

1. Kelvin 公式讨论凹凸液面的饱和蒸气压
 $P_{\text{凸}} > P_{\text{平}} > P_{\text{凹}}$ 毛细凝结 和 毛细上升
2. 杨 (Young) - 拉普拉斯 (Laplace) 方程

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \gamma \left(\frac{dA}{dV^{\alpha}} \right)_{T,V} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

- 1.3.2 颗粒尺寸 r 大小对固-液相变过程的影响
1. 纯液体结晶的过冷-过冷度

2. 溶液中析出晶体的新相生成过程-过饱和度和
- $$r > 0 \quad a_{\beta}(r) > a_{\beta} \quad \ln \frac{a_{\beta}(r)}{a_{\beta}} = \frac{2\gamma V_m}{RT r}$$

晶体的老化 (奥斯特瓦尔德熟化)
 难溶固体的溶解度与固体半径尺寸

二维晶核成长速率 $V_{\text{成}}$

$$r'c = \frac{2\gamma'}{\mu_1^{\text{w}} - \mu_1^{\text{s}}} = \frac{2\gamma'}{K'N_0(\mu_1^{\text{w}} - \mu_1^{\text{s}})} = \frac{2\gamma'}{mRT \ln \alpha_{\text{B}(0)}/\alpha_{\text{B}}}$$

因此, $a_{\text{B}(0)}/\alpha_{\text{B}}$ 上升, $r'c$ 下降

与三维晶核生成类似推导可得 生成速率 $V_{\text{成}} \propto$ 临界晶核的几率 $\omega \sim \Delta G_c^*$

$$V_{\text{成}} = A' \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) = A' \exp\left(-\frac{2r'c\gamma'}{RT}\right)$$

把 $r'c$ 代入整理得

$$\ln V_{\text{成}} = \ln A' - \frac{C'}{\left(\frac{\alpha_{\text{B}(0)}}{\alpha_{\text{B}}}\right)} = \ln A' - \frac{C'}{\ln \frac{\alpha_{\text{B}(0)}}{\alpha_{\text{B}}}}$$

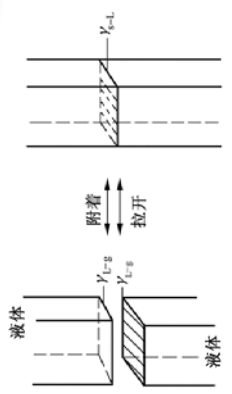
$$C'' = \frac{4\gamma'^2}{m(RT)^2}$$

所以, 过饱和度和上升, $V_{\text{成}}$ 上升

W_c 内聚力: 将单位截面积的液柱拉开后, 产生两个液-气界面所做的功。

$$W_c = \gamma_{\text{L-g}} + \gamma_{\text{L-g}} - 0 = 2\gamma_{\text{L-g}}$$

反映了液体自身结合的牢固程度



3. 结晶析出临界晶核尺寸

- (1) 三维晶核临界尺寸 V_c^*

$$V_c^* = \frac{3RT\rho}{2K\gamma M} \ln \frac{a_{\text{B}(0)}}{a_{\text{B}}}$$

$$\Delta G_c^* = K\gamma \left(\frac{V_c^*}{3} - \frac{2V_c^*}{3} \right) = \frac{1}{3} K\gamma V_c^* = \frac{1}{3} \Delta G_{\text{成}}$$

- (2) 晶核的形成一般为三维形核, 晶核的生长一般是二维生长

- (3) 二维晶核临界尺寸 $r'c^*$
- $$r'c^* = \frac{2\gamma'}{\mu_1^{\text{w}} - \mu_1^{\text{s}}} = \frac{2\gamma'}{-\Delta\mu_1}$$

$$\Delta G_c^* = I_c \left[\frac{1}{4} \left(\frac{2\gamma'}{-\Delta\mu_1} \right) (\Delta\mu_1) + \gamma' \right] = \frac{1}{2} I_c \gamma' = \frac{1}{2} \Delta G_c^*$$

