

前 言

选译这九篇论文的原因：首先是文章内容重要；其次是理论研究及教学工作的需要；第三是这些文章发表于一些专题讨论会文集中，国内不易查阅，许多学者及研究工作者需要。

润湿性是表面化学中重要现象。不仅在浮选中是矿物可浮性的标志；同时，也是粉体工学、熔盐电解、焊接等等技术中的基本现象。《固—液界面引力》一文，对润湿性的本质进行了分析，并作出定量的计算。特别是色散力的计算与实验是很一致的。本文是英国化学工业学会举行的“润湿”讨论会的导引讲演稿。是一篇较全面的理论总结。

天然疏水性和药剂作用后诱发的疏水性，是浮选的基本问题。特别对硫化矿与黄药的作用机理，近年来南非冶金研究所发表一些新的实验结果和观点。本文集从美国化学工程学会论文集《界面现象进展》中选择该学派的一篇代表作。认为硫化矿既非强亲水，也非强疏水，表面的不均匀性及微细变化就影响其可浮性，起捕收作用的是双黄药及金属黄原酸盐。

对于非硫化矿，选译了对于《超细赤铁矿的润湿性和浮选》。利用羟肟酸调节表面活性，进行油/水相界面的分离（所谓“液—液萃取”或“油浮选”）。试验表明，用“油浮选”法比用常规“泡沫浮选法”得出较优的结果。这是值得注意的新工艺。

石英是浮选中最有代表性的脉石矿物。其亲水性和疏水性的转变是浮选基本问题。通过对纯硅石的试验，知道水化作用是对润湿性起控制作用的。

异性粒子的凝结，在实际工业生产中比同性粒子的凝结更为重要。本文集从《表面和膜科学进展》中选译《异性凝结》（或译互凝），这是一篇较全面的理论探讨。特别对异号电双层的相互作用，异性粒子间的伦敦-范德华力以及异性凝结的判据作了全面的评述。

由润湿性、异性凝结进一步引到选择絮凝，这方面资料是比较多的。我们从《分离科学最近进展》中选译《用高聚物选择絮凝矿泥》一文，是由于该文结合赤铁矿—石英，黄铜矿—石英混合物的选择絮凝研究，阐述了基本原理。

针对细粒矿物“选择絮凝浮选”的另一值得注意的工艺，是杨锦隆提出的“控制分散浮选”技术。这篇从美国科学基金会专题工作讨论文集中选译的文章，对这一观点有所介绍，值得参考。

烷基磺酸盐和硫酸盐、月桂酸在 Al_2O_3 表面是物理吸附及疏水相互作用。辛基羟肟酸在 Fe_2O_3 上则是很强的化学特性吸附。使油酸溶液变质而成酸式皂，在 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 表面会显示出化学特性吸附。这些都是比较重要的新的研究成果。

最后一篇《起泡现象与起泡剂》是从南非矿冶学会的《浮选原理》教材中选译的。此资料国内很少见，叙述比较全面。

每篇文章都附有较完善的参考文献，这对系统学习及科研时追索原始文献是有帮助的。

最后，对提供这些国内较罕见的论文复印本的 D. W. Fuerstman 教授表示谢意。在本文集编译过程中，笔者赴美讲学时，最近又承他赠给一些较新的论文，希望今后能陆续编译出版。

胡 为 柏

1981年3月

固—液 界 面 引 力

(Attractive Forces at Solid-liquid Interfaces)

F. M. Fowkes

【提要】液体在固体表面上的接触角，被认为只是作用于液体上的几种力的函数。促进润湿的界面引力是附着功 W_A ，它是由各类界面引力所作各项功的总和：

$$W_A = W_A^d + W_A^h + W_A^p + W_A^\pi + W_A^e$$

式中右上角符号分别指： d 色散力； h 氢键； p 其他极性作用； π 键；以及 e 静电作用。各单项功可以通过精心选择固体——液体或液体——液体配对分别计算求出，有时可由第一主项计算。

色散力所作的附着功 W_A^d 等于 $2\sqrt{r_L^d r_s^d}$ ， r^d 值用同样的实验液体测定。当界面形成电双层时，静电作用项 W_A^e 表现相当重要。

不同的液体或固体之间的色散力相互作用的计算（用平行平面的“涂污”原子的分子间位能相加的方法）与实验是很一致的，而当平面间距相差很大时（ $>20\%$ ），两相（例如水——碳氢化合物；或汞——碳氢化合物）中内聚色散能的几何平均值并不能预测附着色散能。‘涂污’平行平面（SOPP）模型也表明：定向排列的脂肪族衍生物具有低的‘甲基’表面能，这是因为当烃链平行于表面时，甲基的表面密度较 CH_2 基的表面密度低所致。第三，SOPP模型可预测表面层厚度对固体和液体间的附着能的影响；讨论了被吸附的水在玻璃上的例子。

引 言

本润湿讨论会涉及到液体与固体表面相互作用的热力学和动力学。润湿的最基本的因素，是越过液相与固相界面的相互作用自由能。这种自由能在数值上（但符号相反）等于附着的可逆功 W_A 。

跨越固——液界面的相互作用所提供的附着能，总是包括伦敦（London）色散力，但也可能包括极性相互作用或电双层的静电引力。任何固——液配对的附着功 W_A ，可用不同类型的相互作用的各项之和表示如下：

$$W_A = W_A^d + W_A^h + W_A^\pi + W_A^p + W_A^e \quad (1)$$

式中， W_A^d 是由伦敦色散力形成的界面作用； W_A^h 是界面氢键的作用； W_A^π 是界面 π 键的作用； W_A^p 是其他极性界面的相互作用； W_A^e 是电双层的影响。本文将详细讨论上述作用的评价。

液体可在固体表面上以一定的接触角展开或者聚集成滴，而接触角 θ 则取决于施加在液体上的各种力的相对大小。图1表示作用于液滴周边上的三种力决定接触角。其中之一，是在固体界面上液体的界面张力（ $\gamma_L - W_A$ ）；吉布斯（Gibbs）⁽¹⁾ 把此力称之为‘与固体接触之

液体的表面张力，其值可为正值或负值。’这个力加 $\gamma_{LV}\cos\theta$ ，加固体上吸附的膜压 π_s ，倾向于保持液滴不向外展开；当这些项之和为零时，即达到平衡。于是产生接触角方程式：

$$\gamma_{LV}\cos\theta = -\gamma_L + W_A - \pi_s \tag{2}$$

此式只考虑液相的力。 $-W_A$ 和 $-\pi_s$ 分别是固体与液体及固体与蒸气相互作用的自由能，并不直接牵涉表面自由能或固体的表面张力。然而，附着功应由 $W_A = \gamma_{LV} + (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ 给出，此处 γ_{SV} 和 γ_{SL} 都是固体表面自由能。大多数固体的这些项用现有方法是不能测定的，但某些过冷均质液体^[2,3] 的表面自由能等于表面张力，且其 W_A 的测值完全符合（2）式。

