ 乳化汽油与能源节约 为了节约能源，人们正在实验将水和石油混合成乳化状态进行燃烧。实验结果表明，采用这种乳化汽油作燃料比单用汽油燃烧效率要高，这是目前节油的一种很有前途的新方法。它主要是加入一种特殊的助燃剂和把水乳化成  $1\sim 3\mu\text{m}$  的液滴，这样可以使油和水完全混合成乳化状态。汽油机燃用乳化汽油时，由于燃油的沸点温度高于水的沸点温度，当油包水型油滴内水的温度达到临界温度时，水汽化，油滴进一步撕裂，破碎为粒度极小的油雾。同时这种“微爆”的爆炸波促使气缸内的空气形成强烈的紊流，使空气、燃油微粒和燃油蒸汽在燃烧室内作更均匀的混合。在火焰传播期内使混合气燃烧速度加快，燃烧更趋于完全，提高了汽油机的热效率，从而达到了节油的目的，可使燃烧石油平均节省 30%。此外，燃用乳化汽油后使燃烧反应温度下降，导致  $\text{NO}_x$  下降，特别是对油滴扩散燃烧火焰因“微爆”大大缩短了油滴的燃烧时间，使排放中的  $\text{NO}_x$  下降的更为显著，氮的氧化物可减少 80%，从而减少对大气的污染。另外，一氧化碳可减少 90%，硫的氧化物可减少 5%~10% 等，这大大有利于环境保护和人们的身体健康。

#### 7.1.4.2 液膜及其应用

##### (1) 液膜的类型和结构

液膜是由溶剂、载体、表面活性剂和膜稳定剂组成的，是一种悬浮在液体中的乳状液，

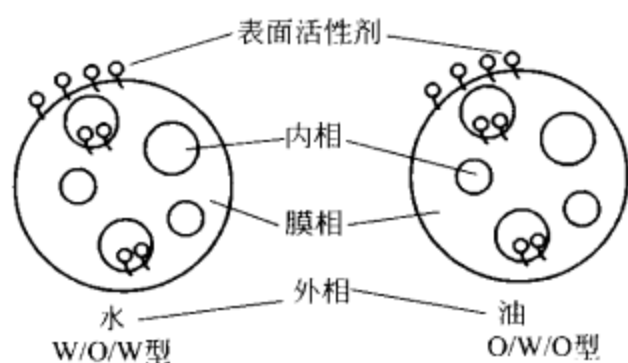


图 7.4 液膜结构

如图 7.4 所示。主要有两类液膜体系，一类是分散在水中，但不溶于水的乳状液；另一类是分散在油中，但不溶于油的乳状液。用水作液膜溶剂的称水膜；用不溶于水的有机液体作液膜溶剂的称油膜。溶剂是膜的主体，它起分离传输物质的作用。有时还需往膜内加些载体，以加速传输进行。表面活性剂起乳化作用，膜稳定剂起稳定液膜作用。水膜型液膜适宜分离有机化合物的混合物；而油膜型液膜则用于从无机或有机化合物水溶液中分离无机或有机物。含有流动载体的液膜具有更高的选择性，能从复杂的体系中分离出所需要的成分。

液膜的制备方法比乳状液要复杂。先要把不相混溶的两种液体制成乳状液，然后再把乳状液分散到第三相（即连续相）中去。通常被包封的相和连续相是能够混溶的，但膜相与这

两相不混溶。这就意味着,如果连续相是油相,则乳状液是 O/W 型的,分隔两个油相的液膜是水膜型的,整个体系叫做 O/W/O 型;如果连续相是水相,则乳状液是 W/O 型的,分隔两个水相的液膜是油膜型的,整个体系叫作 W/O/W 型。为了保持膜在分离过程中的稳定性,液膜一般都是特制的。

液膜的组成一般是表面活性剂占 1%~3%;流动载体占 1%~2%或更高些,其余为 90%以上的溶剂。乳状液液滴的直径约为 100~300 $\mu\text{m}$ 。这些液滴往往聚结成平均直径约为 1mm 的聚集体。液膜本身的厚度约为 1~100 $\mu\text{m}$ ,一般为 10 $\mu\text{m}$ 。因此,液膜比大多数其它类型的人工膜薄得多,因而穿过膜的迁移也更快一些。

### (2) 液膜各组成成分的作用

液膜由表面活性剂、溶剂和载体组成,各成分的功能是不同的。

① 表面活性剂 表面活性剂是影响液膜稳定性的主要因素。另外,它对渗透物质通过液膜的扩散速率也有一定的影响。由于表面活性剂定向排列在液膜界面上,这就增加了乳状液液滴的稳定性,从而固定了油-水界面,使膜稳定存在。油膜型乳状液一般用 HLB 值为 4~6 的表面活性剂,如聚胺、司盘 80 等;水膜型乳状液一般采用 HLB 值在 8~18 范围内的表面活性剂。不同表面活性剂对物质透过膜扩散速度的影响也不同,甲苯通过膜的实验表明,强离子型表面活性剂所形成的膜比其它非离子型表面活性剂所形成的膜具有较高的渗透速率。司盘 80 形成的油膜在高温和有酸碱存在时不够稳定。所以目前多用聚胺类表面活性剂制备较高温度和耐酸碱的液膜。人们研究发现,丁二酰亚胺是一种性能良好的表面活性剂,它能制得比较稳定的乳状液液膜。

② 有机溶剂 有机溶剂是构成液膜的主要物质,它被液膜包裹着,形成膜相。所选择的有机溶剂必须对渗透物质具有一定的溶解和渗透能力。对于无载体的液膜,溶剂必须能优先溶解被分离的物质,而对于其它物质,溶解能力越小越好。为了使液膜保持适当的稳定性,有时需要在有机溶剂中添加适量的增黏剂,以增加液膜的黏度。显然,选用的有机溶剂应当在内、外相中不溶解,以减少损失和增加膜的稳定性。一般情况下,煤油、磺化煤油、中性油以及柴油等都可以采用。

③ 流动载体 对于难以直接从水溶液中进行分离的无机或有机离子,可以通过在膜相中添加具有特殊选择性的流动载体的方法进行。这时载体与无机或有机离子形成能溶于膜相的络合物,然后扩散过膜,并在另一侧释放出去,因而提高了这些离子的透膜能力。如果选用的载体只能与混合物中的某种溶质反应,则可以大大提高液膜的分离效果。应用于液膜的流动载体必须满足两点要求。首先是载体与离子生成的络合物必须易溶于膜相而不溶于水相;其次是载体形成络合物的能力要适中。如果形不成络合物,当然不行;但若络合能力过强,则不利于在内相释放分离物,显然也是不行的。选择流动载体的方法与选择萃取溶剂的方法类似,适用于溶剂萃取的萃取剂一般均可以用作液膜的流动载体,如羧酸、三辛半胺及环烷酸等既可定作萃取剂,也可用作液膜的流动载体。有一些特殊的化合物,如莫能菌素、胆烷酸、聚冠醚等,它们能与金属离子形成络合物,是一类选择性很强的载体。冠醚化合物的选择性主要取决于阳离子半径与冠醚化合物中心空腔半径之比,比值越接近,选择性越高。胆烷酸也是一种带负电性的载体,它通过库仑力与阳离子作用而达到分离,因此其选择性很不明显。

### (3) 液膜的稳定性

液膜在分离过程中保持适当的稳定是很重要的。在操作中若液膜破裂,就会降低分离效果。膜的不稳定性包括膜的破坏、膨胀、分裂等。乳化剂内浓度对膜的稳定性影响很大。实

验表明, 表面活性剂的浓度越大, 液膜越稳定。另外, 膜的厚度对膜的稳定性也有影响, 由实验知液膜越厚, 膜越稳定。黏度对膜的破裂也有影响, 但不十分明显。由于黏度易于改变, 所以通过改变膜相的黏度来增加膜的稳定性是最简便的方法。一般在膜相加入流动石蜡、聚丁二烯等增黏剂来增加膜的牢固性。液膜提取溶质后需要破乳, 因此, 破乳对液膜体系具有重要的意义。液膜的破乳方法与乳状液类似, 也有升温法、离心分离法、高压电法等, 一般认为高压电法比较有效。

#### (4) 液膜的应用

液膜的应用范围很广, 下面仅就它在废水处理和医学方面的应用作一简要介绍。

① 用液膜法从废水中提取铜 从电镀厂排放出来的废水中含有很多  $\text{Cu}^{2+}$ , 这不仅会污染环境, 而且还造成很大的浪费。因此, 从废水中回收铜具有很大的价值。液膜法提取铜用的是流动载体法, 属于逆向迁移。所用的液膜由萃取剂、稀释剂和乳化剂组成。它把含  $\text{Cu}^{2+}$  废水与酸性反萃取液分开。废水中的  $\text{Cu}^{2+}$  与膜上的萃取剂络合, 生成的络合物在膜内向内相扩散, 并与内相的反萃取剂相互作用释放出  $\text{Cu}^{2+}$ 。整个过程的净结果是  $\text{Cu}^{2+}$  穿过液膜由外相迁入内相, 而  $\text{H}^{+}$  由内相迁向外相。实验结果表明, 用液膜法提取废水中的  $\text{Cu}^{2+}$  是行之有效的。例如, 在  $\text{Cu}^{2+}$  浓度很稀时, 经过一段时间的萃取后, 余液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度可降至 0.0001% 以下, 提取 20min 就可以除去 90% 以上的  $\text{Cu}^{2+}$ , 效果还是很好的。

美国爱克森 (EXXON) 公司采 4 槽混合器从含  $\text{Cu}^{2+}$  2.5g/L 的溶液中回收  $\text{Cu}^{2+}$ , 其载体为 LIX64N, 获得  $\text{Cu}^{2+}$  提取率为 95%, 处理能力达到 27m<sup>3</sup>/h。我国用国产煤油和中性油 (北京燕山石化公司炼油厂生产的一种中间馏分) 作溶剂, 用 N-510 和 P204 作载体, 用硫酸作内相, 制成乳化液膜处理含铜废水, 经一次液膜萃取其处理效率达 94%, 水中  $\text{Cu}^{2+}$  可降至 1mg/L 以下, 达到国家排放标准。

② 含铬酸盐废水的净化 在电镀工业中, 工厂排放的大量废水中含有很多铬离子, 而六价铬离子对人体有很大的危害, 因此, 净化含铬废水是一亟待解决的大问题。处理含铬废水的方法有活性炭吸附法、离子交换法等。最近人们试验用液膜处理, 取得了很好的效果。例如, 用流动石蜡作溶剂, 叔胺或季铵盐作载体, 司盘 80 作乳化剂, 非离子型聚胺作膜的补强剂制成的液膜处理含  $\text{Cr}^{6+}$  0.01% 的废水, 几分钟后  $\text{Cr}^{6+}$  的含量就可降至 0.0001% 以下。

液膜的制备方法是把一定浓度酸或碱的水溶液滴加到被搅拌的油相溶液中, 在转速为 1000~3000r/min 下搅拌 20~30min, 即乳化制得 W/O 型乳状液。在处理含铬废水时, 将上述乳状液加到废水中搅拌即可。这时, 内相是液膜包封着的碱性溶液, 外相是废水。膜内的流动载体胺先与外相中的  $\text{Cr}^{6+}$  络合, 生成的络合物扩散过膜, 在内相界面上发生反萃取反应, 络合物解体, 铬离子释放到内相溶液中, 而空载体经扩散返回。显然, 分离铬离子是同向迁移。当废水中含铬酸盐含量为 0.04% 时, 用液膜处理约 10min, 铬离子几乎完全被除去。实验表明, pH 值对铬的除去影响很大。为了把外相废水中的铬离子迁移到液膜的内相中去, 这两相的 pH 值必须控制在一定范围之内。当内相水溶液含 1% NaOH 时, 若外相溶液为酸性, 铬离子除去的非常快, 只接触 15min  $\text{Cr}^{6+}$  的含量就从开始的 0.03% 降至 0.0012%, 除去 97%; 若外相溶液也是碱性, 几乎观察不到铬离子被迁移。由于液膜法处理废水具有设备简单、分离速度快、选择性强、耗能少等优点, 而且液膜可以再生, 浓缩溶质还可以回收利用, 所以具有很大的实用价值。

③ 液膜用于贵金属的富集 液膜法用于贵金属的分离富集, 目前主要是金的提取, 这是由于金的萃取工艺较为成熟以及实际生产需要。表 7.2 列出了一些贵金属的富集方法和效果。

表 7.2 液膜法分离富集贵金属

有 机 相	内 水 相	外 水 相	提取效果
DOSO+蓝 113A+煤油+1,2-二氯乙烷	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$	$\text{AuCl}_4^-$ , $\text{HCl}$ , $\text{NaCl}$	提取率 > 90%
煤油+石油醚+D2EADTPA+TOA	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.025mg/L $\text{Au}^{3+}$	提取率 > 99%
5%TBP+93%磺化煤油	0.4mol/L 硫酸肼	$\text{AuCl}_4^-$	提取率 > 99.9%
N503+polyamineE644+煤油	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{AuCl}_4^-$ , $\text{HCl}$	提取率 100%
18%N816+7%L113B+67%磺化煤油	3.5%氨水	$\text{Ag}^+$	提取率 > 99.2%
3%N503+3%蓝 113A+煤油	EDTA	$\text{Pd(II)}$	提取率 > 98%
1%N7301+4%span80+煤油	EDTA	$\text{Pd(II)}$	提取率 > 96%
6%N7301+4%蓝 113A+90%煤油	盐酸羟胺	$\text{PtCl}_6^{2-}$	提取率 100%

④ 液膜在医学方面的应用 液膜技术在医药、生物学方面具有很多潜在的用途。目前的研究主要集中在以下几个方面。

**包封酶：**为了保护酶免受去活性物质的作用，或者控制酶反应，往往需要将酶固定。液膜包封法与其它固定酶的方法相比具有明显的优点，如制备容易，不需要特殊技术，容易固定低分子量和多酶体系等。人们把经过纯化的酚酶用液膜包封起来，再把它们分散到含酚的水溶液中用以氧化酚。由实验知，酚在外相中的含量显著降低。然而氧化产物在外相中却增加很少。这说明酚被酚酶氧化后生成的产物绝大部分被包封在液膜的内相。由此可见，酚是透过液膜，在内水相被酚酶氧化掉的。用液膜包封酶的好处是它的活性受到很好的保护。用液膜法成功地包封的其它酶有尿素酶、胰蛋白酶等。包封还原硝酸盐的细菌脱硝小球菌的游离细胞提取物也获得了良好的结果。该提取物能迅速地将  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  还原为不被液体离子交换剂再提取的产物，因而还原产物被有效地捕集在膜内。实验表明，还原酶的能力甚至在液膜体系连续搅动的反应器内作用一星期后，其活性只有很小的变化，而游离细胞在相同条件下存活还不到 16h。这说明液膜的保护能力是很强的。如果用液膜包封完整的脱硝小球菌的细胞，实验表明至少在五天内细胞能保持其完整的相活性。如果与细胞一起包入特殊的营养物质，可以进一步延长细胞活性的时间。与游离细胞相比，包封的细胞有两大优点：其一是包封的细胞能在较宽的 pH 值范围内起作用（指废水的 pH 值），而游离细胞只能在较窄的 pH 值范围内起作用；其二是膜能保护细胞免受废水中有害物质的损伤。

**用液膜给血液供氧：**许多心血管手术，包括心脏外科手术，都要在体外给血液供氧，所用的装置叫做血液供氧器，其功能是在手术期间连续地给血液供氧，同时清除掉血液中的二氧化碳。已用的供氧装置虽然有效，但会引起血液蛋白质和红细胞的损失。现在正在研究改用特制的液膜供氧，并取得了很好的效果。在液膜供氧期间，必须把氧气供给血液的同时，有效地清除掉血液中过量的二氧化碳。由于氟碳化合物对氧和二氧化碳有高的溶解能力，所以选它作为液膜的基本材料。把含有二氧化碳吸收剂或反应剂的水溶液与有机氟化物混合，制成乳状液。水溶液为内相，有机氟化物为外相。最好选用全氟表面活性剂作乳化剂，因为它既能溶于有机氟化物外相，又能很好地与血液相溶。乳状液形成后先要充氧，为此，将乳状液与氧气源接触，使氧气在乳状液外相中溶解，直到饱和为止。充氧后的乳状液可以采用并流方式或逆流方式向血液供氧。对血液-乳状液体系进行搅拌，使之分散成微滴，在微滴与血液接触期间，一方面血液中的二氧化碳透过膜相渗入乳状液的内相，经反应或吸收被捕集于液滴内；另一方面，溶解在有机氟化物中的氧气不断地渗透到血液中，这样就完成了给血液供氧的同时，从血液中清除掉二氧化碳的双重任务。供氧结束后，血液和乳状液逐渐按轻重分层，乳状液沉到容器底部，经破乳后有机相可重新使用。分离出的血液则通过病人手臂上的动脉血管输回到病人的体内。



乳状液与血液接触期间必须有足够的稳定性，这一点很重要。因为若乳状液破裂，则血液与内相水溶液混合，势必使血液内混入二氧化碳吸收剂或反应剂，有可能产生严重后果。因此，从安全角度考虑，必须慎重挑选反应剂或吸收剂，一般选用碳酸钠。供氧后的乳状液，如果外相中的氧气已消耗掉，而内相尚具有吸收二氧化碳或与之反应的能力，则不必破乳，只要将乳状液重新鼓泡充氧即可；如果内相试剂也消耗尽了，则只好破乳，更换新溶液。液膜供氧法与其它方法相比具有很多优点。在供氧期间，由于血液中的蛋白质未与大量氧气直接接触，所以避免了血液被变性；另外，由于在乳状液内相水溶液中溶有能吸收二氧化碳或与之进行反应的物质，所以血液中二氧化碳的清除速率很高；液膜供氧法还有一个优点，就是由于供氧是在乳状液的无数小液滴的表面进行的，因而大大增加了氧气和二氧化碳交换的传质表面积，所以供氧效率相当高。正是由于液膜供氧具有这些特点，所以越来越受到人们的重视。

**治疗慢性尿毒的液膜：**液膜的另一种可能的用途是去除人体内的毒物，特别是去除胃肠道出的毒物。由于液膜易于由安全的、不被吸收的多种矿物油制备，口服简便而舒适，所以特别适合用来去除滞留于人体内的毒物。目前研究的有治疗慢性尿毒和药物中毒急救等。患肾脏病的人由于肾功能减退而在肠道内积累了过多的尿素，这是非常有害的。为了减轻病人对渗析的依赖或帮助病人脱离危险，人们正在研究用液膜直接去除这些尿素的可能性。尿素酶可以把尿素分解成二氧化碳和氨，生成的二氧化碳由肺排除，而氨可以使用一种适当组成的液膜捕集。由于肾脏病患者肠道内原有的尿素酶不足以排除过量的尿素，所以可以借助液膜包封尿素酶的方式给以补充。为此，要设计一种二元膜体系，其中既有包封尿素酶的液膜又有去除氨的液膜。这两种液膜的功能不同，要求也不一样，性质相差很大。包封尿素酶的液膜在肠道内要能定期释放，因此液膜的稳定性要适当，要能在合适的生理条件下逐渐破裂；而去除氨的液膜是通过正常的渗透方式捕集氨，因此，液膜必须很稳定，以保证完整无损地通过胃肠道由大便排出。实验发现，小肠中存在的胆盐和胰酶对一些膜的稳定性有明显的破坏作用。根据这一特性，人们设计了一种液膜配方，当不存在胆盐和胰酶时它是稳定的，在这两种物质存在的生理条件下，液膜变得不稳定，以几乎是原来4倍的速度释放尿素酶，这样，液膜就可以有效地保护着尿素酶，使其不受损害地通过胃部到达小肠后慢慢地释放出来，按照人们希望的速度、地点去除尿素。对于去除氨的液膜，与包封尿素酶的液膜不同，它必须始终是稳定的。为此，乳状液本身由包封在矿物油中的有机酸组成，氨通过油膜扩散到液膜包封的内相，在该处它以油溶性的铵离子( $\text{NH}_4^+$ )形式被捕集。开始是用酒石酸作氨的捕集剂，近年的动物实验表明，用柠檬酸作氨的捕集剂更为合适，因为这种配方既可口又无刺激性。在动物试验的基础上，人们正在研究运用于人体的去除尿毒液膜，以便尽快用于临床。

**服用过量药物的急救：**世界各国每年都有大量的人死于药物中毒。其中主要的中毒药品有巴比妥酸、阿司匹林以及敌敌畏等。目前采用的急救措施，如腹膜渗析、催吐等，对不少药物来说效果有限，在某些情况下甚至根本无效，而且这些急救措施对病人都是很痛苦的。为此，人们研究用液膜法急救。液膜急救的道理很简单，就是把体内的毒药捕集在液膜内，并使之安全地排出体外。用液膜进行急救治疗有许多可能的优点，如制备及使用容易，具有良好的疗效以及病人易于服用等。与治疗慢性尿毒症的情况不同，治疗药物中毒只需要单独使用一种液膜即可，而且用量限制也不太严格。对于不同的药物，可以采用不同的捕集剂，除了一般的酸碱外，还有一些可供选样的特殊捕集剂，如血浆蛋白（能与许多类型的药物结合），能强有力地结合某种药物的特种药物抗体，以及常用的一种有效的吸附剂活性炭。三

四种这样的液膜制剂就足以应付绝大多数类型的中毒。阿司匹林是造成儿童意外中毒的主要药品。液膜捕集阿司匹林的部分实验结果表明,这种药物不到5min就可除去90%,9min即可基本除净。实验表明,药物除去的速度与液膜的厚度有关。一般说来,液膜越薄,药物被捕集的速度越快。上述实验结果都是在体外进行的,尚未进行体内实验,但是,液膜技术用于药物中毒的急救治疗只是个时间问题。

另外,有人制成了固体仿生膜探测器,它可以识别化学物质。例如用尿素酶可以识别尿素,用L-氨基酸氧化酶可以识别氨基酸等。毫无疑问,仿生膜的研究将进一步促进液膜技术的发展,最终将导致化学工业的革命性变革。

### 7.1.5 气液膜、泡沫及其应用

#### 7.1.5.1 气液膜及泡沫

由液体薄膜包围着的气体,我们通常称做“泡”,而把很多气泡的疏松堆积称作“泡沫”。所以研究气-液界面或气液膜的性质主要是研究泡或泡沫的各种问题。在日常生活中,我们常常接触到泡沫现象,例如洗衣服时洗涤剂会产生大量泡沫,工厂排放的废水中也时常漂浮着一团团泡沫。实际上,泡沫也可以看作内相是气体的一类乳状液。当搅拌洗涤剂的水溶液时,气体会高度分散在液相中,产生被液膜隔开的气泡,这些气泡堆积在一起就是泡沫。因此,泡沫是气体分散在液体中的分散体系,可以看作气体是分散相,而液体是分散介质的一类乳状液。与乳状液一样,为了保持体系的稳定,需要加入表面活性剂。

虽然泡沫与乳状液有很多相似之处,但它们之间也存在着许多重大差别。对于泡沫来说,它具有动力学特性和排水过程,而这对乳状液则是无足轻重的。对泡沫的结构,有两种极端情况,其一,液相当黏,泡沫是被相当厚的液膜隔开的气泡构成;其二,泡沫是由含有很大的气相、被薄膜隔开的气泡组成。这种类型的泡沫可以通过排除掉多余的液体生成,也可以直接在低黏度液体中生成。每一个气泡在形状上都是多面体,泡沫可以看做是变形多面体的密堆积。另外,还有一种所谓微气泡乳状液型泡沫,它是由胶团包起的气泡团构成的。泡沫在工业生产中有多种用途,如泡沫选矿、泡沫橡胶、泡沫塑料、泡沫灭火等。因此,对泡沫的产生及稳定性的研究具有重要的实用价值。

#### 7.1.5.2 泡沫的应用

泡沫在工业生产及日常生活中都有广泛的应用。例如泡沫选矿、泡沫灭火等都是应用泡沫原理实现某一生产环节的重要实例。下面就泡沫应用的某些方面作简要介绍。

##### (1) 泡沫与矿物浮选

表面化学的一个重要而又复杂的应用就是所谓的浮选。浮选就是通过产生大量气泡及加入适当捕集剂使不同类型的固体颗粒彼此分离。这对采矿工业来说是极为重要的。通常开采出来的矿石品位较低,在冶炼前必须首先将这些贫矿富集、分离。浮选就是达到这一目的的最重要的手段。此法开始只用于某些金属硫化矿物和氧化物矿物,现在已扩大到其它许多矿物的富集与分离。据估测,目前每年用浮选法处理的矿石达108t之多。

1920年以前使用的浮选法叫油选法,用于铜矿和铅锌矿的富集,方法是用大量脂肪和油类物质处理这些矿物的矿浆,矿物颗粒聚集于油层上而与矿石和水分开。后来油选法被泡沫浮选法所代替,这时只要加少量的油,然后搅拌或通空气使溶液产生气泡,于是泡沫带着矿粒浮到水面,消泡后即可得到富集的矿物。

浮选领域一向是实践领先于理论,现在仍有许多秘方在使用。尽管如此,经过多年的研究和实践,人们对浮选的一些基本原理和各种添加剂的应用已经有了很好的了解,基本掌握



了吸附于矿物颗粒表面, 变更接触角使之符合要求的捕集剂, 增强捕集剂选择性的促进剂, 选择性地降低捕集剂作用的抑制剂, 以及促进生成具有一定稳定性的泡沫的发泡剂等的应用和原理。关于泡沫选矿的机理, 有种种说法, 但不管哪种理论, 首先要解释的一个问题就是气泡为什么能附着矿粒以及附着矿粒的气泡又怎样浮到液面上。开始有人提出, 这是因为矿粒带正电, 石英带负电, 而空气泡也是带负电, 所以气泡能吸附于矿粒表面而不能吸附于石英表面。这种想法过于简单了, 而且也缺乏实验依据。大约到 1919 年, 人们才恍然大悟, 认识到接触角在泡沫浮选中的重要性。当然, 矿粒表面的电性在决定吸附、接触角以及气泡附着中也起着不可忽视的作用。

为了使浮选能够发生, 很明显, 在矿物-溶液-空气界面上的接触角应当有足够的数值, 而不能为零, 否则, 矿物将沉入水中。为此, 需要改变矿物表面的性质, 以使接触角满足浮选的要求。有些矿物, 如石墨, 其表面虽然是憎水的, 但还是要加入某些物质, 使其吸附于固体表面上, 形成憎水膜, 加入的这些物质叫做捕集剂。对于亲水性矿物, 如二氧化硅, 捕集剂更是不可缺少的。除了捕集剂外, 还要加入相应的 pH 调节剂、抑制剂、活化剂等。pH 调节剂的作用是使浮选在最适宜的 pH 值下进行。常用的 pH 调节剂有硫酸、氢氧化钙、碳酸钠等。抑制剂和活化剂对捕集剂在各种粒子表面的吸附分别起阻碍和促进作用, 这样可以扩大不同种类粒子之间的浮选性差别, 达到相互分离的目的。在选矿工作中, 通过恰当地调节使用捕集剂、活化剂和抑制剂, 不仅可以使矿物与脉石相互分离, 而且还可以使不同种类的矿物相互分离。因此, 泡沫选矿有很多关于活化剂和抑制剂的秘方。例如, 闪锌矿  $\text{ZnS}$  只用黄原酸盐处理时不能很好地附着在气泡上进行浮选, 但若先用硫酸铜溶液活化, 使矿物粒子表面电沉积上一层薄铜, 从而改变了闪锌矿的表面活性, 可以被黄原酸盐很好地吸附并浮起; 又如用稀氰化物溶液处理含有铁、锌和铅矿的混合矿石颗粒, 氰化物将抑制捕集剂(黄原酸盐)在铁、锌矿表面上吸附, 但它不抑制捕集剂在铅矿上的吸附, 因而铅矿被浮选, 混合矿物得以分离。这里用的氰化物就是一个典型的抑制剂。

除了接触角外, 浮选过程的重要环节是产生泡沫。为了使固体粒子与气泡黏附后气泡不致破裂, 故应产生大量具有适当稳定性的气泡。为此必须加入合适的发泡剂, 以降低水的表面张力, 从而产生大量的泡沫。最常用的发泡剂是长链醇或松油等。泡沫选矿的过程是先将矿石磨成细粉, 使其粒度达到合适的范围(矿粒的直径一般不大于  $1\text{mm}$ , 但也不能小于  $5\mu\text{m}$ )。将矿物细粉倾入浮选池内并加入选好的发泡剂、捕集剂、抑制剂、活化剂等添加剂, 然后通入空气搅拌起泡。这时有的矿石粒子由于其表面的疏水性就附着在气泡上, 由于浮力的作用被泡沫漂浮到水面, 然后收集、消泡、浓缩, 矿物即被富集, 而不含矿的泥沙和岩石粒子则沉入池底而被除去。泡沫浮选可以用于许多矿物的分离, 既可以是离子型矿物, 如氯化钠, 也可以是不溶性氧化物, 如石英、氧化铁等。例如, 氯化钾可以用长链胺盐(如十二烷基胺盐)作捕集剂在其饱和溶液中通过浮选与氯化钠分离。性质如此相似的盐类可以被浮选分离, 这确实有些神奇; 另外, 硫酸钡可以用油酸作捕集剂使其与不需要的氧化物分离; 方解石( $\text{CaF}_2$ )也可以进行类似的分离, 在这些情况下, 很可能是由于脂肪酸的碱土金属盐是不溶性的, 所以有很强的吸附作用。

## (2) 泡沫与离子分离

泡沫浮选法应用于分析化学中的离子分离, 只有十几年的历史。离子分离与泡沫选矿不同, 它不存在固体表面的润湿问题。但它也是利用起泡作用达到分离混合物或浓集某种离子的目的。这时要选用离子型表面活性剂作发泡剂。发泡剂离子在气-液界面上吸附, 形成定

向离子层。此离子层对反离子只有静电引力。不同的反离子，其吸引力也不相同。利用这种性质，可以把溶液中的某些离子性物质随着形成的泡沫分离出来。该法可用于许多离子的分离或浓集，特别是对于那些浓度稀、含量少的物质，用其它分离方法难以奏效时，应用离子浮选法可以获得很好的效果。例如，对于含有少量金、银化合物（ $\text{KAuCl}_4$  及  $\text{AgNO}_3$ ）的溶液，用阳离子表面活性剂进行泡沫浮选，经分离后发现泡沫中金与银的比例比溶液中大得多。若溶液中  $\text{AuCl}_4^-$  与  $\text{Ag}^+$  的浓度均为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，即  $[\text{AuCl}_4^-] : [\text{Ag}^+] = 1 : 1$ ，表面活性剂的浓度为  $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。经泡沫浮选后， $[\text{AuCl}_4^-] : [\text{Ag}^+]$  的比值达到 80。由此可见，表面活性剂正离子对  $\text{AuCl}_4^-$  的静电引力是很强的。利用这种性质可以把金和银这两种贵重金属很好地分离。显然，如果选用负离子表面活性剂作发泡剂，则可以把  $\text{Ag}^+$  富集于泡沫之中，而与  $\text{AuCl}_4^-$  分离。

离子浮选的一个很有吸引力的用途是提取海水中的贵重元素。许多元素，如铜、银、锌、铀等，在海水中虽然浓度很低，但贮存量却很大，是一个取之不尽用之不竭的大宝库。据报道，海水中仅含有一亿分之一的铜或锌时，利用改进的离子浮选法提取率就可达 90% 以上。如果溶液中离子以沉淀形式析出时，需对沉淀物进行浮选，这种浮选方法叫做沉淀浮选法。例如，银与对二甲胺基亚苯基绕丹宁形成沉淀的同时，用十二烷基苯磺酸钠活性剂和空气进行浮选，可以从大量铜中分离出微量的银。对于  $100 \sim 500 \text{ mL}$  的  $0.1 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  溶液，银的含量即使小至  $0.02 \sim 1 \mu\text{g}$ ，经过 5 min 的浮选，其回收率可达 95% 以上。

总之，泡沫浮选是一种分离、浓集微量元素的简便而有效的方法。因此，无论在基础理论还是在实际应用方面，近年来都获得不少进展，迄今为止，人们已对近 30 种元素进行了泡沫浮选分离研究。可以预料，泡沫浮选法将在环境分析化学、从稀溶液中分离回收微量元素以及一般工业废水或放射性废水处理等方面发挥重要作用。另外，泡沫分离法还可用于提纯、分离酶蛋白、提纯表面活性剂等多种分离过程。

### (3) 泡沫与灭火

瞬间产生的大量泡沫可用于灭火，这就是泡沫灭火。泡沫灭火剂中含有发泡剂，由于泡沫很轻，在燃料表面形成一层泡沫层将空气隔绝，再加上泡沫中水的冷却作用使火熄灭。蛋白质泡沫灭火剂是以天然蛋白质，如大豆蛋白、胶原、明胶等为主要原料，一般适合在大型油罐贮存场固定泡沫灭火器中使用。氟类活性剂泡沫灭火剂的主要成分是氟表面活性剂。它特别运用于扑灭石油类火灾。因为它可以使水的表面张力降至  $2 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  以下，这就满足了灭火剂水溶液在油面上的铺展条件，从而达到水膜覆盖油面，隔断空气以灭火的目的。这种消泡剂的化学性质相当稳定，能长期保存，抗化学药品性也好，因而可与蛋白质泡沫灭火剂并用。

### (4) 泡沫与泡沫塑料

制造泡沫塑料是泡沫技术在工业中的一个具体应用。泡沫塑料具有孔隙多、重量轻、比强度高优点，因而在工农业生产及日常生活中得到了广泛的应用。一般说来，泡沫塑料并不是通过搅拌混入空气形成泡沫，而是另外加入产生气体的物质以形成气泡。人们把这种产生气体的物质称做“发泡剂”。然而它并不是我们前面谈到的表面活性剂发泡剂，只不过是一种起泡物质而已。在制作泡沫塑料的过程中，发泡初期形成的气泡的特性和肥皂水溶液体系所形成的气泡非常相似。但在气泡生成的后期，由于聚合反应的进行，液相的黏度和弹性增长较快，这时的气泡和肥皂水溶液体系所形成的气泡有很大的不同。

研究表明,发泡后,在物料未凝固前,由于液相中溶解的气体逐渐向气泡中扩散,以及气泡中气体的相互扩散而引起并泡,因而泡沫的形状在不断地变化。由弯曲液面的附加压力公式知道,球状气泡内的气体压力大于气泡周围液体的压力,小气泡中气体的压力大于大气泡中气体的压力。因此,小气泡的气体逐渐向大泡中扩散,致使小气泡逐渐变小、消失,而大气泡不断增大。在聚合物未凝固前,防止气泡破裂是制造泡沫塑料的重要环节。在泡沫塑料的制作过程中,一般采用下述阻止气泡膜变薄,使泡沫稳定的措施。

① 加入表面活性剂以降低表面张力,这样可以制得较为均匀的微泡,同时有助于稳定泡沫和减少气体扩散。

② 较快地使物料黏度增加,以减慢气孔膜壁变薄,从而使泡沫稳定。

③ 增加膜壁和泡孔经络的强度。

④ 减少外界杂质的混入,以避免泡沫局部表面张力降低,引起局部泡沫倒塌,造成空洞。

由此可见,表面活性剂在制作泡沫塑料过程中起着重要的作用。

### 7.1.6 人工膜的主要应用

自从1965年报道脂质体可以作为生物膜的模型应用以来,以脂质体作为药物载体用于治疗的方法最近才受到重视。最早的研究是将黑曲霉中提取的葡糖型淀粉酶封入脂质体来治疗糖元沉积病。近年来这一研究已经推广到其它药物的治疗方面。现在不仅药物,就是酶、激素、抗体、螯合剂等也都有可能封入脂质体中。作为药物的化合物可以根据其溶解度的不同分别封入脂质体的水相或脂相中。

#### (1) 药物封入脂质体的方法

亲水性或疏水性药物都可以封入脂质体中。疏水性药物可以与类脂和胆固醇一起溶于氯仿中,蒸发后,药物就埋入类脂薄膜中,沉积于烧瓶壁上。亲水性药物则溶于缓冲溶液中,并加入沉积有类脂膜的烧瓶中,振摇后形成脂质体。封入药物后的脂质体可用透析或柱层析方法过滤,与过剩的游离药物分开。脂质体一旦封入药物后,只有在双脂层破裂后才能把它释放出来。这样制备的脂质体是单层与多层脂质体的混合物。药物封入脂质体的量与脂质体中水相的体积有关,显然,体积越大,封入的极性药物越多。因此多层脂质体比单层脂质体封入的药物多。所以增加胆固醇量、引入带电共增溶剂或者减少超声波处理时间等均可以增大水相体积,从而增加药物的封入量。另外,药物在脂质体中的封入量还与其溶解度有关。药物的水溶性越大,它在水相中的封入量越多;而药物的油溶性越大,它在脂膜中的封入量也就越大。

#### (2) 脂质体进入体内的途径和分布

载有药物的脂质体一般可采用静脉注射、腹腔内注射、肌肉注射等方式输入体内。腹腔注射比其它方法毒性小,在体内的持续时间也比其它方法长,主要用于抗癌剂。最近报道也有用口服方法将载有胰岛素的脂质体引入体内进行实验的。脂质体进入体内后主要分布在肝脏脾脏组织中,其它组织中的含量很少。脂质体在循环系统中停留的时间与脂质体的结构、大小、带电性质等有关。实验表明,单层脂质体比多层脂质体的停留时间长;带负电荷的脂质体消除速度比带正电荷或不带电荷的脂质体要快。

#### (3) 脂质体作为药物载体的优点

用脂质体作为药物载体的方法比其它物质优越,因而被广泛采用。其主要优点如下。

① 易于消化吸收 组成脂质体的磷脂都是天然的生理化合物,易被机体消化分解和吸

收。以前使用的合成微囊则不然，因机体难以分解排除而在肝脏内慢慢积累，产生毒性。

② 降低毒性和克服免疫反应 脂质体作为药物载体后降低药物的毒性是十分明显的。例如放线毒素 D 对癌细胞有抑制作用，但对正常细胞也有毒性。当把它封入脂质体后再注入体内，则载体药物穿透癌细胞，在胞内缓慢释放，引起癌细胞死亡，而对于正常细胞的毒性则减低很多。

③ 延缓药物释放和降低消除速度 药物封入脂质体后，在体内可以缓慢释放，延长作用时间。例如封入 EDTA 和 DTPA 的脂质体在组织中保持比较高的浓度，缓慢释放穿透入细胞内，可以除去动物组织和人体中的重金属，增加了螯合治疗效果。应用脂质体作为药物载体，还可以减低药物在体内的消除速度。例如，把水溶性药物胰岛素、蔗糖等封入不同比例的磷脂胆碱、胆固醇和双十六烷基磷酸酯脂质体中，肌肉注射后发现，注射部位的消除速度比对照实验慢得多，而且胆固醇越多，吸收得越慢。在血浆的影响下，脂质体缓慢水解，释放出药物。实验发现，单层脂质体的消除速度比多层脂质体慢。

④ 提高药物的选择性 定向给药是药物工作者的长期夙愿，由于脂质体具有降低药物损失和副反应的特性，所以人们对脂质体作为药物载体寄予厚望。缺点是它的选择性尚不能令人满意。脂质体进入体内后主要分布在肝脏和脾脏内，其它组织则很少，无疑，这对治疗肝脏和脾脏的疾病是有利的，但却不利于其它部位疾病的定向给药。因此，寻找能击中靶部位的脂质体的制备方法是人们研究的重点。

## 7.2 表面改性 with 功能材料

### 7.2.1 表面性质及其功能

#### 7.2.1.1 表面性质是决定材料性能的重要因素

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的非连续面所造成的表面性质。材料性质不同，其表面性质也不一样。对于材料内部和表面而言，随着其形成物质原子或分子聚集态或电子状态的不同，它们就会具有各自不同的内部和表面性质。表面性质还可由外部给予，使之在量或质上发生转变，从而导致材料表面性质呈现新的功能。表面性质如手感、光泽、光亮度等，早已成为材料的重要价值因素，在织物染色、化学分离、粘接、药物制剂等的应用中，表面性质是重要的支配因素。现在大多数的新材料均由材料表面性质所贡献。例如微电子学中所用材料、功能陶瓷材料（卫浴用品）、超微粒子材料（纳米材料比表面积大）、薄膜材料、生物材料等。所以材料表面性质不仅对提高材料的价值至关重要，而且在材料表面上只要形成一层不同物质的薄层，即可使材料性质发生本质上的改变。

材料表面性质的支配因素大致可分为微观因素和宏观因素。微观因素指表面材料本身的信息，也即材料构成元素的组成比、原子分子结构、分子聚集态、电子状态、结晶、表面均一性等。而宏观因素指外部物质与表面相互作用的信息，包括手感、光泽、疏水性、亲水性、化学反应性、润湿性、耐腐蚀等。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，此时就使理论设计到实践制取所需性质要求的材料变成可能。

#### 7.2.1.2 表面性质与加工技术

为了将一些性质赋予材料表面，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。如表 7.3 和表 7.4。





实验表明, 在  $1\text{mm}^2$  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质表面无化学反应, 覆盖物与待改性物表面间靠物理或物理化学作用而粘接的改性方法。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。这里的高聚物溶液即为改性剂。例如, 在黏土-水分散体系中加入阳离子表面活性剂, 活性剂吸附在黏土表面形成有机层, 这种混合物在油相中的分散性和悬浮性都很好, 可用作油漆染料的防沉剂。另外, 经过十八烷基二甲基氯化铵改性后膨润土能够大量吸附污水中的六价铬离子, 是一种价廉且高效的工业废水处理剂。

总之, 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。对改性方法和加工技术的选择取决于材料种类和所要求的表面结构功能。对于高分子塑料表面所期望的特性, 一般通过层压和涂布手段来实现。

### 7.2.2 表面层压改性

表面层压分湿式和干式层压。按工艺技术又可分为挤出、热熔、共挤出、热压粘接等。通过层压手段所制取的表面层一般具有多层结构, 一般呈现复合形态, 大多数表面层是由数微米以上的厚度所构成的。

#### (1) 湿式层压

湿式层压通常是以液体胶黏剂将两片膜压合的一种技术。以改性双马来酰亚胺树脂为胶黏剂, 以玻璃纤维布为增强材料, 浸渍制备相应的玻璃布预浸料, 并采用热压工艺制得耐高温改性双马来酰亚胺玻璃布层压板, 此种层压板综合性能优良, 具有优良的机械电气性能, 并且能在  $190^\circ\text{C}$  长期使用, 可应用于电气绝缘、航空航天等领域。

氰酸酯树脂具有优异的电绝缘性能、耐高温性能、高尺寸稳定性和低吸湿率, 可用作高性能复合材料的基体树脂。然而其韧性较差, 影响了它进一步应用。环氧树脂具有良好的工艺性、低廉的价格、与氰酸酯树脂有良好的反应性, 以环氧树脂改性玻璃布层压氰酸酯树脂制得的层压板控制具有良好的工艺性能、较高的耐热性和韧性、低吸湿率和高力学强度, 并且可以降低成本。苯酚改性二苯醚树脂玻璃布层压板可以用作 H 级绝缘材料, 苯并恶嗪改性二苯醚玻璃布层压板也可以用作 H 级绝缘材料, 聚苯醚玻璃布层压铜箔可用作微波电路基板材料。湿式层压中所使用的胶黏剂还可以采用聚乙烯醇水溶液、聚醋酸乙烯乳胶等。湿式层压一般不应用于塑料薄膜间的黏合。

#### (2) 挤出层压

挤出层压多用于塑料薄膜的层压, 为了得到多层层压的塑料薄膜。挤出层压又称作挤出涂布或多层重叠结构层压。挤出层压改性: 将聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙类共聚体、离子型聚合物等高分子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接, 由于即刻冷却而成为层压制品。

为了使基材与薄膜的粘接牢固, 常需要对基材表面预先进行锚定处理, 即采用溶于有机溶剂的锚定剂 (如有机钛酸酯系、硅烷系、异氰酸酯系、聚乙烯亚胺系等) 涂布在基材表面上进行干燥。对于有些材料也可以不使用锚定处理。例如: 基材为铝箔, 挤出树脂是离子型聚合物和顺丁烯二酸酐变性的聚烯烃时, 预先不进行锚定处理而直接挤出层压, 也可得到良好的效果。

#### (3) 共挤出层压



共挤出层压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。共挤出层压成本低,又可得到极薄的膜。对于单独成膜困难的树脂,将其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黏性大的树脂,可以使其夹入中间层,就有可能成膜。但是共挤出层压也有一定的缺点,有些不同种类材料层界面间的粘接性不够理想,这样使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接性非常重要。常用解决办法是:在干式层压中,采用异氰酸酯体系的硬化型胶黏剂;在挤出层压中,将基材表面涂布锚定剂。所以,各薄膜表面与胶黏剂的湿润特性成为重要的参数。湿润特性可以用润湿张力  $\Delta F$  来表示。

$$\Delta F = \gamma_s - \gamma_{sl}$$

式中  $\gamma_s$ ——固体膜的表面张力;

$\gamma_{sl}$ ——固体膜与液体胶黏剂的界面张力。

倘若  $\Delta F$  的正值大,则胶黏剂就可在膜表面上完全铺展润湿,所以,当  $\gamma_s > \gamma_{sl}$  时,有利于得到良好的胶粘效果。例如,如果想制备具有隔离氧和水蒸气及热密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。若用聚乙烯或聚丙烯等烯烃压合成双层膜,其层间的粘接性势必欠佳,所以,必须对其改性,如进行电晕放电处理,使膜表面氧化等改性方法。

### 7.2.3 表面涂布有机涂料改性

#### 7.2.3.1 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基团的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。但从长期性考虑,即改性后的聚合物表面应具有长期性,只附上一单分子层的基团是不充分的,必须在其表面上形成比此厚得多的涂层。这样的改性使得即使聚合物表面磨损,厚涂层也能使其长期维持其表面功能。例如:纤维耐水性、耐污染性、透明塑料表面防损伤的硬化处理等,都要求表面形成耐久性的涂层。这类涂层也称覆盖层。

值得注意的是,表面改性的涂布层与聚合物基材间要有紧密的粘接性。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的结合力。所以,粘接的条件是胶黏剂能湿润被粘接面,即胶黏剂层和被粘接表面间的界面张力要小。例如,当期望在聚乙烯(PE)膜的表面上涂布永溶性树脂时,需预先将 PE 进行放电处理等,使其表面变为极性基团化,从而使表面与涂布液间的界面张力减少。

