

• 讨论课 20分

- 内容：(任选一种表面分析方法，介绍原理、方法和应用；写报告，并通过PPT在课下、或课上讲8-10分钟/人)。
- 要求：课下讲的同学，请各班的班长事先联系好助教定好时间，并借好教室完成。
- 助教：宗薇 18603615058

1. Kelvin 公式 凹凸液面的饱和蒸气压

毛细上升 和 毛细凝结
杨 (Young) - 拉普拉斯 (Laplace) 方程

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

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-过热度

2. 溶液中析出晶体的新相生成过程-过饱和度和

注意概念：浓度、活度、溶解度 $\ln \frac{a_s(r)}{a_p} = \frac{2\gamma M}{RT r}$

$r > 0$ $a_B(r) > a_B$

3. 结晶析出临界晶核尺寸

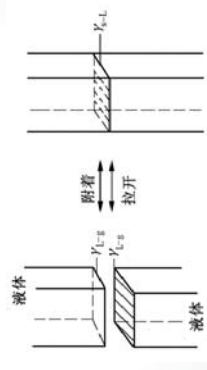
$\Delta G = \int_0^r dG = (\mu^l - \mu^s) \frac{4}{3} \pi V_s + K \gamma V_s^{2/3} = \Delta G_V + \Delta G_S$

$\Delta G_C = K \gamma \left(V_C^{2/3} - \frac{2}{3} V_C^{2/3} \right) = \frac{1}{3} K \gamma V_C^{2/3} = \frac{1}{3} \Delta G_S$

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。

$$W_C = \gamma_{L,g} + \gamma_{L,g} - 0 = 2\gamma_{L,g}$$

反映了液体自身结合的牢固程度



室温下苯在水面上的铺展：

没有互溶前各界面张力数据

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

始铺展系数 $\phi = \gamma_{水} - \gamma_{苯} - \gamma_{水-苯} = 8.9 \text{ mN m}^{-1} > 0$ ，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。

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

未铺展系数为 $\phi = \gamma_{水(苯)} - \gamma_{苯(水)} - \gamma_{水-水} = -1.6 \text{ mN m}^{-1} < 0$ ，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。

1.4.1 润湿类型

1. 附着润湿

液体和固体接触后，液-气界面和固-气界面被固-液界面取代。

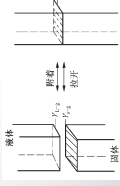
假设固-液接触面积为单位面积，

直接用界面张力代替Gibbs函，

在等温等压恒定组成的条件下，上述过程中体系Gibbs函的变化为

$$\Delta G_1 = \gamma_{s,l} - (\gamma_{L,g} + \gamma_{S,g})$$

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



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。**

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

断。设A、B为两种不同液体。

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

$\gamma_{B,g}$ 、 $\gamma_{A,g}$ 和 $\gamma_{A,B}$ 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。

2. 铺展润湿

SL界面取代SS/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 $x \ll 1$ ，

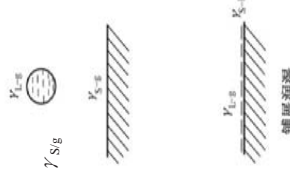
$$\Delta G_3 = \gamma_{s,l} + (1-x) \gamma_{L,g} - \gamma_{S,g} \approx \gamma_{s,l} + \gamma_{L,g} - \gamma_{S,g}$$

令液体在固体表面上的**铺展系数** $\phi = \Delta G_3$ ，

$$\phi = \gamma_{S,g} - \gamma_{L,g} - \gamma_{s,l} = W_a - W_C$$

若 $\phi > 0$ ， $\Delta G_3 < 0$ ，

说明液体在固体表面上能铺展



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SL界面取代SG界面的过程。

$$\Delta G_5 = \gamma_{s,l} - \gamma_{S,g}$$

W_i 浸渍功，反映液体在固体表面上取代气体的能力

若 $W_i \geq 0$ ，则 $\Delta G_5 \leq 0$ ，即浸渍过程可自发进行。

$$W_i = -\Delta G_5 = \gamma_{S,g} - \gamma_{s,l}$$

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。而只有固体的表面Gibbs函比固-液界面Gibbs函大时，浸渍过程才能发生。在铺展作用中它是对抗液体收缩表面的能力而产生的铺展力量，故又可称为粘附张力。

$$\phi = W_i - \gamma_{L,g}$$

三种润湿方式的共同点是：

液体将气体从固体表面排挤开，使原有的固-气或液-气界面消失，而代之以固-液界面。

附着发生条件而言，

$$W_a = \gamma_{S,g} + \gamma_{L,g} - \gamma_{s,l} > 0$$

三种方式为

$$\text{浸渍 } W_i = \gamma_{S,g} - \gamma_{s,l} > 0$$

$$\text{铺展 } \phi = \gamma_{S,g} - \gamma_{s,l} - \gamma_{L,g} > 0$$

a) $\phi > 0$ ，必有 W_a 和 $W_i > 0$ ，**能铺展则必能附着和浸渍**，反之不一定。

b) $\gamma_{S,g} \uparrow$ ， $\gamma_{s,l} \downarrow$ ，对于三种润湿均有利。

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

液-气界面 γ_{L-g} 的数据较易测得， γ_{S-L} 和 γ_{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。