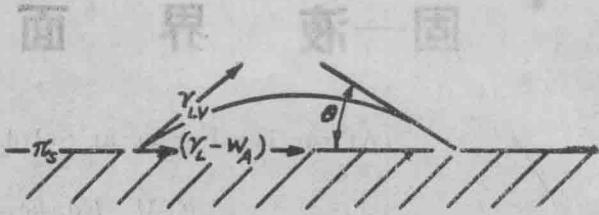


图1 作用于液体上的表面力和界面力的平衡
决定接触角

W_A^d 的实验评估

影响附着功的各项，早就进行过一定程度的讨论^[4]。已经证实，可选择典型的固——液配对来消除伦敦色散力以外的各种相互作用，因此， $W_A = W_A^d$ 。采用饱和的碳氢化合物（液体或固体）作为固——液配对的一相，就能最好地达此目的。实验的碳氢化合物的表面张力（ γ_T ）通过附着功 W_A^d 被用来预测色散力对另一相表面能作用的大小（固体 γ_s^d 或液体 γ_L^d ）：

$$W_A^d = 2\sqrt{\gamma_T\gamma_L^d} \tag{3}$$

$$W_A^d = 2\sqrt{\gamma_T\gamma_s^d}$$

$$W_A^d = 2\sqrt{\gamma_L^d\gamma_s^d}$$

如果实验液体是相同的饱和烃，则这些公式就能确定 γ_L^d 和 γ_s^d ，并且在本质上是一致的，而对广泛范围的饱和烃类无重大的不一致。当（3）式与（2）合并时，则前述的接触角公式^[4]，为

$$\gamma_{LV}\cos\theta = -\gamma_L + 2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_L^d} + W_A^d - \pi_s \tag{4}$$

对于低能量固体，例如石蜡， $W_A = W_A^d$ ，对于大多数不在低能固体上展开的液体， π_s 可忽略不计，且在大多数情况下实验人员已测得 $\gamma_{TV} = \gamma_L$ 。在这些条件下，（4）式变成：

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s^d}\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L}\right) \tag{5}$$

当 $\cos\theta$ 对 $\sqrt{\gamma_L^d}/\gamma_L$ 作图时，上式为直线形。每一固体都可以获得斜率为 $2\sqrt{\gamma_s^d}$ 的直线。 γ_s^d 值等于兹司曼 (Zisman)^[5] 用饱和烃得到的 γ_c 。

在文献中有时指出， γ_c 或 γ_s^d 就是固体的表面自由能。当固体是一种均质过冷的非极性液体，例如低密度的聚乙烯^[6] 时，对少数体系来说，这显然是真实情况。然而，如果固体

表面成分的密度或者在极化度方面不是均质的，如果固体象实验液体那样，没有相同的体内成分 (volume element) 的界面间距，或者如果固体的内能包含有不同于色散力的原子间力 (例如金属或极性固体)，或者如果具有未松弛的表面应力，则 γ_c 或 γ_s^d 值就不能度量这类固体的表面能或表面张力。

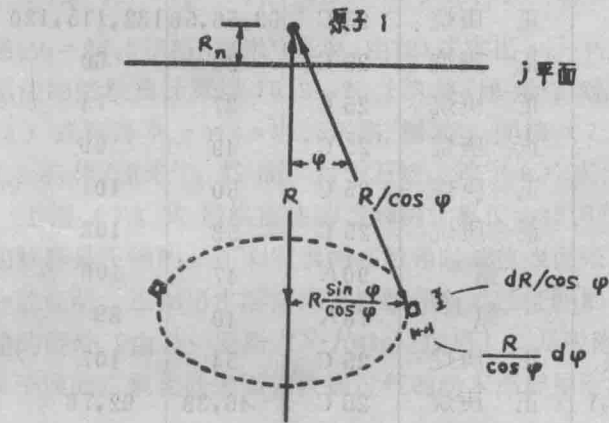
用高能固体表面研究接触角时，有很多情况 (4) 式中的 π_3 是不能忽略的。哈金斯 (Harkins) [6] 测得水在石墨上 π_3 饱和值为 19 尔格/厘米²；肯倍尔 (Kemball) 测得水在汞上的 π_3 为 40 尔格/厘米² 左右。在 $W_A = W_A^d$ 及 $\gamma_{LV} = \gamma_L$ 的情况下，得

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\gamma_L^d \gamma_s^d} - \pi_3 / \gamma_{LV} \tag{6}$$

当 (6) 式用于 20℃ 的水在石墨上时 ($\gamma_L^d = 21.8$ 尔格/厘米², $\pi_3 = 19$ 尔格/厘米², $\gamma_{LV} = 72.8$ 尔格/厘米², $\theta = 85.7^\circ$)，可得 $\gamma_s^d = 109$ 尔格/厘米²。这个对石墨的结果已经用烷烃、氮、或氩对碳素石墨的吸附热和吸附自由能以及碳素石墨在烷烃中的润湿热测得的 γ_s^d 值，进行了校核 [4]。其一致性是令人信服的：

- (1) 由 π_3 校正的水的接触角得到 γ_s^d 值的 109 尔格/厘米² (哈金斯的实验)。
- (2) 由正已烷在碳素石墨上的吸附热得到的 γ_s^d 值为 108 尔格/厘米² [基谢列夫 (Kiselev) 的实验]。
- (3) 由烷烃、氮及氩在碳素石墨上的吸附自由能得到的 γ_s^d 值为 122 尔格/厘米² [哈金斯和梅尔罗斯 (Melrose) 的实验]。
- (4) 由烷烃在碳素石墨上的润湿热得到的 γ_s^d 值为 107 尔格/厘米² [曾特利莫耶 (Zettlemoyer) 的实验]。

表 I 及表 II 列出了根据非极性气体在高能固体上的接触角和吸附自由能 (π_c) 所得到的 γ_s^d 值。这些值的范围是 10—200 尔格/厘米²。当同时应用饱和烃的表面张力或表 III 列出的极



$$\begin{aligned} E_{1j} &= -2\pi NC \iint \frac{R^{-6}}{\cos^{-6}\phi} \cdot \frac{R^{-6}}{\cos\phi} d\phi \frac{dR}{\cos\phi} \\ &= -2\pi NC \int_{R_0}^{\infty} R^{-4} dR \int_0^{\pi/2} \cos^3\phi \sin\phi d\phi \end{aligned}$$

图 2 通过界面的分子间偶势能的积分

性液体的 γ_s^d (通过测定固体烃上的接触角得到) 时, 就能计算几百个固——液配对的 W_A^d 值。多数 W_A^d 的计算值与测值吻合, 但有某些例外。

表 I 根据接触角得出的低能固体的 γ_s^d 值

	尔格/厘米 ²
在铂上的全氟十二烷酸	10.4
在铂上的全氟癸烷酸	13.1
聚六氟丙烯 (HFP)	18.0
聚四氟乙烯 (TFE)	19.5
正 C ₃₀ H ₇₄ 蜡晶体	21.0
在铂上的正十八烷胺	22.1
石蜡	25.5
聚三氟一氯乙烯 (Kel-F)	30.8
聚乙烯	35.0
聚苯乙烯	44.0