#### 7.2.3.2 涂层体系的设计

涂层设计是指以临界表面张力 ( $\gamma_c$ ) 为参数而对涂布液在固体表面上的铺展情况进行判断。设涂布液的表面张力为  $\gamma_l$ , 当  $\gamma_l > \gamma_c$ , 涂布液难于湿润固体表面,涂布液铺层不良,严重影响涂层效果;当  $\gamma_l < \gamma_c$ , 涂布液易于湿润固体表面,可进行涂层设计。所以,涂层设计遵循基本原则:即选择的涂覆剂的表面张力要小于待改性的聚合物的临界表面张力。由于固体的临界表面张力  $\gamma_c$  越小,能在此固体上铺展的液滴就越少,这种固体的湿润性就越差。为使涂布表面  $\gamma_c$  尽可能的大,必须预先对涂布的聚合物表面进行改性。

为了得到均一的涂层,要求涂布液能同样润湿聚合物表面。涂布液涂覆的体系包括将涂覆剂溶于有机溶剂或水的溶液体系,热熔融树脂体系、紫外线引发的固化树脂无溶剂体系等。涂布方式有印刷涂油、直接辊涂、气动刮涂、金属丝刷涂布等。总之,可根据涂布的目

的而选择涂布液和涂布方式。除上述之外，还要考虑涂层和聚合物表面的残留应力，只有降低残留应力，且不让残留应力集中在局部表面，涂层和聚合物表面才能紧密粘接。

### 7.2.3.3 涂层的实例

#### (1) 使用硅烷偶联剂的涂层

硅烷偶联剂以分子式  $\text{Y}-\text{Si}(\text{OR})_n$  表示。有机官能团  $\text{Y}$  水解，生成硅烷醇基  $-\text{SiOH}$ ，能使该无机表面与含极性基的聚合物表面相结合。硅烷偶联剂中的有机官能团  $\text{Y}$ ，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的时候，使用偶联剂就可以达到将它们紧密键合的目的。其涂层作用过程如图 7.5。

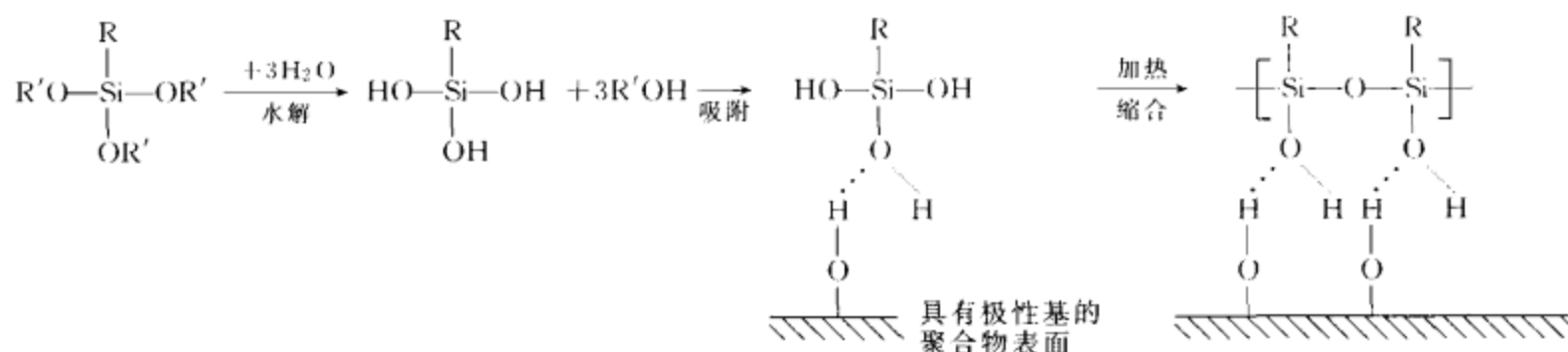


图 7.5 硅烷偶联剂的涂层作用过程

甲基三甲氧基硅烷可作为塑料表面耐磨性或防水性处理的涂覆剂，它即能和聚合物表面上的  $-\text{OH}$  基作用，也能和  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}$  等基团反应，因此可用于尼龙纤维表面改性，降低固体界面张力  $\gamma_c$ ，减少润湿性，从而达到防污染、防水和增强等功能。

#### (2) 表面改性涂料

现在开发了许多不仅可以用于装饰，而且能用于表面改性的功能涂料。如热硬化的三聚氰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。另外，聚硅氧烷体系涂料能以三维网络结构的硅氧烷形成表面硬化膜，因其有机基团少，与塑料表面的紧密粘接性差，对此补救的方法是设法涂上底漆层。

聚氨酯改性有机硅含氟涂层是一种低表面能涂层，可减小航行体的阻力、噪声和胶质在涂层表面上的黏附，是一种具有节能和防污、防蜡的多种功效的新涂层。

#### (3) 容易剥离的涂层

粘接容易剥离也容易已是当代要求胶黏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板制作或平版印刷中所需要的。例如为保护塑料制品表面不受污染和伤害而涂布的涂层，当不需要它时即可轻松剥去，这在平版印刷中是常用的技术。再如，要防止平版上显像之后版画面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，使干燥成为膜层。由于其保护涂层是亲水性的，因此画像部位涂层不溶化于印刷油墨中，用水即能轻易洗去。

#### (4) 旋转涂布与膜厚度控制

旋转涂布的应用之一，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，基板以每分钟 1000~8000 转的速度高速旋转。滴在基板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，经干燥工艺后，它能以 1% 精确度形

成  $1\mu\text{m}$  左右厚的薄膜, 达到无尘化且重现性好的优点。

旋转涂布技术的工艺条件和涂布液物性是抗蚀剂涂膜厚度的影响因素。

① 涂布溶液物性 影响涂膜厚度的溶液物性主要是溶液黏度, 它由溶剂蒸气压、树脂分子量和固体成分浓度等决定。溶剂是影响显像特性的一个基本要素, 树脂分子量则直接影响显像的清晰度和灵敏度等。当这两个因素选定以后, 即可调节固体成分进行膜厚的控制。

② 工艺过程条件 试样黏度越大, 得到的膜越厚。当试样黏度确定的情况下, 试样基板转速即旋转加速度是影响膜厚的重要因素。转速越高, 膜越薄。

③ 涂布时的大气气氛 定性地说, 若涂布时所处大气中的溶剂不易挥发, 则抗蚀剂膜的干燥速度变慢, 致使涂膜厚度变薄。涂布器内的溶剂蒸气压, 会因飞散而残留在容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有所不同。它们影响着涂膜的均一性。所以考虑大气气氛(外界环境因素)也是务必要制定的工艺条件。

#### 7.2.4 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(例如: 铜、镍、钴、银、金等)变成金属原子并在坯料上析出而形成镀层。一般地说, 离子化倾向性小的金属即不活泼金属, 如: 金、银、铜等, 可用还原能力弱的葡萄糖、甲醛等进行化学镀。对于那些比铜等更难析出的镍、钴等离子, 则要用还原能力强的次亚磷酸、氢化硼等作还原剂方能进行化学镀。所以, 利用非电解镀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。根据离子化倾向的差异, 让离子化倾向大的活泼金属置换离子化倾向小的不活泼金属, 如钢铁上的铜镀。这种置换镀也是非电解镀方法之一, 但当钢铁表面均一覆盖一层铜后, 此置换反应就终止, 于是获得厚镀层很难。

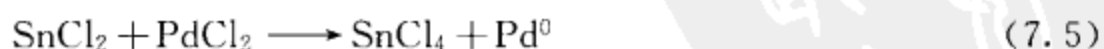
下面列举一些非电解镀的应用。

##### (1) 表面装饰方面的应用

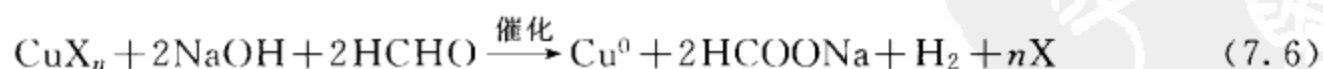
高分子制品表面不像金属可成为镜面状态, 且易污染、见光易老化、不耐热, 可以用金属覆盖面而给予改进。PP、PVC、PS、ABS 都可以采用非电解镀的方法覆盖一层金属面。现以 ABS 树脂表面覆盖金属镀层为例来说明其过程。ABS 树脂是目前产量最大、应用最广泛的聚合物合金, 它是由丙烯腈、苯乙烯、丁二烯共聚相及均聚相混合物组成的, 具有较高的模量、强度和韧性。改性后的 ABS 可用于打字机、复印机等设备的外壳、框架等。

首先利用铬酸-硫酸混合液对 ABS 树脂表面进行腐蚀处理, 即将 ABS 树脂中的丁二烯溶出而形成孔穴, 使其可锚定, 同时在树脂表面上还会产生化学官能团如  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$  等。ABS 树脂与金属镀层间就靠此机械性的锚定和官能团的化学结合力紧密地粘接。

在 ABS 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, 该核能起到催化促进化学镀反应的作用。如: 钯核心的形成:



钯核起催化化学镀作用, 如化学镀铜:



式中, X 为配位体, 如: 酒石酸盐、EDTA 等。

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。

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  $\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$  厚)与高分子树脂的变形性较接近的铜, 然后在其上电镀一层(数  $\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ )厚的镍, 最后进行电镀铬( $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ )以形成金属保护层。在家用电气制品中也

有用锡-钴或锡-镍作为终镀的,如不锈钢卫浴用皂、毛巾架等。

由以上方法所得到的金属镀制品,机械强度显著地提高。如果在ABS树脂上镀铜 $45\mu\text{m}$ ,其抗拉强度约在 $42.5\sim 50.2\text{MPa}$ ;ABS的耐热性也相应提高,变形温度由 $78^\circ\text{C}$ 上升到 $114^\circ\text{C}$ ;吸水性、耐污染性和抗恶化性也有所改善。但是,表面镀层金属会生锈。为了减慢生锈速度,可以采用微孔和微裂缝镀铬,用全面均一防腐蚀处理代替局部防腐处理。

#### (2) 电子元件及通信器材方面的应用

在(具有绝缘性)的高分子层压胶合板表面上制成导电性的印刷电路接线基板中,也应用了非电解镀铜技术。在铜箔高分子层压胶合板上钻出接线孔,接着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,这种方法称为标准法。其它还有干膜添加层法、完全化学镀、电镀铜等工艺方法。

在石英玻璃光纤上,通过除油、粗化、钯银混合活化,然后化学镀镍、电镀金工艺获得了符合通讯要求的可锡焊接、高附着力的镀金光纤。镀金光纤应用到光通讯元器件上具有重要的意义。应用镀金光纤可使光通讯元件更高集成化,其可制成各种光纤透镜,并不受外界光的干扰,同时具有焊接的性能,克服了胶粘接会老化的缺点,使光通讯元件具有更长的使用寿命;锡焊接镀金光纤还可使光通讯器件具有导电性能、添加磁场等特殊的功能,拓展了光纤的应用领域。光通讯上应用的镀金玻璃光纤需具有特殊的要求,在一段 $10\sim 20\text{mm}$ 的去掉塑料保护层的玻璃光纤上获得不影响光通性能的具有锡焊接性能的镀金层,其镀层需要有很高的附着力,以确保光通讯元器件具有高的焊接质量及满足光通功能的要求。

#### (3) 电磁波屏蔽材料

具有绝缘性能的高分子树脂,作为电器或电子元件的框体,虽然对防止漏电有利,但不能屏蔽电磁波。所以,必须通过表面处理从而使高分子树脂能屏蔽电磁波。例如,在树脂表面涂布含金属(银、镍、铜等)导电性油漆或涂料。导电涂料的作用是使材料表面具有导电性,利于排除静电,可用于电子设备、电气设备塑料外壳的电磁波屏蔽。

表面金属化的碳纤维是最好的电磁干扰屏蔽填充物。碳纤维在物理性能上具有强度大、模量高的特点;化学性能稳定,不燃烧,不受酸、盐等溶液侵蚀;碳纤维的线膨胀系数小,在高温下机械性能变化小;碳纤维有良好的导电性,可反射电磁波,电磁波密封性能好,X射线通过性能良好。由于碳纤维具有这些优良的性能,使它的应用范围极为广阔。

为了增加碳纤维的导电性能,可在碳纤维表面镀覆金属。研究表明,镀镍碳纤维有很好的导电性能,是最好的电磁干扰(EMI)屏蔽填充物。用表面金属化的碳纤维作填料,所制得的屏蔽材料具有很好的屏蔽效果,可用作飞机的吸波材料。

碳纤维表面金属化的工艺流程如下:

化学除油—热水洗—表面敏化—流水洗—净水浸两次—表面活化—漂洗—还原—净水漂洗—解胶—蒸馏水漂洗—化学镀镍。在进行化学镀前必须对碳纤维进行表面预处理,其目的是在碳纤维基底上吸附一定量的活化中心,以便诱发随后的化学镀。表面预处理决定着镀层质量的好坏。

#### (4) 真空蒸镀

真空蒸镀也是非电解镀的一种。真空蒸镀的蒸镀过程是在 $1.3\times 10^{-2}\sim 1.3\times 10^{-3}\text{Pa}$ 真空气氛中加热镀膜材料,使它在短时间内蒸发,蒸发了的镀膜材料分子沉积在基材表面形成镀膜层。在真空条件下蒸镀,可以防止空气分子与蒸镀物质或与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, 真空环境气氛洁净, 不纯物少。此外, 控制空间的蒸镀分子达到基板表面, 不会与空气分子碰撞与聚集, 这样能够得到均一化的蒸镀。用于真空蒸镀的基体材料必须和镀膜材料有良好的结合力, 结合力的大小除了与复合材料基体树脂的分子结构有关外, 也与镀膜材料有关, 通过表面处理和上底涂料可提高基材和镀膜金属的结合力。

真空蒸镀的工艺流程如下:

制件制备—表面除脱模剂—超声波清洗—表面处理—上底涂层—真空蒸镀—上外涂层—检验。

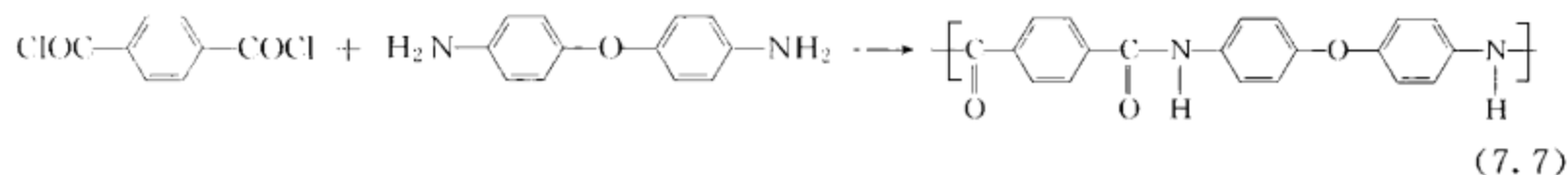
影响镀膜结构的因素包括基板结构、温度和蒸镀速度。例如, 当 NaCl 单晶的 (001) 面上蒸镀 PE 膜时, PE 在加热蒸发过程中分解为低分子量的分子, 并在基板晶体上定向外延生长, 蒸镀结晶过程中的规律与稀溶液中 PE 晶体的生长规律类似, 形成了漂亮的膜。蒸镀速度越慢 (蒸镀空间浓度越稀薄), 则结晶性越好。目前有研究采用真空蒸镀法实现了高精度碳纤维复合材料毫米波天线反射面的金属化金属层, 得到的金属膜层非常均匀, 对天线精度的影响极小, 且经过各种特殊的工艺处理后, 附着力能满足天线金属化的要求。

### (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惰性的载体气体中, 并在待镀基体旁经高温加热, 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。化学蒸镀对反应气体品种的组合和基板材料的选择要求较严格。它主要用于基板上制取金属或无机化合物膜, 例如: 氧化膜、碳化膜, 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有机化合物的膜, 如聚酰胺膜。

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反应装置, 而 4,4'-二氨基二苯基醚自另一方蒸发进入装置, 前者温度为  $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , 后者温度为  $150^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , 基板温度为室温, 两者反应摩尔比为 1:1。

反应过程如下:



聚合形成的膜具有稳定的耐热性,  $300^{\circ}\text{C}$  下还未发现失重。另外, 膜的耐酸和耐溶剂性 (抗腐蚀性) 也较好。

### (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。它具有以下一些优点:

- ① 光照射所激发的合成反应, 其损伤少, 可得优质膜。
- ② 利用光的方向性和局部性, 可形成局部晶体点阵膜, 从而得到与设计图拼一致的多样化膜。
- ③ 可在低温下制备薄膜, 有利于高分子材料表面的改性。
- ④ 光源丰富, 可用水银灯、电弧灯、激光等, 容易操纵。

例如, 用激光照射硅烷和  $\text{N}_2\text{O}$  的混合气体, 能直接获得氧化硅类膜。



通过光化学蒸镀合成高分子膜也有应用, 例如, 含有气相汞增感剂的氯乙烯等在高压水

银灯照射下引起激发反应,形成了高聚物膜。另外,在气相丙酮存在条件下,丁二烯、苯乙烯、甲基异丙烯基甲酯、丙烯腈等也可采用这种方法合成高聚物。

### 7.2.5 表面化学药物处理改性

#### (1) 药物的氧化还原处理

药物的氧化还原处理即采用药物溶液浸渍的方法,使固体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团。

例如,将聚乙烯放入 72℃ 的铬酸中浸渍 5min,然后又在 70% 硝酸水溶液中浸泡处理 15min 则在聚乙烯表面就产生了  $-\text{COOH}$  官能基团,这种官能团具有化学活性,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。

若将聚四氟乙烯等全氟化合物放入分散金属钠的氨溶液中浸渍,处理后的聚四氟乙烯表面对水的接触角降至  $50^\circ$ ,对水表面湿润性变好。X 射线光电子能谱分析结果表明,聚四氟乙烯表面有一部分氟已经失去而变成含氧的官能团。聚苯乙烯如果浸渍在 80℃ 浓硫酸中,只需要数秒钟就可使其表面与水的接触角变至  $10^\circ$  以下,成为非常容易被水湿润的表面。

ABS 树脂(丙烯酸-丁二烯-苯乙烯三元共聚物)若以铬酸-硫酸水溶液或者过氧化氢-硫酸等溶液浸渍处理,其表面不仅粗化,而且会产生极性官能团。这对于改善其表面与电镀析出的金属膜间的粘接性具有良好的效果。用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,所以存在与电镀膜粘接性差的缺点。我们同样可以采用铬酸-硫酸水溶液浸渍处理而使这种情况得到改善。

此外,还可利用气态药物与表面物质发生反应。在氟气气氛中,高分子如聚乙烯、聚苯乙烯等表面可进行反应而引入氟元素,这样能使高分子材料表面层的折射率变小,表现出具有防止反射的效果。

#### (2) 溶剂处理

通常,实用塑料中含有各种添加剂和低分子量的成分,它们往往能形成粘接强度弱的弱界面层。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。如果将聚丙烯浸渍在正己烷中,则聚丙烯表面无定形物质易被溶解而成多孔性,导致其与电镀金属膜的粘接强度增大。ABS 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。丙烯酸类树脂如果用丙酮和聚乙二醇的含水混合溶剂进行浸渍处理,其表面会变得十分光滑。

#### (3) 偶联剂处理

目前作为偶联剂的化合物,有硅烷系、钛系、铝系、有机磷酸系等,其中应用较多的是硅烷系偶联剂。硅烷偶联剂的代表结构为  $\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ ,  $\text{OR}'$  为甲氧基或乙氧基等,它可以提供一个  $\text{OR}'$  与塑料表面的官能团(如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$  等基团)进行反应,另外二个  $\text{OR}'$  会引起偶联剂间在表面上的相互结合。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 基的结构决定偶联剂的临界表面张力,所以选择适当的 R 基,即选择合适的偶联剂,能改善涂料、胶黏剂的湿润性,提高  $\gamma_c$ ,提高与胶黏剂的粘接力。

用硅烷偶联剂处理塑料表面,可在塑料表面制成各种硅氧烷膜,通过调节硅氧烷膜的硬度和柔性,可以改善塑料的防擦伤性,这种技术已用于制造塑料透镜,如树脂镜片。

PBO 纤维是新一代高性能有机纤维,具有极高的比强度、比模量以及优异的韧性和耐热性能。在对材料综合性能要求极高的航空航天领域中,其综合性能优于目前广泛使用凯夫拉纤维、F12 和碳纤维,但 PBO 纤维与树脂基体界面结合性能较差。通过采用硅烷系偶联剂 KH550、KH560、KH570、KH590 处理纤维,改善了 PBO 纤维与环氧树脂基体的界面



粘接性能。在颌面赝复体，如义耳、义鼻等的制作中，经常会遇到硅橡胶与塑料之间的粘接问题。目前，二者的结合主要靠机械固位，存在着硅橡胶易剥脱的问题，直接影响到赝复体的制作和使用效果。有研究发现，硅橡胶偶联剂的使用可以提高二者之间的粘接强度，有一定的发展潜力。

#### (4) 界面活性剂处理

界面活性剂处理塑料表面的方法有两种，一种是外部处理法，一种是添加法。外部处理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。该方法简单、但缺乏长期有效性。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，这样可以制得各种有功能性的表面。如亲水处理层，防电层，憎水、憎油层等。

为了保持界面活性剂表面层具有持久性，即让表面层中的界面活性剂分子牢固地被锚定，可预先对塑料表面进行处理。如等离子体处理、硅烷偶联剂处理等。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，可使其临界表面张力  $\gamma_c$  下降，从而提高塑料表面的润湿性。

在非水溶剂体系中以高分子活性剂作颜料表面处理剂时，不仅具有通常表面活性剂的亲水/亲油性能，而且具有亲颜料/亲溶剂的特征。这些分子中含有锚式功能基团，锚基通过离子之间的静电引力、氢键或极性基团和颜料粒子之间相互作用，在颜料粒子表面形成多点吸附，结合力比低分子表面活性剂更强。同时分子中的高分子链具有更长的疏水碳链，对溶剂有更大的亲和力和更强的溶剂化作用，并能在颜料粒子表面形成厚度较大的吸附层，起到显著的空间阻碍作用，使颜料粒子更好地分散。

#### (5) 表面接枝处理

高聚物表面的接枝聚合，是聚合物表面改性的有效方法，受到人们越来越大的重视和更深入的研究。

表面接枝可用化学接枝、辐射接枝、等离子体接枝、臭氧化接枝和光接枝等方法，所用单体一般是乙烯基单体，可直接在聚合物材料表面上接枝功能性单体，也可在聚合物材料表面引入活性基团，然后再以这些活性基团为反应位点进行接枝聚合。聚合物通过表面接枝，表面上生长出一层新的有特殊性能的表面接枝聚合物层，从而达到显著的表面改性效果，而基体聚合物的本体性能不受影响，如图 7.6 所示。目前，表面接枝主要用于提高高分子材料表面

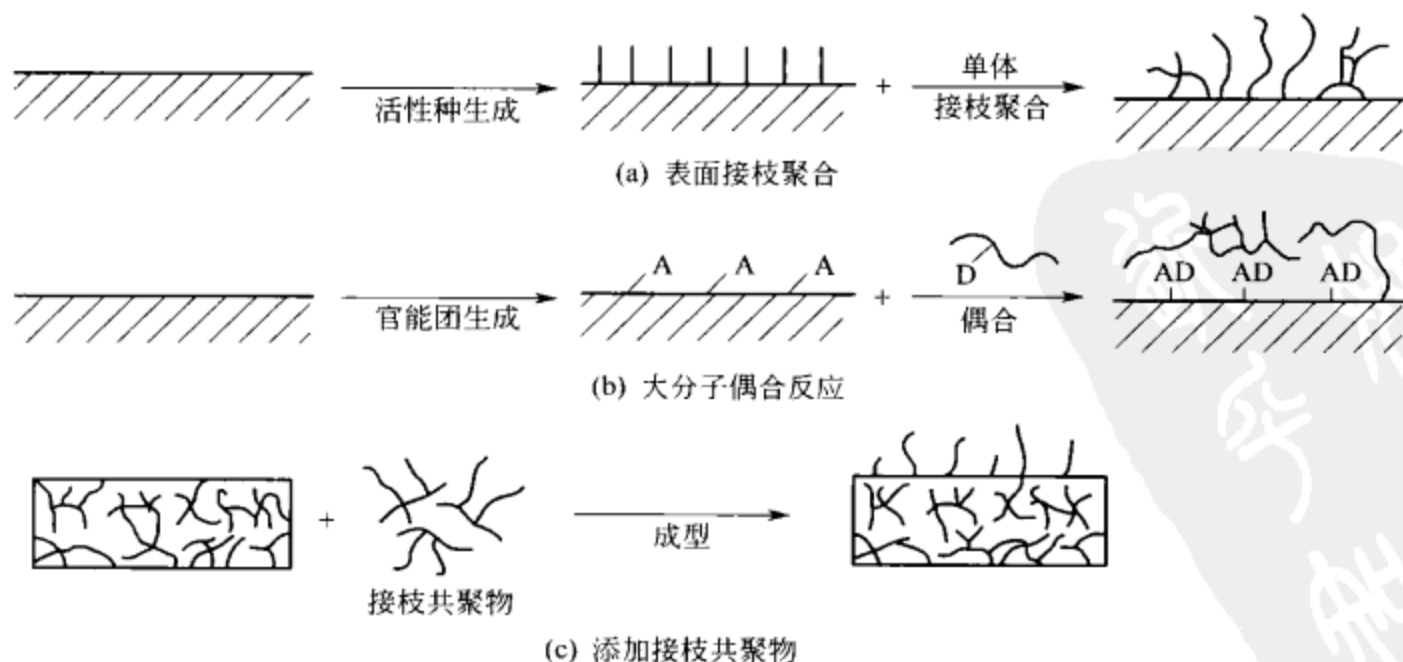


图 7.6 典型的表面接枝法

的亲水性、印刷性、粘接性、润滑性、膜的分离性能、生物相容性以及使高分子材料表面功能化。

化学接枝就是利用材料表面的反应基团与被接枝的单体或大分子链发生化学反应而实现表面接枝。用二异氰酸酯与聚氨酯表面的一NH起反应,生成PU-NCO,PU表面的一NCO与聚甲基丙烯酸羟乙酯中的一OH反应,实现聚甲基丙烯酸羟乙酯在PU表面的接枝,得到了一种具有良好的力学性能和优良的血液相容性的高分子材料。但化学接枝工艺复杂,反应受容器限制,对大型制件处理起来更加困难,使这一方法的使用受到很大限制。

用辐射接枝(包括光、X射线、 $\gamma$ 射线、快速电子、 $\alpha$ 粒子、质子、重离子、中子等)的方法在聚丙烯纤维表面接枝甲基丙烯酸、丙烯腈、氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、苯乙烯,可以改善聚丙烯纤维的染色性、粘接性、抗静电性、亲水性、阻燃性、耐光性等。聚丙烯等纤维接枝丙烯腈,再与盐酸羟胺反应生成胺肟螯合纤维,可以从水溶液中回收金属离子。在聚乙烯薄膜上辐射接枝丙烯酸、乙烯基苯磺酸等,可制备离子交换膜。辐射剂量、单体浓度、链调节剂浓度等因素会影响辐射接枝反应,另外,由于高能辐射可以穿透被接枝的高分子材料表面层进入到本体,影响到材料本体性能。

等离子体接枝是先对高分子材料进行等离子体处理,利用表面产生的活性自由基引发单体在材料表面进行接枝共聚,或是将高分子材料表面分子的化学键打断并引发等离子体化学反应(氧化、交联),引入含氧、含氮基团,从而使表面被等离子体活化,再将具有特定性能的单体接枝于活化的高分子材料表面,使其具有相应的功能。在乙烯和乙醇共聚物表面用等离子体接枝方法接枝甲基丙烯酸、丙烯酸和丙烯酰胺,可以改善阻燃性能。用等离子体法在聚乙烯表面接枝甲基丙烯酸甲酯,可有效地改善聚乙烯表面的亲水性、粘接性、染色性、印刷性。

臭氧氧化法接枝是指将材料置于臭氧中,材料表面会生成过氧化物,过氧化物分解产生自由基,引发单体在表面接枝聚合,或者用过氧化物处理高分子材料表面进行接枝聚合。用臭氧处理医用聚氨酯表面后,接枝肝素,可提高材料表面的抗凝血性。臭氧氧化法步骤简单、适用性广,设备比较简单,能处理复杂的表面形状。

光引发表面接枝聚合主要是利用紫外光照射材料表面产生自由基,引发单体在表面接枝聚合。紫外光接枝聚合有很多突出的特点,条件温和,长波紫外光(300~400nm)能量低,不为高分子材料所吸收,却能被光引发剂吸收而引发反应,既可达到表面改性的目的,又不致影响材料本体。利用光接枝将强极性的亲水基团引入聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等工业包装膜的表面,有效地改善包装膜的印刷和粘接问题;利用光接枝在塑料薄膜上接枝不同的单体,可生产出具有防雾、保温、生物降解、除草等性能的多功能地膜;利用光接枝,可以把不同性能但难于黏合的膜复合在一起,制成具有多种性能的食品包装膜。

#### 7.2.6 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,再以外加电场导出,聚束和加速,使其形成高能细小的离子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。

等离子体可以定义为一种气体状态物质,其中含有原子、分子、离子亚稳态和它们的激发态,还有电子、自由基、光子等。其中正电荷类物质与负电荷类物质的含量大体相等。通常表面处理所用的是低温等离子体,它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。

#### 7.2.6.1 离子注入技术

离子注入是一种新的表面改性技术。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所需的离子。注入固体材料的离子在反复与材料原子的碰撞过程中失去能量而留在固体材料内。所以,离子的注入不但引起掺杂效果,还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。

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。向半导体晶体注入铝、硼等离子,可呈现出铝、硼等不纯物的掺杂效果;向有机高分子材料注入离子,高分子表面会发生碳化,使高分子材料表面的导电率显著地增高,甚至接近于导体。如在聚乙炔( $(CH)_n$ )导电高分子材料内注入离子,可明显调节其导电率,且由于表面碳化层充当了保护层,使聚乙炔的耐环境性显著提高。

#### 7.2.6.2 等离子体处理

等离子体处理是以氢、空气、氮气等单纯气体所形成的等离子体照射材料表面,使表面层变化而不影响材料主体性质。等离子体处理技术在有机材料、无机材料、金属材料等领域都有应用,尤其是在塑料和纤维等高分子材料方面应用十分广泛。高分子材料表面在湿润性、粘接性、染色性、带电性、表面硬度等方面存在着一定的缺点,因此在实用上受到许多限制。通过表面等离子体处理可赋予材料附加价值和多功能化。

等离子体处理对高分子材料表面的作用大致有4种:清除表面杂质;表面刻蚀;表面交联和形成具有新化学结构的表面。

高聚物材料在生产加工过程中往往需要加入一定量助剂,这些物质聚集于材料表面形成杂质表层,影响材料的性能。刻蚀使材料表面产生起伏,变得粗糙,并有键的断裂,因此刻蚀对提高高聚物材料的黏附性、吸湿性等均有明显作用。但是过度刻蚀会使基体材料的力学性能等受到破坏。等离子体中的高能粒子通过轰击或化学反应,使高聚物材料表面的C—H、C—C等键断裂,形成自由基。自由基之间重新键合,在材料表面形成网状交联结构,使材料的力学性能、表面性能等得到改善。当放电气体为 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $CO_2$ 、 $NF_3$ 等可反应性气体时,将会在材料表面发生化学反应,形成新的化学结构。

#### 7.2.6.3 等离子体处理在高分子材料方面的应用

##### (1) 改善材料粘接等性能

表面能低是高聚物材料的一大特点,但在复合材料、材料印染等领域都需要材料表面具有良好的粘接等性能。等离子体技术可以在不损害基体优良性能的同时引入极性基团,增加表面粗糙程度,提高表面能。

聚酯纤维作为一种重要的高分子材料,在纺织和其他工业领域中均有广泛的应用。但由于涤纶的疏水性,其吸水性能较差,易于积聚静电,使织物易于吸尘;另外涤纶表面缺乏极性基团,限制了其使用范围。研究发现经3种工作气体( $O_2$ 、Ar、空气)等离子体处理后,接触角都有很大的下降,表面能也增加了,显著改善了聚酯纤维的浸润性和粘接性能。

非极性塑料制品经冷等离子体处理后,其表面与油墨、油漆、粘接剂、镀膜层间的结合能力显著提高,达到了实用要求。用射频等离子体对聚四氟乙烯的表面改性,经测试,处理后的聚四氟乙烯粘接件的拉伸强度得到了很大的提高,一般都在10倍以上。

##### (2) 表面保护膜的应用

等离子体在膜表面反应时有可能在膜的表面形成致密的交联层,使膜的孔密度降低,透水通量下降;还可引入疏水基团,而亲水基团和憎水基团的比例对研究膜的透水率变化很重要。高能粒子能量使表层发生重排、激发、振荡,引起缺陷或损伤等变化;表面温度升高又使表面分子活动能力增强而发生分子重排。重排可导致表层结晶度升高或降低,从而达到影响透过性和截留率的目的。

用低温氧等离子体处理聚乙烯醇膜,通过红外光谱、表面接触角、扫描电镜等分析测定证明了用氧等离子体处理后,膜表面带上了羰基,增加了羟基,同时使原来未水解的部分乙酸乙烯酯全部裂解掉,膜的亲水性得到提高。

用低温氮等离子体研究了醋酸纤维素超滤膜,发现低温氮等离子体表面改性可以在不降低截留率的同时大大提高膜的透水率;用低温氧等离子体表面改性醋酸纤维素超滤膜,发现低温等离子体表面改性使膜的透水率大幅度上升,约为未改性膜的3倍。

### (3) 在纤维、纺织品加工中的应用

在纤维、纺织品加工中,等离子体技术是一种符合环保要求的新型工艺,越来越受到人们的重视。等离子体处理织物可以改善其表面性能、力学性能、印染性能等。如等离子体处理可使纤维织物具有高亲水性;等离子体的部分净化和激活作用可提高涂层剂黏合力;常压等离子体处理不会影响织物的原有色泽和表面粗糙度等。

利用低温等离子体技术改善织物的染色性能,用羊毛做试验发现,可提高纤维表面亲水性能,改善羊毛染色或印花性能,原因是低温等离子体处理使羊毛纤维表层的大分子链断裂形成离子或自由基,通过改变羊毛纤维在水溶液中的带电状况而改变羊毛染色性能,而且,等离子体处理降低了羊毛纤维的定向摩擦效应。

### (4) 提高材料表面亲水性

将聚乳酸微球置于等离子体反应器中,在抽真空、放电功率60W的条件下,以氨等离子体处理一定时间,停止反应后继续抽真空一段时间以除去未反应吸附氨。通过测试其表面接触角,发现接触角变小,材料亲水性提高。

以氨等离子体改性聚乳酸微球表面,可在其表面引入氨基,可做为肝素的吸附位点,具有氨基表面的微球能够减小正常细胞对其的不良干扰,进而有利于体内药物的释放行为。

广泛使用的聚氯乙烯塑料(塑料大棚、包装材料)由于其中所含的低分子量增塑剂向表面扩散,使塑料具有泄漏性。当使用含CO等的各种气体的等离子体处理,可防止泄漏性,且还会使塑料材料表面亲水化。

### (5) 生物体适应性

在医用领域,材料的相容性很重要。塑料表面通过等离子体处理,就容易被蛋白质胶原等生物体成分包覆,形成类似生物组织和血管等表面,低温等离子体的独特特性,最近几年在生物医药领域中已经引起人们越来越多的注意和兴趣。

如用等离子体杀菌、等离子体喷涂和离子束辅助沉积在钛金属上形成含羟基的磷灰石来研究骨移植;研究可用做生物材料的有机化合物、金属、聚合物等材料的生物相容性。利用聚合物、金属材料制成的生物功能材料已广泛应用于人造器官、组织移植、血管手术等方面。由于血液对异体材料非常敏感,故材料的血液相容性在生物相容性中非常重要,这直接关系到临床使用的安全性和有效性。

研究表明血液相容性与材料基片的表面特性如表面亲水性、表面的化学组成有关。在治疗冠状血管疾病时,常用的临床方法是做冠状血管成形术,即在血管中用金属扩张物将血管撑开。但金属支架仍有较高的凝血性,这是因为金属表面常带有正电荷且表面自由能高的缘



故, 经过二氧化硫等离子体处理后, 纤维蛋白的吸附和血小板的吸附大大下降, 材料的血液相容性得到提高。另外用等离子体技术在医用金属表面沉积 DLC、CN 膜、Ti-O 膜, 其血液相容性得到很大提高。

最近, 等离子体化学微图形技术用于移植、组织培养等离子体技术在生物医药领域中又有一个新的应用趋势, 如果对于整个微图形表面生物相容性或生物惰性都能得到保证, 那么微图形细胞培养可以在生物工程中发挥极大的作用。

#### 7.2.6.4 等离子体聚合

等离子体聚合与等离子体处理最大的区别在于, 等离子体聚合是在有机主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; 而等离子体处理是以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。

但实际应用中很难将两者区别开, 这是由于以等离子体处理时, 有时可引起高分子表面分解而放出气体又发生新聚合反应, 从而引起薄膜或表面层结构发生较大的交联变化。

二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 等离子体聚合膜具有较高的耐热性, 它在  $800^\circ\text{C}$  尚有 80% 尚未分解。甲烷和乙烷等有机气体能形成非常硬的金刚石或石墨状碳结构的无机等离子体聚合膜。另外, 利用等离子体聚合技术, 可以将小于微米的 Al、Ni、B 等微小粒子分散到膜内, 使无色透明膜变为红、绿、青等有色膜。

等离子体聚合是个复杂的过程, 聚合机理尚不清楚。它一般具有以下特点:

- ① 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;
- ② 可形成耐热性、耐磨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;
- ③ 能在复杂的表面上形成薄膜;
- ④ 一般等离子体聚合膜是平滑、不溶和不熔的, 且为非晶状。

#### 7.2.7 表面层积体系功能材料

##### (1) 高分子膜层功能材料

高分子膜层功能材料主要是以高分子作基板, 层压功能膜层制成复合材料。例如照相薄膜、磁带、印刷电路、薄膜电容器等。其中, 磁带采用聚酯等高分子膜, 同时将磁粉分散在胶黏剂中, 层压于基板膜上即可制得。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, 其附着力  $F_{pf}$  可用下式表示:

$$F_{pf} = \sqrt{\gamma_p \times \gamma_f} \quad (7.9)$$

式中  $\gamma_p$  ——基板的表面张力;

$\gamma_f$  ——功能膜的表面张力。

高分子基板的  $\gamma_p$  一般较小, 所以常出现黏附力小的现象, 若要使  $\gamma_p$  变大, 就必须对基板表面进行处理。

##### (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, 才能层积功能膜或将几个功能膜层压在一起, 再覆盖保护层。所以, 制得的功能材料也就是由多层膜制成的层积系复合材料。在此膜上涂布加入硫化锌的胶黏剂, 然后再蒸镀金属膜电极, 可以制得可挠性电致发光材料。如果在透明电极和金属电极间外加交流电压, 其硫化锌会发光, 使得这种材料可以用来做显示器。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用于光发电。总之, 多层膜层积系复合材料中的各组成层分别担负了一定的功能, 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。

### (3) 光盘功能材料

光盘是20世纪70年代初开发成功的光信息记录和存储装置,它不但能记录数据,也能记录声音和图像。其特点是存储的信息量大,一块5英寸的光盘可记录的信息达1G,是磁盘的250倍,盒式录像带的55倍,而且质量非常好。由于读取和播放光盘记录的信息是非触摸式的,信息储存的可靠性好,保存的时间长,一般可保存10年以上,并可无限次的读出信息,且不受磁场的影响,此外,光盘的价格低,制作成本低,仅是录像带的2%,因而光盘的发展非常迅速。从表面上看,光盘表面非常平整光滑,但如果把它放在高倍显微镜下,就可以看到光盘表面有很多长短不一的凹坑。凹坑的端部代表二进制数中的1,而凹坑和非凹坑的平坦部位代表0,0的个数取决于它们的长度。各种信息信号就被记录下来。

光盘按功能性可分为只读型(ROM)、读写型(DRAW)和可抹型(E-DRAW),只读储存型(ROM),是用带输入信号的激光点切屑加工铸模的表面,金属膜熔化成一串凹痕,即使输入信号以凹凸槽结构的环状储存写入此原版膜——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。可用做光盘的塑料必须是透明塑料,且流动性要好,适于注射成型,而且双折射现象要小,以免信息记录和读取时产生噪声。常用的树脂有PMMA(有机玻璃)、聚碳酸酯(PC)和环氧树脂等。

不同功能的光盘制作方式也不一样,基板表面和记录层膜组合的光盘表面各种性质均会影响光盘的功能。如基板的表面张力会影响其上面记录膜形成中所产生的缺陷率和信号槽的制作等;总之,光盘存在着基板-记录层间、记录层-保护膜之间的许多界面问题,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。

## 7.2.8 光学功能材料

物质的光学特性与材料表面有关。当强度为 $I_0$ 的光在垂直界面上入射时,一部分在界面上反射,一部分被吸收,只有一部分折射到相对的一侧界面上。当体系中界面很多时,随着光反射次数增多,光损失明显。下面就以光纤为例来说明光学功能材料的应用。

### (1) 从电缆到光缆

我们知道电缆是传导电流和电信号的重要工具,而光影纤维是传导光波和光信号的工具。光纤通讯是近代信息传送的巨大进步。从1977年美国加州通用电话公司安装了第一台光纤通讯设备以后,经过近几十年的发展,光纤通信已普及到世界各地。与电缆相比,用光导纤维进行光通信具有信息传输量大、保密性好、不受干扰、无法窃听等优点。一根光导纤维传送的信息相当于100根同轴电缆所传递的信息,而且传送信号的损耗低、噪声小。另外光导纤维的体积小、重量轻、耗材少,也节省了大量的有色金属。

光导纤维之所以有如此大的通信量是与它的通信原理有关。我们知道,信息通道的量与载波的频率成正比,以往的无线电通讯可以分为长波、中波、短波和微波,它们的波长从几千米到几厘米不等。而光波的波长只有几微米,仅是微波波长的十万分之一,也就是说,用光波做通信载波,其容量可达微波的10万倍,或是中长波的10亿倍。这就是为什么光通信量大的根本原因所在。

### (2) 光纤通讯的原理

光导纤维在传输时,光线从光纤的一端入射,进入纤芯层传播。由于光线是直接传播的,在光缆转弯处,光线进入纤芯与包层的界面并发生折射。由于包层的折射率比纤芯小光



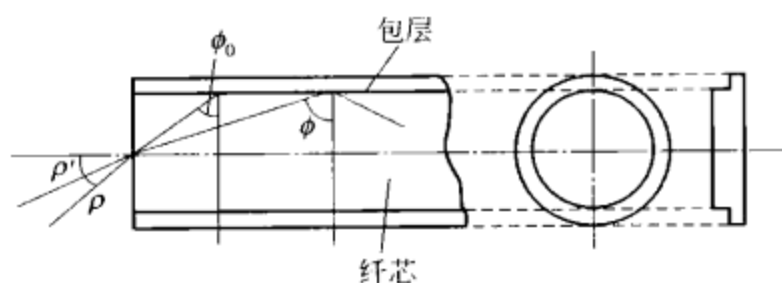


图 7.7 塑料光纤中光传输

线在包层的界面产生全反射，使光线重新回到纤芯。纤芯与包层的界面就像可以把光全部收拢在纤芯的一个光壁，使入射光经纤芯传输到光纤的末端，如图 7.7 所示。

### (3) 塑料光纤

光纤可分为无机材料光纤和有机（塑料）光纤。无机光导纤维的纤芯是由非晶态的石英玻璃制成；包层由高硅玻璃制成。石英光纤的透光率高，光能损耗小，是十分理想的光纤材料。但是，石英光纤的价格高，加工困难，光纤的焊接难度也很高。因此，人们开始研制用塑料光纤来取代石英光纤。

塑料也是制作光导纤维的很好原料，塑料的透光性高，有机玻璃的透光性可以和光学玻璃相比，而且塑料的价格低，韧性好，加工容易，因此，20 世纪 70 年代塑料光纤的研究就已开始。塑料光纤和石英光纤一样，也是由纤芯和包层组成的。对于塑料光纤我们并不陌生，电棒、荧光棒的塑料丝也算是一种塑料光纤。但是这种光纤并不能用于通讯，因为纤维的内部有很多眼睛看不见的杂质，它们会使光线在传导过程中发生散射，使光强度大大损失，所以不能用于远距离传送。要使塑料光纤能用于通信必须使这种透光的高分子材料有尽可能高的纯度，杂质（如尘埃、金属元素等）的含量应很低，一般低于  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此有机光纤原料的制备是在完全密闭、净化的系统中进行。聚合过程要尽可能少引入其它试剂，包括引发剂。反应通常采用本体聚合，光照引发。为了减少二次污染，反应得到的聚合物需要直接纺丝制成光纤。

塑料光纤的纤芯和包层都是一些高纯超净、传充损耗低的无色透明高分子材料。纤芯一般采用 PMMA（有机玻璃）、PS、聚碳酸酯（防弹玻璃）和其氟代产物，氟代就是聚合物分子中的氢原子用氟原子取代，其中氟代有机玻璃的光损耗最低，是最佳的塑料光纤芯材。包层一般采用聚甲基丙烯酸酯、聚四氟乙烯、含氟丙烯酸酯、EVA（乙烯与醋酸乙烯的共聚物）等。其中折射率较低的含氟丙烯酸酯类具有憎水憎油的优点，特别适合作塑料光纤的包层材料。光纤的直径通常为几十微米至 1mm。为防止光纤在施工或使用时的损伤，在皮层外面还要包复一层保护层。

### (4) 光纤的应用

1964 年杜邦公司首先开发了以有机玻璃为纤芯的塑料光纤，于 1966 年实现了商品化，从此结束了无机光纤的垄断局面。目前，有机光纤的主要生产国是日本和美国。美国杜邦公司和日本三菱人造丝公司生产的塑料光纤主要用于汽车工业，如灯具和仪表盘的照明等。

由于塑料光纤柔软，可以任意弯曲，使用十分方便。在医疗器械中也得到广泛应用。消化科医生用的内窥镜是用光纤来传输光线和图像的，使医生能看清病人胃部的病变。牙科医生用塑料光纤传导的紫外线来固化补牙的树脂等。