• 2

过饱和度和对晶核生成和成长速率的影响总结:

① 当 $a_{\text{B}(0)}/\alpha_{\text{B}}$ 低时, 一般 $\ln V_{\text{成}} > \ln V_{\text{生}}$ 或 $V_{\text{成}} > V_{\text{生}}$, 一旦形成三核后, 晶体可顺利长大, 得到较粗大的晶体。随着过饱和度的进一步下降, 将形成更明显的粗晶。

② 当 $a_{\text{B}(0)}/\alpha_{\text{B}}$ 上升时, $[\ln \alpha_{\text{B}(0)}/\alpha_{\text{B}}]$ 上升较大, 而 $[\ln \alpha_{\text{B}(0)}/\alpha_{\text{B}}]$ 则相对较少, 导致 $V_{\text{生}} > V_{\text{成}}$ 。晶核生成后来不及顺利长大, 则可获得细晶。若过饱和度再进一步上升, $V_{\text{生}} \gg V_{\text{成}}$, 就形成更加致密的细晶, 极端情况下可形成超细微粉。

$$\ln V_{\text{生}} = \ln B - \frac{C}{\left(\frac{\alpha_{\text{B}(0)}}{\alpha_{\text{B}}}\right)}$$

$$\ln V_{\text{成}} = \ln A' - \frac{C'}{\left(\frac{\alpha_{\text{B}(0)}}{\alpha_{\text{B}}}\right)}$$

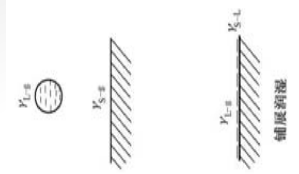
• 5

2. 铺展润湿

S/L 界面取代 S/G 界面的同时, 液体表面也得到扩展的过程。

令小液滴原来表面积 x , 且 $x \ll 1$,

则有



$$\Delta G_2 = \gamma_{\text{S-L}} + (1-x)\gamma_{\text{L-g}} - \gamma_{\text{S-g}} \approx \gamma_{\text{S-L}} + \gamma_{\text{L-g}} - \gamma_{\text{S-g}}$$

令液体在固体表面上的铺展系数 $\phi = -\Delta G_2$,

$$\phi = \gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{L-g}} - \gamma_{\text{S-L}} = W_a - W_c$$

若 $\phi > 0$, $\Delta G_2 < 0$,

说明液体在固体表面上能铺展

• 8

- (4) 过饱和度和对晶核生成和成长速率的影响

$$r'c = \frac{4\gamma M}{\rho(\mu_1^{\text{w}} - \mu_1^{\text{s}})} = \frac{4\gamma M}{\rho RT \ln \frac{\alpha_{\text{B}(0)}}{\alpha_{\text{B}}}} \quad (K=6)$$

先从三维临界晶核尺寸公式来看, 过饱和度和上升, 临界晶核尺寸下降, 所以随着过饱和度的上升, 结晶就更加细化。

从动力学角度来看, 生成速率 $V_{\text{生}} \propto$ 临界晶核的几率 ω 。
 按统计规律分析, 三维 ω 和 ΔG_c^* 之间存在下列函数关系

$$\omega = B^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right)$$

$$\therefore V_{\text{生}} = B\omega = B \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right)$$

$$\Delta G_c^* \sim V_c - I_c$$

因为 C, B 均为正数,

$\alpha_{\text{B}(0)}/\alpha_{\text{B}}$ 上升, $\ln V_{\text{生}}$ 也上升。

$$\ln V_{\text{生}} = \ln B - \frac{C}{\left(\frac{\alpha_{\text{B}(0)}}{\alpha_{\text{B}}}\right)}$$

$$C = \frac{4K^2 \gamma^2 M^2}{27(RT)^2} \quad 3$$

1.4 润湿

从宏观上讲, 润湿就是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程。一般, 润湿涉及三个相, 其中至少二个相是流体。