表 II 根据吸附气体的 π_e 值得到的 γ_s^d 值

吸 附 剂	吸 附 质	温 度	π_e	γ_s^d (尔格/厘米 ²)
聚 丙 烯	氮	78K	12	26
	氩	90K	13	28.5
石 墨	氮	78K	51	123
	正 庚烷	25℃	63,56,58	132,115,120
铜	正 庚烷	25℃	29	60
银	正 庚烷	25℃	37	74
铅	正 庚烷	25℃	49	99
锡	正 庚烷	25℃	50	101
铁	正 庚烷	25℃	53	108
	氩	90K	47	106
	氮	78K	40	89
氧 化 铁	正 庚烷	25℃	54	107
锐钛矿 (TiO ₂)	正 庚烷	25℃	46,38	92,76
	丁 烷	0℃	43	89
	氮	78K	56	141
二 氧 化 硅	正 庚烷	25℃	38	76
二 氧 化 锡	正 庚烷	25℃	54	111
硫 酸 钡	正 庚烷	25℃	38	76

表Ⅲ 根据参考有关固体上的接触角评估极性有机液体的 γ_L^d 值
(20℃, 尔格/厘米²)

	γ_L	$\gamma_L^d (\pm \text{标准偏差})$
磷酸三甲苯酯	40.9	39.2 ± 4
α -溴代萘亚甲烯	44.6	47 ± 7
三氯二苯	45.3	44 ± 6
二碘甲烷	50.8	48.5 ± 9
丙三醇	63.4	37.0 ± 4
甲酰胺	58.2	39.5 ± 7
硅氧烷二甲酯	19.0	16.9 ± 0.5
氟碳润湿剂 FCD-330	20.2	14.0 ± 0.2

明显的例外

正如格雷 (Gray)^[7] 所指出, 用汞在低能固体上测得的接触角较计算值大。有证据表明, 固体的有些表面层在汞上展开^[8], γ_{LV} 由 484 达因/厘米减少到 400 达因/厘米左右, 可以说明上述影响。对于这些体系, $W_A = W_A^d$, 及 $\pi_s = 0$, 而 $\gamma_{LV} < \gamma_L$, 从而根据 (4) 式就可以计算在汞上展开的膜压 $\gamma_L - \gamma_{LV}$:

$$\gamma_L - \gamma_{LV} = \gamma_L (1 + 1/\cos\theta) + 2 \sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} / \cos\theta \quad (7)$$

将这个结果与薄膜 (2) 在汞 (1) 上展开的系数计算的 $\gamma_L - \gamma_{LV}$ 进行比较:

$$\gamma_L - \gamma_{LV} = \gamma_1 - (\gamma_{12} + \gamma_2) = 2 \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\gamma_2 \quad (8)$$

对于聚四氟乙烯 ($\gamma_2 = 24.5$ 尔格/厘米²) 来说, 由 (8) 式求出 $\gamma_L - \gamma_{LV} = 75.9$ 尔格/厘米²; 而按 (7) 式用格雷法的接触角计算得 70.2—76.2 尔格/厘米²。对于聚乙烯 ($\gamma_2 = 35$ 尔格/厘米²), 由 (8) 式算得 $\gamma_L - \gamma_{LV} = 97.3$ 尔格/厘米²; 而按 (7) 式用格雷法的接触角计算得 99.3—110.5 尔格/厘米²。然而, 对于石蜡, 按 (8) 式计算 $\gamma_L - \gamma_{LV}$ 的平衡值为 92 尔格/厘米²; 但按 (7) 式用格雷法的接触角计算仅为 45.5 尔格/厘米²。这种一致性表明, 上述影响的解释是正确的。在测定汞的接触角时液体表面张力的重要性, 已经通过这些研究得到了充分的证明, 正如用水溶液测定接触角所早已证明的那样^[9]。

另一个有趣的例外 [由 S·罗斯 (S·Ross) 提出], 是吸附于玻璃上的水对汞的接触角的影响。如果干燥的二氧化硅表面如象抽过气的粉末那样用于吸附研究, 则 γ_s^d 应为 78 尔格/厘米², 且据 (4) 式预计 $\theta = 119^\circ$ (当要求的条件 $W_A = W_A^d$, $\pi_s = 0$, 及在充分干燥的空气中时, $\gamma_{LV} = \gamma_L$)。然而, 吸附的水会使 γ_s^d (在 20℃ 时) 显著降低到 21.8 尔格/厘米² (液体水所测得的值)。此时 θ 增加到 136.5° (在充分干燥的空气中, $\gamma_{LV} = \gamma_L$), 而当空气的相对湿度为 50—90% 时, γ_{LV} 降低到 36—46 尔格/厘米² (肯倍尔^[10] 测得), 将使 $\theta = 141.7—143.4^\circ$ 。这些计算出来的接触角, 都在巴士福斯和阿丹姆 (Bashforth & Adams)^[11] 测得的 $139^\circ—148^\circ$ 范围内。

水在纯净的黄金表面上测得的某些接触的有明显的反常情况。通常,黄金表面上无氧化物,所以除了色散力之外无明显的相互作用(正如汞与水所表明的那样)^[4];从而显示出颇大的接触角(若 $\gamma_s^d = 100$ 尔格/厘米²,则最小接触角为 73.8° ;若 $\gamma_s^d = 200$ 尔格/厘米²,则最小接触角为 35.5°)。如果黄金的表面上有膜压 π_3 存在,则显示出较大的接触角。如果黄金上有氧化物层形成,则 $W_A \gg W_A^d$ 且 θ 应为零。怀特(White)指出黄金上形成了阳极性氧化物,且发现水在黄金上确实是展开的,因而接触角为零。对纯净的、无氧化物的黄金的现存论据是有争论的,怀特^[12]和埃布(Erb)^[13]测得 $\theta = 60-70^\circ$,而兹司曼^[14]找出了 $\theta = 0$ 的某些条件。兹司曼声称怀特实验的黄金表面或许有某些有机杂质,怀特则说兹司曼实验的黄金表面有无机杂质(亲水氧化铝粉)。这争论可能等到来年可平息。为了使金属、溶液及水蒸汽在多孔的金属电极中形成相当多的接触,贵金属电极的疏水特性在燃料电池的工艺上是重要的。

计 算 法 求 W_A^d

精确计算单一气体的单分子吸附层与固体(例如石墨)的相互作用能,就可充分了解伦敦色散力^[15,16]推广这些方法用于计算两相之间的 W_A^d 并不困难,并且是相当精确的;在这一节,通过计算正辛烷的粘附功来阐明。这些公式的第二个作用,是提供估计(3)式的几何平均近似值误差大小的方法,已知该误差有时是大的。第三,将 W_A^d 的测值与计算 W_A^d 的公式结合起来,就可定量预测界面单层或者极化度的非均质性或者相互作用的体内元素的表面密度对 W_A^d 的影响。