与石英无机光纤相比，塑料光纤的光损耗要大一些，因此目前主要用于短途通信。在短距离光通信系统中，有机光纤已占到很大的比重，已经大量用于车船、飞机和舰艇的内部通信。在数据测量和光电控制设备中也得到广泛的应用。如开关，仪表盘的照明、光纤显示器、道路标志、装饰照明。如今，光损耗很低的长距离传输的有机光纤已经出现，最长传送距离达几百米。

为了克服塑料光纤光损耗大的缺点，使塑料光纤真正进入光通信领域，人们开始尝试采

用新的高分子材料制备塑料光纤。导致塑料光纤高的吸收损耗的最主要的原因是 C—H 键的振动吸收, 其吸收谱带从 447nm 一直延伸到 3390nm 左右。用重原子取代氢原子后, 振动吸收的基频与谐频都将红移, 从而使塑料光纤的透光窗口红移, 同时在长波区, 由瑞利散射导致的损耗也较低。常见取代方法主要是氘代和卤代, 目前主要以氟代为主。

含氟塑料光纤首先可以降低损耗, 因为 C—F 键的振动吸收基频在远红外区, 而在从可见光区到近红外区的范围内吸收很小, 使吸收损耗降低。此外, 含氟高分子材料的表面能很小, 可以降低水蒸气在其表面的吸附, 防止水蒸气在材料中渗透, 也起到了降低损耗的作用。另外, 塑料光纤在氟代后, 吸收的红移提高了材料在近红外区的透光性, 全氟聚合物在 800~2000nm 的波长范围几乎完全透明, 覆盖了石英光纤工作的 850nm、1310nm 和 1550nm 三个波长窗口, 从而解决了塑料光纤与石英光纤工作波长相匹配的问题。含氟聚合物通常都比较稳定, 有较高的玻璃化温度, 因此氟代塑料光纤通常具有较好的耐温性。而且, 含氟聚合物不易老化, 从而使得含氟塑料光纤有较长的使用寿命。目前常用的含氟塑料光纤的原料一般有氟代苯乙烯、含氟丙烯酸酯类聚合物、全氟聚合物等。采用氟聚合物尤其是全氟聚合物制备的新型塑料光纤, 其性能与传统塑料光纤相比得到了很大的提高。各项技术指标有着传统塑料光纤所无法比拟的优越性, 从而使塑料光纤真正进入光通信领域有可能成为现实。然而, 塑料光纤要取得全面成功还有许多工作要做, 要进一步减少光损耗、降低光纤材料的成本、提高塑料光纤的稳定性。

### 7.2.9 纸系感应性材料

纸系感应性材料是可用于光、热、压力等能量变换的情报记录纸。

#### (1) 感光纸

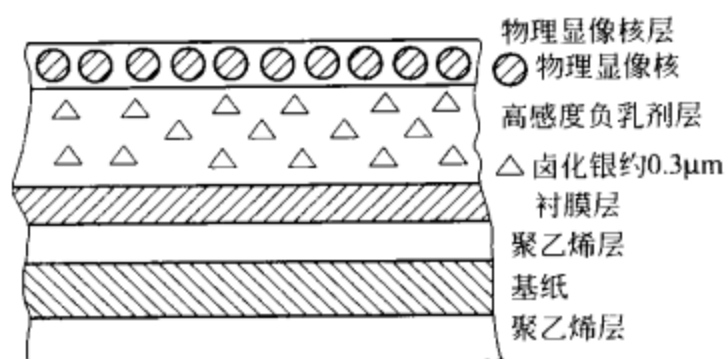
感光纸是由功能层和基纸构成的制版材料, 如图 7.8 所示。功能层能够照相, 并且具有具有亲水、亲油两亲性, 将此功能层设置在基板表面上而成为直接制版材料。如在表面涂布熔融 PE 的耐水性基板上, 分别按顺序多层涂布黑色衬膜层、高感度卤化银乳剂层和物理显像核层。

当影像处理时, 原稿白色部分的反射光所引起的曝光部位成为亲水性, 原稿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。

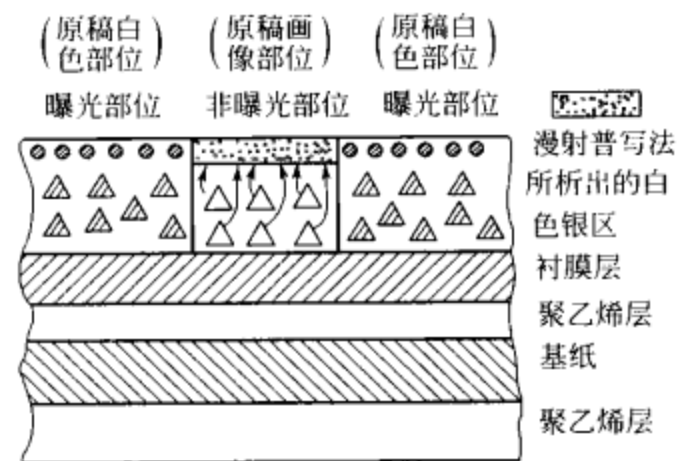
另外一种重氮感光复印纸是用于工程图纸、文献复印、缩微放大等方面的纸张。其发色机理是重氮感光材料经紫外光照射(即曝光)后, 重氮化合物即分解, 生成无色物质并放出氮气, 纸上的感光部位重氮盐被分解而消失, 未感光部位的重氮化合物与偶联剂如果发生偶联反应立刻生成偶氮染料而显色成为可见图像, 达到复印效果。这里要求重氮化合物的光敏性高, 与偶联剂反应生成偶氮染料的色调要稳定不易褪色, 使复制后的工程图纸、文献资料的保存期长。

#### (2) 感压记录纸

感压记录纸由包有无色染料的微胶囊和显色剂层组成, 如图 7.9 所示。通过胶黏剂, 如糊化淀粉等, 将它们涂布和固定在基纸表面, 而制成记录纸。此项技术已广泛应用于打印机纸等。冲头压力可破坏胶囊而促使染料与显色剂产生显色反应。感压记录纸可分为二个类型。一是复合记录纸, 它将染料胶囊层和显色剂各自设置在纸上, 然后相对垒合在一起, 记录时通过笔头压力就可使染料微胶囊破坏而在黑色剂层上发色; 另一种是在基纸表面上重叠涂布含染料胶囊和显色剂的膜层, 组成二层结构, 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。



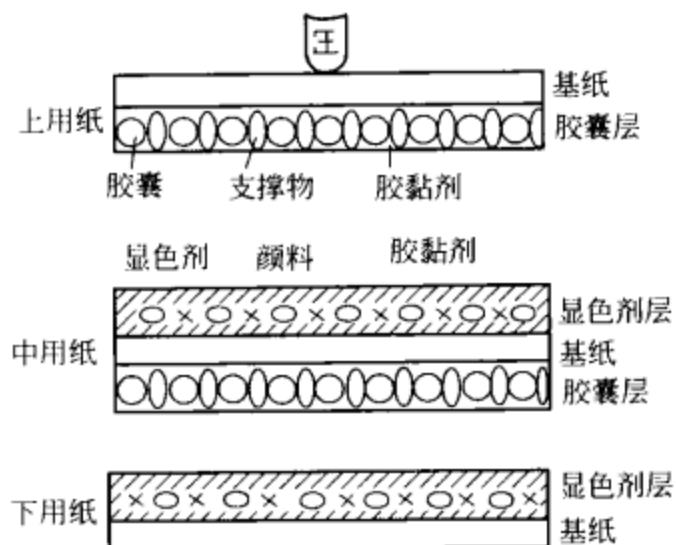
(a) 银原版录像片的构造



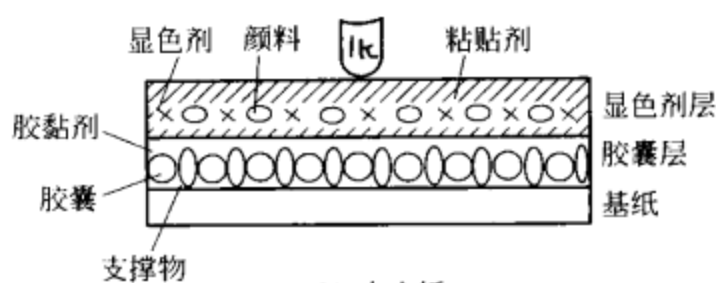
(b) 制版原理

△ 潜影的显像银  
 /△ 由于漫反射普写法处理, 溶解的卤化银变成银络盐向表面扩散

图 7.8 感光纸基本结构和制版原理



(a) 复合纸



(b) 自合纸

图 7.9 压感记录纸结构

### (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，无色染料和显色剂粉末以胶黏剂充分分散和隔离，再涂布在基纸表面上。

## 7.3 表面活性剂

### 7.3.1 什么是表面活性剂

人们在长期的生产实践中发现：某些物质的水溶液，甚至在其浓度很小时，也能使溶剂的表面化学性质大为改变，使之适合于生产上的某些要求，如降低溶剂的表面张力和与其它液体之间的界面张力、增加润湿性能、洗涤性能、乳化性能以及起泡性能等。如油水分层的体系，如果加入肥皂或洗涤剂，经过搅拌，油就变成微小粒子而分散于水中，呈乳状液，我们称之为乳化。如果加大表面活性剂的用量，并把油减少到最低限度，则油会溶解在水中呈透明的溶液，我们称之为增溶。就上述降低表面张力特性而言，把能使溶剂的表面张力降低的这种性质称为表面活性。具有表面活性的物质则称为表面活性物质。加入少量就能显著降低溶液的表面张力的物质具有很高的表面活性，我们称之为表面活性剂。

### 7.3.2 表面活性剂的结构

表面活性剂分子结构一般是由极性基和非极性基构成。它的极性基易溶于水即具有亲水性质，故叫亲水基；而非极性基不溶于水，易溶于油，具有亲油性质，故叫亲油基或者疏水基。表面活性剂分子的亲油基一般由碳氢原子团（烃基），特别是由长链的碳氢基构成。亲

油基团的差别主要表现在碳氢链的结构变化上, 差别较小, 一般包括下列各种结构:

- ① 直链烷基 ( $C_8 \sim C_{20}$ );
- ② 支链烷基 ( $C_8 \sim C_{20}$ );
- ③ 烷基苯基 (烷基碳原子数为 8~16);
- ④ 烷基萘基 (烷基碳原子数在 3 以上);
- ⑤ 松香衍生物;
- ⑥ 高分子量聚氧丙烯苯;
- ⑦ 长链全氟 (或高氟代) 烷基;
- ⑧ 全氟聚氧丙烯基 (低分子量);
- ⑨ 聚硅氧烷基。

亲水基团则种类繁多、各式各样。亲水基团的结构变化远较亲油基团为大, 所以表面活性剂的性质之差异, 除与亲油基大小、形状有关外, 主要还与亲水基团的不同有关。目前的亲水基主要有羧基、磺酸基、硫酸酯基、氨基、羟基等。

### 7.3.3 表面活性剂的分类

表面活性物质可以从用途、物理性质或化学结构等方面进行分类, 最常用的是按亲水基团的化学结构来分类: 大体上可以分为离子型和非离子型两大类。

当表面活性剂溶于水中, 凡能电离生成离子的即称为离子型; 不能电离生成离子的即称为非离子型, 如聚乙二醇、聚二甲基硅氧烷等。离子型表面活性剂又可按照在水溶液中电离成离子的不同分为阴离子型表面活性剂 (如 Rcona 肥皂)、阳离子型表面活性剂 (如铵盐)、两性型表面活性剂 (如氨基酸) 等。若某表面活性剂是阴离子型的, 它就不能和阳离子的物质混合使用, 否则会产生沉淀等不良后果。

#### 7.3.3.1 阴离子表面活性剂

##### (1) 羧酸盐负离子基

带羧酸负离子基  $-COOH$  的表面活性剂一般由动植物油脂加碱共煮, 使之皂化形成肥皂。其主要成分是:  $C_8 \sim C_{20}$  直链 (或支链) 烷基羧酸金属盐 (亲水), 金属可为  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $NH_4^+$  等。

羧酸盐负离子基主要用于衣用液体洗涤剂和淋浴液中, 产品 pH 值一般为 8 以上。与之匹配的表面活性剂一般是起钙皂分散作用, 其次还能改善表面活性剂的水溶性。优点是价格低廉, 在防皮肤干裂粗糙方面表现好; 缺点是不能在酸性介质中使用, 在一般阴离子表面活性剂中去污力稍差, 耐硬水性能最差。

应用于液体洗涤剂以月桂酸皂最好, 应用于液体洗涤剂以胺盐、钾盐、铵盐较好。常见的产品有: 脂肪酸钠  $RCH_2COONa$ , 是常见肥皂的主要活性物; 而  $RCH_2COOK$  脂肪酸钾常用于配制液体皂液。

##### (2) 磺酸盐负离子基

以石油中的烷基苯为原料经磺化可制得烷基苯磺酸钠, 为白色或淡黄色粉状或片状固体, 在复配表面活性剂体系中溶解性很好, 对碱、稀酸和硬水都比较稳定。常用于洗洁精、日常洗衣粉和衣用液体洗涤剂, 一般不用于洗发香波, 很少用于淋浴液。直链烷基苯磺酸钠突出的优点是稳定性好、去污力强、环境危害极小, 能很好地被生物降解为无害物、价格低廉, 突出的缺点是刺激性大。常用的有十二烷基磺酸钠, 其制备方法如下。





另外常见的还有  $\alpha$ -烯基磺酸钠, 它极易溶于水, 在广泛的 pH 值范围内都有较好的稳定性。在磺酸盐品种中性能最好。突出的优点是稳定性好、水溶性好、配伍性好、刺激性小、微生物降解也非常理想, 是洗发香波和浴液中常使用的主表面活性剂之一, 其缺点是价格较贵。

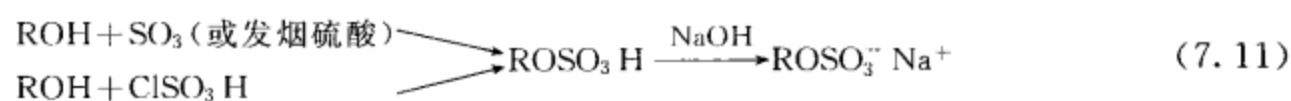
### (3) 硫酸负离子基

硫酸负离子基表面活性剂的典型代表是脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠和十二烷基硫酸钠 (月桂基硫酸钠)。

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠别名醇醚硫酸钠, 易溶于水, 在洗发香波、淋浴液、餐具液体洗涤剂、衣用液体洗涤剂中都可应用。水溶性比十二烷基硫酸钠更好, 在常温下本身就可配成任何比例的透明水溶液。在液体洗涤剂中的应用比烷基苯磺酸钠更广泛, 配伍性更好, 能够与许多表面活性剂二元复配或多元复配成透明水溶液。突出的优点是刺激性小、水溶性好、配伍性好, 在防皮肤干裂粗糙方面表现好。缺点是在酸性介质中的稳定性稍差, 去污力次于烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠。

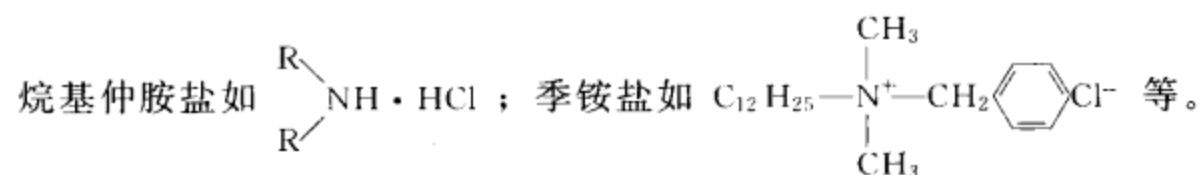
十二烷基硫酸钠对碱和硬水不敏感, 在酸性条件下稳定性次于一般磺酸盐, 接近于脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠, 易降解, 对环境危害极小。在液体洗涤剂中应用时酸度不能太高; 在洗发香波和沐浴液中应使用其乙醇胺盐或铵盐, 不仅可增加耐酸稳定性, 还有益于降低刺激性。十二烷基硫酸钠发泡性好、去污力强, 但其他方面的使用性能都不如醇醚硫酸钠, 价格在一般阴离子表面活性剂中最高。

烷基硫酸盐的制备方法是:



### 7.3.3.2 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂大部分是含氮的有机胺衍生物。常用的有烷基伯胺盐如  $\text{RNH}_3^+ \text{X}^-$ ;



由于它们的氮具有孤对电子, 能以氢键和酸中的氢相结合, 当水溶液中酸电离时, 使有机胺的氨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润湿剂, 在  $\text{pH} > 7$  的溶液中一般容易析出而失去表面活性。有一个例外就是季铵盐, 季铵盐表面活性剂在酸、碱、中性情况下, 季铵离子均能稳定地存在。

与各种类型表面活性剂相比, 阳离子表面活性剂的调整作用最突出, 杀菌作用最强, 尽管有去污力差、起泡性差、配伍性差、刺激性大、价格昂贵等缺点。阳离子表面活性剂不直接与阴离子表面活性剂配伍, 只能作为调理剂组分或杀菌剂来使用。阳离子表面活性剂在液体洗涤剂中作为辅助表面活性剂 (配方用量很少的调理剂组分), 一般用于较高档次产品, 主要用于洗发香波。作为调整剂组分在高档次液体洗涤剂洗发香波中不是其他类型表面活性剂所能替代的。

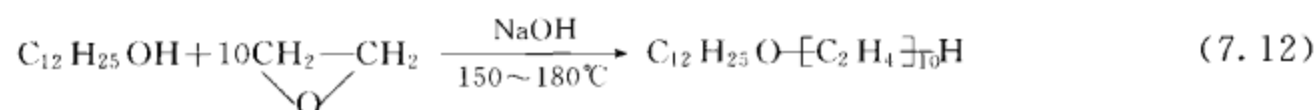
### 7.3.3.3 非离子型表面活性剂

非离子型表面活性剂的特点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, 能有效地与其它类表面活性剂混合使用, 一般不会对固体表面上发生强烈地吸附。

非离子表面活性剂具有良好的增溶、洗涤、抗静电、刺激性小、钙皂分散等性能；可应用 pH 值范围比一般离子型表面活性剂更宽广；除去污力和起泡性外，其它性能往往优于一般阴离子表面活性剂。在离子型表面活性剂中添加少量非离子表面活性剂，可使该体系的表面活性提高。现在使用的非离子型表面活性剂，主要是以聚氧乙烯基（ $C_2H_4O$ ）和多醇类（如甘油、山梨醇、葡萄糖、蔗糖、季戊四醇）等充当亲水基构成的。

### (1) 聚氧乙烯型

① 脂肪醇聚氧乙烯醚 脂肪醇聚氧乙烯醚  $RO-[C_2H_4O]_nH$  通常由脂肪醇（ROH）与多个环氧乙烷在催化剂作用下生成。月桂醇聚氧乙烯醚是经常使用的一种产品，其合成路线为：



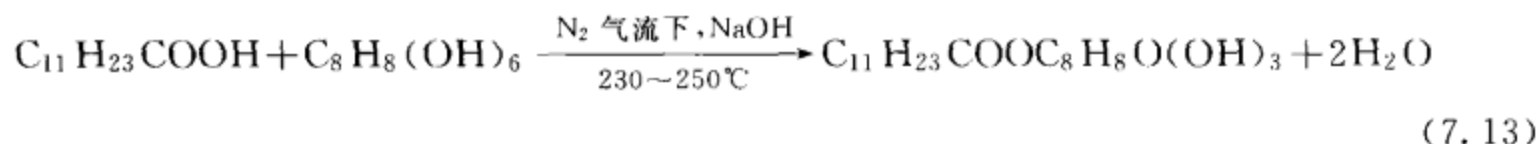
由于醚键较稳定，所以，该表面活性剂的稳定性较高，是一种良好的乳化剂。

② 脂肪酸聚氧乙烯酯 脂肪酸聚氧乙烯酯是以脂肪酸（RCOOH）与聚乙二醇或多个环氧乙烷合成。其结构式为  $RCOO(C_2H_4O)_nH$ ，其中  $R=C_{10} \sim C_{20}$ ， $n=6 \sim 20$ 。

由于脂肪酸聚氧乙烯酯分子是以酯基连接，故在热酸性或碱性环境中均易水解，因而不如以醚键结合的脂肪醇聚氧乙烯醚稳定。它虽然具有良好的乳化性能，但起泡性能较差。

### (2) 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、油酸等化合，生成失水山梨醇脂肪酸酯。其商品名为 Span（司盘）。以山梨醇与月桂酸酯化反应为例，其合成路线为：



一般多醇类表面活性剂不易溶于水，可溶于许多有机溶剂，属油包水型乳化剂。多醇表面活性剂不仅具有一般非离子型的良好活性，而且还具有无毒性的特点，所以常用于食品和医药工业。

### (3) 聚氧烯烃嵌段共聚物表面活性剂

聚氧烯烃嵌段共聚物表面活性剂是新开发的 Pluronic 类活性剂。其典型例子是聚氧乙烯（或环氧乙烷）与聚氧丙烯（或环氧丙烷）共聚而成的。其中，聚氧丙烯基为亲油基团，而聚氧乙烯基为亲水基团。若以不同的反应物比例和排列方式进行聚合，可导致合成各样的结构，从而可得到亲油基、亲水基相对强弱不同的表面活性剂。

#### 7.3.4 两性表面活性剂

两性表面活性剂分子也是由亲油的非极性部分和亲水的阴、阳离子极性部分构成。这种表面活性剂的亲油基为烷基、芳基等，特殊的是它的亲水的极性部分，既包含阴离子，也包含阳离子。阳离子部分通常为含氮基团，阴离子部分一般为羧酸基或磺酸基。主要的两性表面活性剂有：氨基酸型、甜菜碱型、磷酸酯型等。

由于两性表面活性剂在水中均显示离子态（阴、阳二者兼有），故它们不仅溶于水，还溶于浓的酸、碱、盐溶液中，甚至在无机盐的浓溶液中也能溶解，但不易溶于有机溶剂，不易和金属离子发生化学反应。一般的，两性表面活性剂耐硬水性好，对皮肤刺激性小，织物柔软性好，抗静电性好，有良好的杀菌作用，与各种表面活性剂的相容性好，故在杀菌剂、颜料分散剂、抗静电剂、纤维柔软剂和乳化剂方面有很大的应用。



### 7.3.5 高分子表面活性剂与特殊表面活性剂

#### 7.3.5.1 人工合成高分子的表面活性

通常, 分子量在 300 以下的而具有表面活性的都称为低分子表面活性剂。分子量大于上述范围到一定程度 (约 2000~3000), 并且具有表面活性的物质, 无论是水溶性还是油溶性, 当它吸附在某种表面上, 导致界面以及溶液的性质发生变化, 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。聚乙烯醇是应用于植物油、矿物油和蜡等的重要非离子型表面活性剂, 它是由醋酸乙烯加水分解而制得。依照分子量大致上分为三种产品: 高黏度聚乙烯醇的分子量约为 17 万~25 万, 中黏度分子量约为 10 万~13.5 万, 低黏度分子量约为 2 万~3.5 万。其中中黏度聚乙烯醇对保护和分散氢氧化铁胶体的效果较好。而低黏度的聚乙烯醇可用于碘量法指示剂。

合成类高分子表面活性剂合成手段较多, 合成可由两亲单体均聚或由亲水/亲油单体共聚以及在水溶性较好的大分子物质上引入两亲单体制得, 单体的种类选择和组成的变化范围较广。像氧化乙烯-硅氧烷共聚物、乙烯亚胺共聚物、乙烯基醚共聚物、烷基酚-甲醛缩合物-氧化乙烯共聚物等, 都是性能优异的高分子表面活性剂。由此看出, 合成高分子表面活性剂的研究正受到进一步的重视和深入。

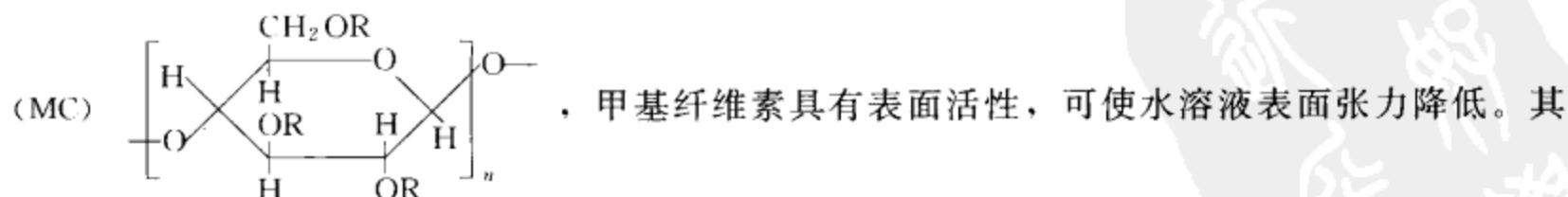
阴离子型高分子表面活性剂如聚丙烯酸类, 可以和钛酸酯偶联剂作为联合分散剂对纳米 ZnO 进行分散处理, 使纳米 ZnO 分散体系稳定性良好, 并使其抗紫外线性能显著提高。另外, 聚乙烯吡啶可以和溴代烷反应, 生成相当长的主链亲油基, 同时形成季铵化支链状结构的阳离子型高分子表面活性剂。高分子表面活性剂同样也有两性型, 如由二聚酸与聚乙二醇缩聚而得的聚酯, 分子中既含有呈一定刚性和空间位阻的亲油性基团, 还含有亲水性的聚醚链, 是一种应用性能优良的非离子型高分子表面活性剂, 它具有脂肪醇类和聚醚类表面活性剂复配使用的性能, 表现出很好的乳化及乳化稳定性, 好的润湿性和增溶性, 在日化、食品、农药等领域有着广泛的应用前景。

#### 7.3.5.2 天然高分子的表面活性

一般来说, 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、泡沫稳定剂或胶体保护剂。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分别是较重要的天然高分子。

##### (1) 纤维素衍生物

纤维素类属于多糖化合物, 它含有葡萄糖基, 每个葡萄糖基上有 3 个羟基, 这些羟基之间会产生相互作用, 形成分子内氢键, 使纤维素分子间有相当大的作用力, 导致其不溶于水。倘若将纤维素适度地甲醚化, 即解开氢键的束缚, 即可成为水溶性的甲基纤维素



它还有乙基纤维素、羧甲基纤维素等。

这些非离子型纤维素衍生物能有效地用作分散剂、乳化稳定剂或增稠剂等, 但作为乳化剂却比低分子表面活性剂的效果小得多。

##### (2) 其它多糖类

藻朊酸酯、阿拉伯树胶、阿拉伯半乳聚糖等均是具有表面活性的多糖类化合物。由藻朊酸和环氧丙烷反应生成的藻朊酸丙二醇酯具有乳化剂性能, 可用作乳酸菌饮料、化妆品、调

味汁、医药品等中的乳化稳定剂。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, 易溶于水。与大多数水溶性多糖类水溶液具有高黏性相反, 它是低黏性的, 故它能调制成浓度相当高的溶液。

### (3) 蛋白质的表面活性

明胶是将动物蛋白骨胶原以酸、碱或加热水分解而制成的一种具有表面活性的蛋白质。它具有优良的起泡性能和保护胶体的性能。工业上常用作起泡剂。牛乳酪蛋白、大豆蛋白质均可用于糕点制作中的起泡剂。生物体内血浆中的蛋白质能使脂溶性物质形成稳定胶体, 并与其它维生素的激素等形成保护胶体而完成输送。

### 7.3.5.3 特殊表面活性剂

#### (1) 含氟表面活性剂

含氟表面活性剂是指碳氢链中氢原子被氟原子取代了的表面活性剂。此类表面活性剂的碳氟链与一般碳氢链不同: 首先, 其憎水作用要比碳氢链强, 相同碳原子数、相同极性基的两类表面活性剂, 氟化合物的表面活性比一般化合物大得多; 其次, 碳氟链不但憎水, 而且憎油, 全氟表面活性剂在固体表面上的单分子层不能被烷烃液体所润湿。

含氟表面活性剂的特性主要决定于疏水基的碳氟链。与氢相比, 氟的电负性较大, 故碳氟链具有较大的键能, 故碳氟链化学稳定性和热稳定性都比碳氢链好。与碳氢链相比, 碳氟链具有如下性质:

- ① 热稳定性和耐试剂性能好, 耐高温, 不怕强酸, 强碱, 强氧化剂;
- ② 具有极高的表面活性, 其极大降低水溶液的表面张力;
- ③ 氟表面活性剂的疏水基不但疏水也疏油 (这里的“油”指非极性碳氢化合物液体), 表现为全氟表面活性剂不但能降低水, 也能降低液态碳氢化合物的表面张力。

含氟表面活性剂和常用的 C—H 链表面活性剂一样, 按亲水基的结构, 可分为阴离子、阳离子、非离子和两性离子四种。阴离子型活性剂有全氟辛基磺酸铵  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{NH}_4$ , 可用于起泡剂润湿剂; 阳离子型活性剂有全氟烷基季铵碘  $\text{R}_f\text{N}^+(\text{R})_3\text{I}^-$ , 可用作润湿剂铺展剂; 非离子型活性剂有全氟烷基酯化物  $\text{R}_f\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , 可用作铺展剂。

当含氟表面活性剂的极性基为亲水基时, 则在水中显示表面活性。当它的极性基为亲油基时, 则在有机溶剂中显示表面活性。根据不同的用途可选择不同的表面活性剂。

含氟表面活性剂与适当的碳氢表面活性剂复配, 再与发泡剂、亲水性非离子表面活性剂、螯合剂、抗冻剂等助剂等组合, 就成了水成膜泡沫灭火剂。虽然水膜的相对密度较油类的大, 但含氟表面活性剂加入后, 使水溶液的表面张力降低, 水在油上的铺展系数大于零, 从而可以迅速铺展在油面上, 隔离了油与空气的接触。

涂料油墨中加入油溶性含氟表面活性剂, 可提高颜料的分散性, 均匀性, 降低油剂的表面张力, 而增强了润湿性。

#### (2) 含硅表面活性剂

含硅表面活性剂指疏水基团由硅烷基、硅亚甲基或硅氧烷基构成的表面活性剂。它的表面活性较碳氢链表面活性剂高得多, 但低于含氟表面活性剂。

按照亲水基团的不同, 含硅表面活性剂同样可分为阴离子、阳离子、非离子和两性离子四种。

阴离子型主要有  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{COOM}$ , 其中 M 为金属; 非离子型最主要的为聚二甲基硅氧烷系列产品, 应用于织物柔软剂, 在提高织物手感和改善织物柔软性能两方面均同样出色。

含硅表面活性剂中的 Si—O 的键能为  $452\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比 C—C 的键能  $348\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  大，因此，Si—O 键要比 C—C 键稳定，不易断裂，耐高温。另外，它对皮肤无刺激、无毒、安全。例如硅氧烷表面活性剂具有化妆品配方要求的润滑性、光泽调节性等，因此可用于化妆品工业。硅氧烷的阳离子和两性表面活性剂大多用于洗发剂和调理香波中，它们能改善头发的梳理性、光泽和触感。

### 7.3.6 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表现为降低溶液界面张力，发生界面吸附，并富集于界面区发生胶束化。

#### 7.3.6.1 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来描述：

$$-d\gamma/RT = \sum_i \Gamma_i d\ln a_i \quad (7.14)$$

或

$$-d\gamma/RT = \Gamma_2 d\ln a_2 \quad (7.15)$$

设非离子表面活性剂浓度很小 ( $<10^{-2}\text{M}$ )，可写为：

$$-d\gamma/RT = \Gamma_2 d\ln c_2 \quad (7.16)$$

式中  $\Gamma$ —表面活性剂在溶液表面的吸附超量；

$c$ —溶液浓度。

#### 7.3.6.2 表面活性剂在溶液中呈现的物性

##### (1) CMC

表面活性剂分子在水溶液中存在的状态是随着浓度的变化而改变的。在浓度极低的情况下表面活性剂分子是以单个分子状态溶解在水中的，当表面活性剂的浓度增加后，表面活性剂分子为保持稳定，会以亲水基指向水的内部，亲油基指向水面以外的定向排列方式在相界面上排列，使体系的能量保持最低，把表面活性剂的这种存在方式称为表面吸附。但由于表面的大小有限，当表面被占满后，表面活性剂分子就不能再以这种状态存在。表面活性剂分子为使其亲油基在水中不被排斥而能保持稳定，让亲油基相互靠在一起，尽可能减少亲油基与水的接触面积。把这种由几十个到几百个表面活性剂分子相互靠在一起，把亲油基包围在内部几乎不与水接触而只把亲水基朝向水中组成的分子聚集体称为胶束或胶团。把表面活性剂在溶液中开始形成胶束的浓度称为临界胶束浓度，简写成 CMC。

研究表明表面活性剂在溶剂（水）中形成的胶束经历一个由小变大的过程，随着表面活性剂浓度增加，先形成由较少表面活性剂分子组成的胶束，再形成由较多表面活性剂分子组成的胶束，而达到一定浓度后胶束不再加大，而只是随着浓度的加大，胶束的数目不断增加。实际上实验中是把这个胶束由生成到长大过程的浓度范围称做临界胶束浓度的。在这个浓度范围内表面活性剂水溶液的许多性质如表面张力、去污力等都发生显著的变化，是表面活性剂性质随浓度变化的突变点，是表面活性剂的重要性能指标。

前面讲过，表面活性剂的浓度很稀时，稍微增加浓度就可使溶液的表面张力急剧下降，而当表面活性剂的浓度超过某一数值之后，溶液的表面张力又几乎不随浓度而变化。如图 7.10 所示。

图 7.10(a) 表示当表面活性剂浓度很稀时，表面活性剂分子在溶液本体和表面层中分布的情况。在这种情况下，若稍微增加表面活性剂的浓度，一部分活性剂分子将自动聚集于

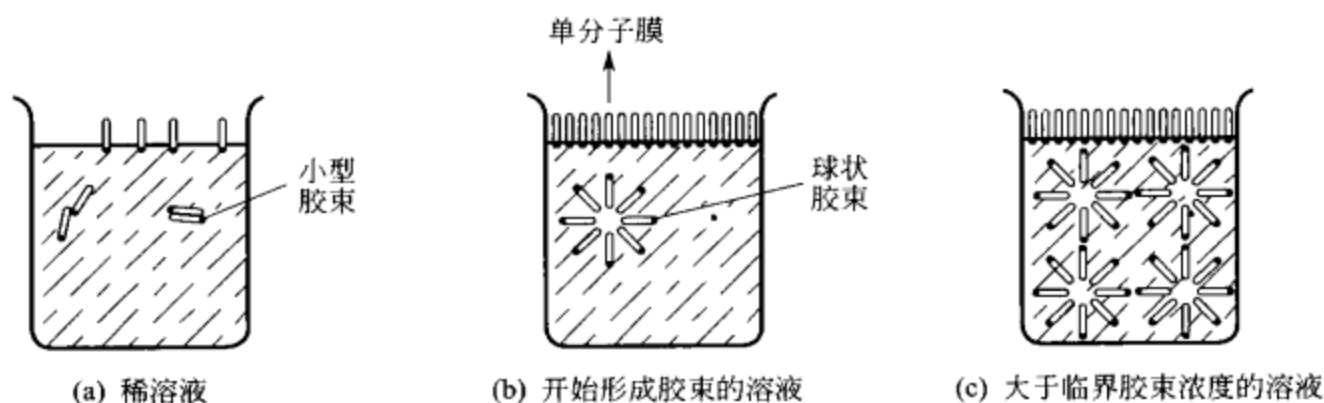


图 7.10 表面活性剂分子在溶液本体和表面层中的分布

表面层，使水和空气的接触面减小，溶液表面张力急剧降低。表面活性剂分子在表面层中不一定是直立的，也可能是东倒西歪使非极性的基团越出水平。另一部分表面活性剂分子则分散在水中，有的以单分子的形式存在，有的则相互接触，和憎水性的基团靠在一起，形成简单的聚集体，当表面活性剂分子的浓度足够大时，达到饱和状态，液面上刚好挤满一层定向排列的表面活性剂的分子，形成单分子膜，如图 7.10(b) 所示。在溶液本体则形成具有一定形状的胶束，它是由几十个或几百个表面活性剂的分子，排列成憎水基团向里、亲水基团向外的多分子聚集体。胶束中许多表面活性剂分子的亲水基团与水分子相接触，而非极性基团则被包在胶束中，几乎完全脱离与水分子的接触。因此，胶束在水溶液中可以比较稳定的存在。当然，胶束的形状可以是球状、棒状、层状或偏椭圆状，图 7.10(b) 中为球状。形成一定形状的胶束，所需表面活性剂的最低浓度，称临界胶束浓度 (CMC)。实验表明，CMC 不是一个确定的数值，而常表示一个窄的浓度范围。例如，离子型表面活性剂的 CMC 一般约在  $1\sim 10\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  之间。图 7.10(c) 是超过临界胶束浓度的情况。这时液面上早已形成紧密的定向排列的单分子膜，达到饱和状态。若再增加表面活性剂的浓度，只能增加胶束的个数，或者使每个胶束所包含的分子数增加。由于胶束是亲水性的，它不具有表面活性，不能使表面张力进一步降低。胶束的存在已被 X 射线衍射谱及光散射实验所证实。临界胶束浓度和在液面上开始形成饱和吸附层所对应的浓度范围是一致的。在临界胶束浓度范围前后，不仅溶液的表面张力发生明显的变化，其它物理性质，如电导率、渗透压、蒸气压、光学性质、去污能力及增溶作用等皆发生很大的差异。

(2) Krafft 点 (KP)

离子型表面活性剂在水溶液中有一个溶解度明显上升的温度，称 Krafft 点 (KP)。它实际上是一个窄的温度范围，往往取溶解度随温度变化曲线突变处，两切线交点作为转折点温度，如图 7.11 所示。

在 KP 以上，离子型表面活性剂的溶解度显著。因此 KP 越低，其在水溶液中的溶解度越大。所以，通常将 KP 作为离子型表面活性剂的永溶性量度。此温度也是离子型表面活性剂开始形成胶束的温度。为保证离子型表面活性剂在水溶液中有足够大的溶解度，应使溶液的温度保持在克拉夫点以上。

(3) 浊点

非离子型表面活性剂 (KP 低测量不出) 在水溶液中的水合性随温度上升而下降，当温度

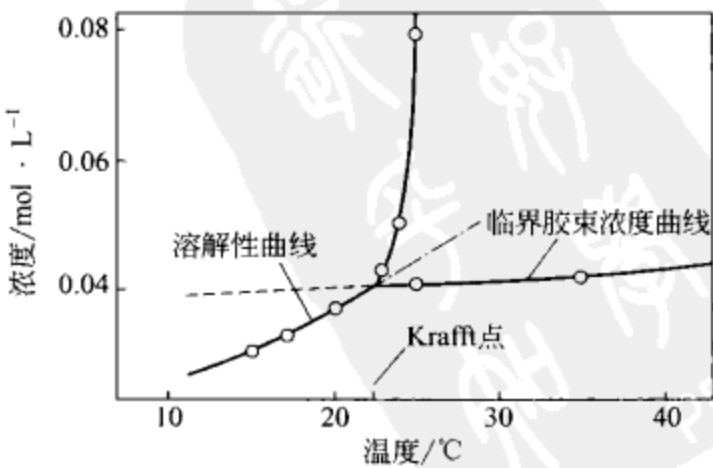


图 7.11 克拉夫 (Krafft) 点



升至某一温度时,水溶液就呈现混浊状态,此时的温度称为浊点(CP)。低于CP时,该活性剂分子大部分为胶束状态,且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永溶性量度,CP越低,非离子型表面活性剂形成胶束的能力越强。

浊点是聚氧乙烯型非离子表面活性剂具有的一种突出性能,这是由它的结构特点决定的,在水中溶解时它的亲水基(聚氧乙烯链)中的亲水性的氧原子与水分子的氢原子形成微弱的氢键,由于形成氢键的反应是放热的,而且这种氢键的结合力较弱,所以在温度升高时结合的氢键破坏,使其亲水性减弱,因而原来透明的溶液会变得浑浊,而且这种变化是可逆的,当温度降低时溶液又恢复透明。把聚氧乙烯型非离子表面活性剂的透明水溶液缓慢加热时,溶液开始出现白色浑浊的温度称为它的浊点。

浊点的高低反映非离子表面活性剂亲水性大小,亲水性越大的非离子表面活性剂浊点也越高。为保证非离子表面活性剂处于良好的溶解状态,一般应控制在其浊点以下使用。加入无机盐或阴离子表面活性剂会对其浊点有影响,加入无机盐会破坏形成的氢键而造成脱水,所以会降低非离子表面活性剂在水中的溶解度和浊点,而加入阴离子表面活性剂复配时会使非离子表面活性剂的浊点上升,因此可扩大它的使用温度。

#### (4) $\gamma_{cmc}$

溶液的表面张力(界面张力)是随溶液中表面活性剂含量的上而下,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为 $\gamma_{cmc}$ 。

### 7.3.6.3 表面活性剂溶液的一些性能

表面活性剂的种类繁多,应用广泛,对于一个指定的系统,如何选择最合适的表面活性剂,达到预期的效果,是许多工作者研究的问题。

为了解决表面活性剂的选择问题,许多工作者提出不少方案,比较成功的是1945年格里芬(Griffin)提出的HLB法,即为hydrophile-lipophile balance。此法用HLB数值的大小来表示每一种表面活性物质的亲水性。HLB值愈大,表示该表面活性剂的亲水性愈强。根据HLB的大小,就可以知道它适宜的用途。其理论基础是根据下式来定义表面活性剂的亲水性:

$$\text{表面活性剂的亲水性} = \text{亲水基的亲水性} / \text{亲油基的亲油性}$$

从亲油基来考虑,当表面活性剂的亲水基不变时,亲油基部分越长(即相对分子质量越大),则水溶性就越差(例如十八烷基就比十二烷基的难溶于水)。在此,亲油基可用亲油基的分子量来表示。对于亲水基,则由于种类繁多,不可能都用分子量来表示,对于非离子表面活性剂的亲水性,可以用其亲水基的分子量大小来表示。对于大多数离子型表面活性剂,亲水性与极性基的分子量并无必然联系,需要通过其它方法确定其亲水性大小。非离子型表面活性剂,如多元醇脂肪酸酯的HLB可按式计算:

$$HLB = 20(M_H/M) \quad (7.17)$$

式中  $M_H$  —— 亲水基分子量;

$M$  —— 表面活性剂分子量 ( $M = M_H + M_L$ ,  $M_L$  为亲油基分子量)。

对于离子型表面活性剂,如多元醇脂肪酸酯,其HLB值的计算比非离子的复杂,这是由于亲水基种类繁多,亲水性大小不同所致。1963年Davies提出,把表面活性剂的结构分解为一些基团,每个基团对HLB值均有各自的贡献,通过实验先测得各基团对HLB值的贡献,称作基团数,然后将各亲水、亲油基的HLB基团数代入下式:

$$HLB = 7 + \sum H(\text{亲水基团数}) + \sum L(\text{亲油基团数}) \quad (7.18)$$



### 7.3.7 表面活性剂的应用

#### 7.3.7.1 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。

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, 它是将一种分散物质已呈分子分散的液体加至另一种溶液中, 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离回复原状, 就务必讲究乳液的配制方法及其采取稳定化措施。

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黏度, 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、食品; 在工农业中常见的应用例子有乳液聚合和配制的杀虫农药制剂。

##### (1) 表面活性剂在化妆品方面的应用

阴离子表面活性剂在化妆品中的应用日趋广泛, 其具有丰富的发泡性、良好的乳化性、适度的洗净力以及特有的皮肤亲和性, 能够满足毛发洗净剂的要求, 在不少洗面奶、沐浴露以及婴幼儿洗涤用品中使用。硫酸酯盐表面活性剂具有良好的润湿力、乳化力和去污力; 烷基磷酸酯盐类表面活性剂具有优良的乳化、洗涤、抗静电和消泡作用; Gemini 型阴离子表面活性剂具有优良的表面化学性能、良好的分散、乳化、润湿及去污能力、对电解质不敏感和低刺激性等各种应用性能。

阳离子表面活性剂可用在护发用品方面, 包括头发调理剂和头发定型凝胶, 它也是极有效的抗静电剂, 使头发更加柔顺。季铵化合物是化妆品中应用最为广泛的阳离子表面活性剂, 该类化合物对皮肤和头发表现出一种强烈的直接性, 能使头发更易梳理, 从而改善头发的感觉和光泽。长链烷基酰胺丙基季铵盐具有优良的亲水性、温和性和生物降解性。在香波及护发品中, 该产品能在头发表面吸附, 使头发具有柔软的手感, 同时亦能起到长效保湿作用, 可明显改善头发的梳理性、抗缠结性和抗静电性, 对皮肤和眼睛刺激性小, 故有优良的调理作用和增稠作用。

两性离子表面活性剂同时携带正负离子电荷, 其本身的结构和性质决定了它具有许多优

异的性能：低毒性、对皮肤和眼睛的低刺激性、极好的耐硬水性和耐高浓度电解质性、良好的生物降解性、柔软性和抗静电性、杀菌性和抑霉性以及良好的配伍性等。氨基酸型两性离子表面活性剂通过氨基携带亲水基阳离子的正电荷，其阴离子的负电荷可以通过羧基、磺酸基及磷酸基等来携带，其对头发和皮肤作用温和，起泡和乳化性能好，去污能力强，生物降解性能好，而且还具有良好的抑菌性能和杀菌性能。

许多资料证实非离子表面活性剂的安全性，这也是其在护肤品中应用的主要原因之一。它主要用作乳化剂，特别是乙氧基化的表面活性剂可用作 O/W 型乳化剂。聚氧乙烯椰油酸单异丙醇酰胺具有良好的增黏性、增泡性、泡沫稳定性和在配方中的低温稳定性以及广泛的 pH 范围内的产品稳定性；醇醚是多功能非离子表面活性剂，通过活性氢化合物的分子结构和环氧乙烷反应的聚合物的聚合度大小，能产生增溶、去污、渗透、乳化和消泡等多功能特性。

## (2) 表面活性剂在食品方面的应用

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。

在冰淇淋中添加表面活性剂有助于降低油水界面张力，可改进空气的摄入，并使产品具有抗溶性和均一性，具有出色的奶油口感与良好的成型性可改进抗收缩性，在储存和零售过程中，可预防冰晶的形成。