1.4.1 润湿类型

1. 附着 (粘附) 润湿

液体和固体接触后, 液-气界面和固-气界面被固-液界面取代。

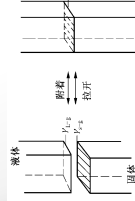
假设固-液接触面积为单位面积,

直接用界面张力代替 Gibbs 函,

等温、等压恒定组成条件下, 上述过程中体系 Gibbs 函的变化为

$$\Delta G_1 = \gamma_{\text{S-L}} - (\gamma_{\text{L-g}} + \gamma_{\text{S-g}})$$

$$\text{附着功 } W_a = -\Delta G_1 = \gamma_{\text{L-g}} + \gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{S-L}}$$



一般固-液界面张力总是小于它们各自的表面张力之和, 这说明固-液接触时, 其附着功总是大于零, 即不管对什么液体和固体而言, 附着润湿总是可以发生的。

• 6

两种液体之间也同样存在铺展的问题, 仍然可以用 ϕ 来判

断。设 A、B 为两种不同液体。

$$\phi = \gamma_{\text{B-g}} - \gamma_{\text{A-g}} - \gamma_{\text{A-B}}$$

$\gamma_{\text{B-g}}$ 、 $\gamma_{\text{A-g}}$ 和 $\gamma_{\text{A-B}}$ 分别为单位面积液 B-气、液 A-气和 A-B 界面之间的表面张力

铺展系数还有始末之分, 始铺展系数是指两种液体刚接触而尚未互溶时的铺展系数, 末铺展系数是指两种液体互溶到饱和时的铺展系数。

• 9

• 1

• 4

• 7

室温下苯在水面上的铺展:

没有互溶前各界面张力数据

$$\gamma_{\text{水}} = 72.8 \text{ mN m}^{-1}, \gamma_{\text{苯}} = 28.9 \text{ mN m}^{-1}, \gamma_{\text{水-苯}} = 35.0 \text{ mN m}^{-1},$$

始铺展系数 $\phi = \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{苯}} - \gamma_{\text{水-苯}} = 8.9 \text{ mN m}^{-1} > 0$, 说明苯滴到水面上能铺展成膜。

苯与水长时间接触后, 要相互溶解形成各自的饱和溶液。

$$\gamma_{\text{水}} \rightarrow \gamma_{\text{水(苯)}} = 62.2 \text{ mN m}^{-1}, \gamma_{\text{苯}} \rightarrow \gamma_{\text{苯(水)}} = 28.8 \text{ mN m}^{-1},$$

未铺展系数为 $\phi = \gamma_{\text{水(苯)}} - \gamma_{\text{苯(水)}} - \gamma_{\text{水-苯}} = -1.6 \text{ mN m}^{-1} < 0$, 故原来铺展开的苯又回缩成透镜状了。这是最后我们看到的苯不在水面上铺展的现象。

• 10

液-气界面 $\gamma_{\text{L-g}}$ 的数据较易测得, $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{S-g}}$ 的数据测量非常困难,

因此, 这些能量判据的应用却远非那么容易。尽管如此, 这些判据仍为我们解决润湿问题提供了正确的思路。

水在石蜡表面不铺展, 如果要使水在石蜡表面上展开。

$$\phi = \gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{L-g}} - \gamma_{\text{S-L}}$$

只有增加 $\gamma_{\text{S-g}}$, 降低 $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{L-g}}$, 而使 $\phi \geq 0$ 。

但是增加 $\gamma_{\text{S-g}}$ 较难, 而降低 $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{L-g}}$ 则较容易, 常用的办法就是在水中加入表面活性剂, 使表面活性剂在水表面和水-石蜡界面上吸附, 从而降低 $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{L-g}}$, 实现铺展。