分子间力

跨越界面的两相间色散力作用的计算,是以单个 i 和 j 之间相互作用的位能为依据的:

$$E_{ij} = -C_{ij}/R^6 - C_2/R^8 - C_3/R^{10} + C_4/R^{12} \quad (9)$$

式中第一项最大,表示瞬间偶极和感应偶极之间的相互作用能量。第四项为紧密靠近时发生的排斥能。第二及第三项很小(通常 $<10\%$),并且是由于双偶数——四偶极及四偶极——四偶极的相互作用所产生。为了说明精确度,应把所有各项包括在内,但如果知道 R 有较大的精确度,此时我们也可以忽略第二项和第三项的进一步计算,而只考虑剩下的几项[利纳德——琼斯(Lennard—Jones) 6—12级势能]。

计算(9)式中的 C_{ij} 有几种方法,例如伦敦建议^[17]:

$$C_{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \left(\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) \quad (10)$$

或者如凯尔克伍德与缪勒(Kirkwood & Muller)提出:

$$C_{ij} = 6mC^2 \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1/x_1 + \alpha_2/x_2} \right) \quad (11)$$

式中, α 为极化度, I 为电离势, x 为抗磁化率, m 为电子质量, C 为光速。还有一些其它

的计算 C_{ij} 的公式（主要根据简单振荡器概念）^[10]，在这次讨论会上佩戴（Padday）选择了其中之一，即斯莱特——凯尔克伍德（Slater—Kirkwood）^[20] 公式的变种。将来我们可期待紫外线反射光分光计用来精确测定 C_{ij} 及与之有关的介电系数。

公式（9）的推斥作用项，通常藉助分子间距为 R_0 时分子间的能位 E 最小（势能谷低）来评价。对于 6—12 级势能而言，则有

$$E_{ij}^{\gamma} = C_4/R^{12} = + C_{ij} R_0^6/2R^{12} \tag{12}$$

为方便起见，可并入总能位：

$$E_{ij} = - f_{ij} C_{ij}/R_0^6 \tag{13}$$

此处 $f_{ij} = 1 - R_0^6/2R^6 \tag{14}$

加和法

被界面分隔的两凝聚相（ I 和 J ）之间的分子间位能的和，最好是从 I 相一个简单的体内元素 i 出发，并将它与 J 相全部体积元素（ j ）发生的相互作用的和来确定（图 2）。假设整个 J 相甚至在底层原子层上的分子间位能是均匀连续的。如果原子 i 位于 J 相的水平表面上距离 R_0 ，则整个体内元素的能位 C_{ij}/R^6 的简单积分^[21] 结果为：

$$E_{ij}^A = - \pi N_j C_{ij}/6R_0^3 \tag{15}$$

式中， N 为每单位体积的起作用的体内元素数。当 R_0 大于原子尺寸时，极化度连续的假设是完全适当的；但是，当原子 i 靠近 J 相表面时，则有大的误差。1936 年戴波尔（Deboer）^[22] 指出了这一点，而在以后的许多著作中却被忽略了。

为了避免（15）式的误差，将 100 个最靠近的体积元素的分子中心之间相互作用作了总和^[23]。克罗韦尔（Crowell）^[15] 提出了一个简单的方法代替单独处理 J 相的全部原子，他用了一个平行于表面且被适当的分子间距 d_j 隔开的平面内均匀‘展开’的分子的总扩散能模型（图 3）。此模型提供了较（15）式更精确的中心距，且易计算。

假如此模型的原子 i 位于距 J 相最近的平面 j_1 （厚度 Δ ，密度 d_j/Δ ）距离为 R_0 的位置上，则总的相互作用能 C_{ij}/R^6 按（16）式计算：

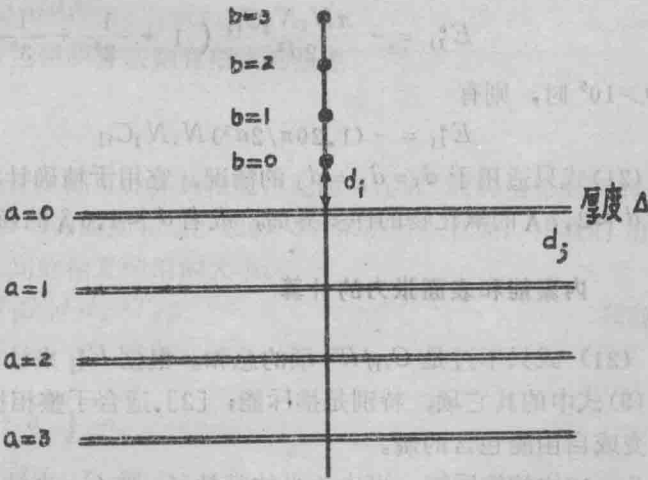


图 3 跨越界面的分子偶极的位能和

$$E_{ij} = - \frac{\pi}{2} N_i N_j d_i d_j C_{ij} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \frac{1}{(d_{ij} + a d_j + b \Delta)^4}$$

$$E_{ij1}^* = \frac{\pi N_i C_{ij}}{6} \left(\frac{d_j}{\Delta} \right) \left(\frac{1}{(R_n + \Delta)^3} - \frac{1}{R_n^3} \right) \quad (16)$$

模型中令 Δ 为无限小时, 上式则简化为:

$$E_{ij1}^* = -\pi N_j C_{ij} / 2R_n^4 \quad (17)$$

原子 i 与整个 j 平面的相互作用能 C_{ij}/R^6 为:

$$E_{ij}^* = -\frac{\pi}{2} N_j d_j C_{ij} \sum_{a=0}^{\infty} (R_n + a d_j)^{-4} \quad (18)$$

对于 $R_n = d_j$ 的特殊情况 (例如, 表面层中的原子或分子与整个邻近相的相互作用):

$$E_{ij1}^* = -\frac{\pi N_j C_{ij}}{2d_j^3} \sum_{a=0}^{\infty} (1+a)^{-4} \quad (19)$$

当累计至无穷大时, 括号内各项的总和等于1.082。

在 I 和 J 相之间的界面上, I 相界面单分子层中每一体内元素具有如 (18) 式给出的与 J 相相互作用的能 C_{ij}/R^6 。 I 相 的每单位面积界面上的体积元素为 $N_i d_i$, 因此, I 相的第一层与 J 相之间的相互作用能 C_{ij}/R^6 为:

$$E_{iij}^* = -\frac{\pi N_j C_{ij} d_j N_i d_i}{2} \sum_{a=0}^{\infty} (d_{ij} + a d_j)^{-4}$$

为把距 i 平面更远的相互作用包括进来, 我们可用:

$$E_{i1}^* = -\frac{\pi N_i N_j C_{ij} d_i d_j}{2} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} (d_{ij} + a d_j + b d_i)^{-4} \quad (20)$$

对于 $d_i = d_{ij} = d_j$ 的特殊情况:

$$E_{i1}^* = -\frac{\pi N_i N_j C_{ij}}{2d^2} \left(1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \frac{1}{4^3} + \dots \right)$$