浑浊型果汁饮料是指含有细小果肉颗粒的饮料。果汁饮料在实际生产和储存中，饮料经常发生分层、沉淀或水分析出等不稳定现象。通过添加表面活性剂可提高饮料汁液的黏度，使其有足够的浮力保证微粒的均匀悬浮，通过表面活性剂提高饮料中脂类物质的亲水性，阻止脂肪球的聚集上浮，达到一定的稳定效果。

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，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（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。

## (3) 表面活性剂在农药生产中的应用

有机硅表面活性剂用于农药始于 20 世纪 60 年代中期，直到 80 年代末开始商品化，具有常用表面活性剂无可比拟的表面活性，即能诱导农药直接经叶气孔被植物吸收。这种快速地几乎瞬间气孔吸收既避免叶面处理药剂被雨水淋洗带来的环境污染，还可给予多雨地区使用农药提供很大方便，减少农药的挥发和光解的损失。它的另一特点是有超级伸展性能，即能使药剂在叶面上达到最大的覆盖和附着，甚至还可以使药剂进入到叶背面或果树缝隙中藏匿的害虫处，达到杀虫和杀菌的效果。

含氟表面活性剂是以氟原子取代普通表面活性剂中亲油基上的氢原子，把碳氢键转变为碳氟键。它显示出有机氟的特有性能，可改善诸多的如润湿、渗透、泡沫稳定、乳化和分散等性能。它用于农药中能极大地降低表面张力，常用来与常用表面活性剂复配使用，利用它能选择性地吸附在水表面，使表面张力降低，大大提高水溶液的润湿性。它还可以浸没在水下表面，抑制细菌的滋长，有效控制水溶液细菌性腐败。还可用作农药中特种消泡剂，不但能够抑泡而且能迅速地消泡，用量却非常少。

绿色表面活性剂指由天然的或再生资源加工的，对人体刺激性小的和易于生物降解的表面活性剂。其实人们早就知道糖醚类表面活性剂具有直链亲油基链，能很快地遭受生物降

解,如脱水山梨醇和脱水山梨醇乙氧基化合物这类表面活性剂早已广泛应用在农药中,既作为剂型加工辅助剂又作为助剂使用。

### 7.3.7.2 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黏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,同时伴有机械力的作用。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为主要表面活性剂原料,将角朊粉末用碱在 $100^{\circ}\text{C}$ 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。含氧的一些表面活性剂如全氟羧酸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,又因碳碳基的化学稳定性,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。

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,即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。由于豆制品含有大量的蛋白质等发泡物质，加工中产生大量的泡沫，特别是煮浆时会形成泡沫而溢锅、焦糊现象，如果在加工过程中加入单甘酯、丙二醇酯等表面活性剂，就能起到很好的消泡作用。

聚硅氧烷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。聚硅氧烷是不挥发性油状液体、不溶或微溶于水、动植物油及矿物油，耐高低温、物理性能稳定、化学惰性、无生物活性、具有很低的表面张力，能迅速铺展或插入液膜。在实用中先利用乳化剂将聚硅氧烷硅酮油分散在水中，形成 O/W 型乳液后使用。

含氮化合物的消泡物质中，酰胺为最有效的消泡剂。如二硬脂酰乙二胺、二硬脂酰癸二胺等。在酰胺中以单酰胺与双酰胺最为常用，作为消泡剂的单酰胺、双酰胺都具有较高的熔点，它们需与其它添加剂，如聚硅氧烷、油、蜡及其他烃类或皂类一起使用。由于其不能很好地分散在烃油和其他价格较低的载体中，使用前，必须采用不同的方法，使酰胺分散到作为载体的油相中。单酰胺可用于锅炉水的消泡，双酰胺常用于碱性纸浆液和洗涤剂生产过程中的泡沫控制。含氮消泡剂除酰胺外，还有三烷基三聚氰胺和脂肪胺等物质。大量使用的聚氧化烯类消泡剂具有表面活性，包括聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、乙烯二胺基聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、多元醇聚氧化烯、脂肪醇基聚氧化烯、脂肪醇聚氧化烯烷基醚等。聚氧化烯常作为发酵、制糖、淀粉生产、食品工业及餐具机械洗涤操作过程的消泡剂。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，产生溶液中的增溶作用，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。

## 习 题

1. 气体在固体表面的吸附有哪两种？它们的区别是什么？
2. 气-固吸附在催化方面有哪些应用？
3. 区分乳状液的方法有哪些？
4. 简述泡沫在离子分离中的应用。
5. 表面化学药物处理改性有哪些方法？
6. 等离子体处理能对高分子材料表面改性的原因是什么？在高分子材料方面的应用有哪些？
7. 表面活性剂有哪些类型？各举例子。
8. 阳离子表面活性剂有哪些？它们的使用条件是什么？哪种阳离子表面活性剂在酸、碱、中性情况下都可以使用？
9. 含氟表面活性剂灭火的原理是什么？
10. 如何选择合适的表面活性剂？





## 第 8 章 表面研究方法

固体材料的物理化学性质不仅与其体相的组成和结构有关，而且在很多方面与固体表面的成分和结构有关。研究固体表面的成分、结构与性能的关系是人们多年来的愿望，但只是在最近 20 年多年内在实验技术和理论的基础上都取得很大进展后才成为可能。从 20 世纪 60 年代末以来，表面科学已发展成一门综合性的边缘科学，各种探测固体表面的实验方法相继出现，在研究表面成分方面，目前采用最多的有俄歇电子能谱 (AES)、出现电势谱 (APS) 以及二次离子质谱 (SIMS)。AES 和 APS 给出的是存留在表面上的元素信息，而 SIMS 是给出有关溅射-脱附的二次离子的信息，它们互为补充，可以得出有关表面成分更完整的结果。在研究固体表面的晶体结构方面，目前的主要工具是低能电子衍射 (LEED)，从衍射的图样可以得出平行与表面的二维晶格的周期性。通过对衍射强度的分析，可以推断出原子中晶胞中原子的位置，从而了解固体表面的结构。场发射显微镜与场离子显微镜也是研究晶体表面结构的有力工具，在研究晶体表面的吸附、晶格缺陷、位错等方面有其独特的优点。

外来原子在固体表面上的吸附是表面科学研究的重要课题之一，通过上述方法可以弄清楚吸附在表面上原子的种类和位置。但是我们对此并未满足，还希望进一步了解这些吸附原子是如何通过它们的电子与衬底材料中原子的电子相互作用的；找出这种相互作用对吸附原子和衬底原子的电子能态的影响以及电子能态与表面结构和成分的联系。这方面已建立了多种实验手段，各种方法着重解决的问题也不同。目前应用最广泛的有 X 射线光电子能谱 (XPS)、紫外光电子能谱 (UPS)、离子中和谱 (INS) 和能量损失谱 (ELS)。XPS 可以相当灵敏的反应表面吸附原子的价电子与衬底原子成键后使用其内层电子的束缚能产生的“化学位移”。通过测量 UPS 中光电子的动能分布可以得到有关表面价电子的信息。XPS 和 UPS 已广泛用于研究各种气体在金属、半导体及其它固体材料表面上的吸附，也可以用来进行表面成分分析。INS 和 ELS 则多用于表面电子态的研究。

而测定液体表面张力的方法有许多，根据它们的特点，某些方法较适合用于纯液体，某些方法较适合用于溶液。适用于纯液体的有毛细管法、最大泡压法、圆环法、吊板法、悬滴法、滴重法；适用于溶液的有滴重法、吊板法、座滴法。

除了上述的方法外，椭圆偏振术、红外光谱和红外反射光谱、表面光导电、顺磁共振、核磁共振等都可以与超高真空条件结合，对表面进行研究，从中可以获得很多有用的信息。限于篇幅，在本章中将简要介绍几种常用测试技术以及一些最新的测试技术。

### 8.1 液体表面张力的测定

测定液体表面张力的方法有许多，下面选几种方法分别作简单的介绍。

#### 8.1.1 毛细管法

毛细管法是较常用和较准确的测量方法之一。有关毛细管上升法的理论问题，很早就被重视，并且有了许多近似处理的方法。该法的实验条件比较简单，实验数据容易准确，但要



求所用的毛细管能被所测液体润湿, 最好完全润湿, 使接触角等于零。为此常使用玻璃毛细管, 因为大多数的液体都能润湿玻璃, 而且玻璃的透明性有很大好处。毛细管必须干净, 使用之前最好要用蒸汽处理, 毛细管要与液面垂直, 毛细管内腔要求是一个绝对的圆柱面, 而且半径要处处相等。但是亚当曾指出: 并非一定要求管腔是绝对圆的, 如果有 6% 的椭圆率, 所带来的误差仍小于 1%。

### 8.1.2 最大泡压法

最大泡压法是测量液体表面张力的一种常用方法, 此法的根据如下: 将一根毛细管插入

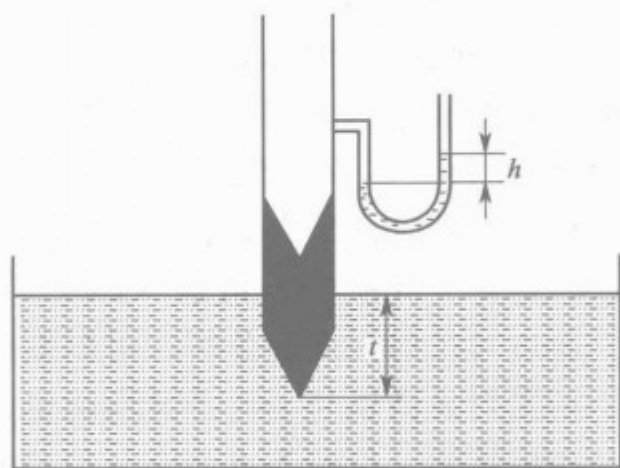


图 8.1 最大泡压法

所研究的液相内, 从中缓缓吹入惰性气体。如图 8.1 所示, 当管径较细时, 可假定所生成的气泡都是球面的一部分。在气泡生成发展的过程中, 半径由大变小, 当气泡形状恰为半球时, 泡的半径最小, 即正好等于毛细管半径。由于半径最小, 所以  $\Delta P$  为最大。若继续吹入惰性气体, 气泡将不再增大而会破裂。 $\Delta P_{\max}$  可由实验测得, 如果在毛细管上联一个 U 形压力计, 则,  $\Delta P_{\max} = \Delta \rho gh$ , 并且  $\Delta P_{\max} = 2\gamma/R$ 。假如被测液体能润湿毛细管, 气泡在毛细管的内缘形成, 此时  $R$  为毛细管的内缘半径。其次, 从图 8.1 可见,

毛细管下端在液面下的深度为  $t$ , 则  $\Delta P_{\max}$  应为:

$$\Delta P_{\max} = \Delta \rho gh - P_t$$

$P_t$  相当于深度为  $t$  的静水压力, 等于  $\Delta \rho' gt$ 。

最大泡压法的优点是测定速度快, 毛细管端的气泡应控制在每秒一个较适宜。这个方法还可以用于测量不易接近的或需要原理操作的液体表面张力。但是此法所测的是新生成的液-气界面, 所以不能用来研究表面张力与时间的关系, 例如溶液的表面张力, 由于溶质在表面的吸附与时间有关, 因此溶液的表面张力也随时间而异。

### 8.1.3 滴重法

在所有测量液体表面张力的实验方法中, 滴重法也许是最简单的一种。如图 8.2 所示, 让被测液体通过毛细管滴尖流出, 落入一个容器内, 待积聚至足够重量后, 计算每滴液体平均重量  $W$ , 根据 Tate 定律,

$$W = 2\pi Rg\gamma$$

表面张力能拉住液体的最大重量为滴尖周长和液体表面张力的乘积。

### 8.1.4 圆环法

根据表面张力的基本概念可知, 欲将一个物体从液面上分离, 所需的最大拉力等于该物体的重量加上表面张力与被分离表面周长的乘积, 见图 8.3。将环放在液面之上, 然后测定将其拉离液面所需的力, 设被拉起时带着一个液体的圆柱, 则将环拉离液面所需之总拉力  $P$  为:

$$\begin{aligned} P &= W_{\text{环}} + 2\pi rR' + 2\pi r(R' + 2r) \\ &= W_{\text{环}} + 4\pi r(R' + r) \\ &= W_{\text{环}} + 4\pi rR \end{aligned}$$

其中,  $R'$  是环的内半径;  $r$  是环丝的半径; 环的外半径是  $R' + 2r$ ;  $R$  是环的平均半径。

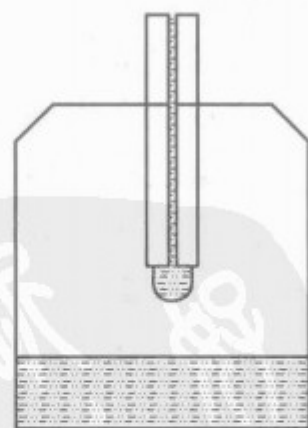


图 8.2 滴重法

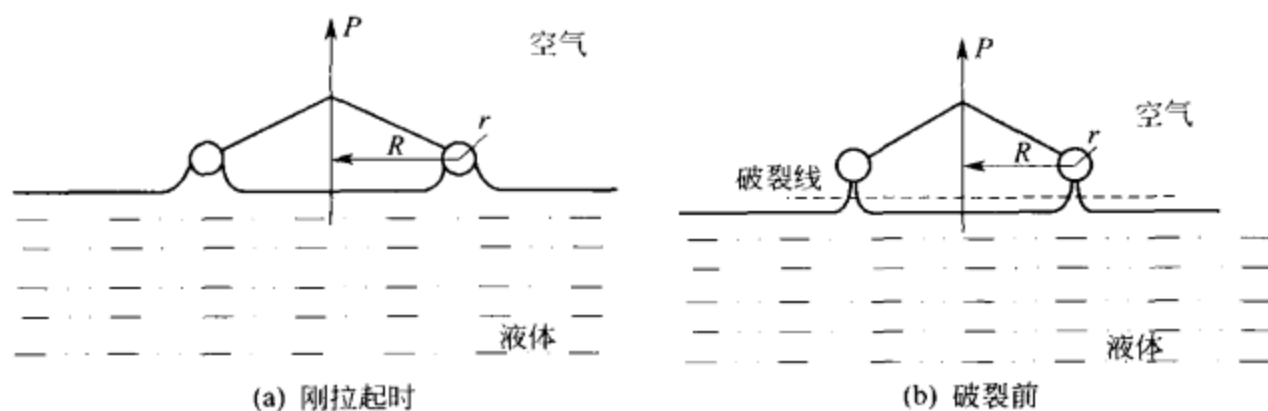


图 8.3 环拉起时液膜的畸变

### 8.1.5 吊板法

原理同圆筒法，还是一种分离的方法，如图 8.4 所示。将一块垂直的平板，如显微镜用的盖玻片，使其部分浸入液体之中，平板用细丝挂在天平的一端，在天平的另一端加上砝码，直至达到平衡，平板不再发生移动为止，此时砝码的重量就是被提上来的液体加上平板自身的重量。

$$W_{\text{总}} = W_{\text{板}} + r p \cos \theta \quad \theta \neq 0$$

$$W_{\text{总}} = W_{\text{板}} + r p \quad \theta = 0$$

式中， $p$  是平板的周长，如果平板很薄，则厚度可以不计。因为在测定表面张力时，平板实际上只有一小部分浸入液体，故其浮力项可以忽略不计，但在应用吊板法测定界面张力是，则必须要考虑浮力。

由公式可见，此法与接触角关系很大，而接触角往往很难测准。一般可将平板表面打毛，使其与液体的接触角为零。

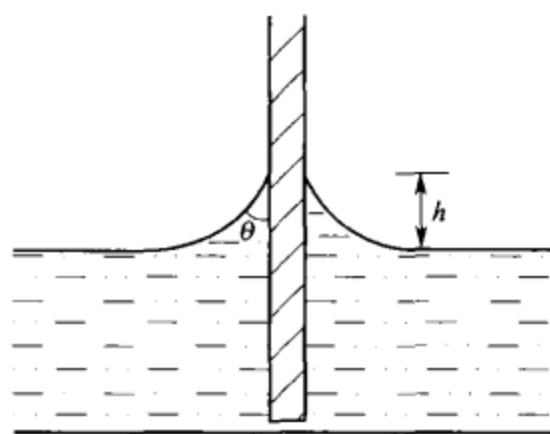


图 8.4 吊板法

## 8.2 接触角的测定

通常可以直接测定一个液滴静止在某平整固体表面上的夹角  $\theta$ ，这个  $\theta$  就即为固-液相之间的夹角。

Adam 和 Jessop 提出的斜板法是能得到精确结果的经典方法，其大意略如图 8.5 所示。

在此方法中将一宽几厘米的固体平板插入液体中，然后通过可调装置调节板的位置，直到液面完全平坦的达到固体的表面，此时固体表面与液体表面之间的夹角即为接触角。Fowkes 和 Harkins 细心研究了这个方法，特别是估计到接触角的测定需要避免表面的污染，因此在测定膜压力时为防止表面污染所采取的全部措施在这里同样需要。

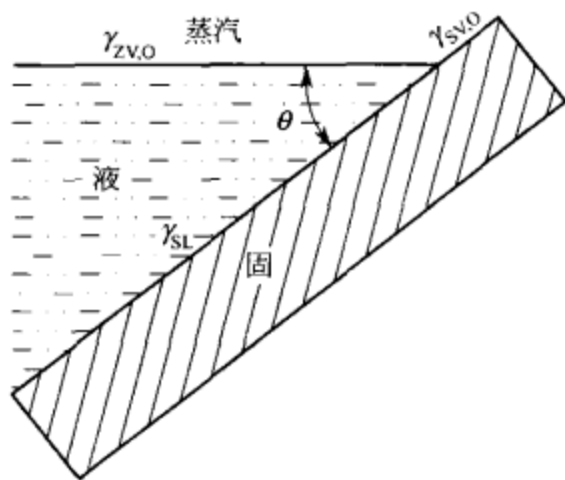


图 8.5 斜板法

斜板法需要大的固体样品和大量液体，一般不很方便，故现在测定接触角多数采用液滴法或气泡法。图 8.6 是其略图，Zisman 等简单地用装备了测角器的比较显微镜观测躺滴，直接测定接触角。

Neumann 将 Wilhelmy 吊片法发展成一种能将接触

Neumann 将 Wilhelmy 吊片法发展成一种能将接触

角测准到  $0.1^\circ$  的方法。如图 8.7 所示, 在一片部分浸没的板上, 若  $\theta$  是限定的, 则弯月面将上升一定的高度  $h$ 。公式如下:

$$\sin\theta = 1 - \rho gh^2 / 2\gamma = 1 - (h/a)^2 \quad (8.1)$$

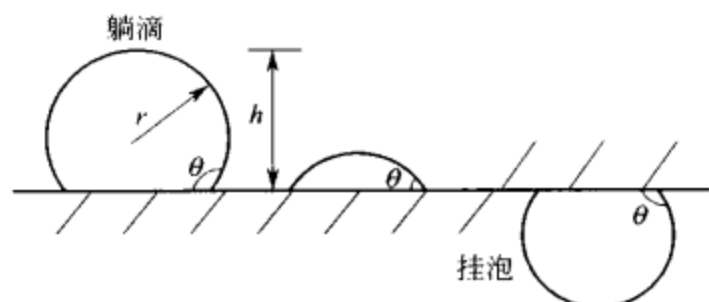


图 8.6 应用躺滴或挂泡测定接触角

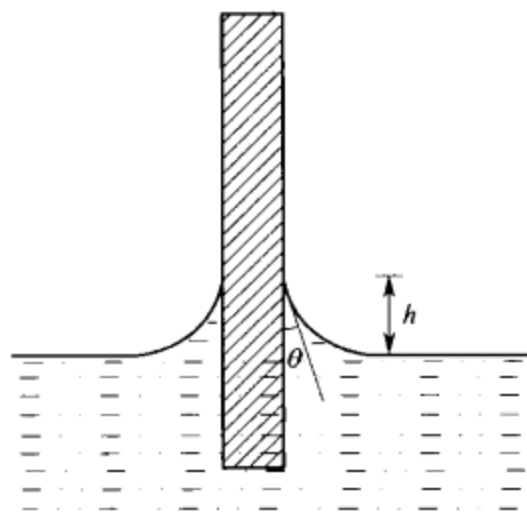


图 8.7 Neumann 法测接触角

其中  $a$  是毛细常数。在适当的照明下, 弯月面的末端相当分明, 利用滑动显微镜可测定  $h$ 。此法适用于研究接触角的温度依赖性。自躺滴的测定, 也可以间接的求出接触角, 参考图 8.7, 若能假设形状是球形的, 则:

$$\tan\theta/2 = h/r \quad (8.2)$$

倘若需要测定接触角的固体是细粉形式的, 而又不能将其压紧成足够平滑的表面, 则上述各法皆不适用。但 Bartell 等发展的方法适用于这种情况。他们将粉末原料压成多孔塞, 并测定对于所用液体的毛细压力。

若将此多孔塞看成相当于平均半径为  $r$  的一束毛细管, 则自 Laplace 公式可得:

$$\Delta P = 2\gamma_{LV} \cos\theta / r \quad (8.3)$$

其中  $\Delta P$  是强制液体进入或抑制其进入所需的压力, 对于能润湿固体的液体, 可得:

$$\Delta P_0 = 2\gamma_{LV,0} / r \quad (8.4)$$

此法的原理是通过测定阻止一种润湿液进入多孔塞所需之压力, 得出毛细管的有效半径  $r$ , 然后再重复用不润湿的液体进行测定, 由式(8.3)、式(8.4)两个公式消去  $r$ , 即得:

$$\cos\theta = (\Delta P / \Delta P_0) (\gamma_{LV,0} / \gamma_{LV})$$

## 8.3 比表面积测试

### 8.3.1 比表面积定义

1g 多孔固体所具有的总表面积 (包括外表面积和内表面积) 定义为比表面, 以  $\text{m}^2/\text{g}$  表示。粒子的比表面积 (specific surface area) 的表示方法根据计算基准不同可分为体积比表面积  $SV$  和重量比表面积  $SW$ 。

$$SW = 6 / r d_{vs}; \quad SV = 6 / d_{vs}$$

$SW$ 、 $SV$  分别为重量和体积比表面积;  $r$  为粒子真密度;  $d_{vs}$  为体积面积平均粒径。

比表面积是表征粉体中粒子粗细的一种量度, 也是表示固体吸附能力的重要参数。可用于计算无孔粒子和高度分散粉末的平均粒径。

### 8.3.2 比表面积测定

测定表面积有许多方法, 如气体吸附法、X 射线小角度衍射法、直接测量法等。对气体

吸附法测定表面积的可能性进行过许多理论研究,其中以 Brunauer, Emmett 和 Teller 建议的模型和计算公式最为著名,尽管受到某些批评, BET 方法(根据作者姓氏的第一个字母)仍被公认为测量固体表面积的标准方法。

BET 理论的吸附模型是建立在 Langmuir 吸附模型基础上的,但同时还认为:物理吸附可以多分子层方式进行,不等表面上第一层吸满,在第一层之上发生第二层吸附,第二层上发生第三层吸附……以下给出 BET 等温方程的粗略推导方法。

根据 Langmuir 理论,吸附速率为

$$V_{\text{ad}} = a(1 - \theta)P$$

脱附速率为

$$V_{\text{de}} = b\theta$$

式中,  $a$ 、 $b$  为比例常数;  $\theta$  为表面被覆盖的百分数;  $(1 - \theta)$  为尚未被覆盖的百分数。

设想吸附是按图 8.8 所示的模式进行。因吸附处于平衡状态,所以对每一吸附层而言,其形成速率与破坏速率相等。下标  $i$  表示吸附层次,  $S_i$  表示各层具有的面积,在吸附速率表示式中以它代表空表面,因为它是发生后一层吸附的基础,在脱附速率表示式中以它代表覆盖度,因为这一层脱附才可以得到其前一层。

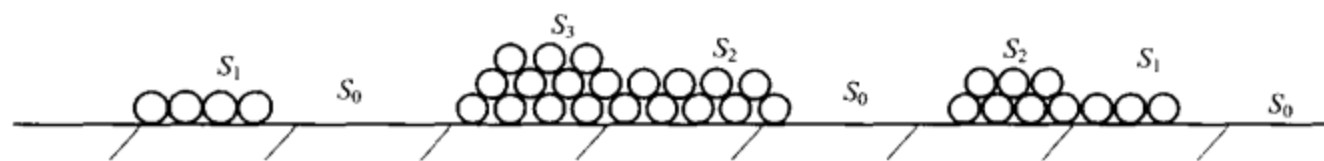


图 8.8 多分子层吸附的简图

脱附时需要一定的能量,以  $E'$  表示。这个能量由于很小而常被忽略,由此而得

$$V_{\text{de}} = b'e^{-E'/RT}\theta$$

其中,  $b'$  为常数,它与  $e^{-E'/RT}$  的积是脱附速率常数。

因处于平衡,所以对第零层成立

$$b'e^{-E'/RT}S_1 = a_1PS_0$$

式中左端表示第一层的脱附,形成第零层,右端表示第零层的吸附,破坏了第零层。由上式得

$$S_1 = \frac{a_1}{b_1}e^{E_1/RT}PS_0$$

令  $\frac{a_1}{b_1}e^{E_1/RT}PS = Y$ , 则

$$S_1 = YS_0$$

同理,对第一层有

$$a_1PS_0 + b'_2e^{-E_2/RT}S_2 = b'_1e^{-E_1/RT}S_1 + a_2PS_1$$

因为

$$b'_1e^{-E_1/RT}S_1 = a_1PS_0$$

所以

$$b'_2e^{-E_2/RT}S_2 = a_1PS_1$$

$$S_2 = \frac{a_2}{b_2}e^{E_2/RT}PS_1$$

$$\text{令 } \frac{a_2}{b_2}e^{E_2/RT}P = X$$

则

$$S_2 = XS_1 = XYS_0$$

同理

$$S_3 = XS_2 = X^2YS_0$$

.....

$$S_i = XS_{i-1} = X^{i-1}YS_0 \quad (8.5)$$

以上各式中均设

$$\frac{a_2}{b_2}e^{E_2/RT}P = \frac{a_3}{b_3}e^{E_3/RT}P = \cdots = X$$

理由是：第一层是固体表面与吸附质分子的相互作用，故特设

$$\frac{a_1}{b_1}e^{E_1/RT}P = Y$$

从第二层以后是吸附分子间的相互作用，故设

$$X = \frac{a_2}{b_2}e^{E_2/RT}P$$

除  $E_1$  以外， $E_2 = E_3 = \cdots = E_L$ ， $E_L$  为吸附气体的凝聚热。

令  $Y/X$  以常数  $C$  表示，式(8.5) 写成

$$S_i = X'CS_0 \quad (8.6)$$

此式表明，任一吸附层的面积均可表示为第零层面积的函数。

若催化剂的总面积为  $S$ ，则

$$S = \sum_{i=0} S_i = S_0 + S_1 + S_2 + \cdots \quad (8.7)$$

若令吸附的气体的总体积为  $V$ ，则

$$V = \sum_{i=1} iS_iV_0 = S_1V_0 + 2S_2V_0 + \cdots = V_0 \sum_{i=1} iS_i$$

其中  $V_0$  为单分子层吸附时每单位表面积吸附的气体的体积，由上式变形得

$$\frac{V}{V_0} = \sum_{i=1} iS_i \quad (8.8)$$

式(8.8) 除以式(8.7)

$$\frac{V}{V_0S} = \frac{\sum_{i=1} iS_i}{\sum_{i=0} S_i} \quad (8.9)$$

其中  $V_0S = V_m$ ， $V_m$  为表面单分子层吸附饱和所需的气体体积。将式(8.6) 代入式(8.9)，

$$\frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=1} iX^iCS_0}{S_0 + \sum_{i=1} X^iCS_0} = \frac{CS_0 \sum_{i=1} iX^i}{S_0(1 + C \sum_{i=1} X^i)} \quad (8.10)$$

借助于以下两个数学公式

$$\sum_{i=1} iX^i = \frac{X}{(1-X)^2}$$

$$\sum_{i=1} X^i = \frac{X}{1-X}$$

式(8.10) 又可写成

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CX}{(1-X)(1-X+CX)}$$

当  $x=1$  时，上式为无穷大，所以这一方程称为无穷大形式的 BET 方程。从实验考虑，当吸附质压力为饱和蒸气压时，将发生凝聚，这相当于吸附量为“无穷大”，即当  $P=P_0$ ， $y=\infty$ 。若从上述方程考虑，当  $x=1$ ， $y=\infty$ 。因此， $x=1$  与  $P=P_0$  相对应，故设  $x=(P/P_0)$ ，并代



入上式得

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)\left(1 + C\frac{P}{P_0}\right)}$$

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0} \quad (8.11)$$

此即一般形式的 BET 等温方程，用以描述多分子层物理吸附，并用以求表面积。方法步骤是：从等温线上取  $P$  和  $V$  的值，算出  $P/(P_0 - P)V$  和  $P/P_0$ 。再作它们的对数图，图中直线的斜率为  $(C-1)/CV_m$ ，截距为  $1/CV_m$ ，它们分别以  $I$  和  $L$  代表，则

$$V_m = \frac{1}{I+L}$$

因此每克粒子的比表面积为

$$S_g = \frac{S}{W} + \frac{V_m}{\tilde{V}} N S_m \cdot \frac{1}{W}$$

其中， $\tilde{V}$  为吸附质的摩尔体积； $N$  为 Avogadro 常数； $S_m$  为一个吸附分子的截面积； $W$  粒子的重量。

最常用的吸附质是氮，吸附温度在其液化点 77.2K 附近。低温可以避免化学吸附。相对压力控制在 0.05~0.35 之间。当相对压力低于 0.05 时不易建立起多层吸附平衡，高于 0.35 时，发生毛细管凝聚作用。实验表明，对多数体系，相对压力在 0.05~0.35 间的数据与 BET 方程有较好的吻合。

### 8.3.3 ST-03 型比表面测定仪

ST-03 型比表面测定仪如图 8.9 所示。主要部件分为四个部分。仪器的左侧为样品测定室和切换阀箱。样品测定室中有样品管，可用螺帽与主机联接，并随时可以调换。测定室后面为冷阱箱，箱内有两支冷却管，由四个接头连接。打开切换阀的上箱盖可以看到标记。冷却管的作用是用来净化  $N_2$  和  $H_2$  气（或其它载气、吸附气），以在液氮温度下除去其它杂

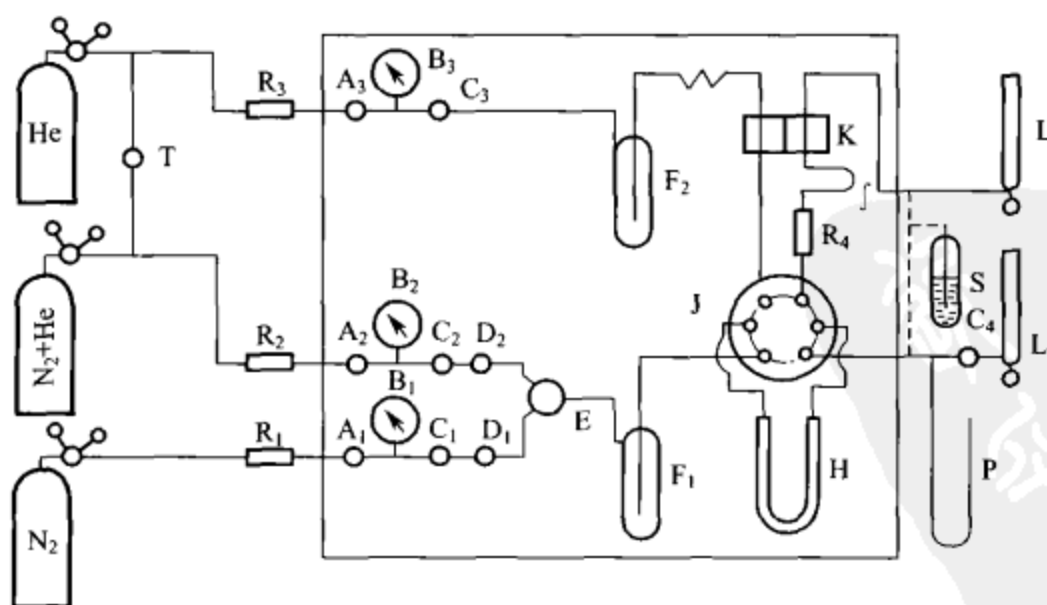


图 8.9 ST-03 型比表面测定仪简图

A—稳压阀；B—压力标；C—可调气阻；D—三通阀；E—混合器；F—净化冷阱；H—样品管；  
J—热交换管；K—热导池；L—皂膜流量计；P—压力计；S—液封；  
 $R_1, R_2, R_3$ —净化器； $R_4$ —烧碱石棉净化管；T—开关阀

质。仪器右侧分上下两层，上层为气路系统，包括检测器、稳压阀、阻力阀、三通阀、前后混合器。下层为电器部分，包括热导池和恒温炉的供电部分。流量用皂膜流量计测量。记录脱附量用记录仪或数字积分仪记录。

测量原理：通过色谱峰大小面积的测量来求算固体样品的吸附量。而色谱峰的测量是通过检测器——热导池来测量的。热导池是目前色谱仪上应用较广泛的一种检测器。它是由四个置于不锈钢池体内的热敏元件组成的直流电桥，其检测原理是基于各种气体有不同的热导性能，不同气体组分通过热导池的热敏元件时，引起通电的元件本身的温度产生变化，阻值产生变化而导致不平衡电信号产生。这种电信号经微电流放大，通过记录仪记录下来。这就是色谱峰。热导池检测器的结构简单，稳定性好，灵敏度适宜，线性范围宽。

比表面积的测定：关闭  $N_2$ 、He 气钢瓶，打开混合气钢瓶及针阀，六通阀置于脱附位置，吸附气与载气均为混合气，套上液氮冷阱时为吸附峰，取下冷阱测得脱附峰  $A_d$ 。

由 BET 公式按一点法计算：

$$S = 4.36 \frac{V_d(1 - P_{N_2}/P_S)}{W} (\text{m}^2/\text{g})$$

其中

$$V_d = k R_c A_d$$

式中 4.36——每一毫升被吸附的  $N_2$  分子分散成单分子层所占有的面积， $\text{m}^2$ ；

$S$ ——比表面积；

$P_{N_2}$ ——混合气中氮的分压；

$P_S$ ——吸附平衡温度下吸附质的饱和蒸气压；

$V_d$ ——一定分压下的吸附量；

$A_d$ ——与  $V_d$  相应的色谱仪上脱附峰的面积；

$k$ ——仪器常数；

$R_c$ ——混合气流速。

## 8.4 X 射线衍射分析

### 8.4.1 X 射线的产生

X 射线的产生是由于高速运动的电子撞击后，与物质中的原子相互作用发生能量的转移，损失的能量通过两种形式释放出 X 射线。一种形式是高能电子击出原子的内层电子产生一个空位，当外层电子跃入空位时，损失的能量以表征该原子特征的 X 射线释放。另一形式则是高速电子受到原子核的强电场作用被减速，损失的能量以波长连续变化的 X 射线形式出现。因此产生 X 射线的基本条件是：①产生带电粒子；②带电粒子作定向高速运动；

③在带电粒子运动的路径上设置使其突然减速的障碍物。

产生 X 射线的仪器称为 X 射线仪，主要包括 X 射线管、高压变压器及电压、电流调节稳定系统等部分，其主要电路如图 8.10 所示。X 射线仪发射 X 射线的基本过程是：自耦变压器将 220V 交流点调压后通过高压变压器升压，再经整流器整流得到高压直流电，

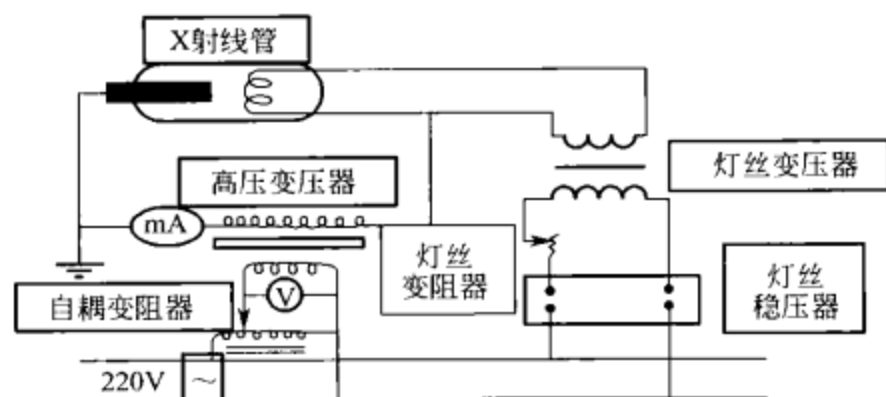


图 8.10 X 射线仪主要电路图

以负高压形式施加于 X 射线管热阴极；由热阴极炽热灯丝发出的热电子在此高压作用下，以极快速度撞向阳极，产生 X 射线。

X 射线管是 X 射线仪重要的部件之一，图 8.10 是其结构示意图，主要包括一个热阴极和一个阳极，管内抽到  $10^{-5}$  Pa 高真空，以保证热发射电子的自由运动。热阴极的功能是发射电子，它由烧成螺旋状的钨丝制成，用电压为 4~12V 的 1.5~5A 的电流将其加热到白炽状，灯丝的温度为 1800~2600K。阴极发射的电子在数万伏高压的作用下向阳极加速运动，为使电子束集中，在阴极灯丝外设置聚焦罩，与灯丝保持 300V 左右的负电位差，达到电子束聚焦的目的。阳极又称靶，是使电子突然减速并发射 X 射线的区域，通常在铜质基座上镶嵌阳极靶材料制成，靶材有 W、Ag、Mo、Cu、Ni、Fe 等。

#### 8.4.2 X 射线衍射原理

X 射线与物质作用时发生散射作用，主要是电子与 X 射线相互作用的结果。物质中的核外电子可分为两大类：外层电子核弱束缚和内层电子核强束缚的电子。X 射线光子与不同的核外电子作用后会产生不同的散射效应。X 射线光子与外层弱束缚电子作用后，这些电子将撞离原运行方向，同时携带光子的一部分能量而成为反冲电子，入射的 X 光子损失部分能量，造成在空间各个方向的 X 射线光子波长不同，位相也不存在确定的关系，因此是一种非相干散射。而 X 射线与内层电子相互作用后却可以产生相干增强的衍射。具体的机制需要从三个层次来理解。

##### (1) 电子对 X 射线的弹性散射

X 射线光子与内层电强束缚电子作用后产生弹性散射，其机制如下：电子受 X 射线电磁波的交变电场作用将在其平衡位置附近产生受迫震动，而且震动的频率与 X 射线相同；根据经典电磁理论，一个加速的带电粒子可向四周发射电磁波，所以上述受迫震动的电子本身已经成为一个新的电磁波源，向各个方向辐射称为散射波的电磁波，由于受迫震动的频率与入射波一致，因此发射出的散射波频率和波长也和入射波相同，即散射是一种弹性散射，没有能量损失。

##### (2) 原子对 X 射线的散射

由于每个原子含有数个电子，所以每个原子对 X 射线的散射是多个电子共同作用的结果。理论的推导表明，一个原子对入射波的散射相当于  $f(\sin\theta/\lambda)$  个独立电子处在原子中心的散射，即将原子中的电子简化为集中在原子中心，只是其电子数不再是  $Z$ ，而是  $f(\sin\theta/\lambda)$ 。

##### (3) 晶体对 X 射线的相干衍射

将以上原子对 X 射线的散射推广到晶体的层次，当电磁波照射到晶体中时被晶体内的原子散射，散射波好像是从原子中心发出的一样，即从每一个原子中心发出圆球面波。由于原子在晶体中是周期排列的，使得在某些方向的散射波的位相差等于波长的整数倍，散射波之间干涉加强，从而出现衍射现象。

#### 8.4.3 衍射方向

衍射方向是衍射几何要回答的问题，是从几何学的角度讨论衍射线在空间的分布规律。一束具有确定波长和入射方位的入射线，与一个特定的晶体相互作用，其衍射束在空间方位上应该如何分布？布拉格方程从数学的角度，而厄瓦尔德图以作图的方式，回答了上述的问题，二者是等效的。

##### 8.4.3.1 布拉格方程

由于晶体的周期性，可将晶体视为由许多相互平行且晶面间距相等的原子面组成，即认



波的信息。在球面上任选一点  $G$ ，由于  $AO$  为球的直径，与之相对的角度是  $\angle OGA$  为直角  $\angle AOG$  为直角三角形，所以

$$OG = \overline{OA} \sin \theta = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \quad (8.13)$$

$OG$  可以用来描述参加衍射的晶面组，因为它具有以下特点：

① 对照式(8.12) 和式(8.13)，可以发现  $OG$  的长度恰好为可以参与衍射的晶面间距的倒数， $\overline{OG} = \frac{1}{d_{hkl}}$ 。

② 其次，连接球心和  $G$  得到矢量  $O_1G$ ，如果将  $O_1G$  视为衍射矢量，入射方向和衍射方向关于晶面对称分布，则参与衍射的晶面应该平分  $\angle OO_1G$ ，即垂直等腰三角形  $OO_1G$  的底边  $OG$ ，或者说矢量  $OG$  平行与衍射晶面的法线。

由以上两点，再根据倒易矢量的定义，可以确定  $OG$  就是参与衍射的晶面组的倒易矢量。而且由图可以看出，倒易矢量  $OG$  为反射矢量  $\frac{1}{\lambda}S$  和入射矢量  $\frac{1}{\lambda}S_0$  的差，即

$$OG = O_1G - O_1O = \frac{1}{\lambda}S - \frac{1}{\lambda}S_0 = \frac{1}{\lambda}(S - S_0)$$

综上所述，当衍射波矢和入射波矢相差一个倒格子时，衍射才能发生。这时，倒易点  $G$  正好落在厄瓦尔德球面上，产生的衍射沿着球心  $O_1$  倒易点  $G$  的方向，相应的晶面组与入射束满足布拉格方程。

#### 8.4.4 X 射线衍射分析方法

##### 8.4.4.1 单晶体的研究法

###### (1) 劳厄法

劳厄法是 X 射线照相分析法的一种。它采用连续 X 射线，照射固定的单晶体。衍射线以照相底片来记录，其上的斑点称为劳厄斑。

###### (2) 转晶法

转晶法也是一种 X 射线照相分析法。它以单色 X 射线，照射转动的单晶体。衍射线以照相底片来记录。所得到衍射斑点分布在一系列平行的直线上。

##### 8.4.4.2 多晶体的研究法

多晶的研究方法主要有德拜-谢乐 (Debye-Scherrer) 法、粉末衍射仪 (XRD) 法，下面主要介绍粉末衍射仪 (XRD) 法。

粉末衍射仪法是一种最主要的 X 射线衍射分析方法。它的核心部分测角仪为衍射仪的心脏。它的工作过程为，从 X 射线焦点发出的 X 光，经发射狭缝成为扇形光束，照射在平板样品上。衍射线经接受狭缝进入探测器，被转化为电信号记录下来。衍射仪运行时，试样与探测器的转动速度之比始终保持 1:2，以保证数据收集的正常进行。

常用粉末衍射仪主要由 X 射线发生系统、测角及探测控制系统、记录和数据处理系统三大部分组成。图 8.14 是其构成的方框图。

粉末衍射仪常用的工作方式有两种，即连续式扫描和步进式扫描。

###### (1) 连续扫描

连续扫描就是让试样和探测器以 1:2 的角速度作匀速圆周运动，在转动过程中同时将探测器依次所接受到的各晶面衍射信号输入到记录系统或数据处理系统，从而获得衍射图谱。图 8.15 即为连续扫描图谱。



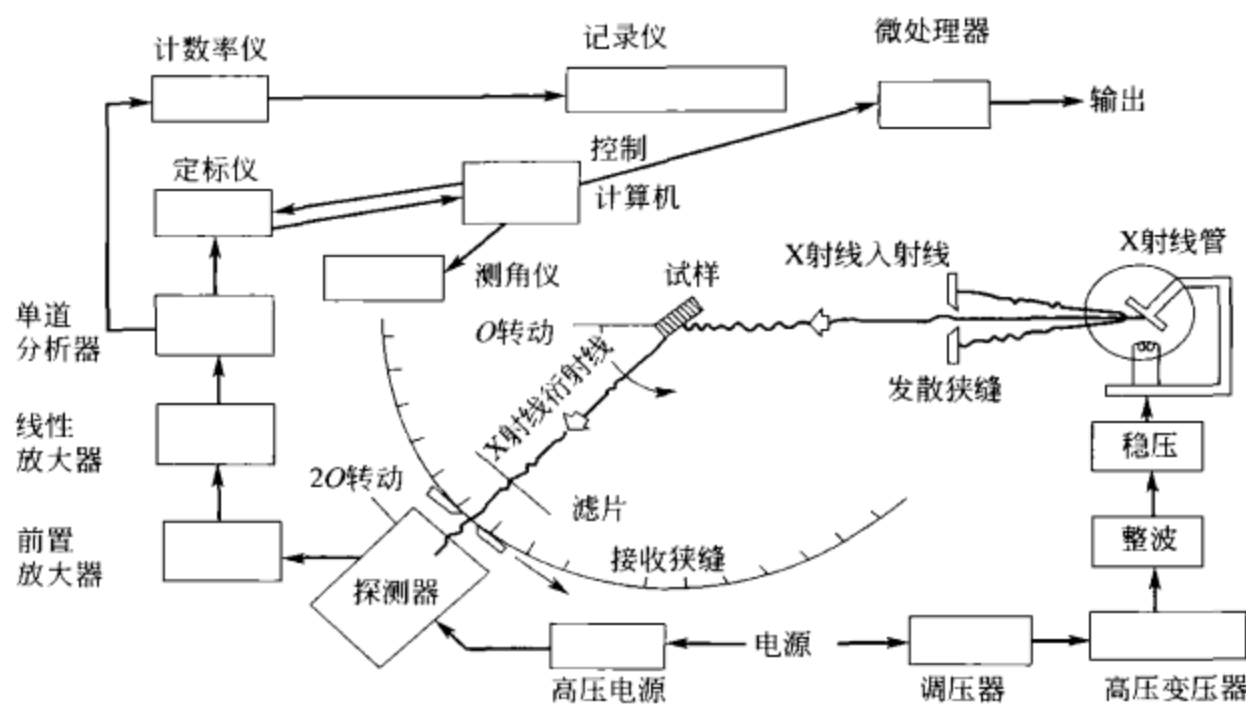


图 8.14 衍射仪构成示意图

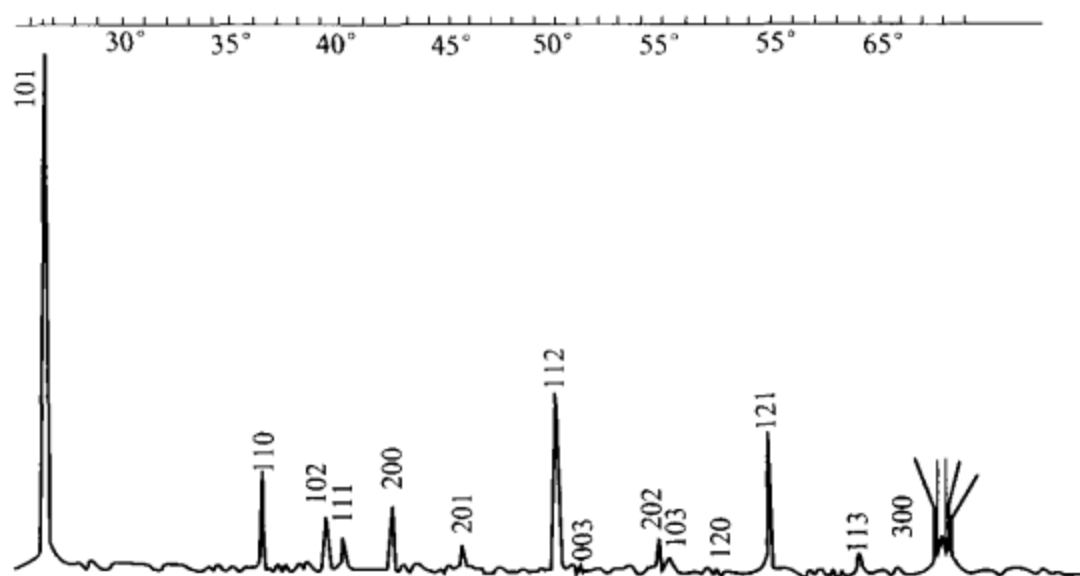


图 8.15 石英粉末样品的连续扫描衍射谱图

连续扫描图谱可以方便的看出衍射线峰位、线性和相对强度等。这种方式的工作效率高，具有一定的分辨率、灵敏度和精确度，非常适合大量的日常物相分析工作。然而，由于仪器本身的机械设备及电子线路等的滞后、平滑效应，往往会造成衍射峰位移、分辨率降低、线性畸变等缺陷，而且衍射谱的形状往往受到试验条件如 X 射线管功率、时间常数、扫描速度及狭缝选择等条件的影响。

