

界面膜

原理与应用

赵振国 编著



化学工业出版社

界面膜

原理与应用

赵振国 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

在界面上形成的第三种物质分子的无序或有序结构称为界面膜。常见的界面膜有液体表面上的不溶物单分子膜、双分子层脂质膜、脂质体和囊泡,单层或多层的LB膜、自组装膜,固气和液气界面上的吸附膜等。界面膜在多种界面现象(如吸附、润湿、润滑、乳化及破乳、起泡和消泡等)中有重要作用,并有许多实际应用。

本书介绍多种界面膜的形成、状态、性质和应用。有关理论部分所涉及公式多不推导,应用内容多用具体实例说明之。每章后列有原始文献,供读者检索。

图书在版编目(CIP)数据

界面膜原理与应用/赵振国编著. —北京:化学工业出版社, 2012.11

ISBN 978-7-122-15406-4

I. 界… II. 赵… III. 界面-膜-技术 IV. O484

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第231700号

责任编辑:李晓红

文字编辑:陈雨

责任校对:洪雅姝

装帧设计:关飞

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:北京云浩印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张11 字数298千字

2013年1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: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

两相间的边界区域称为界面。凝聚相与气相间的边界区域称为表面。界面与表面可统称为界面。界面无处不在。因各种原因在界面上形成第三种物质分子的有序或无序结构称为界面膜。界面膜虽是两相的延续，但其性质与两相均不相同。在界面上发生和进行的各种物理化学过程（如吸附、润湿、去污与洗涤、乳化与破乳、起泡与消泡、摩擦与润滑、表面活性剂在各种实际体系中的应用等）称为界面现象。研究界面现象的物理化学称为界面（物理）化学（也常称为表面化学）。界面膜在界面现象中起着至关重要的作用。

本书从基本原理出发，引用一些实际体系和过程，介绍多种界面膜的形成、状态、性质及应用。应用内容有简有繁，涉及公式多不推导，个别章节举出实例，供读者参考。每章后列出参考文献，以备检索。

本书着重介绍气液界面单分子膜、固液和液液界面膜。对有序分子膜（BLM、LB膜、SAM等）只做简要介绍，因为这些体系的理论和实际应用还在快速发展中。

本书编写得到沈钟教授的关注。化学工业出版社领导和相关编辑给予我一贯的帮助和支持，在此一并致以衷心的感谢。

编写此书也是作者学习和研究的过程。因此我十分感谢书中所引文献的各位作者。没有这些文献本书是编写不成的。

书中若有谬误，敬请读者指正。

赵振国
北京大学燕北园
2012. 9. 1

目 录

第一章 界面与界面膜	1
一、表面与表面张力	1
(一) 表面与界面	1
(二) 表面张力和表面自由能	2
(三) 液体表面张力的测定	4
二、界面膜	10
(一) 膜的定义	10
(二) 界面膜的重要应用	10
参考文献	11
第二章 气液界面上的单分子膜	12
一、不溶物的单分子膜	12
(一) 不溶物单分子膜的形成	12
(二) 表面压及其测定	14
二、单分子膜的 πA 等温线	17
(一) 单分子膜的类型	18
(二) 影响单分子膜类型的一些因素	26
三、混合单分子膜	29
四、单分子膜的研究方法	31
(一) 表面电势	32
(二) 表面黏度	34
(三) 光学方法	37
五、不溶物单分子膜的应用	41
(一) 单分子膜的化学反应	41
(二) 复杂分子结构的推测	46
(三) 抑制底液蒸发	47
六、表面活性剂在气液界面的吸附单层	51
(一) 表面活性剂	51

(二) 表面超量	52
(三) Gibbs 吸附公式	53
(四) 表面活性剂在溶液表面的吸附量	55
(五) 表面活性剂溶液表面的吸附层	58
七、气液界面膜的应用——泡沫	60
(一) 泡沫的结构	61
(二) 泡沫液体的流失与泡沫液膜的破裂	63
(三) 泡沫稳定性的度量	64
(四) 影响泡沫稳定性的因素	65
(五) 起泡剂和泡沫稳定剂	70
(六) 消泡和消泡剂	72
(七) 泡沫在矿物浮选中的作用	73
(八) 泡沫的其他应用	74
参考文献	76