当 $b > 10^5$ 时, 则有

$$E_{i1}^* = -(1.20\pi/2d^2) N_i N_j C_{ij} \quad (21)$$

(21) 式只适用于 $d_i = d_{ij} = d_j$ 的情况, 它用于精确计算内聚能, 亦可用于包括水、汞、或者 $d \approx 2.7 \text{ \AA}$ 的氧化物的许多界面, 或者 $d \approx 4.6 \text{ \AA}$ 的烃的界面内聚能的计算。

内聚能和表面张力的计算

(21) 式只不过是 C_{ij}/R^6 项的总和。根据 E_{ij}^* 来计算 W_A^d , 必须考虑某些其它因素, 即 [1], (9) 式中的其它项, 特别是排斥能; [2], 适合于整相扩散作用的介电常数; [3], 使位能转变成自由能包含的熵。

6—12位的排斥能, 可由适当的常数 f_{ij} 乘 C_{ij} 来计算。对于两个原子的情况:

$$f_{ij} = 1 - R_0^6 / 2R^6 \quad (14)$$

如果 $R = R_0$, 则 $f_{ij} = 0.5$ 。对于任一选择的典型体系, 可以计算出相应的 f_{ij} 。例如, 对六边形排列层而言, 如果每个原子在邻近层中仅有三个最近的原子是很接近的, 就足以产生明显的排斥力, 且此时 $R = R_0$, 则 $f_{ij} = 0.76^{[25]}$ 。由于液体的排列密度通常较上例小, 所以 0.76 必然是 f_{ij} 值的下限。对于松散排列、 $R > R_0$ 及双偶极——四偶极和四偶极——四偶极相互作用的情况, f_{ij} 增大到 0.85—0.90。

在色散力起作用的介质中, 介质的介电常数也应予以考虑。根据在 400—1000 $\text{\AA}$ 的紫外线

区测定的折射率,可计算 10^{15} — 10^{16} 周/秒时的介电常数。一般说来,在此范围内介电常数大约为 2。大多数相互作用发生在相邻的分子间,相邻分子层间相互作用的介电常数不重要,此时介电常数 K 一般可以忽略。

由偶极位能的总和计算的相互作用能,并不是自由能,因为没有考虑熵。然而,熵值是很小的,且与计算的位能成正比;因此,系数 λ 可用于根据计算的能量预测相互作用的自由能^[24, 25]。对于内聚能的计算来说,知道了自由能和计算能两者的密度系数,就可计算 λ ,在 20° 时正辛烷的 λ 已算得为 0.87^[35]。这是一个很小的值,适用于象烃类那样的可压缩性液体;非压缩性液体或固体的 λ 接近 1。

为了计算色散力对于内聚功 (W_c^d) 的影响,必须把上述因素考虑进去:

$$W_c^d = 2\gamma_i^d = -E_i^a f_i \lambda_i / K_i \quad (22)$$

$$\gamma_i^d = 0.30\pi N_i^2 C_i f_i \lambda_i / K_i d_i^2 \quad (23)$$

如果 20° 时正辛烷的 γ_i 用 (10) 及 (23) 式计算 (用 $N_i = 3.1 \times 10^{22} \text{CH}_2$ 或 $\text{CH}_3/\text{厘米}^3$; $\alpha_i = 2.12 \times 10^{-24} \text{厘米}^3$; $I_i = 10.55$ 伏特; $d_i = 4.6 \text{\AA}$; $f_i = 0.90$; $\gamma_i = 0.87$ 及 $K_i = 1.05$), 其结果为 19 尔格/厘米², 这与测得的 21.8 尔格/厘米² 是很吻合的。实际计算值没有超过测量值,验证了我们对表面现象中的分子间力的认识。这一成功给以在处理实验数据时使用公式的信心。

波兰伊 (Polanyi) 的积分法 (即 (15) 式) 可用于计算 E_i^a :

$$E_i^a = -\pi N_i^2 C_i / 12 d_i^2 \quad (24)$$

上式看来是用更直接的加和法所得结果的大约 1/7:

$$E_i^a = -0.6\pi N_i^2 C_i / d_i^2$$

因此,如果用于计算表面张力,波兰伊积分法则有很大的误差。

特殊场合的加和法

假若有一薄层将 I 相与 J 相隔开,则可计算其相互作用能 C_{ij}/R^6 随两相邻面间的距离 d_{ij} 的变化。计算可用积分法 [(15) 式] 或加和法 [(20) 式] 来进行。首先,让我们用两种法比较 I 相各个单层与整个 J 相之间的相互作用的大小:

$$E_{ij}^a = -\pi N_i N_j C_{ij} d_i d_j^{-3} T / 2 \quad (25)$$

加和法得:

$$T = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{d_{ij}}{d_j} + a \right)^{-4}$$

积分法得:

$$T = (d_{ij}/d_j)^{-3} / 3$$

结果的比较如表 IV 及图 4 所示。当 d_{ij} 值大时,两种方法计算的结果是很一致的;但当 d_{ij}/d_j 等于 1 时,积分法差三倍是不正确的 (正如克罗韦尔早先指出的^[15])。

当 I 与 J 相的分隔间距为 d_{ij} 时,也可计算两个整相之间的相互作用能 C_{ij}/R^6 。对于非均质相,加和法可用每层单位面积上的分子数 $d_i N_i$ 单元 (素) 及层间间隔 d_i 来计算。层间间隔可小于、等于或大于 J 相的 d_j ,且相互作用的大小完全取决于 d_i/d_j 的比值。然而,为了进行比较,可用 $d_i/d_j = 1$ 。积分法不能用于进行非均质相的计算。 C_{ij}/R^6 的相互作用

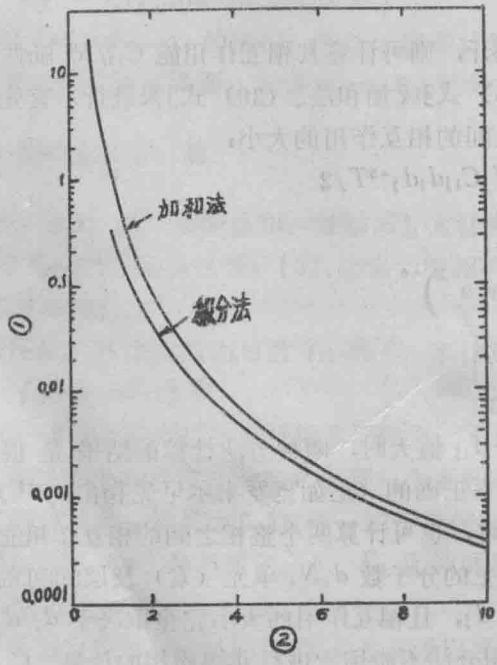
能是:

$$E_{ij}^a = -\pi N_i N_j C_{ij} d_i d_j^{-8} S / 2$$

(26)