## (2) 步进扫描

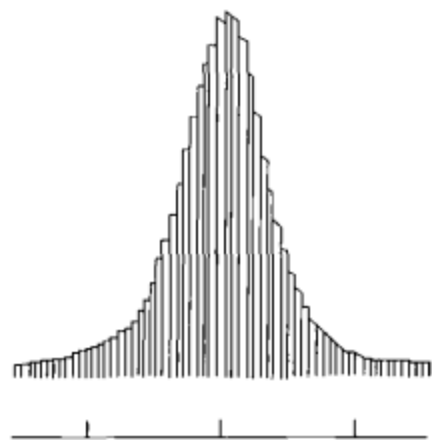


图 8.16 步进扫描图形

步进扫描又称阶梯扫描。步进扫描工作是不连续的，试样每转动一定的角度  $\Delta\theta$  即停止，在这期间，探测器等后续设备开始工作，并以定标器记录测定在此期间内衍射线的总计数，然后试样转动一定的角度，重复测量，输出结果。图 8.16 即为某一衍射峰的步进扫描图。

步进扫描无滞后效应及平滑效应，所以其衍射峰位正确，分辨率好，特别是衍射线强度弱且背底高的情况下更显其作用。由于步进法可以在每个  $\theta$  角处延长停留时间，从而获得每步较大的总计数，减小因统计涨落对实验强度的影响。

### 8.4.5 X 射线粉末衍射物相定性分析

定性分析的目的是判定物质中的物相组成,也即是确定物质中所包含的结晶物质以何种结晶态存在。

X 射线衍射线的位置取决于晶胞形状、大小,也取决于各晶面间距,而衍射线的相对强度则取决于晶胞内原子的种类、数目及排列方式。每种晶体物质都有其特有的结构,因而它们也就具有各自特有的衍射花样。当物质中包含有两种或两种以上的晶体物质时,他们的衍射花样也不会相互干涉。根据这些表征各自晶体的衍射花样,就能确定物质中的晶体。

物相定性分析过程如下。

① 首先用粉末照相法或粉末衍射仪法获取被测试样物相的衍射图样。

② 通过对所获衍射图样的分析和计算,获得各衍射线条的  $2\theta$  和  $d$  值进行高精度的测量计算,而  $I/I_1$  相对精度要求不高。目前,一般的衍射仪均由计算机直接给出所测物相衍射线条的  $d$  值。

③ 适用检索手册,查询物相 PDF 卡片号。根据需要实用字母索引检索、Hanawalt 索引检索或 Fink 索引,查询物相 PDF 卡片号。一般场采用 Hanawalt 索引检索,用最强线  $d$  值判定卡片所处的位置,最后用八条强线  $d$  值检验判断结果。若八条强线值均已基本符合,则可根据手册提供的物相卡片号在卡片库中取出此 PDF 卡片。

④ 若是多物相分析,则在③步完成后,对剩余的衍射线重新根据相对强度排序,重复③步骤,直至全部衍射线能基本得到解释。

### 8.4.6 X 射线粉末衍射物相定量分析

X 射线物相定量分析是用于确定物质中由哪些物相,而对于某物相在物质中的含量则必须应用 X 射线定量技术来解决。

物相衍射线的强度或相对强度与物相在样品中的含量相关。随着测试理论及测试技术的不断完善和发展,利用衍射花样中的强度来分析物相在试样中的含量,也得到不断的完善和发展。目前,在实验室中较为常用的 X 射线定量物相分析方法为外标法、内标法、基体冲洗法。

对于粉末平板状样品,衍射强度有如下公式

$$I = G \cdot C \cdot A(\theta) \cdot V \quad (8.14)$$

其中  $G = \frac{L}{32\pi R} \cdot I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^3$

显然,在实验条件不变时,  $G$  为常数。 $C = N^2 n F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M}$ 。 $A(\theta)$  为吸收因子,  $V$  是被 X 射线照射的样品的体积。设样品中第  $j$  相的体积为  $V_j$ , 其密度为  $\rho_j$ , 则其质量  $W_j = V_j \cdot \rho_j$ 。又设样品质量为  $W$ , 那么  $j$  相的质量分数为

$$X_j = \frac{W_j}{W} = \frac{\rho_j}{W} \cdot V_j \quad \text{即} \quad V_j = \frac{W_j}{\rho_j} X_j$$

平板状样品,衍射线累积强度中的吸收因子与  $\theta$  角无关,此时  $\mu$  为试样的吸收系数,那么将式(8.14)中  $A(\theta) = \frac{S_0}{2V_\mu}$ , 将  $\frac{S_0}{2}$  归入  $G$  因子中,  $V = \frac{W}{\rho}$ ,  $\mu_1 = \mu_m \cdot \rho$ , 则式(8.14)可改写成

$$I_j = G \cdot C_j \frac{\rho}{\mu_1} \cdot \frac{X_j}{\rho_j} = G \cdot C_j \frac{1}{\mu_m} \cdot \frac{X_j}{\rho_j} \quad (8.15)$$

显然,式(8.15)将粉末衍射线强度与物相的质量分数联系在一起,式(8.15)即为 X

射线物相定量分析的基础理论公式。

### (1) 外标法

外标法是采用对比试样中第  $j$  相的某衍射线和纯  $j$  相的同一条衍射线强度而获得样品中第  $j$  相的含量。外标法原则上只适合含两相物质系统的定量测试。

设试样中两相的质量吸收系数分别为  $\mu_{m1}$  和  $\mu_{m2}$ ，两相的质量分数分别为  $X_1$  和  $X_2$ ，那么，试样的质量吸收系数可写作

$$\mu_m = \mu_{m1} X_1 + \mu_{m2} X_2 \quad (8.16)$$

又由式(8.14) 和式(8.16) 可得

$$I_1 = G \cdot C_1 \cdot \frac{1}{\mu_{m1} X_1 + \mu_{m2} X_2} \cdot \frac{X_1}{\rho_1} \quad (8.17)$$

而  $X_1 + X_2 = 1$ ，那么式(8.17) 可写成

$$I_1 = G \cdot C_1 \cdot \frac{1}{X_1(\mu_{m1} - \mu_{m2}) + \mu_{m2}} \cdot \frac{X_1}{\rho_1} \quad (8.18)$$

以  $I_0$  表示纯 1 相的某衍射线强度，此时  $X_2 = 0$ ， $X_1 = 1$  则

$$I_{10} = G \cdot C_1 \cdot \frac{1}{\rho_1 \mu_{m1}} \quad (8.19)$$

由式(8.18) 和式(8.19)，得  $I_1/I_{10} = \frac{X_1 \mu_{m1}}{X_1(\mu_{m1} - \mu_{m2}) + \mu_{m2}}$  (8.20)

由式(8.20) 可知，两相系统中只要已知各相的质量吸收系数，在实验测试条件严格一致的情况下，分别测试得某相的一衍射线强度及对应的该纯相衍射线强度，可获得待测试样中该相的含量。

### (2) 内标法

当试样中所含物相数大于 2 时，且各相的吸收系数不同，常采用在试样中加入某种标准物相来进行分析，此方法通常称为内标法。

设样品有  $n$  个物相，质量分别为  $W_1, W_2, W_3, \dots, W_n$ ，样品总质量  $W = \sum_{j=1}^n W_j$ 。

试样中加入标准物相  $S$ ，质量为  $W_s$ 。 $X_j$  为第  $j$  相（待测相）的质量分数，而  $X'_j$  为加入标样后的质量分数， $X_s$  为标样的质量分数，那么  $X'_j$  有

$$X'_j = \frac{W_j}{W + W_s} = \frac{W_j}{W} \left( 1 - \frac{W_s}{W + W_s} \right) = X_j (1 - X_s)$$

由式(8.14) 可得到  $j$  物相某衍射线强度

$$\begin{aligned} I_j &= G \cdot C_j \cdot \frac{1}{\mu_m} \cdot \frac{X'_j}{\rho_j}, \\ I_j &= G \cdot C_j \cdot \frac{1}{\sum_{i=1}^n \mu_{mi} X_i + \mu_{ms} X_s} \cdot \frac{X_j (1 - X_s)}{\rho_j} \\ I_j &= G \cdot C_j \cdot \frac{1}{\mu_m} \cdot \frac{X_j (1 - X_s)}{\rho_j} \end{aligned} \quad (8.21)$$

对于标准物，其某一衍射线强度为

$$I_s = G \cdot C_s \cdot \frac{1}{\mu_m} \cdot \frac{X_s}{\rho_s} \quad (8.22)$$

比较式(8.21) 与式(8.22) 可得

$$I_j/I_s = \frac{C_j \rho_s}{C_s \rho_j} \frac{1-X_s}{X_s} \cdot X_j \quad (8.23)$$

一般情况下, 标样的加入量为已知,  $X_s$  为常数, 故令  $C = \frac{C_j \rho_s}{C_s \rho_j} \frac{1-X_s}{X_s}$ , 那么式(8.23)可写作

$$I_j/I_s = CX_j \quad (8.24)$$

式(8.24)即为内标法基本公式。

### (3) 基体冲洗法 (K 值法)

显然, 从式(8.17)知, 常数  $C$  与标样物相的掺入量有关, 这必然会导致因实验过程测定定标曲线时, 因样品的混合、计量等引入较多的误差, 为消除此不足, Chung FG 改进了内标测试方法, 基本消除了因外掺标样物相所造成的误差, 并称此改进法为基体冲洗法, 而习惯上称之为  $K$  值法。

在式(8.23)中, 令  $K_s^j = \frac{C_j \rho_s}{C_s \rho_j}$ , 则式(8.23)可写作

$$I_j/I_s = K_s^j \frac{1-X_s}{X_s} X_j \quad (8.25)$$

从式(8.25)中  $K_s^j$  的表达式可看出, 常数  $K_s^j$  与  $j$  相和  $S$  相的含量有关, 也与试样中其相的存在与否有关, 而且与入射光束强度  $I_0$  以及衍射仪圆半径  $R_0$  等实验条件无关, 而只与  $j$  和  $S$  相的密度、结构及所选衍射线有关, 也与  $X$  射线的波长有关。但当入射线波长选定后,  $K_s^j$  只与  $j$  和  $S$  相有关。显然, 只需已知  $K_s^j$ , 测定  $I_j$  和  $I_s$ , 通过式(8.25)就可求得  $X_j$ 。

对于一般的  $X$  射线物相定量分析过程, 总是通过下列几个过程进行。

#### (1) 物相鉴定

对样品进行待测物相的相鉴定, 过程即为通常的  $X$  射线物相定性分析。

#### (2) 选择标样物相

无论是内标法还是外标法, 通常应选择标准物相。而对标准物相的要求必须理化性能稳定; 与待测物相衍射线无干扰; 在混合试样时, 不易引起晶体的择优取向。

#### (3) 进行定标曲线的测定或 $K_s^j$ 的测定

选择的标准物相与纯的待测物相按要求制成混合试样, 选定标准物相及待测物相的衍射线, 分别测定其强度  $I_s$  和  $I_j$ , 用  $I_j/I_s$  和纯相配比  $X_s^j$  获取定标曲线或  $K_s^j$ 。

(4) 测定试样中标准物相  $S$  的强度或测定按要求制备试样中的待测物相  $j$  及标样  $S$  物相指定衍射线强度。

(5) 用所测定的数据, 按各自的方法计算待测物相的质量分数  $X_j$ 。

## 8.5 X 射线光电子能谱

### 8.5.1 概述

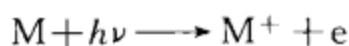
19 世纪末发现的光电发射现象构成了  $X$  射线激发的光电子能谱的基础。将此物理效应发展成现在的 XPS, 是在 20 世纪 60 年代末。这应归功于瑞典 Uppsala 大学 K. Siegbahn 教授及其同事们的系统研究。在解决了电子能量分析器技术等问题后, 他们首先发现原子内壳层电子结合能位移现象, 并成功地应用于许多实际化学体系, 测定了元素周期表中各元素

(除 H 和 He 以外) 原子不同轨道的电子结合能。由于 k. Siegbahn 对 X 射线光电子能谱技术及谱学理论的重大贡献, 于 1981 年获诺贝尔奖。

X 射线光电子谱的最显著特点是它不仅能测定表面的组成元素, 而且能测定各元素的化学状态。此外, 由于 XPS 在实验时样品表面受辐照损伤小, 它能检测除 H、He 以外周期表中所有的元素, 且具有很高的绝对灵敏度。因此, XPS 是当前表面分析中使用最广泛的谱仪之一。

### 8.5.2 原理

用一束能量为  $h\nu$  的单色光子辐照下, 样品原子会电离。在此过程中样品丢失一个电子:



为了发生电离, 入射光子的能量必须大于样品原子的最小电离能  $I_p$ , 电离后剩余的能量转化为离子和电子的能量。根据动量和能量守恒定律, 要求分配的剩余能量与电子 (离子) 的质量成反比, 这意味着电子 (质量大约是最轻原子的  $1/2000$ ) 带有全部的剩余能量, 则光电子动能  $E_K = h\nu - I_p$ 。

对  $M + h\nu \longrightarrow M^+ + e$  进行变换后, 得:

$$M^+ (\text{终态}) - M (\text{初态}) = h\nu - E_K = E_B$$

$E_B$  为待分析样品的原子体系的某能级中的电子结合能, 即把电子从某能级中电离出所需的能量等于该体系在电离前 (初态) 和电离后 (终态) 总能量之差。

样品经单色光子辐照, 对电离发射出的光电子进行能量分析后, 就可以得到 X 射线光电子能谱图。其过程如图 8.17 所示。

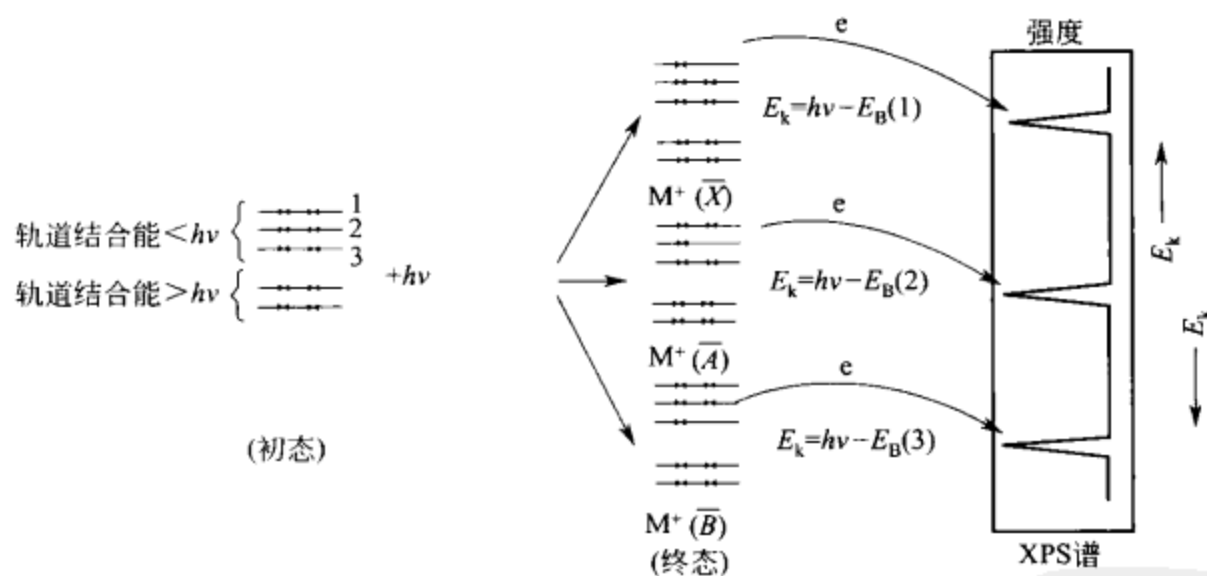


图 8.17 光电子发射过程及 XPS 谱的形成

对照图, 设  $h\nu >$  标号为 1, 2, 3 这三个轨道的结合能, 按照光电子动能次序应当有  $E_K(1) > E_K(2) > E_K(3)$ , 结果在 XPS 谱图上依次出现三个不同的锐峰, 它们分别对应于三个不同轨道电子结合能及相应的离子激发态, 由此我们建立起轨道电子结合能和谱峰位置的一一对应关系。

### 8.5.3 XPS 谱图分析

XPS 实验的大致过程如下: 将制备好的样品引入样品室, 用一束单束的 X 射线激发。只要光子的能量  $h\nu$  大于原子、分子或固体中某原子的轨道电子的结合能  $E_B$ , 便能将电子激发, 得到具有一定动能的光电子。光电子进入能量分析器, 利用分析器的色散作用, 可测得其按能量高低的数量分布。由分析器出来的光电子经倍增器进行信号放大, 在以适当的方式



显示,记录得到如图 8.18 所示的 XPS 谱图。XPS 的基本实验就是观测并研究所激发出来的光电子。光电子的基本特征可用其动能大小、它相对于激发源的发射方向及在特定条件下的自旋取向这三个物理量加以表征。

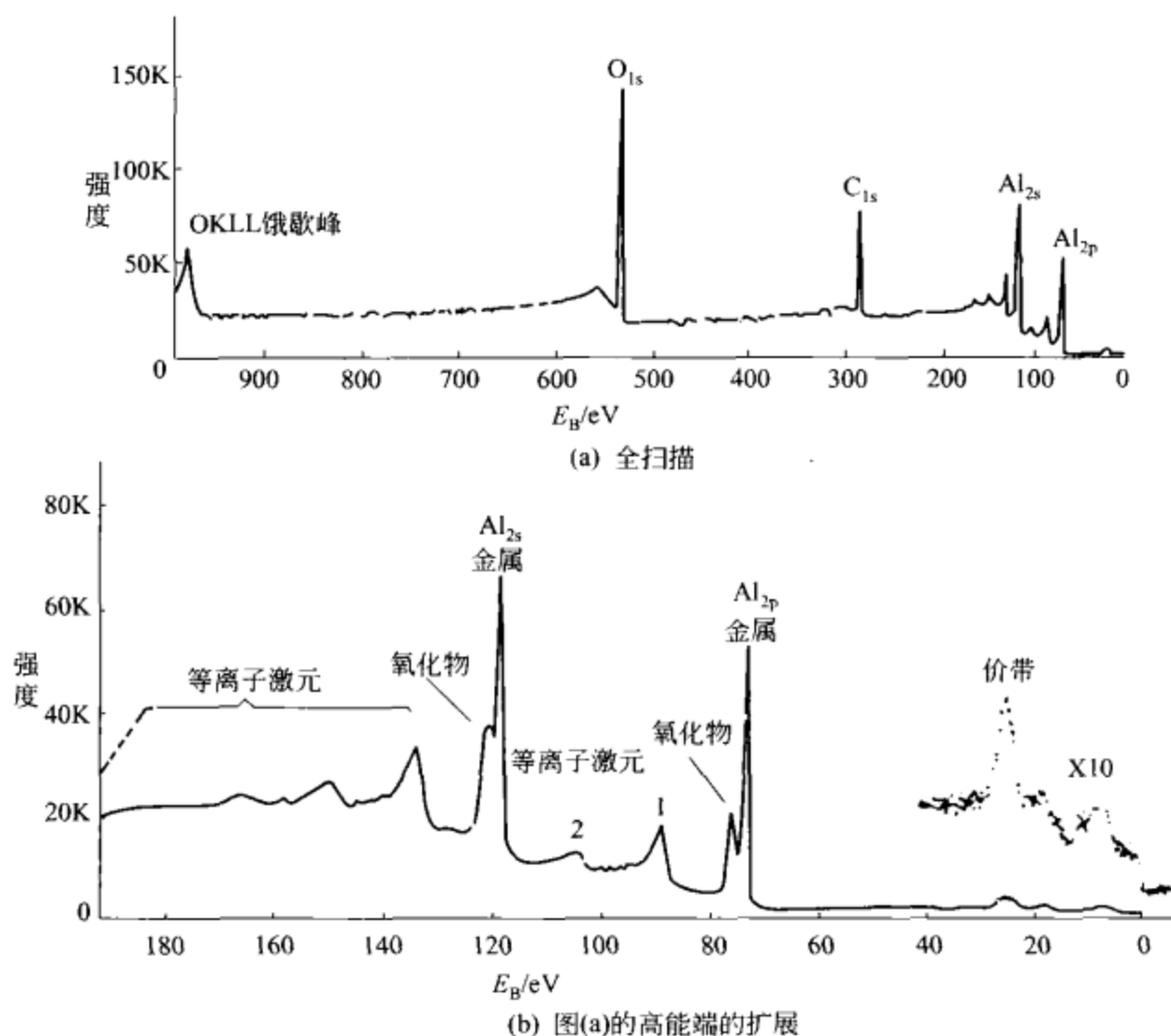


图 8.18 金属铝的 XPS 图

样品表面被氧化且有碳污染。激发源为 AlK $\alpha$

对谱图的认识:

(1) 该谱为金属 Al 的 XPS 图, 图中除了 Al<sub>2s</sub> 和 Al<sub>2p</sub> 谱线外, 还有 O<sub>1s</sub> 和 C<sub>1s</sub> 两条谱线, 说明金属 Al 表面受到氧化以及有机物的污染。谱图的横坐标是光电子的动能或轨道电子结合能, 这表明每条谱线的位置与相应元素原子内层电子的结合能有一一对应的关系。不同原子各轨道电子结合能为定值且不重叠。因此, 只要在宽能量范围内对样品进行一次扫描, 由各谱峰所对应的结合能便可确定试样表面的元素组成。

(2) 谱图的纵坐标表示单位时间内接收到的光电子数。在相同激发源以及谱仪接收条件下, 表面含有某种元素越多, 光电子信号越强。因此, 在理想条件下, 每个谱峰所属面积的大小是表面所含元素丰度的量度, 这是我们进行 XPS 定量分析的依据。

(3) 从图中可以发现在 Al<sub>2s</sub> 和 Al<sub>2p</sub> 谱线低动能一侧都有一个紧挨着的肩阶。主峰分别对应于纯金属的 Al<sub>2s</sub> 和 Al<sub>2p</sub> 的轨道电子, 而相邻的肩阶分别对应于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Al 的 Al<sub>2s</sub> 和 Al<sub>2p</sub> 轨道电子。这是由于纯铝和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的铝所处的化学环境不同所引起内层轨道电子结合能向较高数值偏移所造成的。由于化学环境不同而引起内层电子结合能位移的现象叫化学位移。这样, 我们将根据内壳层电子结合能位移大小来判断有关元素的化学状态, 这是 XPS 最突出的功能。

(4) 图中还显示出 O 的 KLL 俄歇谱线, 这与电子结构密切相关, 是 XPS 提供的又一重

要信息。

#### 8.5.4 定性分析

在 XPS 谱图中包含丰富的信息,从中可以得到样品的化学组成、元素的化学态、电子结构等。

XPS 谱通常分为两类。一类是宽谱,当用 Mg K $\alpha$  或 Al K $\alpha$  辐照时,结合能的扫描范围在 0~1000eV。在宽谱中几乎包含了元素周期表中的所有元素的主要特征能量的光电子峰,但 H 和 He 除外,它们的光电离截面太小,以致无法检测。第二类为高分辨窄谱,范围在 10~30eV,每个元素的主要光电子峰能量几乎是独一无二的,很少重叠,因而利用这种指纹峰,就可以非常直接而简便的鉴别出样品中的元素组成。

##### (1) 元素组成的鉴别

通常样品中元素组成鉴别流程如下:

宽扫→确认最强峰对应的元素→标出该元素副峰在谱中的位置→寻找剩余峰所属元素

在这过程中注意区分 X 射线激发的俄歇峰和不同峰形(即精细结构),如:自旋轨道裂分、交换裂分、震激伴峰、特征能量损失峰等。

##### (2) 元素化学态的鉴别

在定性分析中,元素化学态的鉴别是重要内容,这主要有化学位移、俄歇参数法、伴峰结构法等鉴别。比较直接的是检测化学位移。有时化学位移不大或不明显时就用俄歇参数法。当然有时通过伴峰结构就可直观地鉴别出化学态。较明显的例子是过渡金属,它们的氧化态往往与震激伴峰的出现与否有关。如 Cu 元素, Cu<sup>0</sup> 和 Cu<sup>+</sup> 均没有震激伴峰,只有 Cu<sup>2+</sup> 才有震激伴峰,所以在 Cu 的氧化物的测试中,凡是 Cu<sub>2p</sub> 主峰低动能侧出现震激伴峰,该样品中必存在 Cu<sup>2+</sup>。

#### 8.5.5 定量分析

XPS 定性分析主要用于测定样品有哪些元素,而对于某元素在样品中的含量则必须用 XPS 定量分析技术来解决。

XPS 定量分析的基本原理是把收集的光电子谱线强度(峰高或峰面积,通常是峰面积),通过一系列因子与样品组分关联起来,即把 XPS 中谱线强度转化为样品表面组分。

到目前为止,表面科学家已经提出了一些实用的 XPS 定量方法和某些理论模型, Powell 将它们概括为标样法、一级原理模型和元素灵敏度因子。标样法的基本前提是要制备一定数量的标准样品作为参考,条件是它们的成分必须简单,经准确测定为已知值。由于标样制备费时费钱,表面结构和组成难以长期稳定和重复使用,除对少数器件生产进行在线分析外,一般实验研究均不采用。一级原理模型是从光电子发射的“三步模型”出发,将所观测的谱线强度和激发源、待测样品的性质以及谱仪的检测条件等统一起来考虑,形成一定的物理模型,由于模型涉及较多的因素,目前还缺乏必要精度的实验数据,因此一级原理模型计算还未得到真正的应用。目前, XPS 定量分析多采用元素灵敏度因子法。该法利用特定元素谱线强度作为参照标准,测得其它元素相对谱线强度,求得个元素的相对含量。下面我们讨论元素灵敏度因子法。

元素灵敏度因子法也叫原子灵敏度因子法,它是一种半经验性的相对定量的方法。若样品在分析范围内(与样品表面垂直取样时  $d=3\lambda$ ,  $d$  为取样深度,  $\lambda$  为光电子衰减深度)是均匀的,则特定谱峰中光电子数为:

$$I = n f \sigma \theta_y \lambda A T$$

式中,  $n$  为样品单位体积中所包含被测元素的原子数, 原子/ $\text{cm}^3$ ;  $f$  为 X 射线在取样区的通量, 光子/ $(\text{cm} \cdot \text{s})$ ;  $\sigma$  为测定的原子轨道光电离截面,  $\text{cm}^2/\text{原子}$ ;  $\theta$  与入射光子与检测光电子之间夹角有关的效率因子;  $y$  为光电离过程中产生所测定光电子能量的光电效率 (光子数/光子);  $\lambda$  为样品中光电子非弹性平均自由程;  $A$  为取样面积,  $\text{cm}^2$ ;  $T$  为检测从样品中发射的光电子效率。

由上式可得:

$$n = I / f\sigma\theta y\lambda AT = I / S$$

式中  $S = f\sigma\theta y\lambda AT$  定义为相对灵敏度因子。这样, 对于某一固体试样中两个元素 1、2, 如已知它们的相对灵敏度因子  $S_1$ 、 $S_2$ , 并测出各自特定正常光电子能量的谱线强度  $I_1$ 、 $I_2$ , 则有:

$$n_1 / n_2 = I_1 S_2 / I_2 S_1$$

在同一台谱仪中, 处于不同试样中元素灵敏度因子  $S$  是不同的。但是, 如果  $S$  表达式中的各有关因子对不同试样有相同的变化规律, 即随光电子动能变化它们改变相等的倍数, 这时  $S_1/S_2$  保持不变。在选定某个元素的  $S$  作为标准并定为 1 后, 便可求得其它元素的相对  $S$  值, 并且  $S$  值同材料本底性质无关。科学家们以 F 1s 或 C 1s 线强度做基准, 测得了相对  $S$  值, 可供查询。

这样, 样品中任一组分的原子浓度可表示为:

$$C_x = n_x / \sum n_i = \frac{I_x / S_x}{\sum I_i / S_i}$$

进行定量分析时, 应经常校核能谱仪的状态, 保证电子能谱仪的能谱分析器响应稳定且最佳。常用的检测就是记录纯 Cu 的三条大间距的谱线  $\text{Cu}_{3p}$ : 75.14eV;  $\text{Cu L}_{3\text{MM}}$ : 567.96eV 和  $\text{Cu}_{2p}$ : 932.66eV。用 20eV 窄扫描分别记录  $\text{Cu}_{2p}$ 、 $\text{Cu L}_{3\text{MM}}$  和  $\text{Cu}_{3p}$  各个峰, 测量峰强、峰宽和本底等。保存好这些记录以便经常对比, 及时发现仪器工作状态的变化, 否则会影响定量工作分析。

### 8.5.6 X 射线光电子能谱在聚合物表面结构研究中的应用

在表面分析中, 以高识别能力来探测表面化学是非常重要的。而 XPS 是表面化学分析中最有效的分析方法。鉴于高聚物体系的特点, 在对它的表面结构进行分析时, 从大量的研究工作中已经证实 XPS 最为合适。XPS 对聚合物表面性能进行表征以及从分子水平上了解固体聚合物表面的结构有着重要的意义。它不但可以研究均聚物和共聚物, 还可以研究交联聚合物和共混共聚物。此外它对黏性、聚合物表面改性、等离子体表面改性等工艺方面的应用, 以及了解其效果、过程和机理等方面的应用也日益重要。

对聚三甲基硅丙炔 (PTMSP) 膜用 N-溴代丁二酰亚胺 (NBS) 改性的 XPS 研究, 探讨影响透气性的一些因素。图 8.19 给出均聚物 PTMSP 的 XPS 谱, C1s 谱是一个窄峰, 在其高结合能端 (约 291.3eV) 有一个小的振起伴峰, 这是由于 PTMSP 主链上有众多双键的结果。

图 8.19 与图 8.20 原始样比较, C1s 峰明显变宽了, 可分为 285.0eV、286.0eV、286.6eV 的三个峰, 后两个峰相当于 C—O。另外, 原始样在 291.3eV 处的振起伴峰已经不能检测到。这些结果表明引入的 Br 在试样表面主要是以 C—Br 形式存在, 红外结果也证明了这一点。另一方面, Br 在主链双键上发生加成作用, 也可以是 C1s 谱中的振起伴峰强度降低, 并产生 286.0eV 峰, 红外光谱中也说明了这一点, 因为在  $580\text{cm}^{-1}$  有吸收峰。

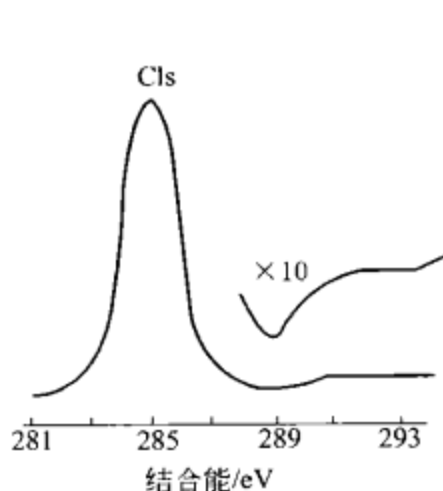


图 8.19 均聚物 PTMSP 的 XPS 图

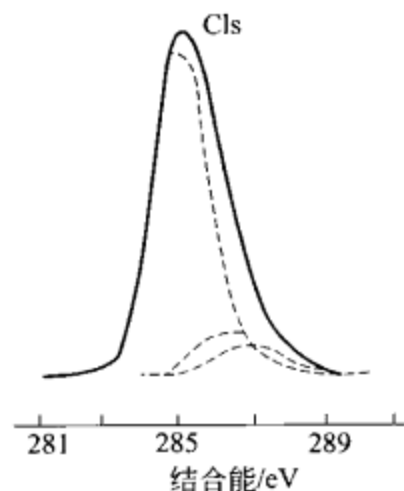


图 8.20 溴化 PTMSP 的 XPS 图

溴化使样品表面氧量有所增加，C1s 谱中可以观察到 C—O，同时在 C1s 谱中没有检测到振起峰，这是由于 Br 的加成作用导致的结果，同时还包括双键氧化的结果。实际上，PTMSP 试样在室温放置一段时间后，其表面也会引入一定的氧，C1s 峰也会变宽，振起伴峰强度降低甚至消失，表明 PTMSP 主链易于氧化。

## 8.6 俄歇电子能谱

### 8.6.1 概述

1925 年俄歇首先发现俄歇电子。20 世纪 50 年代，有人首次用电子激发源，进行表面分析，并从样品背散射电子中辨认出俄歇线。但是由于俄歇信号强度低，探测困难，因此在相当长的时间内未得到应用。直至 1967 年采用电子能量微分技术，解决了把微弱的俄歇信号从很大的背景和噪声中检测出来的方法后，才使俄歇电子能谱成为一种使用的表面分析方法。1969 年使用筒镜分析器后，较大程度地提高了分辨率、灵敏度和分析速度，AES 应用日益扩大。到了 70 年代，扫描俄歇微探针问世，俄歇电子能谱学逐渐发展成为微区分析的重要技术。而后，采用高量度电子源、先进电子光学系统、各类能量分析器，包括半球形能量分析器以及新型检测器，加之计算机控制及数据处理能力的扩大与提高，使 AES 在表面分析中的重要性日益增加。

俄歇电子能谱 (Auger electron spectroscopy, AES)，可以分析除氢、氦以外的所有元素。它是当今对表面元素定性、半定量分析，以及元素深度分布分析和微区分析的重要手段。AES 的应用领域早已突破传统的金属和合金范围，扩展到现代迅猛发展的纳米薄膜技术、微电子技术和光电子技术领域。目前，它的真空系统、电子束激发源系统、数据采集和处理系统等都有了极大的发展，达到了很高的水平。分析室真空可达  $10^{-9}$  Pa 量级，电子束的最小直径可达 20 nm，AES 的微区分析能力和图像分辨率等都得到了很大提高。

在俄歇电子能谱仪中，电子射到样品表面，根据样品表面发射的俄歇电子的能量，可以确定表面存在的元素；根据俄歇电子的数量，可以确定元素在表面的含量。电子束可以聚得非常细，偏转、扫描也非常容易。让一束聚的很细的电子在样品表面扫描，就可以测量样品在表面的分布。如果用离子束溅射，逐渐刻蚀表面，还可以得到元素在深度方向上的分布。最后，不同的化学环境，会使俄歇峰的位置移动，峰形发生变化，所以俄歇电子能谱包含丰富的化学信息。

俄歇电子能谱法有三个基本特征：

- (1) 俄歇能谱分析属于元素分析法;
- (2) 可以做厚度小于 2nm 的固体表面及附近内层分析;
- (3) 可以不破坏样品, 属于无损分析。

目前, 俄歇电子能谱研究和应用已达到的水平如下:

- (1) 进行表面分析;
- (2) 2nm 以内的纵向元素分布和分析;
- (3) 表面组成元素的二维分布和分析;

(4) 2nm 以内的表面内层元素的二维分布和分析, 与 (2) 相结合, 可以进行 2nm 以内的固体中元素的三维分布分析。

### 8.6.2 原理

当一个原子受到外界高能粒子束的打击后, 内层电子被击出所在轨道, 而产生空穴, 原子处于激发态, 它将经过各种途径跃迁回原始态。这是一种弛豫过程。除了产生一次 X 射线以外, 弛豫过程的第一个现象便是产生 X 射线荧光。当然还会有其它的弛豫过程, 第二个弛豫过程是产生俄歇电子。

当一个内层电子被击出轨道后, 它的外层的一个电子填补这个空穴, 同时把能量又传递给外层的另一个电子, 这个电子获得能量后, 便不符合该电子层的能级, 因此, 脱离该电子层而逸出电子, 这个逸出电子就称为俄歇电子。俄歇电子逸出后, 这个原子的核外电子层便有两个空穴。

由于俄歇电子的产生涉及始态和终态两个电子空穴, 所以要用 3 个电子层参数来描述俄歇电子。如:  $KL_1L_3$  俄歇电子是表示 K 层电子被打击出 K 层后,  $L_1$  层一个电子填入 K 层, 多余的能量则传递给另一个  $L_3$  层电子, 这后一个  $L_3$  电子获得能量后, 逸出原子, 成为俄歇电子, 如图 8.21 所示就是  $KL_1L_3$  俄歇跃迁的过程。

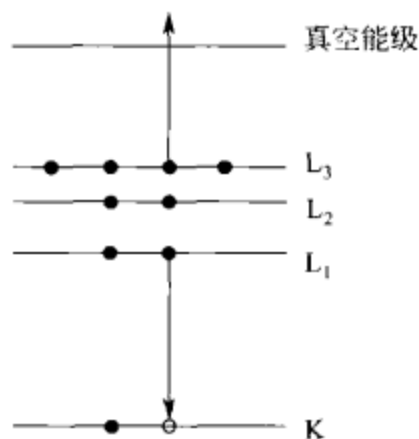


图 8.21  $KL_1L_3$  俄歇跃迁

$KLM$  则表示, 首次被 X 射线激发的是 K 层电子, 填充空穴的电子是 L 层电子, 成为俄歇电子的是 M 层电子。当然, 填补空穴电子即使和俄歇电子同在 L 层, 它们的能量也可能不同, 因为 L 层有三个轨道, 所以, 俄歇电子的能量:  $E_{KL_1L_3} = E_{L_1L_1} + E_{L_2} - E_K$ 。因此, 可以用俄歇电子的能量来确定样品的表面成分。

### 8.6.3 俄歇电子能谱仪

俄歇电子能谱仪包括以下几个部分: 电子枪、能量分析器、二次电子探测器、分析室、溅射离子枪和信号处理器, 如图 8.22 所示, 样品和电子枪装置需置于  $10^{-7} \sim 10^{-9}$  Pa 的超高真空分析室中。

俄歇电子能谱仪中的激发源一般都用电束。由电子枪产生的电子束容易实现聚焦和偏转, 并获得所需要的强度。电子枪由三极管, 电子静电透镜和 X、Y 偏转板组成。电子束斑点通常为  $0.05\text{mm} \times 0.05\text{nm}$ 。近年来由于电子枪技术的发展, 用场发射或高量度热发射代替传统的热阴极发射, 并用磁透镜代替静电聚焦, 可以得到直径  $\leq 30\text{nm}$  的入射束, 从而使真正的微曲分析成为可能。

电子能量分析器是电子能谱仪的核心部件。由于用电束照射固体时, 将产生大量的二次电子和非弹性背散射电子, 它们在俄歇电子能谱能量范围内构成很高的背景强度, 所以俄歇电子的信噪比极低, 检测相当难, 需要某些特殊的能量分析器和数据处理方法来解决。



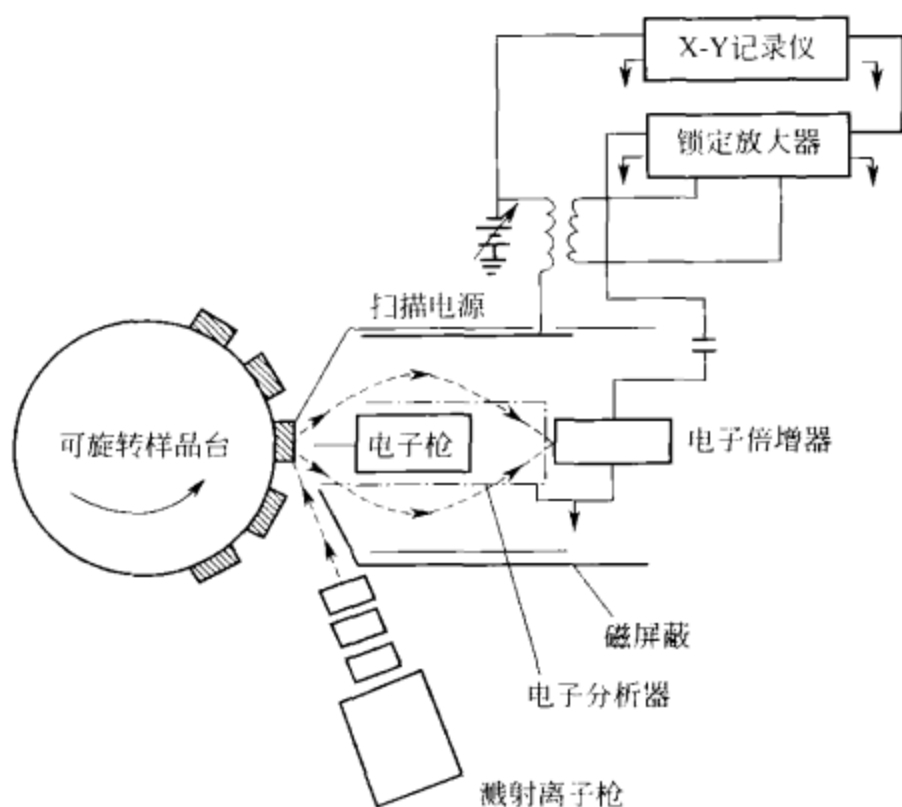


图 8.22 俄歇谱仪示意图

电子能量分析器的种类很多，主要有圆筒镜分析器及阻挡场分析器两种。目前的俄歇谱仪大多采用圆筒镜分析器作为俄歇电子检测装置，其结构如图 8.23 所示，与阻挡场分析器相比，圆筒镜分析器具有点传输率很高，有很好的信噪比特性，灵敏度比前者高出 2~3 个数量级等优点。

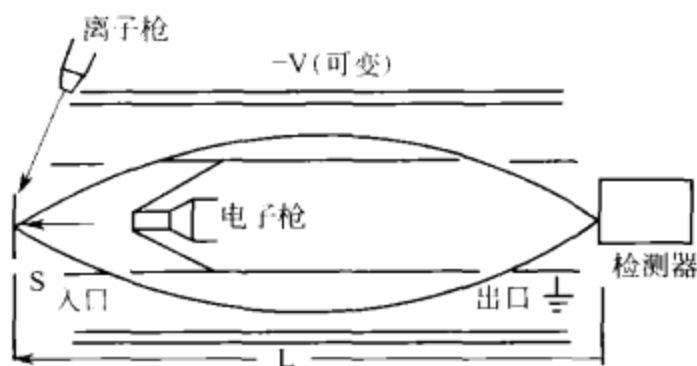


图 8.23 圆筒镜分析器示意图

#### 8.6.4 俄歇谱的类型：微分谱与直接谱

在俄歇仪中，利用初级电子束射到样品上，测量从样品发射的俄歇电子来进行表面分析，因此，俄歇电子也就是一种次级电子。问题在于：从固体样品发射的次级电子，不仅有俄歇电子，

还有其它各种各样的次级电子，包括初级电子的弹性散射电子、非弹性散射电子以及慢次级电子等，它们形成了如此强大的本底，甚至可能把俄歇电子信号“淹没”，这就是测量俄歇谱遇到的困难。

图 8.24 粗略的画出了次级电子能量分布曲线，横坐标是次级电子能量  $E$ ，纵坐标是能谱密度  $N(E)$ 。从图可以看到  $N(E)-E$  曲线主要的特点：在  $E=E_p$  处，有一个弹性散射电子峰；大约在 50eV 以下，有慢次级电子峰。在这之间，是变化较平缓的区域。俄歇峰很小很窄，因此在解析俄歇电子能谱图时，要特别小心加以区别，可采用电子能量微分法将俄歇峰从背景中分离出来。由于俄歇峰很尖锐，虽然其强度不大，但是它的一阶倒数曲线有一个很尖锐的峰，比其它的峰都易识别，这就是著名的微分法，其曲线为  $dN(E)/dE-E$ 。它不仅在历史上为俄歇谱实际应用于表面分析开辟了道路，而且至今仍不断得到广泛应用。