第三章 液液界面膜

一、液液界面及界面张力	78
(一) 液液界面	78
(二) 液液界面张力	78
二、乳状液的定义、类型和鉴别	81
(一) 乳状液的定义	81
(二) 乳状液的类型与鉴别	82
三、乳状液的稳定性	82
(一) 乳状液的不稳定性	83
(二) 乳状液的稳定性理论	85
四、乳化剂及其选择	88
(一) 乳化剂分类	88
(二) 乳化剂的选择	88
五、常用乳化剂	95
六、乳状液的一些应用	96
(一) 化妆品乳状液	96
(二) 食品乳状液	98

(三) 药用乳状液	100
(四) 沥青乳状液	101
七、多重乳状液与液膜分离	101
(一) 多重乳状液	101
(二) 液膜分离	105
八、微乳状液及其应用	110
(一) 微乳状液的形成	110
(二) 微乳状液形成和稳定性理论	112
(三) 微乳状液的一般应用	116
(四) 微乳催化的基本依据	117
(五) 微乳状液在三次采油中的应用	120
参考文献	122

第四章 双层脂膜 (BLM)、脂质体及囊泡

一、双层脂膜的制备	124
二、双层脂膜的一些性质	126
(一) 双层脂膜的厚度	126
(二) 双层脂膜的通透性	127
(三) 双层脂膜的电性质	128
(四) 双层脂膜的界面张力	130
三、脂质体与囊泡	131
(一) 脂质体 (囊泡) 的分类	131
(二) 脂质体的制备	132
(三) 脂质体的性质	133
(四) 表面活性剂囊泡	137
四、BLM、脂质体及囊泡的应用	138
五、生物膜与生物膜模拟	142
(一) 生物膜的组成、性质和功能	142
(二) 生物膜的流体镶嵌模型	143
(三) BLM 与生物膜物理性质比较	144
(四) BLM 与生物膜模拟	145
参考文献	146

第五章 LB膜	148
一、LB膜的制备	148
(一) 制备装置	148
(二) 制备LB膜的准备工作	148
(三) LB膜的制备方法	150
二、LB膜的类型	153
三、LB膜的性质与应用	154
(一) LB膜的光电转换性质与应用	154
(二) LB膜的光学性质及应用	157
(三) 生物膜模拟和应用	159
(四) 纳米薄膜材料的制备	160
(五) 特殊功能性应用	161
(六) 膜分离	166
参考文献	170
第六章 固液界面膜	172
一、固体自溶液中的吸附	172
(一) 自稀溶液中吸附的吸附等温线	172
(二) 自稀溶液中吸附的等温式	174
二、固液界面吸附膜	175
(一) 固液界面吸附膜的表面压及其计算	176
(二) 固液界面吸附膜的扩张性	180
三、固体表面的润湿作用	181
(一) 润湿作用	181
(二) 接触角与 Young 方程	182
(三) 决定和影响接触角大小的一些因素	183
(四) 常用的接触角测量方法	185
(五) 表面活性剂对润湿作用的影响	186
(六) 润湿与泡沫浮选	187
四、固体表面的水化膜	190
五、表面活性剂溶液及增溶作用	193