• 13

杨氏(Young)方程 (润湿方程)

$$\gamma_{\text{S-g}} = \gamma_{\text{S-L}} + \gamma_{\text{L-g}} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{S-L}}}{\gamma_{\text{L-g}}}$$

杨氏方程的应用条件是**理想粗糙表面, 指固体表面是组成均匀、平滑、不变形(在液体表面张力的垂直分量的作用下)和各相同性的。**

角度判据

$$W_1 = \gamma_{\text{L-g}} (\cos \theta + 1)$$

$$W_2 = \gamma_{\text{L-g}} \cos \theta$$

$$\phi = \gamma_{\text{L-g}} (\cos \theta - 1)$$

- 对于铺展只能运用能量判据, 不能运用角度判据
- 对于浸渍即可运用能量判据, 也可运用角度判据
- 附着润湿总可以发生
- 在应用接触角表示润湿性时只对浸渍润湿有效

• 16

3. 浸渍润湿:

固体浸入液体中的过程, 是原来的固-气界面被固-液界面所代替, 而液体表面没有变化, 即S/L界面取代S/G界面的过程。

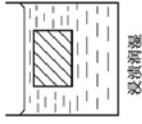
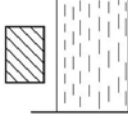
$$\Delta G_3 = \gamma_{\text{S-L}} - \gamma_{\text{S-g}}$$

W_1 **浸渍功**, 反映液体在固体表面上取代气体的能力
若 $W_1 \geq 0$, 则 $\Delta G_3 \leq 0$, 即浸渍过程可自发进行。

$$W_2 = -\Delta G_3 = \gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{S-L}}$$

浸渍过程与附着过程不同:

不是所有液体和固体均可发生浸渍, 只有固体的表面Gibbs函数比固-液界面Gibbs函数大时, 浸渍过程才能发生。



• 11

液-气界面 $\gamma_{\text{L-g}}$ 的数据较易测得, $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{S-g}}$ 的数据测量非常困难,

因此, 这些能量判据的应用却远非那么容易。尽管如此, 这些判据仍为我们解决润湿问题提供了正确的思路。

水在石蜡表面不展开, 如果要使水在石蜡表面上展开。

$$\phi = \gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{L-g}} - \gamma_{\text{S-L}}$$

只有增加 $\gamma_{\text{S-g}}$, 降低 $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{L-g}}$, 而使 $\phi \geq 0$ 。

但是增加 $\gamma_{\text{S-g}}$ 较难, 而降低 $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{L-g}}$ 则较容易, 常用的办法就是在水中加入表面活性剂, 使表面活性剂在水表面和水-石蜡界面上吸附, 从而降低 $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{L-g}}$, 实现铺展。

• 14

习惯上,

$\theta = 0$ 或不存在,	完全润湿	铺展
$\theta = 180^\circ$	完全不润湿	附着
$0 \leq \theta \leq 90^\circ$	润湿	浸渍
$90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$	不润湿	可附着

其它润湿现象:

如使尘土不扬的润湿以及多孔物质或毛细管体系的润湿, **其作用的基本机理涉及的不只是接触角问题。**

原因:

这些场合下要求液体能够渗入灰尘颗粒之间或毛细管内壁, 此现象与**毛细上升现象**有关, 其推动力是弯月面曲面两端的压力差。

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

• 17

三种润湿发生的能量判据

$$W_1 = -\Delta G_1 = \gamma_{\text{S-g}} + \gamma_{\text{L-g}} - \gamma_{\text{S-L}} > 0$$

$$W_2 = -\Delta G_2 = \gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{S-L}} > 0$$

$$\phi = -\Delta G_3 = \gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{L-g}} - \gamma_{\text{S-L}} > 0$$