$dN(E)/dE-E$  称为微分法，而  $N(E)-E$  称为“直

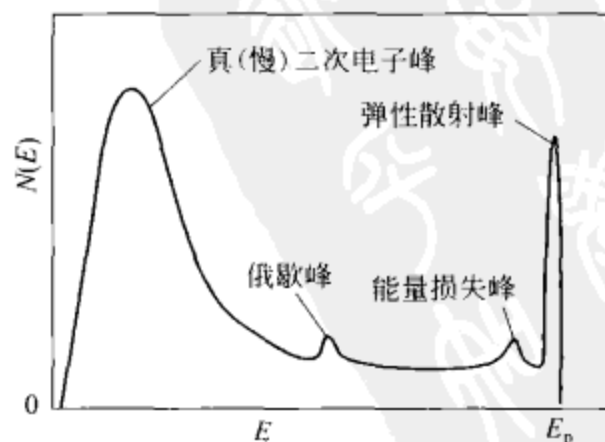


图 8.24 俄歇电子能谱示意图

接法”，它是相对于微分谱而言的。图 8.25 中形象地表示了它们之间的关系。

微分法的主要优点在于显著提高了信背比，所以至今仍得到广泛的应用。目前实际进行定性和定量分析，基本上仍采用微分谱的数据。但是微分法也是有缺点的。首先，用微分法虽能提高信背比，但是却降低了信噪比，因为信号受到了损失。其次，微分谱完全改变了谱峰的形状，结果仅仅利用负峰位置和峰-峰高度，失去了谱峰形状所携带的大量信息。因此，直接法也是不可或缺的一种方法。

### 8.6.5 定性分析

存在于材料表面的元素可从 AES 谱中的俄歇峰的能量来鉴别。如果峰的能量、峰形和相对强度与元素的参照谱一致，则可正确地鉴别出元素。定性分析从谱中最强峰开始，如此反复，直至所有峰均被鉴别，其一般步骤如下。

(1) 要特别关注谱图中的最强的峰并利用“主要俄歇电子能谱图（标准）”。把对应于此最强峰的可能的元素减少到 2~3 种，然后再通过这几种可能元素的标准谱与实测谱进行对比分析，确定是什么元素。有可能有其它因素的影响，使峰相差几个 eV 是完全有可能的，例如化学环境的影响。如此便可以完成对元素的识别。

(2) 利用标准谱，确定元素的所有峰。

(3) 识别其它弱峰，确定含量较少的元素。

(4) 若还有峰不能确定，则可能是一次电子能量损失峰。可以改变探针电子束的能量，俄歇峰不会因此而产生移动，一次电子能量损失峰会产生移动。

### 8.6.6 定量分析

俄歇电流不易直接测量，因为它们叠加在由二次电子和背散射电子产生的本底上。由于俄歇电子在从样品逃逸而被分析过程中经历了非弹性散射损失，所以俄歇峰的低动能侧也存在电流。定量分析应用峰高测量（直接谱）或峰-峰测量（微分法），AES 技术一般不能给出所分析元素的绝对含量，仅能提供元素的相对含量，故是一种半定量的分析结果。主要有纯元素标样法和相对灵敏度因子法，最常用的是相对灵敏度因子法。

(1) 纯元素标样法

以纯元素作为标样，在相同的实验条件下，测信号的强度，便可按比例求出该元素在试样中的含量。在测试过程中特别要注意标样和样品表面的清洁。该法虽然可靠，但是要测什么元素就得有什么标样，是非常麻烦的。对于一般实验是难以做到的。

(2) 相对灵敏度因子法

为了克服纯元素标样法标样繁多的缺陷，相对灵敏度因子法只用一种标样 Ag，在 351eV 主峰测得其强度为  $I_{s,i}$ ，令  $S_i = I_{s,i} / I_{s,Ag}$

$S_i$  称作为 i 元素相对于 Ag 的相对灵敏度因子。

$$I_{s,i} = S_i * I_{s,Ag}$$

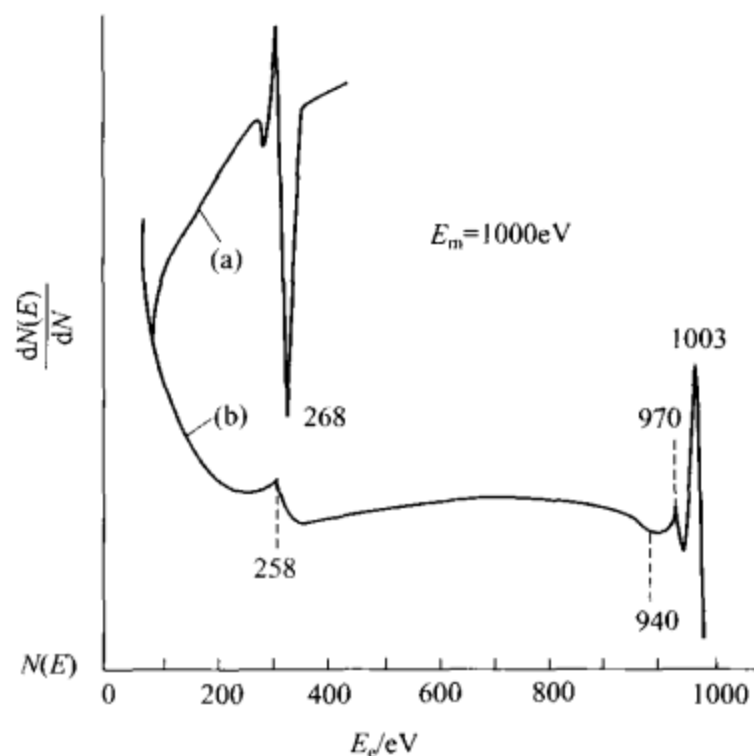


图 8.25 碳原子的俄歇电子能谱图

(a) 一阶导数谱；(b) 俄歇电子谱

$S_i$  的数据均可事先测定并有文献值可以查得, 如此  $i$  元素样品峰的强度都可换成相当于 Ag 元素谱峰强度, 可以从 Ag 元素工作曲线查得浓度  $C_{Ag}$  就是  $i$  元素的浓度  $C_i$ 。

$$I_{x,i}/S_i = I_{x,Ag}$$

当然, 在查  $S_i$  时要注意  $I_{x,i}$  所对应的峰与试样测量时所选择的峰相一致, 因为不同的  $I_{x,i}$  也不一样, 则  $S_i$  也是不相同的。

例: Fe 是用 703eV 的峰, Cr 用 529eV 峰, Ni 用 848eV 的峰, 已知它们的相对灵敏度因子分别是 0.20, 0.29, 0.27。并测得它们各峰的强度为  $I_{Fe}=10.1$ ,  $I_{Cr}=4.7$ ,  $I_{Ni}=1.5$ , 求 Fe、Cr、Ni 相对含量。

解: 各自的浓度  $C_i = I_i/S_i$

$$\text{总浓度 } C_{\Sigma} = \Sigma I_i/S_i = 10.1/0.20 + 4.7/0.29 + 1.5/0.27 = 72.26$$

$$\text{所以相对浓度 } C_{Fe} = 10.1/0.20/72.26 = 69.9\%$$

$$C_{Cr} = 4.7/0.29/72.26 = 22.4\%$$

$$C_{Ni} = 1.5/0.27/72.26 = 7.69\%$$

### 8.6.7 俄歇电子能谱的应用

俄歇电子能谱主要用以确定表面存在的元素以及元素在表面的含量。

俄歇电子能谱还被广泛地应用于表面吸附以及由此造成的污染, 包括金属污染和各种气体的吸附。

各种膜包括氧化物膜、氮化物膜、碳化膜、硫化物膜、硅化物膜、各种薄膜、多层膜等表面无机变质层的检查、表面分析、纵向分析、膜-基体界面分析、膜厚度检测、表面形貌等也可以利用俄歇电子能谱分析。

俄歇电子能谱还可用于腐蚀性物质、尘埃附着、物质表面层的迁移、晶粒间界和晶体生成方面研究。催化科学、摩擦学、机械力化学、放电现象、环境污染方面的研究也有应用俄歇电子能谱解决问题的文献报道。

## 8.7 激光共聚焦显微镜

### 8.7.1 概述

激光扫描共聚焦显微镜 (laser scanning confocal microscopy, LSCM) 是随着光学、视频、计算机等技术的迅速发展而诞生的一种高科技产品。它是在荧光显微镜成像基础上加装了激光扫描装置, 利用计算机进行图像处理, 使用紫外或可见光激发荧光探针, 从而得到样品内部微细结构的荧光图像, 成为材料学、形态学、神经科学、药理学、遗传学等领域新一代强有力的研究工具。1987 年 White 和 Amos 在英国《Nature》杂志发表了“Confocal Microscopy Comes of Age”一文, 标志着 LSCM 已成为科学研究的重要工具。

### 8.7.2 基本组成与原理

LSCM 的组成除光学显微镜部分之外主要由激光发射器、扫描装置、光检测器、计算机系统 (包括数据采集, 处理, 转换, 应用软件)、图像输出设备、光学装置和共聚焦系统组成。

如图 8.26 所示, LSCM 利用放置在光源后的照明针孔 (source aperture) 和放置在检测器前的探测针孔 (detector aperture) 实现点照明和点探测。激光扫描束经照明针孔形成点光源, 经分光镜 (beam splitter) 反射后, 通过物镜在样品聚焦。对样品内焦平面上的每一点进行扫描, 样品上的被照射点所发射的荧光沿同一光路进入物镜, 穿过分光镜后在探测

针孔处成像, 该点以外的任何发射光均被探测针孔阻挡。然后经探测针孔后的光电倍增管 (PMT) 或冷电感耦合器件 (CCD) 逐点或逐线接收, 迅速在计算机监视器屏幕上形成荧光图像。

共聚焦是指光路 (激发和发射) 在两个位置上聚焦。在共聚焦扫描装置中, 照明针孔与探测针孔相对于物镜焦平面是共轭的, 激发光聚焦在样品上而发射光聚焦在针孔上。

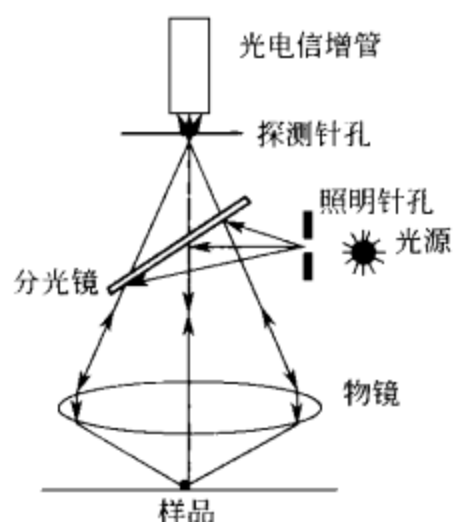


图 8.26 LSCM 工作原理示意图

### 8.7.3 LSCM 与普通显微镜的区别

#### (1) 光源

普通显微镜采用的自然光或灯光是一种场光源, 样品上每一点的图像都会受到邻近点的衍射光或散射光的干扰。LSCM 以激光为光源, 激光具有单色性强、方向性好、高亮度、相干性好等优点, 可以避免普通显微镜的缺点。一般常用的气体激光器如氩 (Ar)、氪 (Kr)、氦 (He)、氖 (Ne)。

#### (2) 空间分辨率

普通显微镜摄影是场摄影, 同时包含了焦点和非焦点的影像, 必然受到物镜分辨率和切片厚度的制约。而 LSCM 对样品上的每个点都是在焦点上的摄影, 其在 X-Y 轴上的最佳空间分辨率可达  $0.2 \sim 0.25 \mu\text{m}$ , 较普通显微镜要高出 40%; 在 Z 轴上的最佳空间分辨率可达  $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 。

#### (3) 瞬时分辨率

LSCM 较普通显微镜的另一大优点是可以实时动态观察样品。LSCM 的荧光检测器可以毫秒级或微秒级的速度检测荧光, 即其时间分辨率极高, 能对样品分子进行功能性动态观察; 检测灵敏性极强; 还可对荧光进行精确定量分析。

#### (4) 图像处理

LSCM 的图像是以电信号的形式记录下来的, 可以采用各种模拟的和数字的电子技术进行图像处理。另外, LSCM 图像分析软件系统功能强大, 可对图像进行三维重建分析, 获得时空上大量多样信息, 而普通显微镜则是望尘莫及的。

### 8.7.4 样品的制备与荧光标记

样品的最大厚度大约  $1 \sim 2 \text{mm}$  ( $10\times/0.4$  物镜), 它取决于物镜的数值孔径、物镜的工作距离、激光的穿透力以及样品的透明度。

实验样品须经过荧光染色后才能进行 LSCM 的观察与分析, 一般情况下应当根据研究目的、研究方法、所用机器类型选择合适的荧光探针种类和商品形式。如需要进行两种以上的荧光标记时, 应当注意这两种荧光探针的性质: 如激发波长是否可以分开, 颜色是否相同, 对环境温度、pH 等的敏感性等。

染色过程的一般原则是在保证一定信噪比的前提下, 尽量降低所用荧光染料的浓度, 消除其对待测离子的缓冲作用。

在成像前, 首先要明确想要达到的预期目标, 这样可以节省时间同时提高成功率。根据标本选择的荧光探针的激发波长选择激光器的类型; 根据荧光探针的发射波长选择相应的滤片。然后选择合适的软件, 设置相关的参数进行实验。

### 8.7.5 LSCM 在材料学中的应用

#### (1) LSCM 在高分子材料方面的应用

透射电子显微镜和扫描电子显微镜是观察乳液成膜形态最常用的方法,近年来,已有从分子水平上研究乳液成膜过程的报道,主要是小角中子散射 (small-angle neutron scattering, SANS)、直接无辐射能量转移分析 (direct non-radioactive energy transfer, DET) 和原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 等,但这些分析方法仅限于乳胶膜表面区域结构的观察或者给出膜结构的总结果,而且 SEM、TEM 等在样品制备方面比较复杂,有时还会引起对样品的破坏。AFM 的最大扫描面积局限于  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ,观察材料的表面高度低于  $6\mu\text{m}$ 。

由于光学系统的特殊性, LSCM 可用于研究乳胶膜表层和本体内部的形态结构,获取不同深度层面的信息,这无论在理论上还是在实际应用中都有十分重要的意义。近年来,这一技术已开始用于高分子多组分体系的研究。聚合物多组分体系的研究已成为高分子材料科学的重要领域,而其材料性能又与体系中各组分的相容性及相态结构密切相关。两种或两种以上聚合物相混,除极少数可以完全相容外,大多数聚合物相互间并不相容,往往形成多相体系,如从三维图像观察,不同高分子组分也可形成连续的及不连续的相态结构,而在这些相态中,又可发现各种织态结构,如球状结构、纤维状结构或层状结构等。这些结构的形成与分布决定于高分子、体系的组成及其混过程(如剪切力、剪切速度、温度),由于高分子的界面与表面特性,多组分聚合物的织态结构从固体表面到本体内部常常是不相同的,这些结构形态对材料的性能有重要影响。某研究小组以无乳化剂乳液聚合法合成聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚苯乙烯 (PS) 微球,以分散聚合法合成荧光标记的 PMMA 微球 (FPMMA),采用 LSCM 研究了 FPMMA/PMMA 和 FPMMA/PS 两种乳胶膜体系(重量比均为 1:99) 的表面及深层形态结构,从不同深度层面的 LSCM 图像看出,从表面到本体内部,PMMA 在 PS 母相中明显聚集,而且 PMMA 在膜的纵向分布为在表面及接近基底的层面较少,主要分布于中间层面。

此外, LSCM 可用来观察样品表面亚微米程度 ( $0.12\mu\text{m}$ ) 的三维形态和像貌,也可以测量多种微小的尺寸,诸如体积、面积、晶粒、膜厚、深度、长宽、线粗糙度、面粗糙度等。某研究小组分别采用 SEM 和 LSCM 研究了硅橡胶/EPDM 泡沫合金的结构均匀性和泡孔结构,并进行强伸性能、压缩性能和阻尼减震性能的研究,直接用 LSCM 的配套软件测量泡孔尺寸及孔密度,并记录图片,取得较好的效果。

## (2) LSCM 在生物工程材料方面的应用

LSCM 可作为研究微球结构的工具,可使焦平面外的散射光减到最低,提高成像质量,并可通过不同的荧光标记物以识别微球表面及内部结构,而不需事先破坏样品即可获得被包裹药物的定位和成球材料所构成微球的结构资料。近年来,国外采用 LSCM 技术评价和描述微球,观察被包封相的分布、沉积和微球表面及内部聚合物的结构,研究包封药物的释放动力学,用含荧光素的水介质测定微球的膨胀性等。某研究用复凝聚法制备微球,牛血清白蛋白 (BSA) 为模型蛋白药物和聚合物(明胶与阿拉伯胶)为成球材料,在制备微球前均共价标记了荧光物;应用 LSCM 将微球在不同荧光通道下成像,并将微球切割成一系列平行切面分别成像,对微球进行三维重建和图像分析。有些研究小组采用两亲共聚物 PEO-PPO-PEO 作为表面活性剂制备得到了较窄粒径分布范围的聚乳酸微球,然后将这些微球按不同分布密度结合到聚乳酸基材表面,制备得到不同表面微球分布密度的微球改性聚乳酸生物材料。LSCM、SEM 对改性表面的稳定性和表面形貌的测试结果显示,该方法成功地获得了稳定的、具有不同表面微球分布密度的微球改性聚乳酸表面;软骨细胞相容性测试结果表明不同表面微球分布密度的微球改性聚乳酸膜片具有不同的细胞相容性,表面拓扑结构能在较



大程度上对材料表面的细胞相容性产生影响。

研究牙本质粘接界面的纳米渗漏，如采用扫描电镜（SEM）需要干燥试件，采用透射电镜（TEM）需将试件充分脱水和包埋，以上操作步骤都可能使混合层底部收缩，产生粘接界面裂隙，预先磨切试件对 SEM、TEM 观察截面形态也存在影响，以上因素均可以造成纳米渗漏假阳性实验结果。采用 LSCM 可以观察新鲜实验标本，不需预先干燥。

## 8.8 透射电子显微镜

### 8.8.1 工作原理

图 8.27 是 JEM-2010F 型透射电镜的外形照片。透射电镜在成像原理上和光学显微镜相类似。他们的根本不同点在于光学显微镜以可见光作照明束，透射电子显微镜则以电子为照射束。在光学显微镜中将可见光聚焦成像的玻璃透镜，在电子显微镜中相应的为磁透镜。由于电子波长极短，同时与物质作用遵循布拉格方程，产生衍射现象，使得透射电镜自身在具有高的像分辨本领的同时兼有结构分析的功能。

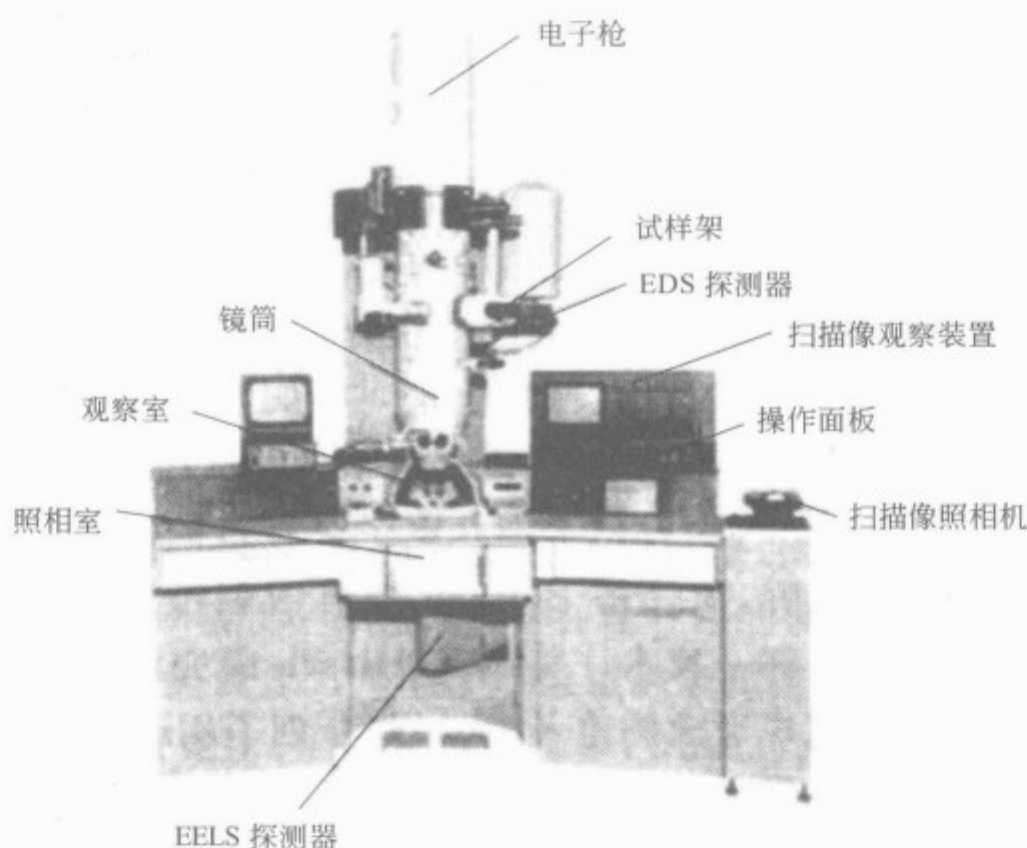


图 8.27 透射电子显微镜（JEM-2010F）的外观

图 8.28 是透射电子显微镜的光路原理图。由阴极电子枪发射出来的电子，在阳极加速电压的作用下，穿过阳极孔，然后被聚光镜汇聚成具有一定能量的电子束与样品发生作用，产生反应样品微区厚度、平均原子序数、晶体结构或相位差别的多种信息。透过样品的电子束强度取决于这些信息，经过物镜聚焦放大在其平面上形成一幅反应这些信息的透射电子像，经过中间镜和投影镜的进一步放大，在荧光屏上得到三级放大的最终电子图像。

### 8.8.2 透射电镜基本成像操作及像衬度

#### 8.8.2.1 成像操作

##### (1) 明场成像和暗场成像

利用投影到荧光屏上的选区衍射谱可以进行透射电镜的两种基本的成像操作。无论是晶

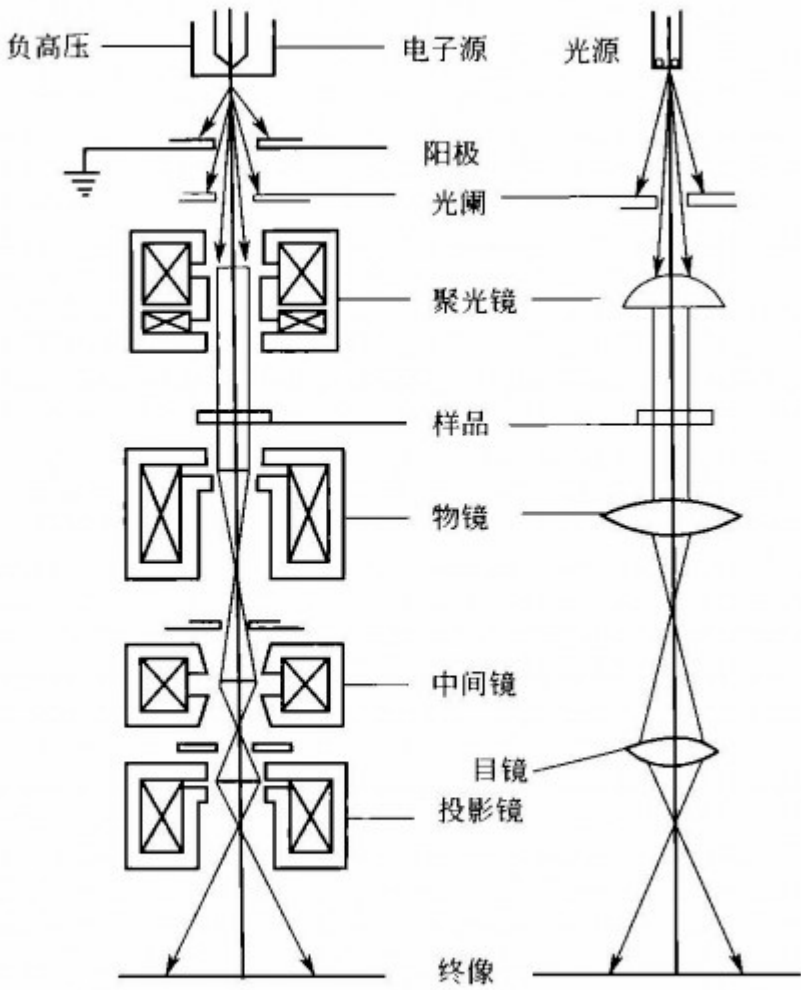


图 8.28 显微镜光路图

体或是非晶体样品，其选区衍射谱上必存在一个有直射电子束形成的中心亮斑以及一些散射电子。我们既可以选直射电子也可以选择部分散射电子来成像。这种成像电子的选择是通过在物镜背焦面上插入物镜光阑来实现的。选用直射电子形成的像称为明场像，选用散射电子形成的像则称为暗场像。图 8.29(a) 和 (b) 分别是晶体样品明场像和暗场像的光路原理图。

(2) 中心暗场像

在图 8.29(b) 所示的暗场成像的条件下，由于成像电子束偏离了透射电镜的光轴而造成较大的像差并在成像时难以聚焦，成像质量较差。在透射电镜中，为了获得高质量的暗场像，人们总是采用所谓的“中心暗场成像”，即将入射电子束反向倾斜一个相应的角度，而使散射电子沿光轴传播。对晶体样品，如明场成像时 (HKL) 晶面组恰与入射方向交成精确的布拉格角，而其余晶面组均与衍射条件存在较大偏差，

此时除直射束外只有一个强的衍射束，即 (HKL) 衍射束，即构成所谓的“双光束条件”。在此条件下，通过束倾斜，使入射束沿原来的 (HKL) 衍射束方向入射，即将中心斑移至 (HKL) 衍射斑点位置。此时，(HKL) 晶面组将偏离布拉格条件，而  $(\overline{HKL})$  晶面组与入射束交成精确的布拉格角，其衍射束与光轴平行，正好通过光阑孔，而直射束与其它衍射束均被挡掉，如图 8.29(c) 所示。

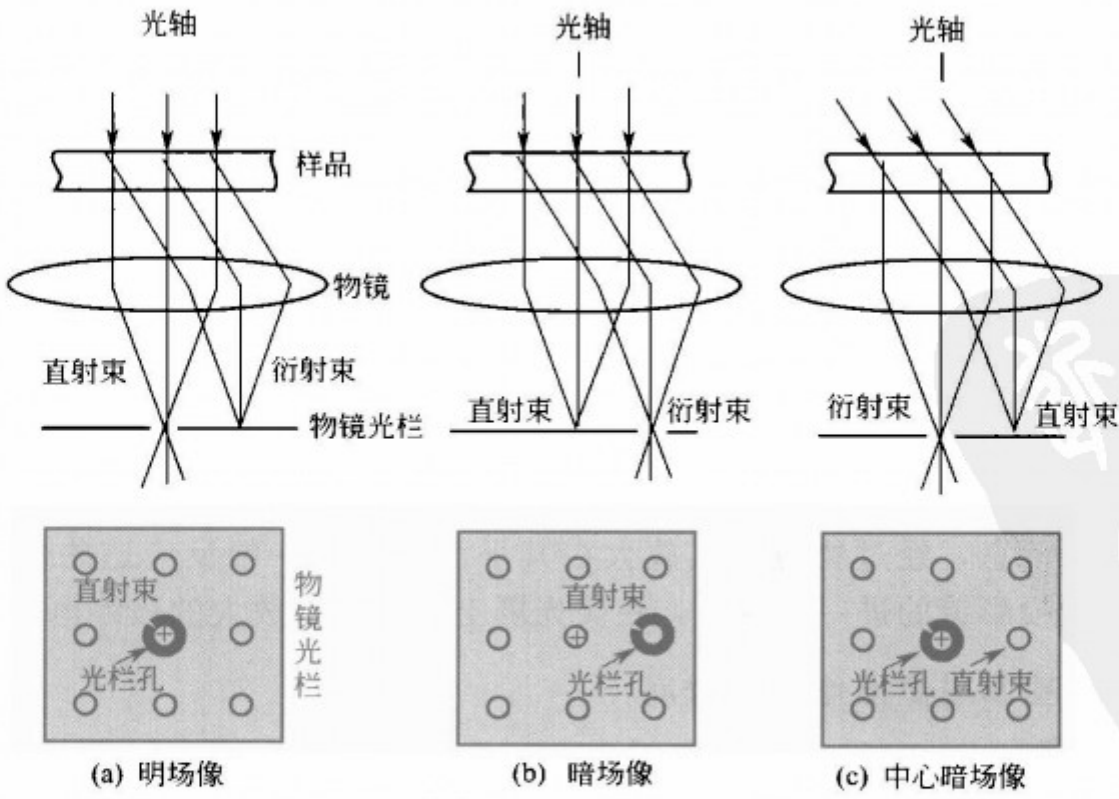


图 8.29 成像操作光路图

### 8.8.2.2 像衬度

像衬度是图像上不同区域间明暗程度的差别。正是由于图像上不同区域间存在明暗程度的差别才有衬度的存在。透射电镜像衬度与所研究的样品材料自身的组织结构、所采用的成像操作方式和成像条件有关，只有了解像衬度的形成机理，才能对各种具体的图像给予正确的解释，这是进行材料电子显微分析的前提。

总的来说，透射电镜的像衬度来源于样品对入射电子束的散射。当电子波穿越样品时，其振幅和相位都将发生变化，这些变化都可以产生像衬度。所以，透射电镜的衬度从根本上可分为振幅衬度和相位衬度。在多数情况下，这两种衬度对同一幅图像的形成都有贡献，只不过其中之一占主导而已。本章仅限于介绍振幅衬度，它分为两个基本的类型：厚度衬度和衍射衬度，它们分别是非晶体和晶体样品衬度的主要来源。

#### (1) 非晶体样品

非晶体样品透射电子显微图像衬度是由于样品不同微区存在原子序数或厚度的差异而形成的，即质量厚度衬度，简称质厚衬度。

质厚衬度来源于电子的非相干弹性散射。当电子穿过样品时，通过与原子核的弹性作用被散射而偏离光轴，弹性散射截面是原子序数的函数。此外，随样品厚度的增加，将发生更多的弹性散射。所以，样品上原子序数较高或样品较厚的区域（较暗）比原子序数较低或样品较薄的区域（较亮）将使更多的电子散射而偏离光轴，如图 8.30 所示。

透射电镜总是采用小孔径角成像，在图 8.31 所示的明场成像即在垂直入射并使光阑孔置于光轴位置的成像的条件下，偏离光轴一定程度的散射电子将被物镜光阑挡掉，使落在像平面上的相应区域的电子数目减小，原子序数较高或样品较厚的区域在荧光屏上显示为较暗的区域。所以，质量或厚度较低的区域对应于荧光屏上较亮的区域。所以，图像上明暗程度的变化反应了样品上相应区域的原子序数或样品厚度的变化。此外，也可以利用任何散射电子来形成显示质厚衬度的暗场像。显然，在暗场成像的条件下，样品上较厚或原子序数较高的区域在荧光屏上显示为较亮的区域。可见，这种建立在非晶体样品中原子对电子的散射和透射电子显微镜小孔径角成像的基础上的质厚衬度是解释非晶体样品电子显微图像衬度的理论依据。

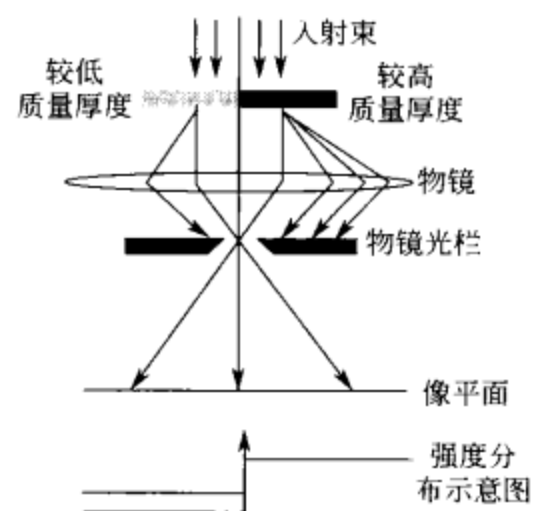


图 8.30 质厚衬度成像光路图

#### (2) 晶体样品

对晶体样品，电子将发生相干散射即衍射，所以，在晶体样品的成像过程中，起决定作用的是晶体对电子的衍射。由样品各处衍射束强度的差异形成的衬度称为衍射衬度。影响衍射强度的主要因素是晶体取向和结构振幅。对没有成分差异的单相材料，衍射衬度是由样品各处满足布拉格条件程度的差异造成的。

衍射成像和质厚成像有一个重要的差别。在形成显示质厚衬度的暗场像时，可以利用任意的散射电子。而形成显示衍射衬度的明场像或暗场像时，为了获得高衬度高质量的图像，总是通过倾斜样品台获得所谓“双束条件”，即在选区衍射谱上除强的直射束外只有一个强衍射束。图 8.31 是晶体样品中具有不同取向的两个相邻晶粒在明场成像条件下获得衍射衬度的光路原理图。

图中，在强度  $I_0$  入射束照射下，A 晶粒的 (HKL) 晶面与入射束间的夹角正好等于布



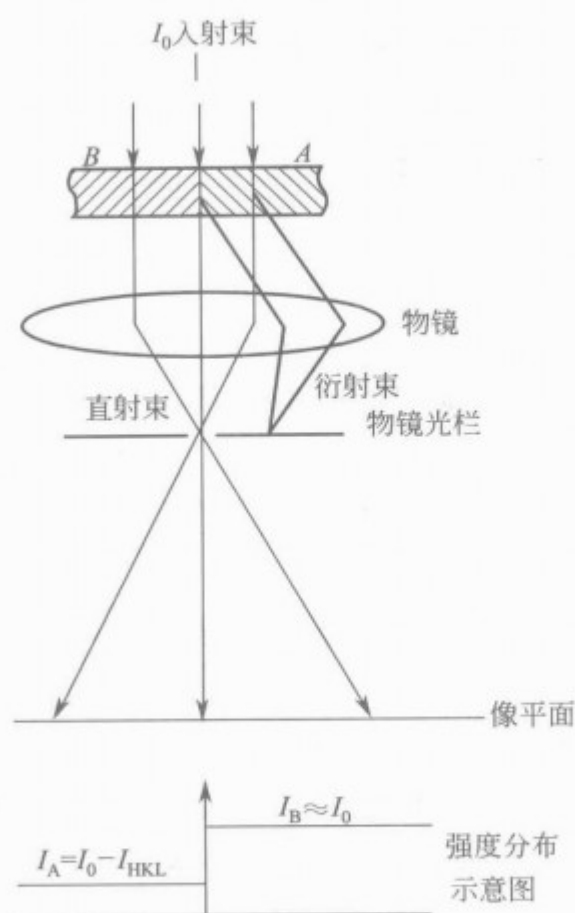


图 8.31 衍射衬度成像光路图

拉格角  $\theta$ ，形成强度为  $I_{HKL}$  的衍射束，其余晶面均与衍射条件存在较大的偏差；而 B 晶粒的所有晶面均与衍射条件存在较大的偏差。这样，在明场成像条件下，像平面上与 A 晶粒对应的区域的电子束强度为  $I_A \approx I_0 - I_{HKL}$ ，而与 B 晶粒对应的区域的电子束强度为  $I_B \approx I_0$ 。反之，在暗场成像的条件下，即通过调节物镜光栏孔位置，只让衍射束  $I_{HKL}$  通过光栏孔参与成像，有  $I_A \approx I_{HKL}$ ， $I_B \approx 0$ 。由于荧光屏上像的量度取决于相应区域的电子束强度，因此，若样品上不同区域的衍射条件不同，图像上相应区域的亮度将有不同，这样在图像上便形成了衍射衬度。

### 8.8.3 透射电镜样品的制备

透射电镜样品的制备是一项较复杂的技术，它对能否得到好的透射电镜像或衍射谱至关重要，不同种类的透射电镜样品采用不同的制备手段。

常用透射电镜样品可按材料的形状分为以下三种。

(1) 粉末样品。它主要用于粉末状材料的形貌观察、颗粒度测定以及结构分析等。

(2) 薄膜样品。这类样品是把块状材料加工成对电子束透明的薄膜状，它可用作静态观察，如晶相组织、析出相形态、分布、结构及与基本取向关系、位错类型、分布、密度等。也可作动态原位观察，如相变、形变、位错及其相互作用。

(3) 金属试样的表面复型样品。它主要用于对材料的表面与界面进行观察，这种样品也是一种薄膜样品，但制备的方法有所不同。

#### 8.8.3.1 粉末样品的制备

将试样放在玛瑙研钵中研碎，然后将研碎的粉末放入与试样不发生反应的有机溶剂中，用超声波将其分散成悬浮液，以免粉末颗粒团聚在一起，造成厚度增加。将碳增强的直径为 3nm 的支持网放在通常的滤纸上，将该悬浮液滴在支持网上，使试样附着在上面。如果试样是足够细的粉末，就不用粉碎，直接将其放入有机溶剂中分散，然后滴在支持网上即可。图 8.32 是在有机溶剂中搅拌，滴在支持网上的氧化铁的例子。注意，在电镜分析时，要考虑到作为支持膜上的碳所造成的背底。

#### 8.8.3.2 薄膜样品的制备

薄膜样品的制备是要把样品制备成直径小于等于 3nm 的对电子束透明的薄片。通常样品的制备涉及以下四道工序：

① 切薄片 将样品切成厚度为 100~200 $\mu\text{m}$  的薄片。

② 切直径为 3nm 圆片 若是样品的刚度足够好，可将样品做成自支持样品。这要求样品切成直径为 3nm 的圆片。若样品是脆性的，可以直接将工序①完成的薄片进行预减薄，等预减薄完成后在用刀将样品切割成小于 3nm 的小片，将其粘在直径为 3nm 的支持网上，

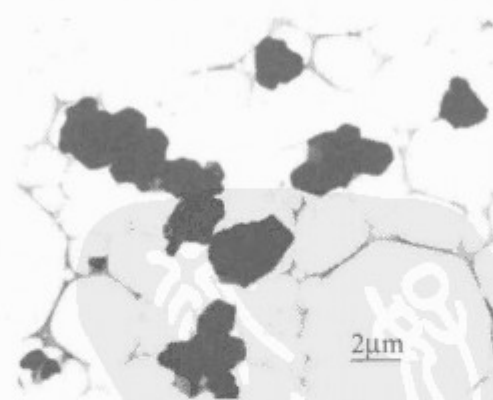


图 8.32 碳支持膜上分散的氧化铁离子

再进行终减薄。

③ 预减薄 将样品减薄至几到几十微米厚。

④ 终减薄 将样品减薄直至样品为电子束透明。

### 8.8.3.3 复型法

把由于侵蚀面产生的试样表面显微组织浮凸复制到很薄的膜上，然后对这个复制膜进行观察与分析。用于制备复型材料本身必须是无结构的，即要求复型材料在高倍成像时不显示其本身的任何结构细节，这样就不至于干扰被复型表面形貌和分析。常用的复型材料为：塑料、真空蒸发沉积碳膜。常用的复型有直接复型和萃取复型。

#### (1) 直接复型

图 8.33 显示了直接复型的操作方法。先将丙酮喷在试样表面，压上塑料，丙酮将塑料软化。待塑料硬化后将其从试样表面取下。将碳喷到塑料复型表面，再将复型放入丙酮将塑料部分溶解，喷上的碳会保留试样的原始表面形貌，最后将喷上的碳膜从塑料上分离，就制成了复型。

#### (2) 萃取复型

图 8.34 显示了萃取复型的制备方法。先抛光试样表面，选用合适的侵蚀剂腐蚀试样表面，使第二相粒子从包裹着它的基体中突出来，以便萃取在复型试样上。洗去经腐蚀后试样表面残留的腐蚀产物，然后镀上一层碳，用刀片将含有待观察小粒子的碳膜划成 2nm 见方的小块，其大小要保证放到直径为 3nm 的支持膜上，然后将基体溶解掉，含有待观察小粒子的碳膜小方块会浮在溶剂上，将其用支持网捞起即可。

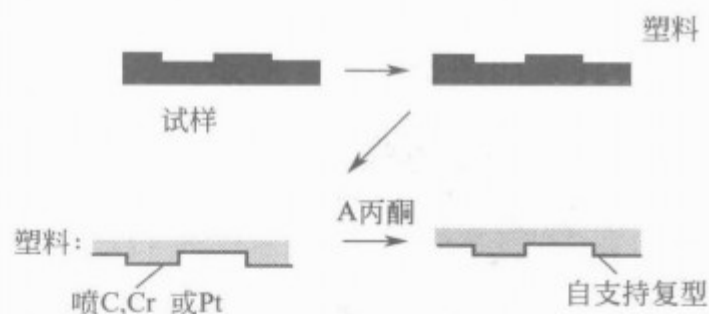


图 8.33 直接复型的制备示意图

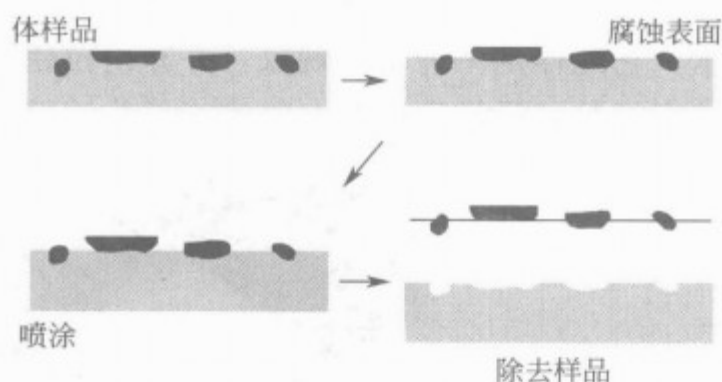


图 8.34 萃取复型的制备示意图

### 8.8.3.4 界面试样的制备

界面试样大量用于半导体器件、薄膜、复合材料、表面等材料的研究中。先从所要研究的材料中切下含有要观察界面的细条，将一个细条与另一个细条的界面那一面“面对面”用胶水粘起来，细条两边用两个挡板将粘好的细条夹紧，直至胶水干了。然后将这个“块材”进行预减薄，再将其粘在支持网上用离子减薄仪进行终减薄，在穿孔的“直径部位”可以观察到界面。界面样品制备的示意图见图 8.35。

### 8.8.4 透射电镜的典型应用

衍衬分析适用于从约 1.5nm 到微米数量级尺度的微观组织结构特征的分析，下面简要介绍其在晶体缺陷分析和显微组织分析方面的应用。

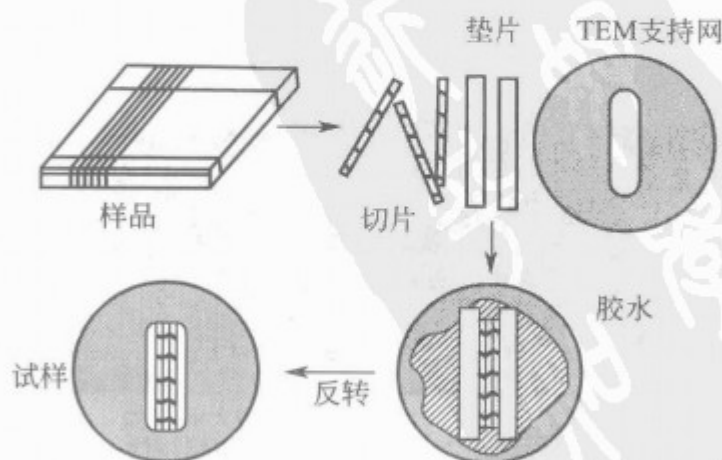


图 8.35 界面样品制备示意图



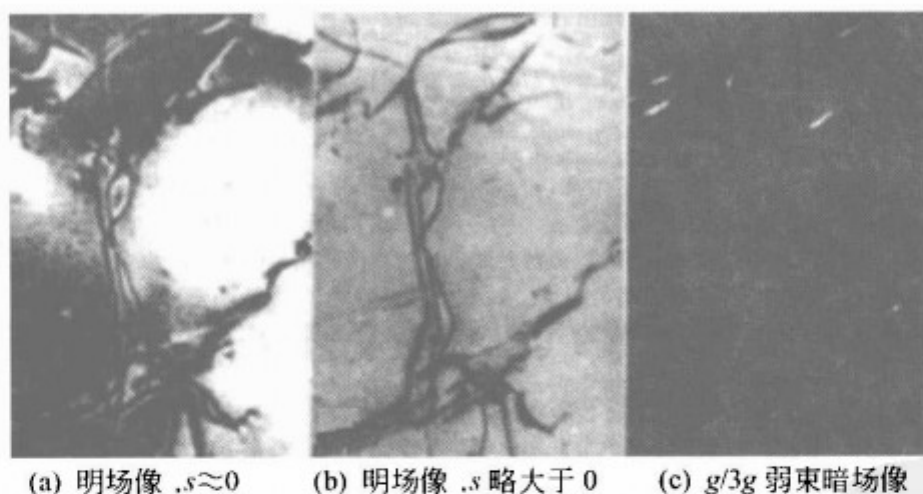
### 8.8.4.1 晶体缺陷衍衬分析

广义地讲,一切破坏正常点阵周期的结构均可称为晶体缺陷。如空位、间隙原子、位错、层错、晶界、相界面、孪晶界、表面、析出物等。这些破坏点阵周期性的结构,都将导致其所在区域的衍射条件发生变化,使得缺陷所在区域的衍射条件不同于正常区域的衍射条件,从而显示出相应的衬度。以下对具有代表性的3类晶体缺陷——位错、层错和界面的衍衬作简要的介绍。

#### (1) 位错

位错是一种线缺陷,表明其晶体学特征的基本物理量是它的 Burgers 矢量 ( $\mathbf{b}$ )。位错有两种基本类型,即刃型位错和螺型位错。前者  $\mathbf{b}$  矢量垂直于位错线,后者  $\mathbf{b}$  矢量平行于位错线。介于两者之间的为混合位错。在位错线周围,点阵发生了不同程度的畸变,其应力应变场的性质主要为混合位错的  $\mathbf{b}$ 、位错线方向 ( $\mathbf{u}$ ) 以及周围的对称性有关。