(一) 表面活性剂溶液	193
(二) 胶束化作用	195
(三) 胶束溶液的增溶作用	196
(四) 增溶作用应用举例	197
六、表面活性剂在固液界面上的吸附——吸附胶束及吸附胶束催化	205
(一) 表面活性剂在固液界面上的吸附	205
(二) 表面活性剂在固液界面吸附膜的状态	210
(三) 表面活性剂在固液界面吸附膜的结构	210
(四) 吸附胶束与吸附(胶束)增溶	217
(五) 吸附胶束催化	222
七、洗涤作用与洗涤剂	225
(一) 洗涤作用	225
(二) 污垢的类型	226
(三) 固体污垢的去除	227
(四) 液态油污的去除	229
(五) 洗涤剂与助洗剂	230
(六) 干洗	232
八、固液界面膜的其他应用	233
(一) 缓蚀剂吸附膜的作用机理	233
(二) 不润湿的应用——防水	234
(三) 摩擦与润滑	236
(四) 粘接作用	238
九、渗透, 渗透压与反渗透	243
(一) 渗透与反渗透	243
(二) 渗透压与 Donnan 平衡	244
(三) 渗透压现象的一些应用	245
(四) 海水与苦咸水淡化	247
参考文献	252
第七章 固气界面的吸附膜	255
一、固体表面的特点	255

(一) 固体表面原子的活动性	255
(二) 固体的表面能	256
(三) 固体表面势能的不均匀性	258
(四) 表面的粗糙性和分形性质	258
二、气体在固体表面上的吸附作用	259
(一) 物理吸附与化学吸附	259
(二) 吸附等温线	260
(三) 吸附模型与气体吸附等温式	262
(四) Langmuir 单分子层吸附模型及等温式	262
(五) BET 多分子层吸附模型及吸附等温式	263
(六) 吸附势能理论模型和 D-R 公式	265
(七) 孔性固体的毛细凝结现象	269
三、二维吸附膜模型及吸附膜状态	270
(一) 在固体表面上的二维气体吸附膜	270
(二) 不同条件下的二维气体吸附等温式	270
(三) 二维气体吸附膜的状态	273
四、气体物理吸附膜的应用	276
(一) 固体比表面的测定	276
(二) 孔径和孔径分布的测定	285
(三) 孔体积的测定	287
五、化学吸附与多相催化	289
(一) 化学吸附与吸附势能曲线	289
(二) 化学吸附在多相催化中的作用	291
(三) 多相催化的机理简介	293
六、化学吸附与固体表面改性	295
参考文献	296

第八章 自组装膜

一、单层自组装膜 (SAM) 的制备	298
(一) 有机硫化物在金属表面上的 SAM 制备	300
(二) 脂肪酸类化合物在金属氧化物表面上的 SAM 制备	300
(三) 有机硅类化合物的 SAM 制备	301

(四) 氢化硅表面上的烷烃 SAM 制备	301
二、多层自组装膜的制备	302
(一) 双磷酸盐沉淀法组装多层膜	302
(二) 表面聚合组装多层膜	302
(三) 依靠静电作用组装多层膜	304
三、自组装膜的性质及应用	305
(一) 纳米级薄膜材料	305
(二) 表面改性及表面修饰	305
(三) 金属表面的保护与缓蚀	306
(四) 传感器	309
(五) SAM 与 LB 膜的比较	310
参考文献	311
第九章 LB 膜和自组装膜的一些研究方法	312
一、光谱法	312
(一) 紫外可见光谱	312
(二) 红外光谱	316
(三) 拉曼光谱	325
二、显微镜法	327
(一) 光学显微镜	327
(二) 电子显微镜	328
三、X 射线法	337
(一) X 射线衍射法 (X-ray diffraction, XRD)	337
(二) X 射线反射法 (X-ray reflectivity, XRR)	337
四、电子能谱	339
(一) 光电子能谱	339
(二) 紫外光电子能谱	340
参考文献	341

界面与界面膜

一、表面与表面张力^[1,2]