表IV 距J相表面的距离 d_{ij} 处的体内元素
的相互作用系数(T)和总和(S)

d_{ij}/d_j	T (积分法)	T (加和法)	S (积分法) ($\div d_j/d_i$)	S (加和法)
0.5	2.66	16.234844	0.666	(对 $d_i/d_j = 1$)
0.7	0.97	4.313191	0.340	
1.0	0.333	1.082322	0.617	1.20221(S_0)
1.274	0.161	0.431692	0.102	
2.0	0.0417	0.082323	0.0417	0.11989
3.0	0.0123	(0.020)	0.0185	0.03757
4.0	0.00520	0.007477	0.0104	0.01757
5.0	0.00266	(0.0034	0.00667	0.01009
6.0	0.00154	0.001971	0.00464	0.00669
7.0	0.00097	(0.0014)	0.00340	0.00472
8.0	0.00065	(0.00078	0.00260	0.00332
9.0	0.000457	0.000539	0.00206	0.00254
10.0	0000333	(0.00038)	0.00167	0.00200



- ① 体内元素各单层表的相互作用系数
- ② 距表面的距离(d_{ij}/d_j)

图4 距离表面 d_{ij} 处的体积元(素)各单层表面的相互作用系数(T)

式中加和法给出:

$$S = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \left(\frac{d_{ij}}{d_j} + a + b \frac{d_i}{d_j} \right)^{-4}$$

以及积分法给出:

$$S = d_j^3 / 6 d_i d_i^2$$

两种方法的结果比较如表IV所示(在 $d_i = d_j$ 的情况下), 并

且, 在这里很明显, 当 $d_{ij}/d_j = 1$ 时, 用积分法计算的 E_{ij}^a 值比加和法小 7.2 倍; 而当 $d_{ij}/d_j = 10$ 时, 则两法计算的 E_{ij}^a 值相近。

表面密度与取向对 W_A^d 或 W_c^d 的影响

式 (26) 可用适当的 $f_{ij}\lambda_{ij}/K_{ij}$ 值的乘积来计算 W_A^d 或 W_c^d :

$$W_c^d = 2\gamma_i^d = \pi N_i^2 C_i f_i \lambda_{is} / 2 K_i d_i^2 \quad (27)$$

$$W_A^d = 2 \sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} = \pi N_i N_j C_{ij} f_{ij} \lambda_{ij} d_{is} / 2 K_{ij} d_j^3 \quad (28)$$

式中, $f_{ij}\lambda_{ij}$ (或 $f_i\lambda_i$) 对有机体系约 0.8, 对无机体系约 0.9; 两相接触时 K_{ij} 大体上为 1; S 由 (26) 式、表IV及图 4 给定。

对许多一般的体系, N 值没有很大的差别, 在 20° 时的典型 N 值为: 正辛烷, 31×10^{21} CH_2 或 CH_3 基团/厘米³; 高密度的聚乙烯, 42×10^{21} CH_2 基团/厘米³, 33×10^{21} 水分子/厘米³, 41×10^{21} 汞原子/厘米³; 二氧化硅中, 44×10^{21} 氧化物离子/厘米³。氟碳化合物的典型 N 值为 $20-24 CF_2$ 基团/厘米³ (约为碳氢化合物 N 值的 $2/3$), 此值使得氟碳化合物的 γ^d 值的 40—50% 为碳氢化合物 γ^d 值 (霍恩雪梅耶 (Hoernschemeyer) [24] 提出, 分子间的位能相同)。表 I 及表 III 的实验值与上述结果非常一致。

霍恩雪梅耶 [24] 用了一个很简单的模型来计算分子间的引力, 他只考虑了邻近单层之间的相互作用, 且对碳氢化合物的各种取向使用了相同的分子间的位能。然而, 这项工作指明了相互作用的体积元 (素) (CH_2 , CH_3 , CF_2 , CF_3 基团等) 的表面浓度 ($N_i d_i$) 对界面作用的相当显著的影响。对于长碳链的碳氢化合物或氟碳化合物来说, $N_i d_i$ 值完全由碳链垂直于或平行于表面来决定。如果碳链垂直于表面, 则每条链的末端 (CH_3 或 CF_3 基团) 的面积取决于表面密度, 碳氢化合物的链端面积为 $19-25 \text{ \AA}^2$, 氟碳化合物的链端面积为 $27-35 \text{ \AA}^2$; $N_i d_i$ 值则分别为 $4.1-5.3 \times 10^{14}$ /厘米² 及 $3.0-3.5 \times 10^{14}$ /厘米²。而如果碳链是平行于表面, 则每个 CH_2 或 CF_2 的面积小得多 (碳氢化合物为 $5.0-5.7 \text{ \AA}^2$, 氟碳化合物为 $5.9-6.7 \text{ \AA}^2$), 并且 $N_i d_i$ 值较大 (分别为 $17.5-20 \times 10^{14}$ /厘米², $15.0-17.0 \times 10^{14}$ /厘米²)。因此, 对于固态碳氢化合物的表面能来说, 碳链垂直于表面者较平行于表面者要小得多, 这种较弱的相互作用显然是由于相互作用基团的表面浓度较小, 并不企求用 CH_3 或 CF_3 基团之间的分子引力较弱来说明 CH_3 或 CF_3 表面的 γ_s^d 小。实际上, 根据 (2) 式计算位能 C_{ij} , 对于 CH_3 之间的相互作用来说, 要比 CH_2 之间的相互作用大 82% (因为 $\alpha(CH_3) = 27.2 \times 10^{-25}$ 厘米³, $\alpha(CH_2) = 20.2 \times 10^{-25}$ /厘米³)。

然而, 详细计算碳氢化合物或氟碳化合物取向的影响, 就必须用 (26) 式、表IV及图 4 估算 S , 并考虑取向对 C_{ij} 影响。如果碳氢化合物的 I 相和 J 相有 $d_i = d_j = d_{ij} = 4.1-4.6$

$\text{\AA}$ (碳链平行于表面), 则 S 为 1.20, 且相邻界面层的相互作用能占 83%。而如果两相中的碳链是垂直于表面, $d_i = d_j = 1.26 \text{\AA}$, d_{ij} 仍为 $4.1-4.6 \text{\AA}$ ($d_{ij}/d_j = 3.25-3.7$), 则 S 降低到 $0.0299-0.0208$, 邻近界面层的相互作用能只占一半。 γ^d (平行于表面, $\gamma_{\text{par.}}^d$) 与 γ^d (垂直于表面, $\gamma_{\text{norm.}}^d$) 之比为:

$$\frac{\gamma_{\text{par.}}^d}{\gamma_{\text{norm.}}^d} = \frac{\alpha_{\text{par.}}^2}{\alpha_{\text{norm.}}^2} \cdot \frac{S_{\text{par.}}}{S_{\text{norm.}}} \cdot \frac{d_{\text{norm.}}^2}{d_{\text{par.}}^2}$$

这个关系式对于用 $d_{ij\text{norm.}}$ 值测定 $S_{\text{norm.}}$ 是灵敏的。在 $d_{ij\text{par.}} = d_{ij\text{norm.}} = 4.1 \text{\AA}$ 的情况下, $\gamma_{\text{par.}}^d / \gamma_{\text{norm.}}^d = 2.6$ 。