位错在明场像中通常显示为暗场,它并不与位错所处的位置实际完全对应,总是出现在其实际位置的一侧或另一侧。此外,位错线的像总是有一定的宽度。位错线像与其实际位置的偏离程度以及像的宽度与所采用的操作反射矢量  $\mathbf{g}$  及其偏离参量  $s$  的大小有关。当操作反射指数较低,偏离参量又很小时,位错像往往较宽,如图 8.36(a) 所示。适当增大偏离参量,可减小位错的像宽,如图 8.36(b) 所示。为减小像宽,提高图像的分辨率,观察位错时经常采用所谓的弱束暗场像,如图 8.36(c) 所示,此时,位错显示为亮线。与中心暗场像不同,弱束像采用很大的偏离参量  $s$ ,使完整区域的衍射束强度极弱,而在缺陷附近极小的区域内发生较强的反射,形成具有较高分辨率的缺陷图像,同时减小了位错像与其实际位置的偏离程度。此外,当  $\mathbf{g}$  和  $s$  较小时,一些倾斜于样品膜面的位错常常显示为锯齿型的位错像,如图 8.37 所示 (a) 所示,它纯粹是一种干涉现象,并非由位错本身的任何结构效应造成,当采用较大的偏离参量或较高指数的操作反射时,位错成像为连续而无曲折的细线,如图 8.37(b) 所示。



(a) 明场像,  $s \approx 0$  (b) 明场像,  $s$  略大于 0 (c)  $g/3g$  弱束暗场像

图 8.36 偏移参量  $s$  对位错线像宽的影响



(a) 锯齿形位错线, 偏离参量  $s \approx 0$  (b) 略增大偏移量后的位错线像

图 8.37 斜于样品膜面的位错

依据晶体缺陷的不可见性判据可以测定位错的  $\mathbf{b}$  矢量。对螺型位错,通常可认为其应变场位移矢量  $\mathbf{R} // \mathbf{b}$ 。在选用不同的操作反射  $\mathbf{g}$  时,  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$  可以为正、负整数或零,若  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ ,此时位错线附近的衍射强度与无缺陷区域的相同,即该位错不显示衬度。对刃型位错,  $\mathbf{R}$  与  $\mathbf{b}$  的方向不一致。 $\mathbf{R}$  可分解为平行于  $\mathbf{b}$  的  $\mathbf{R}_1$  和垂直于滑移面的  $\mathbf{R}_2$  两个分量。当  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$  时,  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_1 = 0$ ,但  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_2$

不一定为零,位错仍可能显示衬度。所以,对刃型位错,只有在  $g \cdot b=0$  和  $g \cdot R_2=0$  同时成立的条件下,位错才不显示衬度。但是,由于  $R_1$  是  $R$  的主部,当  $g \cdot b=0$  时引起的衬度很模糊,将  $g \cdot b=0$  作为位错衬度消失的判据仍近似有效。对混合位错,尽管像衬度消失的条件  $g \cdot R=0$  更不容易满足,但同样可以把  $g \cdot b=0$  视为衬度消失的一个实际可行的有效判据。

### (2) 层错

层错是平面型缺陷,它与完整晶体间的边界是不全位错,层错两侧面的晶体具有相同的位向,但彼此间有一恒定的不等于点阵平移矢量的位移  $R$ 。在面心立方晶体中,层错可以由  $(1/2) \langle 110 \rangle$  型全位错分解形成,如在  $(111)$  面上  $(1/2)[10\bar{1}]$  位错分解为两个不全位错:  $(1/2)[10\bar{1}] \rightarrow (1/6)[2\bar{1}\bar{1}] + (1/6)[11\bar{2}]$ , 在该  $(111)$  面上两不全位错  $(1/6)[2\bar{1}\bar{1}]$  和  $(1/6)[11\bar{2}]$  之间的区域即为层错。通常将两个不全位错连同夹在中间的层错称为扩展位错。层错能的高低决定了两不全位错扩展的宽度,亦即层错的宽度。上述层错所引起的附加位角  $\alpha = 2\pi g \cdot R = 2\pi(Ha^* + Kb^* + Lc^*)g \frac{1}{6}(a+b-2c) = \frac{\pi}{3}(H+k-2L)$ 。因为  $H$ 、 $K$ 、 $L$  全奇或全偶,  $\alpha$  只能是  $2n\pi$ 、 $\pm \frac{2\pi}{3} + 2n\pi$ ,  $n$  为整数。在  $\alpha$  不为  $2\pi$  的整数倍的情况下,当层错面平行于样品膜表面时,层错区域显示为均匀的亮区或暗区;当层错面倾斜于样品膜面时,层错显示为平行于层错与样品上、下膜面交线的亮、暗条纹,在满足运动学近似的条件下,其深度周期为  $1/s$ 。

层错总是和其边界的不全位错联系在一起,由于不全位错 Burgers 矢量  $b_p$  不等于点阵的平移矢量,  $ggb_p$  不一定为整数。对肖克莱位错和弗兰克位错,通常认为,  $ggb_p=0$  和  $\pm \frac{1}{3}$  时不可见,  $ggb_p = \pm \frac{2}{3}$  或整数时可见,肖克莱位错包围的层错,经常与样品上、下膜相截,图 8.38(a) 是其衬度特征的示意图, (b) 是样品内层错的衍衬图。

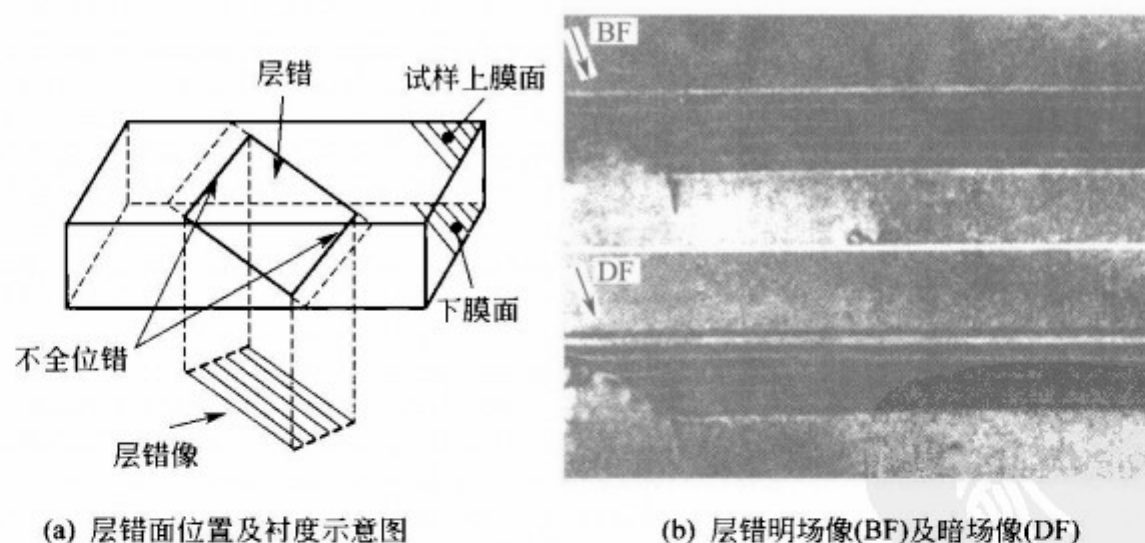


图 8.38 层错的衬度特征

### (3) 界面的衍射

界面对材料的性能有重要的影响,透射电镜是研究界面结构的有力工具。通过电子衍射和衍衬分析可以精确测定界面两侧晶体的位向关系、界面对于晶体的位向,观察分析界面的精细结构,如界面台阶、界面位错等。图 8.39 是一个晶粒与其周围 5 个晶粒间界面的电子衍衬像。相应于界面两侧晶粒的不同位向关系,形成具有不同  $\sigma$  值的晶粒边界,晶粒间的取

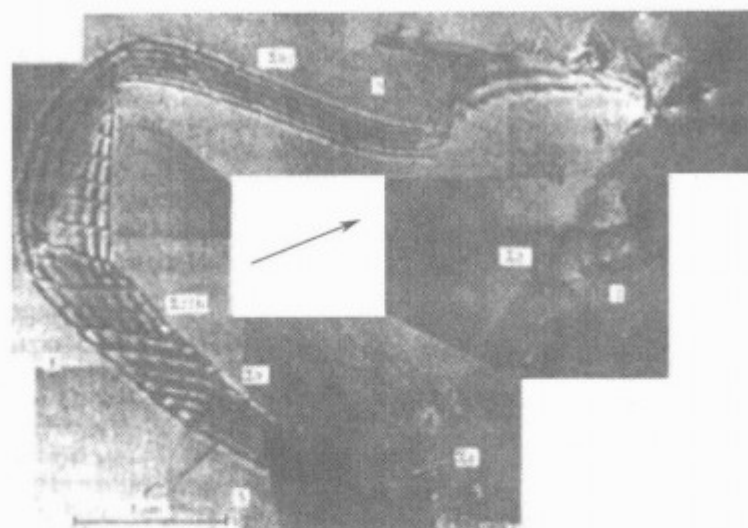


图 8.39 晶粒 (1) 与周围 4 个晶粒 (2, 3, 4, 5) 间晶粒边界的衍射像

射谱图只有两类，表明这些  $\gamma$  层片间为  $120^\circ$  旋转孪晶关系，图中  $L_2$ 、 $L_5$  为  $\alpha_2$  层片，其余为  $\gamma$  层片。

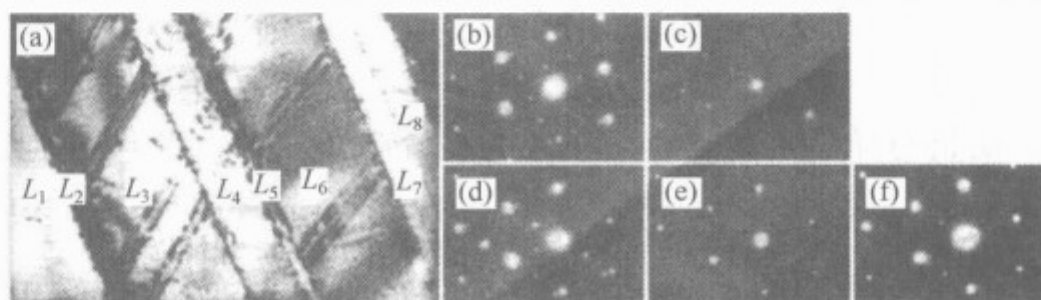


图 8.40 NiAl(7) 合金中的析出相

## 8.9 扫描电镜

### 8.9.1 工作原理

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 的工作原理可借图 8.41 说明。由热阴极电子枪发射出的电子在电场作用下，经过 2~3 个电磁透镜的作用，在样品表面聚焦成为极细的电子束 (最小直径为  $1 \sim 10\text{nm}$ )。该细电子束在末透镜上方的双偏转线圈作用下，在样品表面扫描。被加速的电子束与样品室中的样品相互作用，激发样品产生出各种物理信号，其强度随样品表面特征而变。与闭路电视系统类似，样品表面不同的特征信号，被按顺序、成比例地转化为视频信号。通过对其中某种物理信号的检测、视频放大和信号处理，调制阴极射线管 (CRT) 的电子束强度，从而在 CRT 荧光屏上获得能反映样品表面特征的扫描图像。

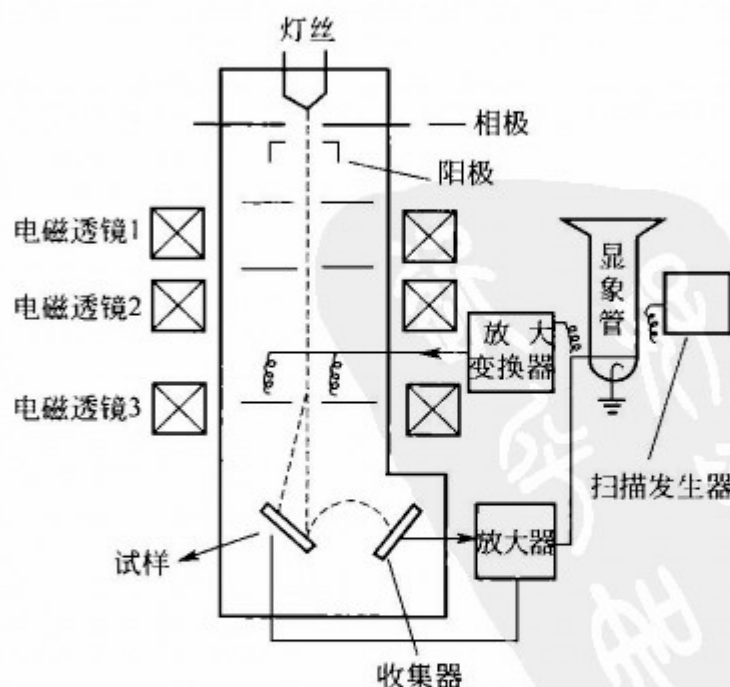


图 8.41 扫描电镜原理示意图

向可以与精确 CSL (重点位向) 取向有微小的偏离，这种偏离通过界面上的二次晶粒边界位错网协调。

### 8.8.4.2 组织观察

选区衍射使得能够在组织形貌观察的同时进行晶体的结构和取向分析。图 8.40 是经  $\alpha + \gamma$  两相区热处理后的 TiAl 基合金中层状组织的衍射分析照片，(a) 是明场像，(b) 对应于层片  $L_1$ 、 $L_2$  和  $L_3$  的选区衍射谱，(c) 对应于  $L_3$  和  $L_4$ ，(d) 对应于  $L_4$ 、 $L_5$  和  $L_6$ ，(e) 对应于  $L_6$ ，(f) 对应于  $L_6$ 、 $L_7$  和  $L_8$ 。从衍射谱图上可以看出，图中的  $\gamma$  层片所对应的衍射谱图只有两类，表明这些  $\gamma$  层片间为  $120^\circ$  旋转孪晶关系，图中  $L_2$ 、 $L_5$  为  $\alpha_2$  层片，其余为  $\gamma$  层片。



### 8.9.2 像衬原理

高能电子入射固体样品时,与样品的原子核和核外电子发生弹性或弹性散射,这个过程可激发样品产生各种物理信号(如二次电子、背散射电子、吸收电子、透射电子、特征 X 射线、俄歇电子等)。样品微区的特征(如形貌、原子序数、化学成分、晶体结构或位向等)不同,则在电子束作用下产生的各种物理信号也不同,这使得阴极射线管荧光屏上不同的区域会出现不同的亮度,从而获得具有一定衬度的图像。所以像的衬度就是像的各部分强度相对于其平均强度的变化。

扫描电镜可以通过样品上方的电子检测器检测到具有不同能量的信号电子,通常的信号电子有二次电子、背散射电子、吸收电子等。

#### 8.9.2.1 二次电子像衬度及特点

在单电子激发过程中被入射电子轰击出来的核外电子叫做二次电子,二次电子信号主要来自样品表层 5~10nm 深度范围,能量较低(小于 50eV)。

若入射电子束强度为  $I_0$ ,二次电子信号强度为  $I_s$ ,则二次电子产额为:

$$\delta = I_s / I_0$$

影响二次电子产额的因素主要有以下几种。

##### (1) 二次电子能谱特性

图 8.42 是一个经过归一化处理的二次电子能谱,可以看出大量二次电子能量只有几个 eV,它很容易受到附近电场的影响。信号检测器正是利用这一点来提高收集效率。

##### (2) 入射电子的能量

由于入射电子必须具有足够高的能量才能克服材料表面的势垒从样品中激发出足够的二次电子信号,因此入射电子的能量必须达到一定的值才能保证  $\delta$  不为零,而且  $\delta$  将随入射电子能量的增大而增加,但当  $\delta$  达到某最大值后,入射电子能量再增大, $\delta$  不再增加,反而降低。

##### (3) 材料的原子序数

一般来说两者的关系并不密切,随  $Z$  的增加, $\delta$  略有增加。

##### (4) 样品倾斜角 $\theta$

对于光滑表面来讲,当入射电子的能量大于 1keV 时,二次电子产额  $\delta$  与样品的倾斜角  $\theta$  大致符合关系:  $\theta \propto (\sec\theta)^n$ ,  $n=1.3$  (轻元素)、 $n=1$  (中等元素) 或  $n=0.8$  (重元素)。

二次电子像衬度主要有以下 3 类。

##### (1) 形貌衬度

对扫描电镜而言,入射电子的方向是固定的,但是由于试样表面有凹凸,导致电子束对试样表面不同处的入射角不同。如图 8.43(a) 和 (b) 所示,试样中 A、B 两平面的入射角  $\alpha$  是不同的,由二次电子的发射规律知道,入射角  $\alpha$  越大,二次电子产额越高。在扫描电镜中,二次电子的探测器的位置是固定的,故试样表面不同取向的小平面相对于探测器的收集角也不同,发射出的二次电子数量不同,图像上的亮度也不同。例如, A 区的入射角比 B 区大,发射的二次电子要多。另外,探测器相对于 A 区方位也比 B 区更有利,即 A 区的信号比 B 区的信号大,所以图像上 A 区比 B 区亮。

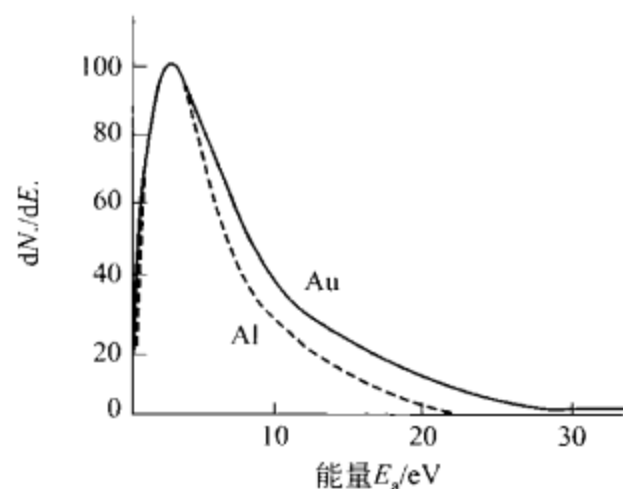


图 8.42 二次电子能谱

实线为 Al 的计算结果,虚线为 Au 的计算结果

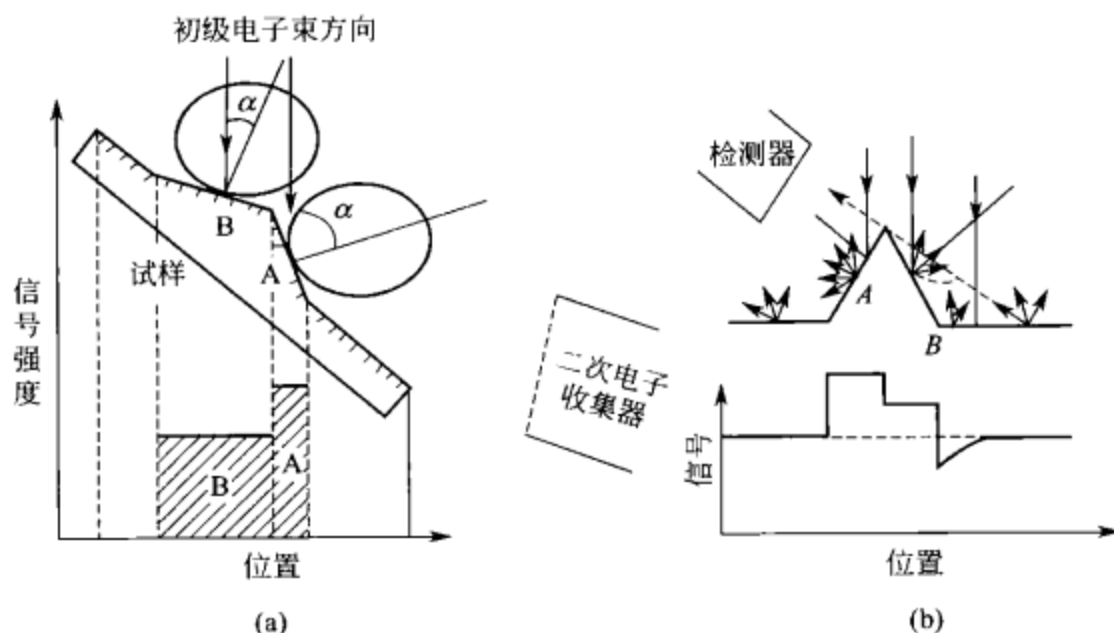
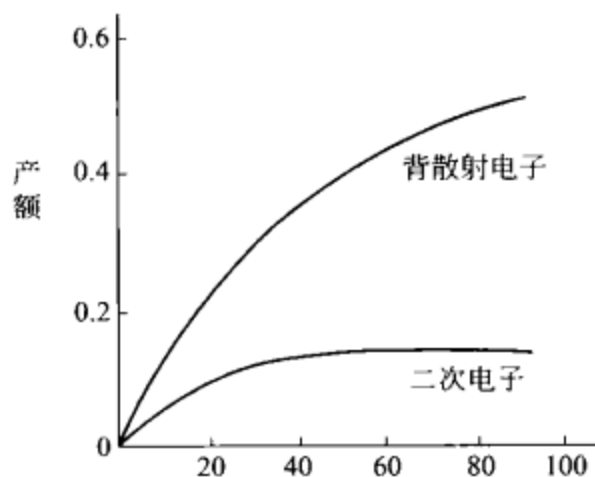


图 8.43 表面形貌引起的衬度

## (2) 原子序数差异造成的衬度

如图 8.44 所示, 二次电子的产额随原子序数  $Z$  的变化不如背散射电子的产额随原子序数变化那么明显。当原子序数  $Z$  大于 20 时, 二次电子的产额基本上不随原子序数变化, 只有  $Z$  小的元素的二次电子产额与试样的组分有关, 故二次电子衬度像一般不被用来观察试样成分的变化, 而被用来观察表面形貌的变化。

图 8.44 散射电子产额与原子序数  $Z$  的关系

## (3) 电压差造成的衬度

试样表面若有电位分布的差异, 会影响二次电子的发射。二次电子在正电位区逸出较困难, 而在负电位区逸出就容易, 故正电位区发射的二次电子较少在图像上显得较暗, 而负电位区发射二次电子多, 在图像上显得较亮, 这就形成了电压衬度。另外, 试样表面的几何形貌也会影响电压衬度, 如试样表面起伏太大, 会减弱图像上由于电位差引起的衬度变化。故观察电压衬度, 试样表面要平整。

## 8.9.2.2 背散射电子像衬度及分类

背散射电子是被固体样品原子反射回来的一部分入射电子, 其中包括弹性散射电子和非弹性散射电子。背散射电子的产额是指一个入射电子能产生一个能量大于 50eV 的背散射电子的概率。若入射电子的强度为  $I_0$ , 背散射电子的信号强度为  $I_R$ , 则背散射电子的产额为

$$\eta = I_R / I_0$$

影响背散射电子产额的因素如下。

(1) 原子序数  $Z$ 

背散射电子的产额  $\eta$  是随原子序数  $Z$  的增加而增加的。如碳原子序数  $Z=6$ , 背散射系数  $\eta < 10\%$ ; 铀原子序数  $Z=92$ , 背散射系数  $> 50\%$ 。对于  $Z < 40$  的元素, 背散射系数随原子序数的变化较为明显, 一般规律如图 8.45 所示。

(2) 入射电子能量  $E_0$ 

当入射电子能量  $E_0 = 10 \sim 100 \text{ keV}$  时, 可近似认为  $\eta$  与  $Z$  无关; 当  $E_0 < 5 \text{ keV}$  时, 高  $Z$



与低  $Z$  元素间背散射电子产额的差别较小。

### (3) 样品倾斜角 $\theta$

当  $\theta < 50^\circ$  时, 背散射电子的产额  $\eta$  不随  $\theta$  变化, 当  $\theta$  由  $50^\circ$  增大到  $90^\circ$  时, 背散射电子产额  $\eta$  增大到直至接近于 1。

背散射电子衬度主要有以下两类。

#### (1) 成分衬度

由于背散射电子信号强度随原子序数的变化比二次电子大得多, 所以背散射电子有较好的成分衬度。样品表面上平均原子序数较高的区域, 产生较强的信号, 在背散射电子像上显示较高的亮度。复杂样品中, 元素原子序数相差较大的可提供高衬度信号。

#### (2) 形貌衬度

背散射电子也可以用来显示样品的表面形貌, 但它对表面形貌变化的敏感度不如二次电子, 这是因为背散射电子的能量较高, 离开样品表面后沿直线轨迹运动, 检测器只能检测到直接射向检测器的背散射电子, 有效收集的立体角较小, 信号强度较低, 那些背向检测器区域所产生的背散射电子就无法达到检测器, 结果在图像上造成阴影, 掩盖了部分细节。

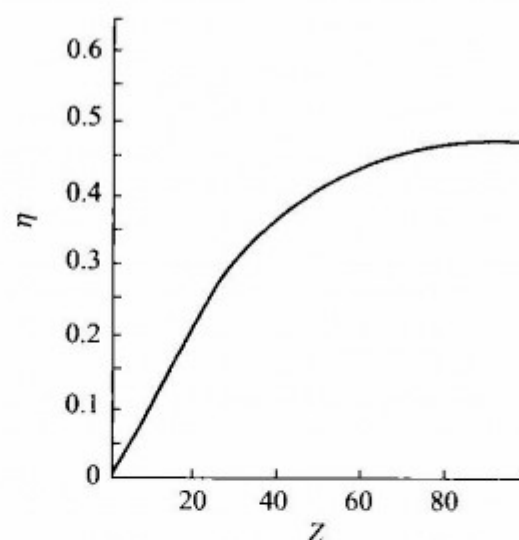


图 8.45 背散系数与原子系数的关系

### 8.9.3 金属材料的几种典型断口的扫描电镜分析

扫描电镜主要用于看块状材料的表面形貌和对样品表面进行化学成分分析。若是观察断口的形貌, 则要很好的保护断口 (对非导电材料要喷涂金或碳让其导电, 否则, 电荷积累在表面无法观察)。

不同材料有不同的性质, 这些性质会反应在断口的形貌上, 根据断裂面的形貌, 可观察材料的晶界由于范性形变, 塑性如何。下面我们介绍金属材料的几种典型断口。

#### (1) 解理断裂

解理断裂是指材料在正应力作用下沿一定的结晶学面发生分离, 这一定的结晶学面称为解理断裂。一般呈脆性特征, 很少塑性变形, 宏观上为结晶状。解理断裂通常发生在体心立方和密排六方点阵的金属和合金中。



图 8.46 河流花样

金属和合金的解理断裂常常不是沿一个晶面, 而是沿很多晶面, 即沿着一族相互平行, 位于不同高度的晶面以不连续方式裂开。在不同高度解理面之间有台阶, 在解理裂纹的扩展过程中, 众多台阶因裂纹前沿的移动而汇成“河流花样”, 如图 8.46。

金属和合金的点阵只有在一个晶粒范围内才连续, 所以较平的解理面只能在一个晶粒内出现, 并以此反映出晶粒尺寸。当解理裂纹穿过小角晶界时, 河流花样连续变化 (见图 8.47)。当解理裂纹穿过大角晶界时, 河流花样呈不连续变化 (见图 8.48)。解理断口

上的另一特征是具有“舌状”花样, 它是由于体心立方晶体沿着孪晶界面产生二次解理所致。

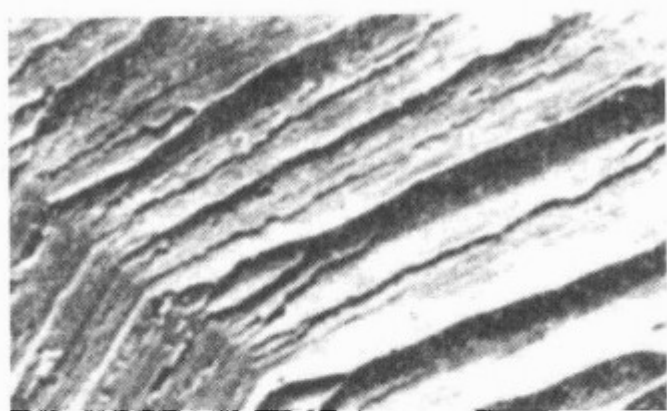


图 8.47 小角晶界处河流花样呈连续性



图 8.48 扭转晶界处河流花样呈不连续状

## (2) 沿晶断裂

沿晶断裂是由于外部环境或内部析出相、夹杂物和元素在晶界上偏析使晶界弱化而引起的，呈脆性断裂。特征为冰糖状断口（图 8.49）。

应力腐蚀和氢脆在很多材料中也能引起沿晶断裂。

应力腐蚀是金属在弱腐蚀介质中和小应力作用下产生的破坏方式，它可以使材料产生沿晶断裂，也可以产生穿晶断裂，这由合金类型、介质种类、应力大小、温度高低而定。

氢脆是由于氢扩散到钢中而造成的一种脆性断裂。断口形貌可以是穿晶断裂，也可以是沿晶断口（图 8.50）。



图 8.49 沿晶断裂

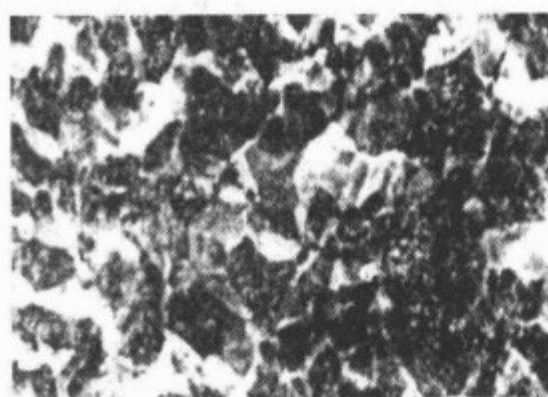


图 8.50 氢脆沿晶断裂

## (3) 疲劳断裂

疲劳断裂是在交变载荷下多次循环后发生的断裂。疲劳断裂的宏观特征是有疲劳弧线和疲劳沟线。疲劳断裂的微观特征是有疲劳带（图 8.51），有时还有轮胎花样。

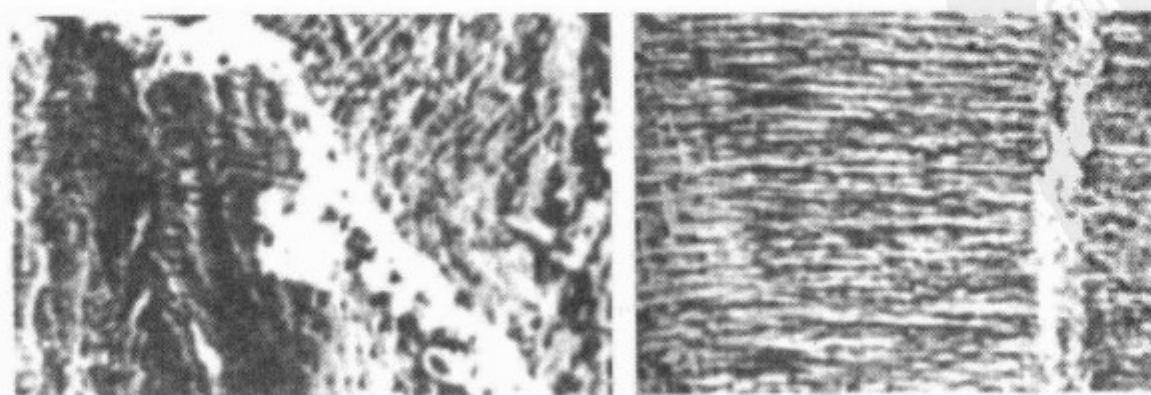


图 8.51 铜的疲劳条带

## 8.10 高分辨率分析扫描电镜

扫描电镜是一种研究物质的表面微观世界的一种全能显微镜，它可以通过二次电子像来研究试样表面的精细结构；通过背反射电子像来研究不同相区域的物质原子序数差异；通过电子通道花样来研究有关结晶学知识，通过 X 射线波谱或 X 射线能谱去进行表面的元素组成及其分布分析等。但当同时进行上述各种分析时，由于各项分析所要求工作条件的相互制约关系，其分析质量往往低于单项分析的结果，特别是会严重降低图像的分辨率。因此，如何兼顾上述各种综合分析的高质量要求，发展一种高分辨率的分析扫描电镜，也一直是人们所追求的目标。从目前来看，日本电子公司的新产品 JSM880 型扫描电镜是一种兼顾综合分析性能的扫描电镜，其主要性能指标如下：

分辨率	1.5 (二次电子像), 6nm (背散射电子像)
放大倍数	10~300,000 倍
电子枪	LaB <sub>6</sub> 电子枪
加速电压	1~40kV
真空度	$1 \times 10^{-5}$ Pa
试样尺寸	12.5nm (直径) × 10nm (高)
移动范围	$x=15\text{nm}$ , $y=25\text{nm}$ , $z=31\text{nm}$ , 倾斜角 $90^\circ$
电子通道花样分析	选区尺寸 = $54\mu\text{m}$
X 射线能谱分析	出射角 = $72^\circ$ , 通过侧面检测方法, 可以采用超薄窗口的检测系统 (UTW-EDS), 可分析极轻元素从 B( $z=5$ ) 到 F( $z=9$ )。

同其它型号的扫描电镜比较，它具有如下特点。

(1) 采用强励磁物镜配合高亮度 LaB<sub>6</sub> 电子枪，二次电子像（精细结构像）的分辨率可达 1.5nm，背散射电子像（物质衬度像）的分辨率可达 6nm，在目前采用热发射式电子枪的扫描电镜中，其图像分辨率是最高的。

(2) 采用一对位置灵敏的环形半导体检测器作为接收背散射电子的标准装置，观察物质衬度的分辨率高。

(3) 可以分析超轻元素从 B( $Z=5$ ) 到 F( $Z=9$ )。

(4) 可以装配分析透射电子的能量分析器，用来阐明物质与电子相互作用，以补充元素

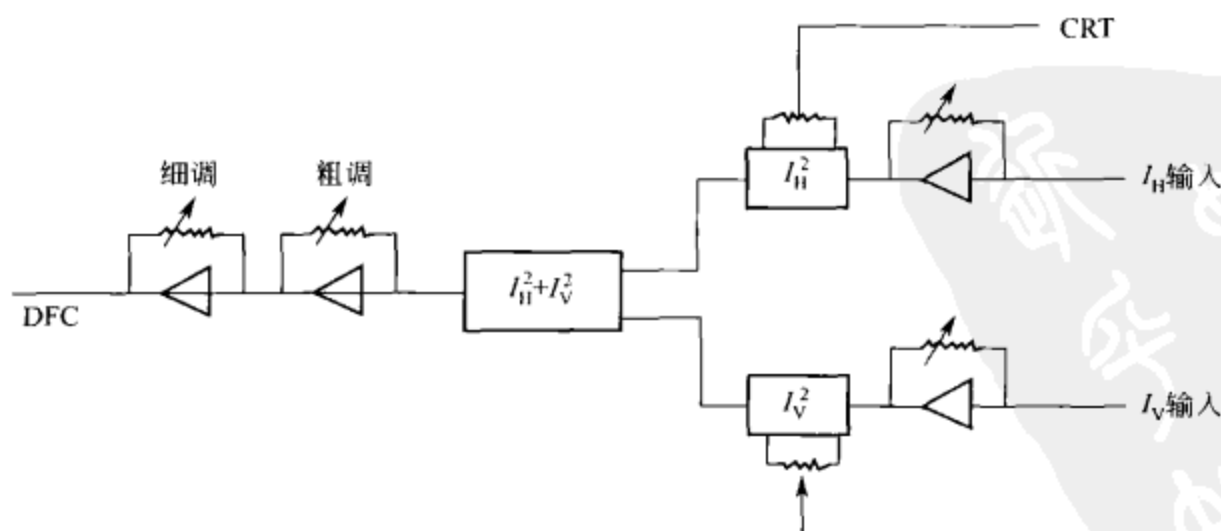


图 8.52 补偿系统方框图

$I_H$ —扫描线圈的垂直偏转电源； $I_V$ —扫描线圈的水平偏转电源；

DFC—动力学聚焦线圈；CRT—显像管

分析(X射线能谱分析)的结果。

(5) 当采用电子通道花样进行结晶学分析时,采用补偿系统以减小物镜的球像差,如图 8.52 所示。

因此,结晶学分析的选区尺寸可以减小到  $3\sim 5\mu\text{m}$ ,比过去扫描电镜的选区尺寸( $10\sim 30\mu\text{m}$ )小得多。

(6) 采用电子计算机控制操作系统,操作简单而且可以避免人为的操作失误。

因此,它是一种能同时满足超微组织观察,及其全元素分析和结晶学分析能力的一种分析扫描电镜。

## 8.11 高分辨率场发射扫描电镜

在材料科学中,随着半导体器件和新材料等高技术的发展,往往要求能对表面的精细结构观察到分子或原子量级的大小,现有的扫描电镜还不能完全满足这方面的要求,因此,发展高分辨率扫描电镜一直是人们所追求的目标。

从仪器的角度,提高扫描电镜的分辨率主要有如下途径。

(1) 降低透镜的球像差以获得小的电子束斑尺寸

扫描电子像的分辨率在一定程度上取决于电子束斑的尺寸。电子束斑的尺寸愈小,相应图像的分辨率愈高。但是电子束斑的最小尺寸受透镜球像差的影响。对于一定的透镜系统来说,其球像差系数和观察时的工作距离有关。工作距离越小,相应球像差系数也愈小。因此,降低透镜球像差系数的途径有二:①改善透镜的设计;②缩短工作距离。

(2) 提高电子枪的亮度

对于一幅扫描图像来说,如果没有足够的衬度和信噪比,则单纯提高其分辨率将失去意义。为了在很小的电子束斑条件下仍保证有足够的衬度和信噪比,解决办法之一是提高电子枪的亮度。因此,在扫描电镜的发展史上,其图像分辨率在很大程度上是受着电子枪亮度的限制。目前,亮度最高的电子枪是场发射电子枪,但这种电子枪需要有极高真空( $10^{-8}\text{Pa}$ )的工作条件。

(3) 提高对成像信息的接收效率

为了在最小束斑条件下仍保证有足够的衬度和信噪比,另一个解决办法是提高对成像信息的接收效率。如果把接收效率提高 10%,在效果上相当于把电子枪的亮度也提高 10%。

(4) 提高样品室的清洁真空度

当对试样表面精细结构进行观察时,如果表面沾污,则无法看到细节,因此,在高分辨观察时要求样品室有较高的清洁真空度,通常要求优于  $1\times 10^{-5}\text{Pa}$ 。

(5) 尽量减小外界震动干扰

当观察倍数大于 1 万倍以上时,外界震动干扰是影响图像分辨率的一个重要因素,因此。需要采用一个高防震系统。

(6) 计算机控制调节图像的质量

当进行高分辨视察时,为了减小人为失误和提高电子光学系统稳定性,图像的聚焦、消像散和亮度-衬度调节等均应由计算机来自动控制。

应用上述原则,近代扫描电镜的分辨率已取得了很大的提高,其中日立公司最近所生产的 S900 型场发射扫描电镜,其分辨率已达到  $0.8\text{nm}$ ,这个指标已很接近透射电镜的分辨率,因此可以说,这是近年扫描电镜发展的最杰出成果,也是扫描电镜自 1965 年正式商品生产以来的一次飞跃发展的标志。



5900 型场发射扫描电镜的主要性能指标如下：

分辨率	0.08nm
放大倍数	100~800000 倍
电子枪	冷场发射电子枪
加速电压	1~30kV
真空度	$1\times 10^{-7}$ Pa (电子枪) $1\times 10^{-5}$ Pa (样品室)
试样尺寸	9.5mm×5mm×2.4mm
移动范围	$x=\pm 3.5$ mm, $y=\pm 2$ mm, 倾斜角 $40^{\circ}$ 。

同其它型号的扫描电镜比较，它具有如下特点。

(1) 采用高亮度场发射电子枪和特殊设计的物镜相结合为了能把试样放在物镜内部以减小球像差，其电子光学系统的设计原理如图 8.53 所示。

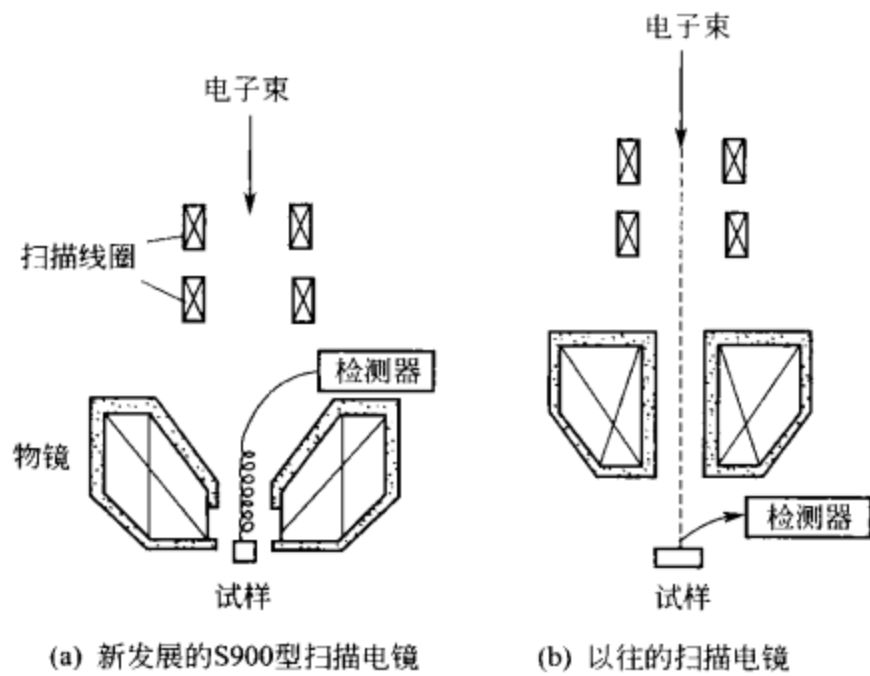


图 8.53 场发射扫描电镜的电子光学系统比较

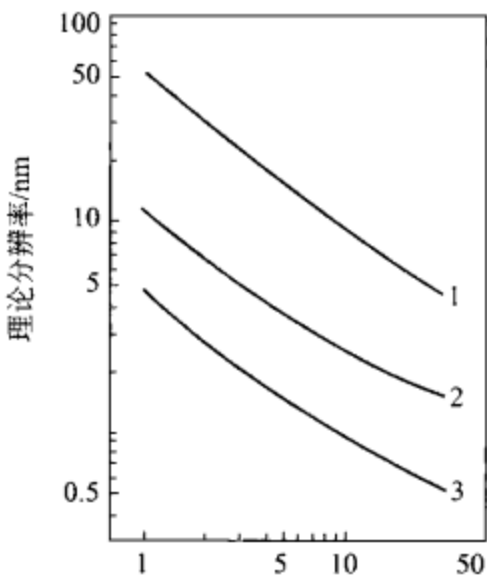


图 8.54 不同电子光学系统的分辨率比较  
1—热电子枪+一般物镜；2—场发射电子枪+一般物镜；3—场发射电子枪+内透镜方式物镜

由于试样可以放到透镜内部，结果透镜的球像差减小，相应可以大大提高图像的分辨率，如图 8.54 所示。

(2) 采用电子计算机系统对扫描电镜进行全面质量控制

电子计算机对扫描电镜的整个控制过程如图 8.55 所示。

从图可以看出，整个电子光学系统和成像系统均由电子计算机进行全面质量控制。

应用这种扫描电镜，可以看到在钨表面上两个原子层（0.45nm）的原子台阶，这种晶面台阶和理论的原子模型有很好的对应关系。今后的发展方向是开发在低加速电压下（1kV）也能得到极高分辨率的图像，以便对陶瓷和氧化物等新型材料开展高分辨的研究工作。

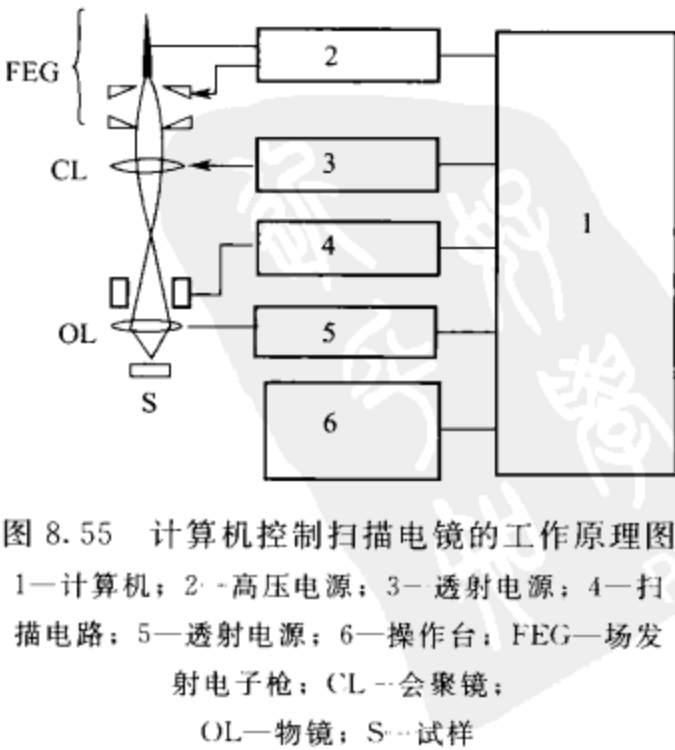


图 8.55 计算机控制扫描电镜的工作原理图  
1—计算机；2—高压电源；3—透射电源；4—扫描电路；5—透射电源；6—操作台；FEG—场发射电子枪；CL—会聚镜；OL—物镜；S—试样



## 8.12 原子力显微镜

### 8.12.1 概述

1986 年 G. Binning 提出了原子力显微镜 (atom force microscope, AFM) 的概念。AFM 克服了 STM 的不足, 它可以用于导体、半导体和绝缘体。AFM 利用了 STM 技术, 也可测量材料的表面形貌, 它的横向分辨率可达  $0.15\text{nm}$ , 而纵向分辨率可达  $0.05\text{nm}$ , AFM 最大的特点是可以测量表面原子之间的力。AFM 可测量的最小力的量级为  $10^{-14} \sim 10^{-16}\text{N}$ 。AFM 还可以测量表面的弹性、塑性、硬度、黏着力等性质。与 STM 一样, AFM 还可以在真空、大气或溶液下工作, 也具有仪器结构简单的特点, 在材料研究中获得了广泛的研究。

### 8.12.2 原子力显微镜的理论基础

当探针尖和试件表面的距离缩小到纳米数量级时, 探针尖端原子和试件表面原子间的相互作用力就显示出来。由于原子间距离缩小产生相互作用, 造成原子间的高度势垒降低, 使系统的总能量降低, 于是二者之间产生吸引力 (范德华力)。如果两原子间距离继续减小接近到原子直径量级时, 由于两原子间的电子云的不相容性, 两原子间的相互作用为排斥力 (库仑力)。原子力显微镜就是通过检测探针尖和试件表面原子间的相互作用力而进行测量的。