(一) 表面与界面

物质存在的状态称为物态 (state of matter)。物态是物质物理性质和化学性质的总和。在常温、常压下, 物态有固态、液态、气态等, 其中固态、液态也常称为凝聚态 (condensed state)。从另一角度说, 物质系统中, 物理和化学性质均匀的部分称为相 (phase)。不相混溶的两相 (凝聚态物质的两相) 接触时, 系统的性质从一相到另一相发生变化的过渡区域称为 (相) 界面。约定俗成, 两凝聚相接触形成的过渡区域称为界面 (interface), 凝聚相与气相形成的过渡区域称为表面 (surface)。严格来说, 界面与表面无实质区别。凝聚态物质间都有界面, 人们观察和触摸到的物体都是物体的界面或表面, 界面无处不在。在界面上发生的物理化学现象称为界面现象, 研究界 (表) 面现象的物理化学称为界面化学或表面化学 (interface chemistry or surface chemistry)。

除了有形物体的表面和界面外, 在自然界和实际应用中也有一些在一般条件下不能触及和观察到的界面, 如各种生物膜、表面活性剂的各种有序聚集体 (胶束、囊泡及脂质体等) 及实际应用体系中存在的界面 (如乳状液中的油-水界面、泡沫中的气-液界面等)。

由于固、液、气相之间可以形成界 (表) 面, 故界面可有以下几种: 固气界面, 液气界面、固液界面、固固界面、液液界面。这五类界面常见的实际应用体系列于表 1.1 中。

表 1.1 界面分类及重要应用

界面类型	实际应用体系举例
固气界面	吸附, 多相催化, 色谱
液气界面	泡沫(浮选)、固体泡沫
固液界面	去污、润湿、吸附
液液界面	乳状液、微乳液、液膜分离
固固界面	合金、固溶体

(二) 表面张力和表面自由能^[3,4]

1. 液体的表面张力

液体表面有许多独特性质。例如用简单的方法就可以使金属针、分币硬币浮于液体(水)表面, 而不能用简便方法使其悬浮于液体体相中, 这说明表面有与体相液体不同的性质。

在液体体相中的分子和在气液界面上(即液体表面上)的分子受力情况不同(图 1.1)。在液体内部, 分子受到其周围四面八方的分子吸引力, 这些作用力相互对称、抵消。而在表面上, 分子受到体相内分子的吸引力大于其受到气相分子的吸引力, 这种表面分子受力不平衡的结果是表面分子要自发向体相内迁移, 或者说尽可能地使液体表面减小。虽然表面上的分子受到的作用力是向液体内的, 但其合力可表现为沿表面的切向力, 即表面上的分子受到的垂直于表面指向液体内部的合力表现为水平方向的“张力”, 此力称为表面张力(surface tension)。可用图 1.2 给出直观的说明。

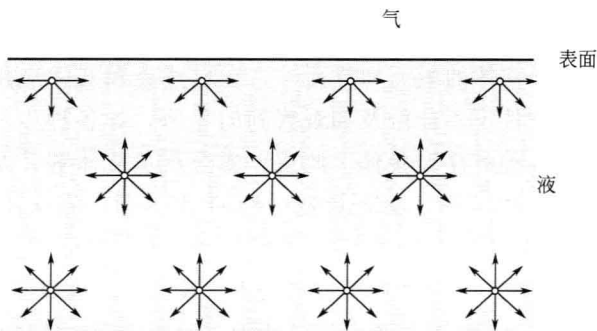


图 1.1 在液体内部和表面上分子受力示意图

表面张力定义为垂直于表面上单位长度上的收缩力。对于水平表面，表面张力的方向与表面平行，对于弯曲液面则为切线方向。

表面张力常用 γ 表示，也有用 σ 表示的，单位为 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2. 表面自由能

也可以从能量角度考虑液体表面的变化。若欲使液体表面增大，就必须对液体体相做功，使体相中的液体分子迁移至表面，构成新的表面。换言之，新表面的形成使体系总自由能增加。在恒温、恒压条件下，(可逆)增加单位表面面积时体系自由能的增加量称为比表面自由能，或简称为表面自由能 (surface free energy)，即 $\gamma = \Delta G / \Delta A$ (γ 为比表面自由能， ΔG 为体系自由能的增量， ΔA 为表面增量)。表面自由能的常用单位为 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。切记，表面自由能 (也称表面过剩自由能或表面过剩自由能) 不是体系总自由能，只是扩大单位面积时体系自由能的增加值。