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

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

• 10

杨氏(Young)方程，也叫润湿方程

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

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

• 杨氏方程的**应用条件**是理想表面，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。

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

$$W_l = \gamma_{L-g} \cos \theta$$

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

θ 变小时，这几种功都增大。当 $\theta=0$ ， $\phi=0$ ；而 $\phi > 0$ 时， θ 已不存在，因此对于**铺展只能运用能量判据，不能利用接触角进行判断**

• 13

接触角的影响因素

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系，因而**接触角测定方法很多，但是其中可靠的较少**。

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。

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。

• 16

液-气界面 γ_{L-g} 的数据较易测得， γ_{S-L} 和 γ_{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。

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

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

• 11

对于另外两种润湿过程

$$W_s = \gamma_{L-g} (\cos \theta + 1) \geq 0 \quad \theta \leq 180^\circ \quad \text{附着}$$

$$W_l = \gamma_{L-g} \cos \theta \geq 0 \quad \theta \leq 90^\circ \quad \text{浸渍}$$

对同一液体和固体，在不同的润湿过程中，其润湿条件是不同的，实际上在应用接触角表示润湿性时只对浸渍润湿有效。

习惯上，

$$\theta = 0 \text{ 或不存在, 完全润湿 铺展}$$

$$\theta = 180^\circ \text{ 完全不润湿 附着}$$

$$0 \leq \theta \leq 90^\circ \text{ 润湿 浸渍}$$

$$90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ \text{ 不润湿 可附着}$$

• 14

• 接触角滞后

固-液-气三相体系为例：

以气-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。

一般在三醋酸纤维素膜上的前进角为 113° ，后退角为 98° ，两相差 32° 。水银在钢上的前进角与后退角之差可达 150° 之多。

造成接触角滞后的原因主要与固体表面状态有关：

(1) 固体表面不均匀性

$$\cos \theta = x_1 \cos \theta_1 + x_2 \cos \theta_2$$

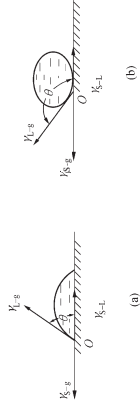
污染物性质及污染程度

(2) 表面粗糙度，表现接触角与界面张力关系不符合杨式方程

• 17

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，导出了用接触角来判断润湿的条件。



将一滴液放在一个**理想相平面**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**长度微元沿液-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

• 12

讨论的三种润湿过程均是流体从平固体表面置换另一流体(一般是空气)。

但是对于有些润湿现象，例如使尘土不扬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。

因为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率两端的压力差。

• 15

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_{S-g})高的固体容易发生润湿。

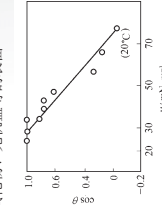
把 γ_{S-g} 为 $0.1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下的物质作为低能表面。

$1 \sim 30 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 以上的物质作为高能表面。

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_{L-g} 关系曲线。

金属及其氧化物、无机盐等的表面



外推至 $\cos \theta = 1$ 之处， $\gamma_{L-g} = \gamma_C$

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**

同系物液体在同一固体上的接触角随液体表面张力降低而变小

• 18

- 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_{L-g} 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。
- 如果用非同系物的液体，所得 $\cos\theta$ 的对 γ_{L-g} 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_{L-g} 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。 $(\gamma_{L-g} > \gamma_c)$ 越大，接触角也越大。

西斯曼提出一个经验公式

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

β 一般取0.03~0.04；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。

• 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，它们促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。氟原了取代氢原子时，大约每增加25%的氟取代量， γ_c 就降低4 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

• ②附有表面活性物质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 $-\text{CF}_3$ 的 $\gamma_c = 6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ； $-\text{CF}_2\text{H}$ 的 $\gamma_c = 15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ； $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 的 $\gamma_c = 22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

2. 高能表面的润湿性

- (1) 高能表面的润湿与自憎
高能表面一般易为液体所铺展，如水滴在干净的玻璃上。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附到高能表面固体上，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 γ_c 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。

超疏水、超亲水固体表面

- 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。但与前两者相比,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

(2) 高能固体表面的表面活性剂溶液润湿影响因素

- ① 表面活性性(偶极矩等)。
- ② 表面电荷与确定电荷离子的本性。
- ③ 溶液pH值与离子强度。它们会影响表面电荷以及离子型表面活性剂的电离。
- ④ 表面水化程度。
- ⑤ 存在一些特殊离子,例如 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 可与表面生成螯合物或生成不溶性表面化合物。

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

例如,表面活性剂离子与固体表面具有相同电荷。由于表面活性剂离子与固体表面电荷的静电排斥,它在固体表面上吸附很少, γ_{S-L} 与 γ_c 的变化也很少。 θ 值的减少均来自液-气界面的吸附和 γ_{L-g} 的下降。

润湿性依次增强

碳氟化合物<碳氢化合物<含杂原子的有机物<金属等无机物