三种润湿方式的共同点是: 液体将气体从固体表面非挤开, 使原有的固-气或液-气界面消失, 而代之以固-液界面。

讨论

- a) $\phi > 0$, 必有 W_1 和 $W_2 > 0$, **能铺展则必能附着和浸渍**, 反之不一定。
b) $\gamma_{\text{S-g}} \uparrow, \gamma_{\text{S-L}} \downarrow$, 对于三种润湿均有利。

c) $\gamma_{\text{L-g}} \uparrow$ 对于粘附有利, 对于铺展不利, 对于浸渍无影响。

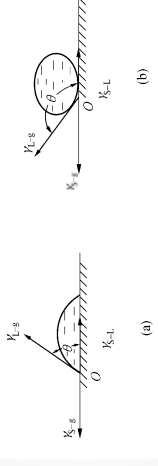
思考: 一般水在石蜡表面不铺展, 如何实现水在石蜡表面展开?

增加 $\gamma_{\text{S-g}}$, 降低 $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{L-g}}$, 而使 $\phi \geq 0$ 。
只是增加 $\gamma_{\text{S-g}}$ 较难, 而降低 $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{L-g}}$ 则较容易, 常用的办法就是在水中加入表面活性剂, 使表面活性剂在水表面和水-石蜡界面上吸附, 从而降低 $\gamma_{\text{S-L}}$ 和 $\gamma_{\text{L-g}}$, 实现铺展。

• 12

1.4.2 接触角与润湿方程

1805年T.Young将接触角与润湿的热力学条件结合, 提出了角度判据。



将一液滴放在一个**理想平面上**, 另一相是气体, 则三相接触达到平衡时, 从三相交界O处取一长度微小沿液-气界面**做切线**, 通过液体与固-液界面所夹的角就是接触角(θ), **接触角也叫润湿角**

• 15

接触角的影响因素和接触滞后

(1) 接触角与相互接触的三相的化学组成、温度、压力、平衡时间, 及三相接触线的方式等因素都有关, 因而接触角测定方法很多, 但是其中可靠的较少。

(2) 当测定体系未达平衡时, 接触角会一直处于变化之中, **平衡时间**的影响一般是单方向的, 仅对**黏度**较大的系统才影响明显。这时的接触角称为**动接触角**, 动接触角对于一些黏度较大的液体在固体平面上的流动或铺展很重要。

(3) **温度**可以影响表面张力的变化, 因而对于温度变化较大的体系, 温度的波动可能造成接触角的增大或减少。但是在室温附近, 接触角的温度系数大致为 $0 \sim 0.2^\circ/\text{C}$, 此时影响相对较少。

(4) 接触角滞后 (固-液-气三相体系为例)

以液-固界面取代气-固界面后形成的接触角称为前进角 θ_A ;

以气-固界面取代液-固界面后形成的接触角叫后退角 θ_R 。

把前进角与后退角的不同就叫做接触角滞后现象, $\theta_A - \theta_R$ 叫接触角滞后。一般情况下, 前进角 θ_A 大于后退角 θ_R 。

• 18

接触角滞后的原因:

(1) 固体表面不均匀性

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{Sg} - \gamma_{SL}}{\gamma_{Lg}}$$

$$\gamma_{Sg} - \gamma_{SL} = x_1(\gamma_{S_1g} - \gamma_{S_1L}) + x_2(\gamma_{S_2g} - \gamma_{S_2L})$$

$$\cos \theta = x_1 \cos \theta_1 + x_2 \cos \theta_2 \quad \text{污染物性质及污染程度}$$

(2) 表面粗糙度, 表观接触角与界面张力关系不符合杨式方程

Wenzel 方程:

$$\cos \theta = \frac{r(\gamma_{Sg} - \gamma_{SL})}{\gamma_{Lg}}$$

r 是真实表面积与表面积之比。

• 19

• 一般规律

• ① 高分子固体的润湿性质与其分子的元素组成有关。

在碳氢链中引入其他杂原子会影响高聚物的润湿性。

氟原子的加入使润湿性降低, γ_c 变小; 而其他原子的加入则使 γ_c 升高, 它们增进润湿性的能力有如下次序: F < H < Cl < Br < I < O < N。