计算长碳链的碳氢化合物或氟碳化合物的取向作用时有另一个要考 虑 的 因 素, 就是 $C-C$ 键极化的非均质性^[26,27]。 CH_2 基 团 的 平 均 极 化 度 为 $20.2 \times 10^{-25} \text{ 厘米}^3$, 最大 值 为 $32.2 \times 10^{-25} \text{ 厘米}^3$ 。靠近 $C-C$ 键的定向排列的直链碳氢化合物之间并不完全是平行的, 相互作用的 $C-C$ 键间 $\cos^2 \varphi$ 平均值除以键角 φ 预计为 $26.2 \times 10^{-25} \text{ 厘米}^3$ 。这表明, 相同取向链之间的相互作用因 $(26.2/20.2)^2 = 1.69$ 这一因素而增大 (大于任意取向链)。

这部分内容概括在图 5 中。图 5 比较了直链碳氢化合物的各种表面的 γ^d 值。任一液体 (例如正十六烷) 可与一密集取向的固体 (例如高密度的聚乙烯) 相比较。直链结构的部分六边形排列假定为两种情况。对于任意液体 (A), 其密度 (ρ) 为 0.78, 相应于 $N = 32.4 \times 10^{21}/\text{厘米}^3$, $d = 4.6 \text{\AA}$, 每个碳链的截面积 (σ) 为 $24.5 \text{\AA}^2$, 对于致密的固体, $\rho = 0.98$, $N = 42.2 \times 10^{21}/\text{厘米}^3$, $d = 4.05 \text{\AA}$, $\sigma = 18.8 \text{\AA}^2$ 。每个碳链的 $18.8 \text{\AA}^2$ 值, 亦是吸附于金属或玻璃上的脂肪烃衍生物的单层密集排列的有代表性的值。可调节的一个参量, 就是 C 例及 D 例的 d_{ij} , S 值取决于它。图 5 的计算就是用 $d_{ij} = 4.35 \text{\AA}$ (即 4.1 与 $4.6 \text{\AA}$ 的平均值) 进行的实验测定 γ_0^d ($21-22$ 尔格/厘米²)。

图 5 结果是根据密度与取向的改变对 20° 时液体 (例如正十六烷, 其 $\gamma = 27$ 尔格/厘米²) 中的分子间力的影响。由于内聚功 $W_A^d = 2\gamma$, 任意液体 (A) 的 W_A^d 为 54 尔格/厘米², 而致密的聚乙烯 (B) 的 W_A^d 值增至 185.2 尔格/厘米²。然而, 如果定向链以末端相互作用如 (C), 则 C 的附着功 (W_A^d) 仅为 67 尔格/厘米²。结晶石蜡或聚乙烯的内聚能的预测值, 与根据聚合速度研究测定的结果很一致^[28,29]。液体烃 ($\rho = 0.78$, $\gamma = 27$ 尔格/厘米²) 与结晶石蜡 ($\rho = 0.98$) 之间的界面张力, 取决于暴露出来的面上是否有平行于表面或垂直于表面的烃键。界面张力 $\gamma_{\text{SLpar.}}$ 和 $\gamma_{\text{SLnorm.}}$ 可根据下式计算:

$$\gamma_{\text{SL}} = \gamma_s + \gamma_L - W_A^d \quad (29)$$

$$\gamma_{\text{SLpar.}} = 92.6 + 27 - 2\sqrt{92.6 \times 27/1.69} = 42.6 \text{ 尔格/厘米}^2$$

式中, 1.69 是定向排列的极化度增大值, 它适用于晶体, 而不适用于晶体与液体之间。

$$\gamma_{\text{SLnorm.}} = 33.5 + 27 - 2\sqrt{27 \times 21.1} = 12.7 \text{ 尔格/厘米}^2$$

此 $\gamma_{\text{SLnorm.}}$ 值与特鲍尔 (Turnbull) 和科米亚 (Cormia)^[28] 对正辛烷晶核形成速度研究得到的 9.6 尔格/厘米² 相当。然而, 在戈尼克 (Gornick) 和霍夫曼 (Hoffman) 根据熔点 对聚乙烯晶体的晶核形成与生长的研究中^[29] 得到的 $\gamma_{\text{SLpar.}}$ 值很小 (约 12 尔格/厘米²), 这可能意味着在靠近晶体的液体中, 聚乙烯链基本上取向平行于晶面。

D例得出的结论是：定向排列的脂肪烃

单层‘甲基’化表面的 γ_s^d 或 γ_c 值，随着聚集密度的增加而增大； γ_s^d 与 $1/\sigma^2$ 成正比（ σ 为表面上每个碳链的截面积）。在 $\sigma = 18.8 \text{ \AA}$ 时，可预料 $\gamma_s^d = 21.1$ 尔格/厘米² 是定向排列的脂肪烃单层的典型值。

吸附水对玻璃上 W_A^d 的影响

表IV及图4的结果亦可用于计算一种添加物分隔 I 相与 J 相的影响。考察汞 (I) 与玻璃 (J) 界面的情形，吸附的水使 d_{ij} 从干的状态增至较大值。问题是测定汞与被水覆盖的玻璃的相互作用能。玻璃与汞接触时的相互作用能为 $2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d}$ 。当隔着一层水时，相互作用能为（若 $d_j = d_i$ ）：

$$W_A^d = 2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_w^d} + \frac{(2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} - 2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_w^d})S}{S_0 K_w} \quad (30)$$

式中， γ_w^d 为水的 γ^d ； K_w 为水的相应的介电常数（1.74）； S 是从表IV中选出的 d_{ij} 适当值根据 SiO_2 粉末与正庚烷的吸附研究，假定玻璃的 γ_j^d 为 78 尔格/厘米²。容易确定汞的 γ_i^d 为 200 尔格/厘米²。如前所述，这些结果取决于空气的湿度，在计算时我们假定空气是充分干燥的，那么 $\gamma_{LV} = \gamma_i$ ：

$$W_A^d = 132 + 57 S;$$

$$\cos\theta = -1 + W_A^d / \gamma_L$$

$$d_{ij} = d_j; W_A^d = 250 \text{ 尔格/厘米}^2; \theta = 118.9^\circ$$

$$d_{ij} = 2d_j; W_A^d = 138.75 \text{ 尔格/厘米}^2; \theta = 135.51^\circ$$

$$d_{ij} = 3d_j; W_A^d = 134.27 \text{ 尔格/厘米}^2;$$

$$\theta = 136.27^\circ$$

$$d_{ij} = 4d_j; W_A^d = 133.08 \text{ 尔格/厘米}^2;$$

$$\theta = 136.47^\circ$$

$$d_{ij} = 5d_j; W_A^d = 132.61 \text{ 尔格/厘米}^2;$$

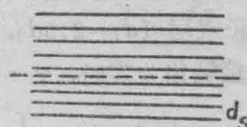
$$\theta = 136.55^\circ$$

$$d_{ij} = 6d_j; W_A^d = 132.41 \text{ 尔格/厘米}^2; \theta = 136.59^\circ$$



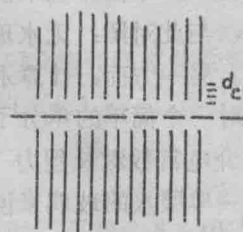
任意液体
 $\rho = 0.78$

I



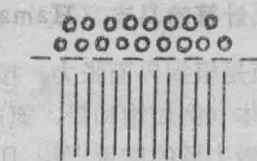
定向固体
 $\rho = 0.98$

II



定向固体链端联结
 $\rho = 0.98$

III



在定向固体链端上的被润液体
 $\rho = 0.98$

$$\text{I. } \frac{\gamma_B^d}{\gamma_A^d} = \left(\frac{\alpha_B}{\alpha_A} \right)^2 \left(\frac{N_B}{N_A} \right)^2 \left(\frac{d_A}{d_B} \right)^2 = \frac{92.6}{27}$$