对于纯液体，在只做膨胀功和表面功的可逆过程中，根据热力学基本关系式可得：

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA \quad (1.1)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA \quad (1.2)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA \quad (1.3)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA \quad (1.4)$$

式中， U 、 H 、 F 、 G 、 p 、 V 、 T 、 S 、 γ 和 A 分别代表系统的内能、焓、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能、压力、体积、热力学温度、熵、表面张力和表面积。

由式(1.1)~式(1.4)可得：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (1.5)$$

由式(1.5)可知， γ 是在不同指定条件下，增大单位面积时系

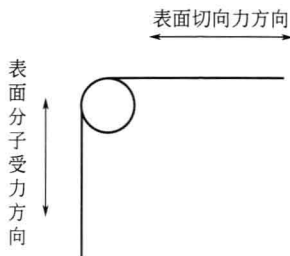


图 1.2 表面分子受力方向与表面切向力方向关系示意图

统内能、焓、Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能的增量。

表面张力和表面自由能是对同一表面现象从力学和热力学不同角度所做的描述，尽管物理意义不同，但有相同的量纲。当采用适宜的单位时二者数值相等。表面张力的概念直观，易应用，在分析各种界面同时存在的各界面张力平衡关系时易理解。表面自由能的概念更能反映现象的本质，讨论表面现象的热力学关系时应用更为方便和准确。

与上述表面张力和表面自由能的概念类似，当两不相混溶的液体形成界面时，也有界面张力和界面自由能的术语应用。

将液体表面张力和表面自由能的概念应用于固体表面的讨论常是不恰当的。这首先是由于固体表面原子或分子的不可动性和表面能量上的不均匀性，在固体形成新表面时，表面原子不能快速地处于平衡状态，因此固体的表面张力常勉强地定义为形成单位平衡态新表面所需的力。实际上大多在讨论固体表面时不应用（或很少应用）表面张力这一术语，讨论固体表面时应用表面自由能可能更为方便和合理。固体的表面自由能也可定义为形成单位新表面所需做的可逆功（参见第七章）。

决定和影响液体表面张力的因素主要是液体的本性和温度。一般来说，对于纯液体，分子间吸引力强烈的表面张力大。例如：水分子间有氢键力的作用，可形成一定结构，故水是常用液体中表面张力最大的；汞原子间有强烈的金属键力作用，故在室温下液态物质中其表面张力最大；有机物液体中，非极性分子中多仅有范德华力作用，表面张力较低，而含极性基团的有机液体（如酸、醇等）可以有氢键作用，表面张力较饱和烷烃的大。温度升高，分子热运动加剧，故表面张力常随温度升高而减小。溶液的表面张力与其溶液组成有关。

（三）液体表面张力的测定^[2,3]

液体表面张力的测定方法有四类。①静态法。液体表面与其体相处于平衡状态的方法。如毛细升高法、滴外形法等。②半静态法。在测定过程中表面周期性形成或更新的一种方法。如气泡最大压力法和滴体积法等。③动态法。因在外力作用下液体表面发生周期性伸缩变化与表面张力有一定关系而发展的一种方法。如振荡射

流法即是。这种方法常要得出随表面形成时间而变化的表面张力（即动态表面张力）。④超低界面张力的测定方法。

下面列举几种与界面膜研究有关的方法：

1. 吊片法与脱环法

吊片法通称 Wilhelmy 吊片法 (Wilhelmy plate method)，此法是将一薄片（玻璃、云母、金属等材料）悬挂于天平一臂上，使其底边与液面平行，吊片缓慢下降贴近液面，当底边与液面接触时，若液体与吊片接触角小于 90° ，在吊片四周将形成弯液面，天平出现不平衡。