### 8.12.3 原子力显微镜的工作原理

图 8.56 是原子力显微镜的仪器构成图。AFM 中为检测出表面力而精细加工的感知杠杆使用了一端支撑的微小弹簧板。在感知杠杆的尖端有半径几十纳米、非常尖的小探针, 感知杠杆从试件表面受到探针的作用力变形。感知杠杆的弹性系数  $K$  一般为已知, 通过用隧道电流或激光束偏移, 来检测感知杠杆在  $Z$  方向上的微小位移  $\Delta Z$ , 可知作用在探针-表面之间的局部力 ( $F=K\Delta Z$ )。一边测定该力, 一边对试样进行机械的二维扫描, 就能得到试样表面力的二维像。为保持力的信号稳定, 一边控制试样  $Z$  方向的位置, 一边扫描试样, 记录各点的移动量, 就可以得到三维的精细形貌像。

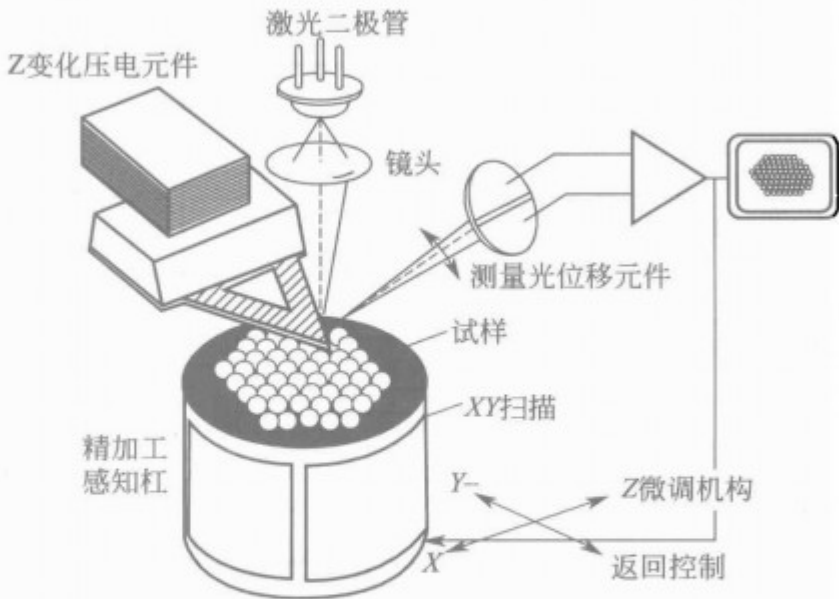


图 8.56 AFM 仪器构成图

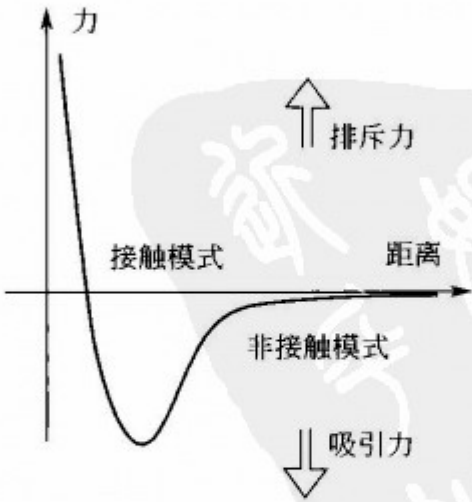


图 8.57 AFM 三种成像模式中针尖-样品间的作用距离和力

### 8.12.4 AFM 的成像模式

AFM 检测试件表面时, 根据针尖-样品的作用距离, 如图 8.57 所示, AFM 成像模式可以分为接触模式 (contact mode)、非接触式扫描成像模式 (non-contact)、轻敲扫描成像 (tapping mode)。

#### (1) 接触模式

在此模式下, 探针始终与试件表面接触并在表面上滑动。针尖-试件的相互作用力, 是接触原子的外层电子相互排斥的库仑力, 库仑力大小为  $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ N}$ 。

采用接触扫描模式时, 针尖直接和试件表面接触, 因此可以稳定获得高分辨率的试件表面微观形貌, 有可能达到原子级的测量分辨率。检测时, 微悬臂作用在探针上的弹簧压力一般很小, 对普通的硬试件不致造成划伤。

#### (2) 非接触扫描成像模式

在非接触扫描模式测量时, 测量的作用力是以范德华力为主的吸引力, 针尖-试件间距离大约为  $5 \sim 20 \text{ nm}$ 。由于范德华力很微弱, 测量灵敏度不高, 常采用微悬臂振动的调制信号检测法、相位成像技术等。这种扫描成像模式下针尖-试件间距离较大, 必然会降低测量分辨率。非接触测量法现在达到的分辨率为纳米级, 很难再达到原子级的测量分辨率。

#### (3) 轻敲扫描成像模式

此模式如图 8.58 所示, 在大气中测量时, 微悬臂受压电晶体或磁性线圈驱动。探针尖敲击运动的方向和被测表面接近垂直, 试件表面材料受横向摩擦力、压缩力和剪切力的影响很小, 不易损坏被测表面。故这种扫描模式可以检测柔软、易碎和黏附性较强的试件, 且不破坏被检测的表面。

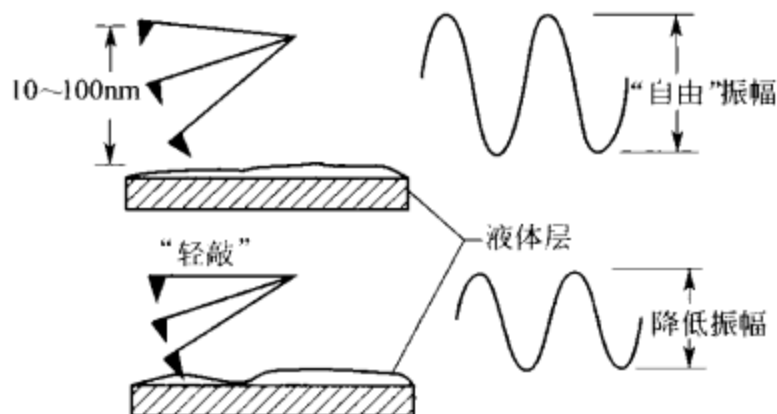


图 8.58 AFM 轻敲扫描时, 针尖震荡示意图

轻敲扫描模式显著提高了 AFM 的检测性能, 它已是高质量 AFM 测量时的基本扫描模式。用这种扫描模式已获得相当多试件的高分辨率图像。

### 8.12.5 针尖-试件之间的相互作用力

AFM 工作时有接触测量、非接触测量和轻敲式测量模式。针尖和试件接触, 将使力作用复杂化, 摩擦力、毛细管力等多种力将掺入测量力, 使力的分析难度增加。现在为简化力的分析, 以非接触测量时的针尖-试件间的相互作用力为代表并忽略各种干扰力, 来研究 AFM 工作时针尖-试件间的相互作用力。

#### 8.12.5.1 相互排斥的库仑力和相互吸引的范德华力

非接触测量时, 如忽略各项干扰力, 则探针和试件在不同距离时的表面原子 (分子、离子) 间的相互作用力, 是相互排斥的库仑力和相互吸引的范德华力的合力。

##### (1) 原子间的排斥力

原子间的排斥力是由于原子外面的电子云相互排斥而产生的, 原子间的排斥力很强, 在 AFM 测量时排斥力在  $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ N}$  数量级, 是短程的相互作用力, 作用距离在  $10^{-10} \text{ m}$ , 随距离增加排斥力迅速衰减。针尖-试件间距变化, 特别是在它们间距极小时, 将显著改变它们周围的电荷密度分布, 产生相互作用力。从图 8.59 可以看出, 针尖原子和石墨表层原子间距离  $S$  改变时原子周围电荷改变的示意图。在图 8.59 中  $S = 0.143 \text{ nm}$ , 在图中, 探针

尖处在石墨晶体的  $H$  位时,  $S=0.249\text{nm}$ 。从图 8.59 看到, 由于原子周围的电子云相互挤压, 必然使原子间产生相互排斥力。

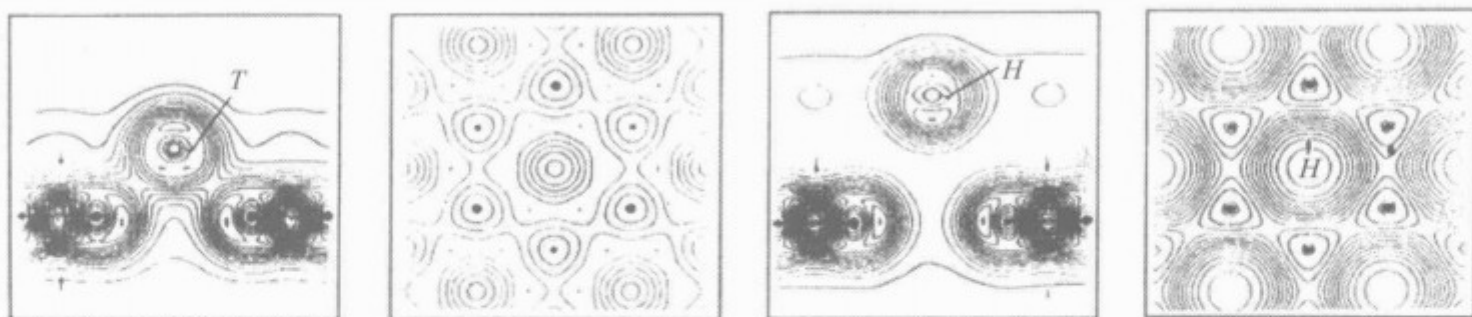


图 8.59 石墨  $H$  位上的两种不同针尖-试件距离时的电荷密度分布图

## (2) 原子间相互吸引力

原子间相互吸引的范德华力是原子或分子靠近时相互极化而产生的微弱引力。范德华力由三部分组成: ①偶极-偶极相互作用力, 即两个偶极之间的作用力; ②偶极-感应偶极间的相互作用力, 偶极子同被它感应的偶极子之间的相互作用力; ③色散力, 它存在于中性的原子或分子间。这些中性的原子或分子的时间平均偶极矩为零, 但是由于电子不断围绕原子核运动, 在某一瞬间可能产生一定的偶极矩, 使得中性原子或分子之间产生瞬间偶极矩作用, 从而产生了色散力。上述三种色散力是范德华力的主要成分。范德华力虽然弱, 但属于长程力, 作用距离可达  $10^{-8}\text{m}$  以上。

可将针尖近似的认为是曲率半径为  $R$  的局部球形, 试件表面是平面, 范德华  $F_v$  可近似表示为:

$$F_v = -\frac{AR}{6} \cdot \frac{1}{Z^2}$$

式中  $R$  探针尖曲率半径;

$Z$  探针尖和试件表面间距离;

$A$  Hamaker 常数,  $A \approx 5 \times 10^{-19}\text{J}$ 。

## 8.12.5.2 针尖-试件原子间作用力和距离的关系

在真空中, 探针尖和试件原子间作用力与距离的典型关系曲线图如图 8.60 所示。当探针尖逐渐接近试件到一定距离  $A$  时, 原子间相互吸引的范德华力开始发生作用。距离继续

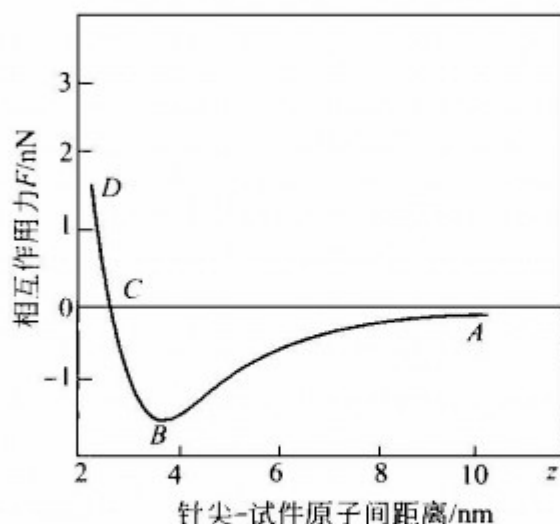


图 8.60 针尖-试件原子间作用力与距离的关系

减小, 范德华力逐渐增加。针尖再接近试件时, 排斥力开始起作用, 但这时排斥力甚微, 范德华力起主导作用, 故吸引力继续增加。到  $B$  点时, 范德华力的增加值等于排斥力的增加值, 这时总的吸引力达到最大值。探针尖在向试件接近时, 排斥力的增加值超过范德华力的增加值, 总吸引力逐渐减小。到  $C$  点时, 排斥力和范德华力相等, 相互平衡, 故总作用力等于零。探针尖再接近试件时, 排斥力值已超过范德华力, 排斥力起主导作用, 总的作用力表现为排斥力。探针尖再继续接近试件时, 排斥力继续增加, 直到针尖和试件接触, 这时排斥力达到最大值。从图中的曲线可看到, 最大的排斥力要比最大的吸引力大很多, 此外利用排斥力作用时, 针尖和试

件是直接接触的, 故 AFM 的测量分辨率和灵敏度较利用吸引力测量时要高很多。

### 8.12.5.3 针尖和试件“接触”的概念

AFM 测量时, 多采用接触测量, 利用排斥力对试件表面进行测量成像。因而首先必须明确针尖和试件接触的概念。

针尖和试件距离逐渐接近时, 它们的原子外围的电子云间将产生相互排斥的库仑力。开始时排斥力极小, 随两者距离的减小, 电子云将相互靠近、接触、压迫, 最后相互渗入, 两者之间的排斥力也逐渐增加。相互接近、相互排斥的过程是个渐变的过程, 因此要严格定义二者从哪一时刻开始“接触”是很难的。

两物体逐渐接近直到接触, 两者之间相互作用力的变化如下: 当两物体逐渐接近时, 二者间相互作用的力开始以范德华力为主, 作用合力是吸引力; 当距离小于某临界值后, 排斥的库仑力成为主导, 相互作用合力成为排斥力。在上述临界点时二者间的作用合力为零。现在公认的物体接触概念是: 当两物体逐渐接近到二者之间的相互作用合力为零的临界点时, 两物体被认为开始“接触”。即当两物体之间相互作用的合力是排斥力时, 这两物体被认为是相互接触的; 两物体之间相互作用的合力是吸引力时, 这两物体被认为是相互不接触的。

### 8.12.5.4 AFM 的接触测量和不接触测量

根据上述接触的定义, 凡是利用针尖-试件间排斥力进行测量的 AFM, 无论这排斥力有多么微弱, 都被认为是属于接触测量。接触测量时只要能控制检测时的排斥极微弱, 探针即不会划伤试件。

图 8.61 为 AFM 接触测量和不接触测量时所实际采用的力区段。接触测量时为避免针尖划伤试件表面, 在测量灵敏度允许的条件下, 利用排斥力尽量小的区段。随着微力测量技术的发展提高, 现在的 AFM 接触测量时, 典型的针尖-试件表面原子间的排斥力为  $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ N}$ , 并尽量接近最大吸引力的区段, 因为利用这一力区段, 可在 AFM 不接触测量时达到最高的测量灵敏度。不接触测量不利用“针尖-试件表面距离小且吸引力小”的力区段, 这是因为此时针尖-试件过分接近, “不接触”不易控制, 很容易导致针尖-试件的直接接触。

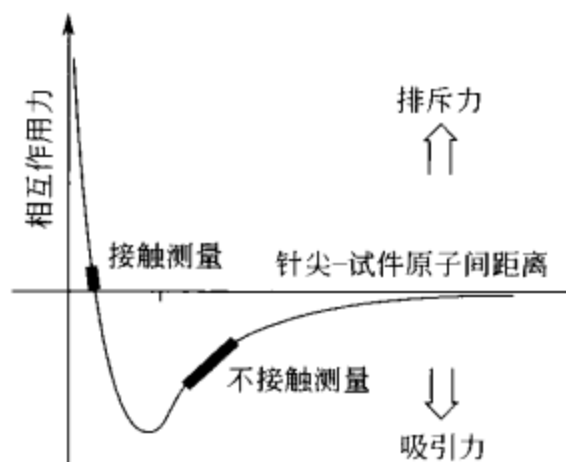


图 8.61 AFM 接触测量和不接触测量时的力区段

在空气中测量时, 试件表面的吸附水膜会产生额外的毛细力, 使检测用的排斥力不能降得很小, 测弹性模量低的软质试件时, 有可能产生针尖划伤试件。AFM 在液体中进行测量时, 毛细力消失, 使检测用的排斥力可以达  $10^{-11} \text{ N}$  量级, 这时检测软的生物细胞等, 也能正确测量成像。

## 8.12.6 原子力显微镜的应用

### 8.12.6.1 原子力显微镜在聚合物表界面研究中的应用

AFM 对高分子的研究发展十分迅速, 已经成为高分子科学的一个重要手段, 主要有: ①高分子表面形貌和纳米结构的研究; ②微观尺寸下材料性质的研究; ③多组分样品的相分布研究; ④亚表面结构的研究。

AFM 可以用在聚合物表面形态、纳米结构、链堆砌和构象方面的研究。如图 8.62 和图 8.63 所示为常规的 AFM 在聚合物方面的应用。高分子的形貌可以通过接触式 AFM、轻敲式 AFM 来研究。一般说来, 针尖与样品接触的尺寸为几纳米。接触面积可以通过调节针尖



和样品的接触力来改变,接触力越小,接触面积就越小;同时也减少了针尖对样品的破坏。为了获得高分辨图像,人们采用各种方法对样品进行微力检测。在空气中扫描样品时,由于水膜的存在使得样品与针尖有较强的毛细作用,这就加大了针尖与样品的表面作用力。为了消除毛细作用,人们提出在液相中扫描样品。液相中扫描聚乙烯时可得到几纳米的扫描力。除了用高度图来研究高分子表面形貌外,还可以用侧向力图来获得样品精细结构。对于平整的样品表面来讲,侧向力图可以反映样品不同区域的摩擦力。而对于起伏不平的表面来讲,侧向力图像有助于形貌特征的研究。使用侧向力成像的缺点是它对样品表面有机械损伤。轻敲式 AFM 弥补了这一缺点。轻敲式 AFM 以针尖轻轻敲击样品表面成像,大大减小了针尖对样品的形变和破坏。在水中使用轻敲式 AFM 成像能得到更理想的图像效果。



图 8.62 轻敲式 AFM 获得的聚偏氟乙烯球晶 ( $\alpha$  和  $\gamma$  相) 高度图像

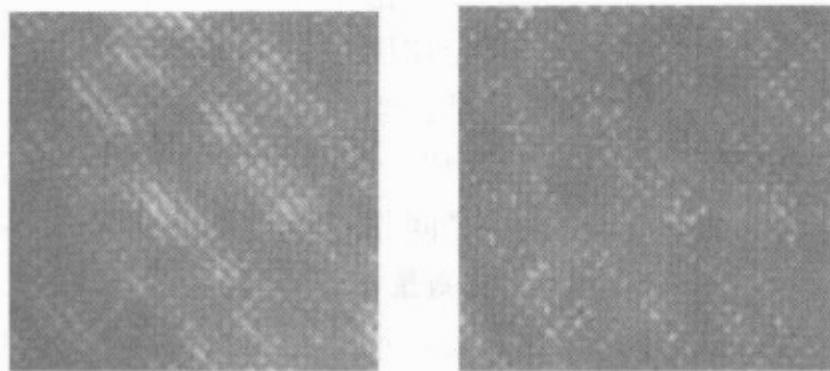


图 8.63 轻敲式 AFM 下获得的多孔全同立构聚丙烯膜的高度 (a) 和振幅 (b)

#### 8.12.6.2 原子力显微镜在生物材料中的应用

AFM 不仅仅作为一种测试材料表面形貌的工具,在研究生物材料表面和界面的结构、性能、动力学和处理等方面也起到了重要的作用。在药物缓释、组织工程或者对生物相容性的研究等方面,生物材料学者都需要减少生物材料体系功能基团的结构尺寸,从而研究在很小尺寸上生物材料结构和性能的关系,特别是对生物材料的结构、表面粗糙度、化学性质、机械强度和具有生物活性分子的生物材料的界面进行研究。

##### (1) 对生物材料与生物分子界面间的相互作用的研究

AFM 可用于研究在不同温度下的空气中,蒸馏水中和缓冲溶液中的蛋白-生物材料界面。因此很难直接对同样品的研究进行比较。经常使用 XPS 或者接触角测试来表征生物材料表面的物理、化学性质和吸收蛋白质的数量,然后将这些试验的结果与 AFM 实验结果结合起来进行解释。AFM 对于蛋白质-生物材料之间界面最经典的研究还是用于研究吸收超结构的形貌或者构象,以及吸收的蛋白质分子的尺寸方面。另外,蛋白质的模式和识别,蛋白质分子和生物材料之间的黏附力也可以由 AFM 研究。在蛋白质-生物材料界面被吸附蛋白质的 AFM 成像可以显示出蛋白质网络和吸附蛋白质的其它超结构。

##### (2) 对生物材料断裂性能的研究

在研究生物材料本体性质方面,AFM 一般使用断面观察来测试生物材料的组成。断面观察可用于观察拉力测试拉断的生物材料的内部本体性质,可以对断裂的机理进行定性的解释。断面观察主要集中研究影响断面引发的原理和方法。Jandt 等人采用 AFM 敲击式模式中高度和悬臂震荡振幅的结果对合成牙齿的断面进行了研究。这种复合物中包含 40% 二氧化硅填料,尺寸大小约为  $0.02 \sim 0.07 \mu\text{m}$ 。除此之外,复合物中还包含几种用于二氧化硅表颗粒和聚合物支架的粘接剂。图 8.64 显示了样品冲击断面表面的填料颗粒和周围的聚合物



支架形貌。在图 8.64(a) 中，我们可以观察到填料颗粒稳定的嵌在聚合物支架中，观察不到装填粒子脱离。在受冲击后的断面 [图(b)] 中，可以看到大多数填料颗粒周围的边缘，这是由硅加强界面的变形导致在断裂过程中界面的压力集中造成的。AFM 还可以用于观察到断裂表面的粗糙度  $R_a$  和不规则碎片的尺寸，这可以对断裂表面的复杂几何水平进行表征。这两个参数对于生物材料断裂表面的解释都是非常有用的。

8.12.6.3 原子力显微镜的“纳”操作

在 AFM 中，针尖可作极微小的移动（最小位移为  $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ nm}$ ），这个性质用来做“纳操作”。例如，用针尖拨动表面的原子，让它们改变原先的位置。图 8.65 给出了这样的一个例子，人们在铜 (111) 表面，用 AFM 技术放上一些铁原子，并让其排列成中文的“原子”两字。

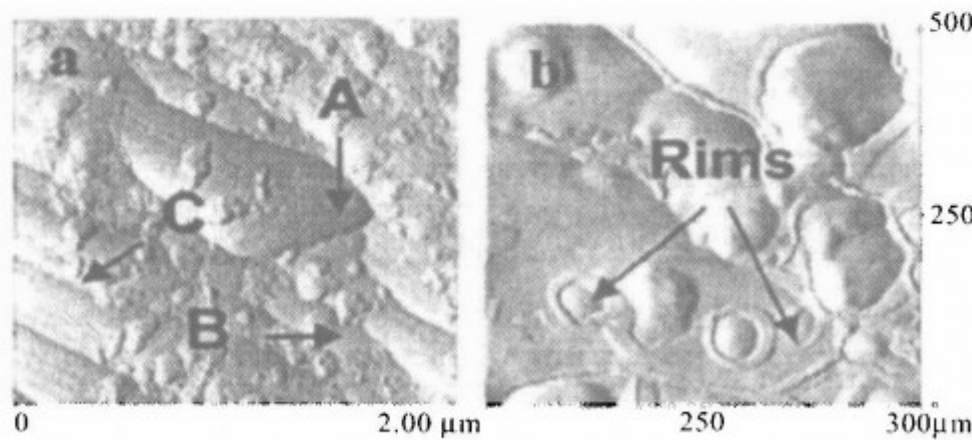


图 8.64 牙齿断面的 AFM 图

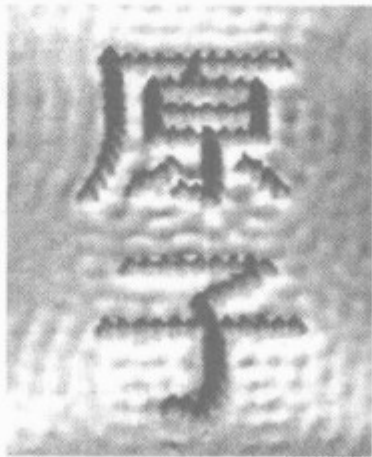


图 8.65 在铜 (111) 面上用 AFM 将铁原子排成“原子”两字

8.13 二次离子质谱 (SIMS)

当一束加速的离子轰击真空中的待分析样品表面时，会引起表面的原子或分子溅射，其中的带电离子称为二次离子。将二次离子按质荷比分开并采用探测器将其记录，便得到二次离子强度按质量（质荷比）分布的二次离子质谱。二次离子质谱可以鉴别包括氢及其同位素在内的所有元素。并且二次离子来自样品表面，所以是一种有效的用于成分分析的表面和微区分析技术。

8.13.1 二次离子质谱仪的基本组成和数据显示模式

二次离子质谱仪基本组成及数据显示模式如图 8.66 所示。由四部分组成：①一次离子束源及光学系统；②样品台；③二次离子的收集、能量分析、质谱分析及探测器；④电子学及数据处理系统。

二次离子质谱分析数据显示模式有三种：①二次离子质谱，即二次离子数对质荷比的函数；②成分-深度图，即二次离子数对溅射时间的函数；③二次离子成像，即二次离子数在表面的微观横向分布。

8.13.2 二次离子质谱分析方法

按照分析时采用不同的仪器参数以达到不同的分析目的，二次离子质谱可以分为以下几种方法。

- (1) 静态二次离子质谱

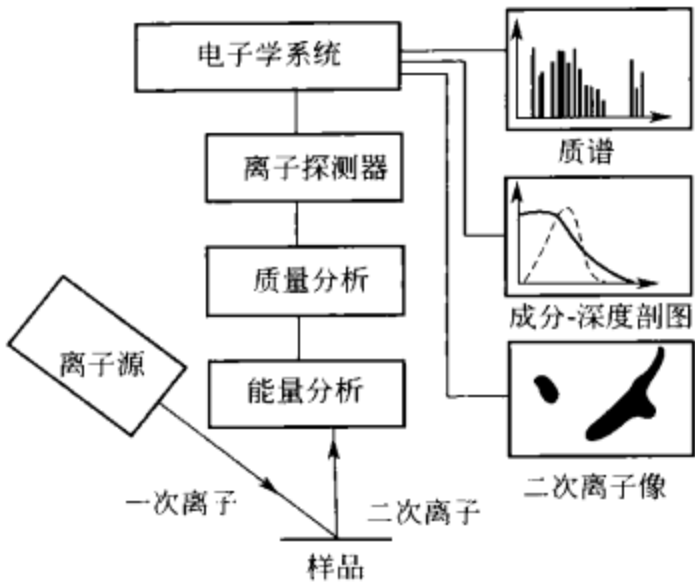


图 8.66 二次离子质谱仪的基本组成及其数据显示模式

采用较低的离子能量和离子束流，使溅射率降低到表面单电子层，即分析时深度的变化可以忽略不计。因而它是真正意义上的表面分析。静态二次离子质谱的表面灵敏度很高，可探测面密度为 0.1% 单电子层的元素质量分数。

(2) 动态二次离子质谱

采用较高离子能量和较大离子束流对表面进行快速剥蚀，不断地对新鲜表面进行分析，从而检测到的是体内的成分。动态二次离子质谱可以检测到百万分之几甚至十亿分之几（体积质量分数）的微量。二次离子质谱分析也被称为痕量元素的体分析；静态和动态二次离子质谱的特点如表 8-1 所示。

表 8-1 静态和动态二次离子质谱特点比较

SIMS 模式	真空度/Pa	束流强度/A	束斑直径	离子能量/keV	研究对象或用途
静态	$<10^{-6}$	$<10^{-10} \sim 10^{-8}$	毫米	0.3~5	痕量分析
动态	$<10^{-4}$	$>10^{-7}$	微米至亚微米	5	表面吸附物、有机物

(3) 成分-深度分析

选取二次离子质谱上的一个峰或几个峰，在较高的溅射速率下连续记录其强度随时间的变化，得到近表面层的成分-深度图。这也是动态二次离子质谱分析。

(4) 二次离子成像

二次离子质谱的二次离子成像功能是利用专用的二次离子质谱仪——离子微探针和离子显微镜来实现的。

① 离子微探针 离子微探针类似扫描电子显微镜。它采用聚焦一次离子束在样品表面扫描，逐点从束斑区域选出一定  $m/e$  值的二次离子在阴极射线管荧光屏上成像，其空间分辨率取决于一次离子束的直径。

② 离子显微镜 离子显微镜类似透射电子显微镜，采用散射离子束从整个成像面上同时收集二次离子。谱仪的离子光学系统保证位敏探测器输出信号与二次离子在样品表面的产生地点有一一对应的关系，从而在通道板上得到某种二次离子的分布图像。离子显微镜图像的分辨率受离子光学系统的像差影响。离子显微镜的成像方式称为二次离子质谱的直接成像。离子微探针和离子显微镜的特点比较见表 8-2。

表 8-2 离子微探针和离子显微镜的特点比较

特征	束流强度	束斑直径/ $\mu\text{m}$	分析区/ $\mu\text{m}$	横向分辨本领	探测极限/%
离子探针	0.1~100pA	$<1$	10	约 100nm	约 0.1
离子显微镜	1nA~1 $\mu\text{A}$	100	150	约 1 $\mu\text{m}$	约 $10^{-4}$

二次离子质谱探测灵敏度高，在适当的条件下（灵敏度强烈依赖于样品的组成和实验条件），探测极限可以达到百万甚至十几亿分之几的元素质量分数。加上可以分析所有元素，这就构成了二次离子质谱分析方法的优势。二次离子质谱也有其缺点，其分析对样品是破坏的，而且进行定量分析也十分复杂。

8.14 界面研究新技术

8.14.1 引言

材料界面的研究是一项十分活跃的前沿研究领域，它是发展新材料、新器件以及新技术的重要基础。复合材料要求获得高结合强度的材料界面；微电子和光电子工业中超点阵材料的发展则对界面的原子结构提出了更为严格的要求；近年来迅速发展的分子器件也涉及界面问题，所以界面的研究是材料科学中的一项极为重要的基础研究。

界面研究对探测技术的发展不断提出了挑战。在过去几十年中发展起来的 X 射线技术、高分辨率电镜等虽然能够用于界面的研究，但都或多或少地存在局限性。20 世纪 80 年代发展起来的 STM 和 AFM 是目前分辨率最高的显微分析技术，但这种技术却不能对界面进行直接观察，只能用于观察界面的剖面。在 STM 基础上发展起来的有关技术不仅继承了 STM 具有的表面分析特性，更重要的是能够对界面系统进行直接、实时及无损的探测并具有纳米级的空间分辨率。为了满足材料学不断发展的需要，出现了许多新的测试方法，主要有弹道电子发射显微术 (BEEM)，扫描近场光学显微镜 (SNOM) 和光子扫描隧道显微镜 (PSTM)。

8.14.2 弹道电子发射显微术 (BEEM)

BEEM 是在 STM 基础上发展起来的，其基本原理如图 8.67 与图 8.68 所示。BEEM 所用的样品是金属/半导体或半导体/半导体构成的肖特基势垒异质结。当 STM 针尖被调节到接近表面时，通过真空隧道效应，针尖向金属/半导体结发射电子。对于金属基极，这些低能电子的典型衰减长度约为 10nm。有些注入的电子可以穿过表面层到达金属/半导体肖特基势垒界面而不发生散射，所以称为弹道电子。当基极和针尖间的隧道偏压小于基极-收集极势垒高度  $V_b$  时，因为弹道电子没有足够的能量越过能量势垒，因此没有弹道电子电流传送到收集极。但是，当基极-针尖间偏压被增加到高于  $V_b$  时，一些弹道电子穿过界面到达收集极，基极-收集极电流  $I_c$  显著增加，在样品不同位置上弹道电子电流的显著变化是不能用基极膜厚度的变化解释的。以厚度为 10nm 的金膜作为基极与 Si 构成的肖特基势垒结为例，根据测量的弹道电子在金中的衰减长度 10nm，只有当金膜厚度变化大于 60nm 时，才能解

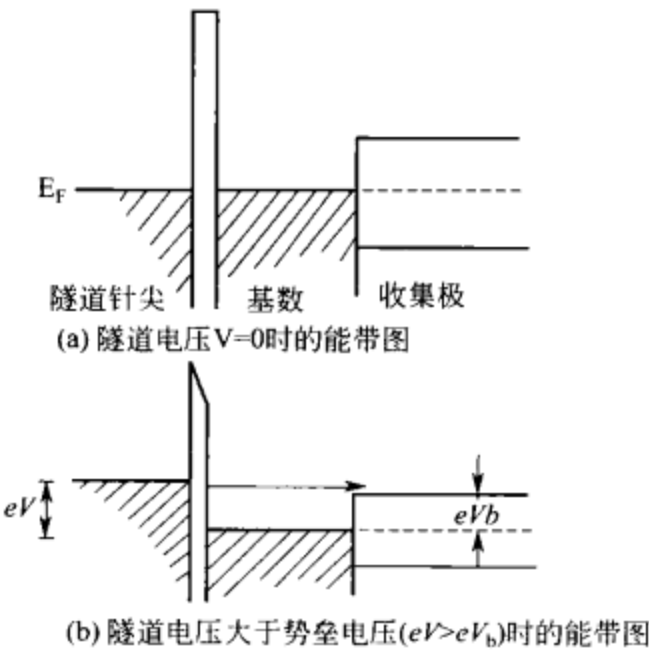


图 8.67 BEEM 实验的能带示意图

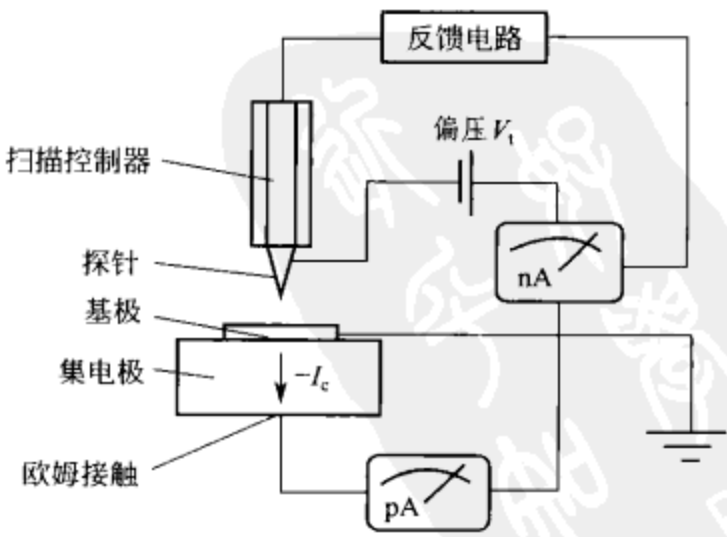


图 8.68 BEEM 电路示意图

释观察到的透过界面的弹道电子电流的变化。因此,  $I_c$  的空间变化反应在界面的不同部位上电子结构的差异。 $I_c$ - $V$  谱直接表征了界面的电子结构, 包括重要的肖特基势垒高度、界面的缺陷结构、电子在界面的量子力学反射和基极膜的弹道电子穿透特性等。另外, 通过反馈电路在控制隧道间隙恒定的同时使针尖在表面扫描, 同时测量各点的  $I_c$  和  $z$ , 可以直接的得到表面下界面结构的三维图像和表面形貌, 表面形貌像的获取原理与扫描隧道显微镜相同。

### 8.14.3 扫描近场光学显微镜 (SNOM) 和光子扫描隧道显微镜 (PSTM)

1981 年 G. Binnig 和 H. Rohrer 发明的扫描隧道显微镜极大地提高了观测的灵敏度, 是显微镜发展史上的一个重要的里程碑。它被应用到光学领域里, 促使扫描近场光学显微镜 (scanning near-field optical microscope, SNOM) 的诞生和发展。人们认识到, 应用微细光束作为探针, 在样品表面远小于光波波长的区域 (近场区域), 通过收集区域的散射、反射及衍射光束探测样品微结构, 可以大大提高分辨率。1984 年 D. Pohl 等人利用微孔径作为探针制成了世界上第一台 SNOM。

SNOM 的探针结构大致上可分为两大类: ①屏蔽型探针。它是在金属薄膜上钻一微小孔径或在拉伸细光纤外镀银、铝等全反射包层而只留尖端透光。②非屏蔽型探针。它是不镀包层的拉伸细光纤作为微针尖, 以及结合了 STM 和 AFM 功能的探针。图 8.69 给出了这两类探针。每类探针都由针尖部分、收集光部分和传输信号部分组成。不同的是前者针尖为一微孔径, 后者针尖则视为一介质微球。

近 10 年来 SNOM 有了许多新成员, 其中光子扫描隧道显微镜 (photo scanning tunneling microscope, PSTM) 因其操作简单、概念清晰而得到广泛的应用。图 8.70 为 PSTM 工作原理示意图, 光以大于全反射角照射样品, 在样品表面形成强度随表面高度呈指数衰减的局域化的光场分布, 这个所谓的倏逝场与表面的形状有关。通过探测这个倏逝场的分布, 可以了解样品表面的有关信息。

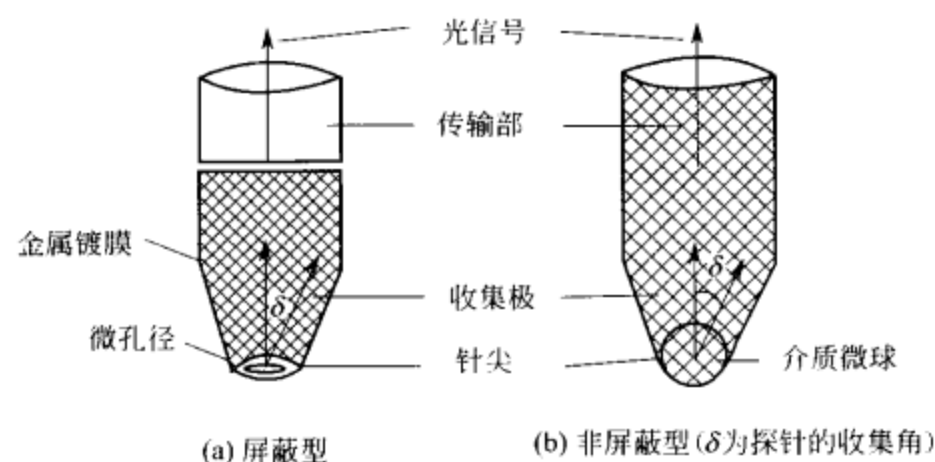


图 8.69 近场光学显微镜的两类探针

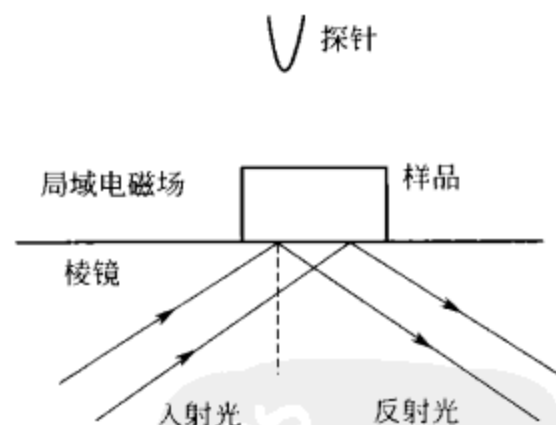


图 8.70 扫描隧道光学显微镜工作原理示意图

近年来近场光学纤维术吸收了 STM、AFM 等优点, 使探针既探测到原子力的信息, 以定出样品表面形貌, 同时又探测光场分布, 以了解样品的内部光信息, 从而使其性能和用途大为拓展。但是, 由于近场区域光场分布的复杂性, SNOM 要成为一种成熟的观测微观现象的工具, 尚需在理论和实验技术上做进一步的努力。

## 参 考 文 献

- [1] 谈慕华, 黄蕴元编. 表面物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.
- [2] 程传焯. 表面物理化学. 北京: 科学技术文献出版社, 1995.
- [3] 黄祖洽. 表面浸润和浸润相变. 上海: 上海科学技术出版社, 1994.
- [4] 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984.
- [5] 章燕豪等. 吸附作用. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989.
- [6] Morrison SR 著. 表面化学物理. 赵璧英等译. 北京: 北京大学出版社, 1984.
- [7] A. W. 亚当森著. 表面的物理化学. 顾惕人译. 北京: 科学出版社, 1984.
- [8] Ma HM, Davis RH, Bowman CN. *Macromolecules*, 2000, (33): 331.
- [9] Kou RQ, Xu ZK, Deng HT, et al. *Langmuir*, 2003, (19): 6869.
- [10] Davis DH, Giannoulis CS, Johnson RW, et al. *Biomaterials*, 2002, (23): 4019.
- [11] Advincul AM, Fan XW, LEMONS J, et al. *J. Colloid Surf B*, 2005, (24): 29.
- [12] Dinakaran K, Alagar M, Suresh KR. *European Polymer Journal*, 2003, (39): 2225.
- [13] Kaczmarek H, Kowalonek J, Szalla A, et al. *J. Surf. Sci.*, 2002, (507): 883.
- [14] Ross GJ, Watts JF, Hill MP, et al. *Polymer*, 2000, (41): 1658.
- [15] Gurusankar S, Mohan Rao G, Komath M, et al. *J. Applied Surface Science*, 2004, (236): 278.
- [16] Rochette A, Bousmina M, Lavoie A, et al. *J. Journal of Composite Materials*, 2002, (36): 925.
- [17] Upadhyay DJ, Bhat NV. *J. Plasmas and Polymers*, 2003, (8): 237.
- [18] Wei TB, Yan FY, Tian J. *J. Alloys and Compounds*, 2005, (39): 169.
- [19] Lee SY, Cho WJ, Kim KJ, et al. *J. Colloid and Interface Science*, 2005, (281): 667.
- [20] Zana R. *J. Adv. Colloid Interface Sci.*, 2002, (97): 205.
- [21] Kuyukina MS, Ivshina IB, et al. *J. Microbiological Methods*, 2001, (46): 149.
- [22] Kim JY, Song MG, Kim JD. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, (223): 285.
- [23] Tau YL, Jing LL, Bing HC. *J. Food Chem.*, 2005, (53): 4476.
- [24] Fanun M, Leser M, Aserin A, et al. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, (194): 175.
- [25] Kuyukina MS, Ivshina IB, et al. *Journal of Microbiological Methods*, 2001, (46): 149.
- [26] Davis DA, Lynch HC, Varley J. *Enzyme Microb. Technol.*, 2001, (28): 546.
- [27] Jones MI, McColl IR, Grant DM, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2000, (132): 143.
- [28] Li N, Liu Z, Xu S. *J Membr Sci.*, 2000, (169): 17.
- [29] Bae TH, Tak TM. *J Membr Sci*, 2005, (261): 151.
- [30] Lazarova Z, Boyadzhieva S. *Chemical Engineering Journal*, 2004, (100): 129.
- [31] Gavin R, Daisley, Muhammad G, et al. *J. Membr. Sci.*, 2006, (268): 20.
- [32] Labbez C, Fievet P, Szymczyk A, et al. *Separation and Purification Technology*, 2003, (30): 47.
- [33] Ramesh RS, Shankararam. *J. Colloid and Interface Science*, 2006, (298): 327.
- [34] Rossitza GA, Devdutta SW, Vesselin NP, et al. *Langmuir*, 2004, (20): 10371.
- [35] Liu HJ, Ni YH, Wang F, et al. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, (235): 79.
- [36] Su JH, John F, Yacine H, et al. *J. Food Hydrocolloids*, 2006, (20): 261.
- [37] Kim HJ, Eric A. *Food Hydrocolloids*, 2006, (20): 586.
- [38] Lobato CC, Rodriguez E, et al. *Food Research International*, 2006, (39): 678.
- [39] Laetitia O, Monique S, Lev B, et al. *J. Controlled Release*, 2003, (88): 401.
- [40] Morales D, Gutierrez JM, Celnra MJ, et al. *Langmuir*, 2003, (19): 7196.
- [41] Chakravarti AK, Chowdhury SB, Mukherjee DC. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng Aspects*, 2000, (166): 7.
- [42] Uddin MS, Kathiresan M. *J. Sepn and Purifn Tech.*, 2000, (19): 3.
- [43] Mendiguchia C, Moreno C, Garcia VM. *Analy Chim Acta*, 2002, (460): 35.
- [44] Okamoto Y, Nomura Y, Nakamura H, et al. *Microchem J*, 2000, (65): 341.
- [45] Romero R, Jonsson JA, Gazquez D, et al. *J. Separation Science*, 20002, (25): 584.



- [46] 陆家和等编著. 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1987.
- [47] 黄玉东编著. 聚合物表面和界面技术. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [48] 周梅村主编. 仪器分析. 武汉: 华中科技大学出版社, 2008.
- [49] 左演声等主编. 材料现代分析方法. 北京: 北京工业大学出版社, 2000.
- [50] 戴达煌等编著. 现代材料表面技术科学. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [51] 章晓中编著. 电子显微分析. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- [52] 王培铭主编. 材料研究方法. 北京: 科学出版社, 2005.
- [53] 叶恒强等著. 材料界面结构与特性. 北京: 科学出版社, 1999.
- [54] 钱苗根等编著. 现代表面技术. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [55] 白春礼著. 纳米科学与技术. 昆明: 云南科技出版社, 1995.
- [56] 许并社主编. 材料界面的物理与化学. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [57] 黄惠忠等编著. 表面化学分析. 上海: 华东理工大学出版社, 2007.

鄧平知  
和慶  
PDG

[ 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=

页数=

出版社=

出版日期=

SS号=12329863

DX号=000006769712

url=http://www.jingjilei.cn/DrsPath.do?kid=6A6B6C6B72716F6C3437353336303539&username=h  
zsfxyspagenum=1&pages=50&fid=11213687&a=ea  
c1d36fd6ca5909a7d1a7ff84ad4294&btime=2012-0  
6-22&etime=2012-07-12&template=bookdsr1&fir  
stdrs=http%3A%2F%2Fbook.duxiu.com%2FbookDet  
ail.jsp%3FdxNumber%3D000006769712%26d%3D5B3  
EFE8AE7A713F8B8C65CEBAF8ECAEC