同一元素的原子取代越多则影响越大。氟原子取代氢原子时, 大约每增加25%的氟取代量, γ_c 就降低4 mN·m⁻¹。■

• ② 附有表面活性物质单分子层的玻璃或金属的表面显示低能表面的性质

表明决定固体润湿性质的是表面层原子或原子团的性质及排列情况, 而与内部结构的关系将占次要地位。

• ③ 各种低能表面的化学结构与 γ_c 有一定关系, 一定的表面基团组成相应于一定的 γ_c 值。

如 -CF₃ 的 $\gamma_c = 6 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; -CF₂H 的 $\gamma_c = 15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; -CH₂CF₂H 的 $\gamma_c = 22 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

• 22

2. 农业

在喷洒农药或液体化肥到植物上时, 若农药、液体化肥对植物茎、叶表面润湿不好, 就不会很好地铺展, 容易滚落到地面造成浪费, 这样就降低了效果。

如果在, 可提高润湿性, 有利于发挥药效农药中加入少量的表面活性剂

在农药组成中这种起润湿作用的添加剂占20%以上。

• 25

西斯曼(Zisman)

1.4.3 低能和高能固体表面的润湿

从润湿方程看出, 表面能(γ_{Sg})高的固体容易发生润湿。

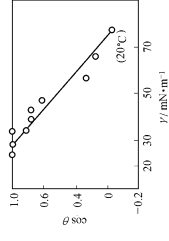
把 γ_{Sg} 为 $0.1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下的物质作为低能表面。

1~30N·m⁻¹ 以上的物质作为高能表面。

金属及其氧化物、无机盐等的表面

1. 低能表面的润湿性

某同系物液体在聚四氟乙烯表面的接触角余弦与 γ_{Lg} 关系曲线。



外推至 $\cos \theta = 1$ 之处, $\gamma_{Lg} = \gamma_c$ 。

此时 $\theta = 0$, 说明为完全润湿,

称 γ_c 为固体的润湿临界表面张力

• 20

2. 高能表面的润湿与自憎

(1) 高能表面一般易为液体所铺展, 如水滴在干净的玻璃上。

(2) 自憎

现象: 有些有机液体表面张力并不高, 在金属以及石英等高能表面上却不能润湿。

原因在于这些有机液体被吸到高能表面固体上, 形成一种碳氢基朝向空气定向排列的吸附膜, 从而使原来的高能表面变为低能表面, 其次, 低于该液体的表面张力, 以致这种液体在其自身吸附膜上不能铺展, 这种现象称为自憎。

这再一次说明固体润湿性取决于构成表面最外层(包括吸附膜)质点的性质和排列情况。

综合各种固体表面按其组成成分几大类, 其可润湿性渐次增强

碳氢化合物 < 碳氢化合物 < 含杂原子的有机物 < 金属等无机物。

• 23

3. 能源

如干电池酸碱、水利发电中防水坝等等。

热电厂滴状冷凝是传热现象中人们感兴趣的问题。

如果对冷凝管不润湿, 水蒸气在管内凝成液滴而又不在于冷凝管上铺展, 使液滴迅速流走, 这样不致形成水膜而妨碍热交换, 减少了对冷凝管的腐蚀, 延长使用寿命, 起到节约能源的作用。

例如, 铜质冷凝管用微量的十八烷基二硫化物

(C₁₈H₃₇S₂SC₁₈H₃₇) 处理后其管壁变为憎水, 当水蒸气在其上冷凝时形成微滴, 并沿着管壁滚下, 从而使大部分表面不为液膜所遮盖, 可提高热交换率10倍左右, 大大节约能源。

• 26

• 其它各种有机同系物液体在聚四氟乙烯表面上的接触角 θ , 当以 $\cos \theta$ 对 γ_{Lg} 作图时, 每个同系物的数据均呈直线或接近为直线, 而且外推所得的 γ_c 值又比较接近。