调节天平使达到平衡，弯液面液体重量 W 应等于表面张力 γ 与吊片周长之乘积：

$$W = 2(l+d)\gamma\cos\theta \quad (1.6)$$

式中， l 为片的长度； d 为片的厚度； θ 为液体在片上的接触角，通常选择 $\theta=0^\circ$ 的固体材料做吊片。如干净的玻璃、云母和金属铂片，水在其上的 θ 可视为 0° 。

这样，式(1.6)可简化为：

$$\gamma = W/[2(l+d)] \approx W/(2l) \quad (1.7)$$

吊片法装置如图 1.3 所示。

脱环法又称 Dunoug 环法 (Donouy ring method)，或简称环法。此法是用一扭力丝装置测量将一金属铂环从表面上拉开时所需的力 p 。 p 应与拉起液体的重量 (mg) 相等。即与液体表面张力 γ 和环内外总长度之乘积相等。从而可得：

$$p = mg = 4\pi(R'+r)\gamma = 4\pi R\gamma \quad (1.8)$$

式中， m 为圆环质量； g 为重力加速度； r 为圆环铂丝半径； R' 为铂环内半径； R 为圆环平均半径 ($R=R'+r$)。图 1.4 为圆环拉起液体形状示意图 [(a) 为理想状态，(b) 为实际形状]。式(1.8)是对理想形状的描述，实际状态需予以校正：

$$\gamma = pF/(4\pi R) \quad (1.9)$$

式中， F 为校正因子，是 R/r 和 R^3/V 的函数 (V 是圆环拉起液体的体积，可自 $p=mg=V\rho g$ 式求出， ρ 为液体密度)。环法的

校正因子 F 在许多胶体化学实验书中均有收录^[5,6]。

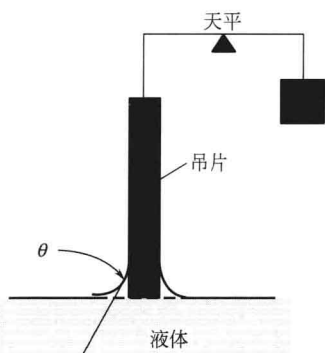


图 1.3 吊片法测定液体表面张力装置示意图 (吊片为侧视)

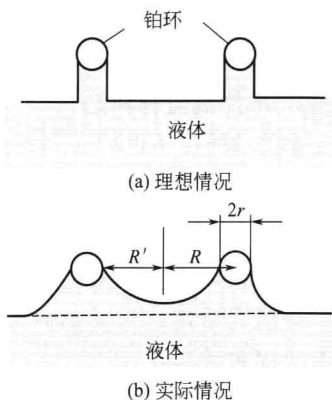


图 1.4 脱环法测定表面张力圆环拉起液体的示意图

环法与吊片法都属于平衡态法。即吊片和圆环需在液体表面保持一定时间，待表面与体相达平衡后测定。此二法都最好在 $\theta=0^\circ$ 的条件下测定，且要求液面面积远大于吊片和圆环的大小。

【实例 1.1】 用铂环测出自液面拉出时带起的几种液体质量 m 如下：

液体	苯甲醇	乙二醇	甘油	水
m/g	0.326	0.375	0.510	0.603

已测出铂环外径 1.9954cm，内径 1.8754cm，铂丝半径 0.03cm，计算各液体表面张力。

解：根据题给出的 m 数据，查手册得各液体密度数据可求出 V ，通过圆环、环丝数据求出 R/r 和 R^3/V ，再由实验查出校正因子 F ，应用式(1.9) 计算出 γ 。各数据和结果一并列出如下。

液体	m/g	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	V/cm^3	R^3/V	R/r	F	$\gamma/mN \cdot m^{-1}$
苯甲醇	0.326	1.045	0.312	0.866	44.9	0.932	36.7
乙二醇	0.375	1.113	0.337	0.801	44.9	0.937	42.4
甘油	0.510	1.26	0.405	0.667	44.9	0.954	58.7
水	0.603	1.00	0.603	0.448	44.9	0.993	72.3