• 如果用非同系列的液体, 所得 $\cos \theta$ 的对 γ_{Lg} 关系也大致成直线或分布于是一窄带之中。将此直线或窄带外延与 $\cos \theta = 1$ 相交, 相应的 γ_{Lg} 即为 γ_c 值。

• γ_c 与所接触的液体关系不大, 而只是所给固体的特征值。 γ_c 的物理意义在于指出了只有表面张力小于 γ_c 的液体才能对该固体完全润湿和铺展。($\gamma_{Lg} < \gamma_c$) 越大, 接触角也越大。西斯曼提出一个经验公式

$$\cos \theta = 1 - \beta(\gamma_{Lg} - \gamma_c)$$

β 一般取 $0.03 \sim 0.04$; 聚四氟乙烯的 $\gamma_c = 18 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 这与水的表面张力相差很大, 故可作为防水、抗水材料。

• 21

1.4.4 润湿现象应用

1. 冶金行业

(1) 模型铸造。润湿性不好, 熔融金属不能与模具吻合, 铸件在尖角处呈圆形。反之润湿性太强, 熔融金属易渗入模型缝隙中而形成不光滑的表面。为了调节润湿程度, 可在钢水中加入硅来改变 θ 角; 也可在模具表面涂上一层其他物质来调节润湿性。

(2) 细化晶体。熔体在模具中结晶时, 杂质与熔体间的界面张力大小, 若二者界面张力很小, θ 也小, 润湿较好, 形成的晶核质点便会在杂质表面上铺展进行结晶。此种原理在细化促进晶核, 改善铸件质量中得到广泛应用。如Al水加入Ti可促进晶核, 可获得晶粒细致的铸件。

• 24

4. 熔盐电解中阳极效应

熔盐电解中有时观察到这样的现象, 电解槽的端电压突然升高(12~120 V), 电流强度剧烈下降, 阳极周围出现细微火花放电光圈, 阳极停止析出气泡。电解质和阳极间好像被一层气体膜隔开似的。

铝电解的熔盐体系为 Na₃AlF₆(冰晶石)-Al₂O₃

a. 从化学反应的角度。阳极表面生成 COF₂、CF₄ 及其中间化合物使阳极氧化。
b. 从物理变化的角度。阳极表面产生的气泡逐渐长大, 粘附或密集, 最后覆盖整个阳极。
c. 从传质过程的角度。氧化铝浓度不断降低, 电极表面氟离子浓度减少, 致使传质速率小于反应速率, 使电极电位升高满足阳极反应的条件。

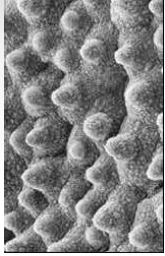
d. 从界面化学的角度。氧化铝能降低电极表面张力, 所以氧化铝浓度低时表面张力增加, 也就是气泡成长终于发生了阳极效应。
e. 从电化学的角度。良好的双电层是发生电化学反应的前提, 当阳极电流密度逐渐升高时电极表面气体逐渐增多, 或由于气泡逐渐成长粘附在电极表面将双电层电容下降。一般电化学反应能够在 10^{10} V/m 的电场强度, 所以一旦双电层被击穿必将发生弧光放电, 击穿气隙发生阳极效应。

• 27

荷叶效应(lotus effect)

荷叶表面由许多乳突构成,乳突的平均直径为5~9 μm ,在微米结构的乳突上还存在直径约为124nm的纳米结构蜡晶。

表面的蜡晶提供了低的表面能,而微纳二级粗糙结构则提高了表面与水接触时空气所占的分数,这对超疏水性而言是至关重要的。正是这种表面上的多级粗糙微结构以及疏水蜡状物,使水在该表面的接触角和滚动角分别为(161.0 \pm 2.7) $^{\circ}$ 和2 $^{\circ}$,从而赋予了荷叶自清洁的功能。



第二种方法是通过对物质表面化学和几何微结构的改造,质感的表面或微孔表面可以使材料具有超亲水性,水会被吸附在材料表面的凹缝里,剩下的水滴流在固体和液体的拼凑面上。

例如:在溶胶水热过程中利用十二烷基苯磺酸钠(DBS)对TiO₂进行改性,再浸渍在ITO玻璃上形成薄膜,在无紫外光的照射下,薄膜依然呈现出超亲水性。

其超亲水性是由于固体表面形成分层结构而导致高的粗糙度,薄膜会随着水滴的增加而不断地蔓延,水会被吸附在材料表面的凹缝里,从而表现超亲水性。

- **粗糙表面的结构往往决定着疏水性能的优劣**,目前的研究主要集中在通过材料表面结构的设计,调控其亲疏水性能。
- 通常将粗糙表面分为三类,即规则的粗糙表面(也称为人为设计的粗糙表面)、无规则粗糙表面以及介于两者之间的分形结构表面。
- 规则的粗糙表面是微米亚微米尺度上规则排列的微小突起,通常用等离子刻蚀等技术,在硅片表面刻蚀出设计好的粗糙结构,然后在该粗糙表面上修饰低表面能的物质。
- 具有分形结构的表面是一种结构更为复杂的表面,它的横向和纵向的缩放比例不同,但是却各自遵循一定的规律。
- 无规则表面同样包含了多种尺度的粗糙结构,同样具有超疏水效果。但与前者相比,无规则表面制备成本较低,金属、非金属等材料均可采用,并且不易损伤,因而更具有实用价值。

- 超亲水表面的形成方法和作用机理
- **第一种是利用光催化物质**,如二氧化钛及氧化锌,它们受紫外线或可见光的辐射影响后,具有超亲水的性能,不过,当薄膜被放置在一个黑暗的环境中,由光催化活性引起的超亲水性薄膜通常会在几个小时内失去其表面亲水能力。
- 光催化表面是由于有桥位氧的存在,受紫外光激发时,在表面上生成活性氧自由基(如:•OH, O²⁻, •OOH),可以和空穴反应生成氧基空穴。同时,水吸附在氧基空穴中,成为化学吸附水,在表面形成均匀分布的纳米尺度的亲水微区,导致亲水表面的形成。

基于Fowkes理论设计超亲水超疏油表面

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p = \gamma^d + \gamma^m + \gamma^m + \gamma^s + \gamma^l \dots$$

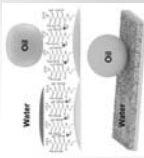
色散 极性 色散 氢键 金属 π 电子 离子 键 作用 作用

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}$$

where the superscript "d" and "p" represent the dispersion and polarity force components of the surface tension. Considering that the polar part of the nonpolar oil can be neglected

$$\cos \theta_o = \frac{2\sqrt{\gamma_s^d} - 1}{\sqrt{\gamma_o}}$$

$$\cos \theta_w = \frac{2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_w^p}}{\gamma_w} - 1$$



超亲水到超疏水的可逆转变

人们对材料表面润湿性能的控制能力,甚至实现了表面亲水疏水亲油疏油行为面的控制。一般通过表面设计时加入功能性的聚合物实现材料表面性质对某一控制参数的响应,比如光照、电场、热处理、溶剂处理等。

中科院化学所实现了温度调控平整的聚异丙基丙稀酰胺(PNIPAAm)表面的亲水-疏水性:当温度从25 $^{\circ}\text{C}$ 上升到40 $^{\circ}\text{C}$ 时,水与其表面的接触角从63.5 $^{\circ}$ 增加到93.2 $^{\circ}$,降低温度,恢复原状。这一效应可能是聚异丙基丙稀酰胺(PNIPAAm)分子内和分子间氢键的竞争而引起的。