$$\text{II. } \frac{\gamma_c^d}{\gamma_B^d} = \left(\frac{d_B}{d_c} \right)^2 \left(\frac{\alpha_{\text{CH}_3}}{\alpha_{\text{CH}_2}} \right)^2 \times \frac{S_c}{S_B} = \frac{33.5}{92.6}$$

$$\text{III. } \frac{\gamma_D^d}{\gamma_C^d} = \left(\frac{\alpha_{\text{平均}}}{\alpha_C} \right)^2 \left(\frac{S_D}{S_C} = \frac{21.1}{33.5} \right)$$

图5 取向与聚集密度对表面及长链烃的界面能的影响

$$d_{ij} = 8d_j; W_A^d = 132.20 \text{ 尔格/厘米}^2; \theta = 136.62^\circ$$

$$d_{ij} = 10d_j; W_A^d = 132.12 \text{ 尔格/厘米}^2; \theta = 136.64^\circ$$

$$d_{ij} = \infty; W_A^d = 130.0 \text{ 尔格/厘米}^2; \theta = 136.66^\circ$$

如果吸附的水层厚度等于玻璃上的氧化物离子的 d_j , 则被吸附的水的单分子层数为 $d_{ij}/d_j - 1$ 。计算表明: 一个单分子层水可使汞的接触角由 118.9° 增至 135.5° , 第二个单分子水层水使接触角达到 136.3° , 而较厚的水层使接触角增加但不超过 136.66° 。

碳氢化合物 (I) 在含有一层吸附水的玻璃 J 上的相互作用, 可进行类似的计算。此时, $d_i \approx 1.5d_j$, 求得 s_0 值 (在接触时) 仅 0.264, 而不是 $d_i = d_j$ 时求得的 1.202。将 (30) 式用于一个单分子水层 ($d_i = 2.5d_j$, $S = 0.0495$) 时, 已发现 W_A^d 可作为饱和碳氢化合物的 γ_i 的函数。因为接触角为零时, $\gamma_i = W_A^d/2 = \gamma_s^d = \gamma_c$; 接触角为零时 γ_i 的特定值为:

$$\gamma_i (\text{在 } \theta = 0) = \left[\sqrt{\gamma_w^d} + \frac{S}{K_w S_0} \left(\sqrt{\gamma_i^d} - \sqrt{\gamma_w^d} \right) \right]^2 \quad (31)$$

对于前述的 d_{ij} 及 d_i/d_j 估算值来说, (28) 式可算出含有一个单分子水层的玻璃的 γ_s^d 为 26.5 尔格/厘米², 与此对照: 无水玻璃的 γ_s^d 为 78 尔格/厘米², 含有大量水的玻璃的 γ_s^d 为 21.8 尔格/厘米²。另一方面, 计算汞的 γ_s^d 为 24.5 尔格/厘米²。其差别, 是汞和有机液体的 S/S_0 不同。对一个简单的单分子水层合适的介电常数存在一些问题。正如下一节所示, 在光学频率时, 介电常数对长程力 (100—500 Å) 数据最适合, 而只有一个单层时, 多半用 $K = 1$ 。对于有一单层水的玻璃来说, 用 (31) 式及 $K_w = 1$ 则可求出 $\gamma_s^d = 29.7$ 尔格厘米²。另一方面, 用 $K_w = 1$ 算出汞的 $\gamma_s^d = 27.0$ 尔格/厘米²。关于这一点, 需要某些实验数据验证这些预测。

根据 W_A^d 计算哈马克 (Hamaker) 常数

W_A^d 的实验值是根据界面张力、接触角、润湿热、吸附热或吸附自由能来测定的, 如果用一种适当的液体 (例如饱和烃, 氮或氩), 就能测定另外的液体或固体的色散力场。哈马克常数 A 就是色散力场的度量^[30], 且能用于测定作用距离达到数百埃的引力。对于分隔距离 R 的无限厚的平行平板的情况, 其引力 F 为:

$$F = A/6\pi R^3 \quad (32)$$

$$\text{式中, } A = \pi^2 N^2 C \quad (33)$$

根据 (24) 式, 用 R 代替 d_i , 并对 R 微分, 即可推导出 (32) 式。虽然 (24) 及 (32) 式在间距 d_i 很小时都不精确, 但两式用于 20—30 Å 或更大的间距是精确的。

对于只具有色散力作用的液体, 根据测得的 W_A^d 值就容易求出哈马克常数:

$$W_c^d = 2\gamma^d = \pi N^2 C f \lambda S / 2d^2 = A f \lambda S / 2\pi d^2$$

$$A = \frac{2\pi d^2}{f \lambda S} W_c^d \quad (34)$$

因为 $f \lambda \approx 0.8$, 且附着时 ($d_i = d_j = d_{ij}$) 的 S 恒为 1.20, 为计算 A 只需要知道 W_c^d 及界面间距 d 。20° 时饱和烃的 $d \approx 4.6$ Å, 所以这类液体:

$$A_i = 1.4 \times 10^{-14} W_c^d(i) = 2.8 \times 10^{-14} \gamma_i^d \quad (35)$$

根据测得的 $W_A^d(ij)$ 值求 A_j 比较复杂一些, 因为 W_A^d 值取决于界面间距 d_{ij} 及 d_i/d_j :

$$W_A^d(ij) = \pi N_i N_j C_{ij} f_{ij} \lambda_{ij} d_{ij} S_{ij} / 2d_j^3 K_{ij}$$

如果被测液体 i 只有色散力

$$\gamma_i = S_i \pi N_i^2 C_i f_i \lambda_i / 4 d_i^3 K_i$$

且如果已测得 $\gamma_i^d = W_A^d(ij)^2 / 4 \gamma_i$:

$$\gamma_i^d = W_A^d(ij)^2 / 4 \gamma_i = \frac{\gamma N_j^2}{4} \cdot \frac{C_{ij}^2}{C_i} \cdot \frac{f_{ij}^2}{f_i} \cdot \frac{\lambda_{ij}^2}{\lambda_i} \cdot \frac{S_{ij}^2}{S_i} \cdot \frac{d_i^4}{d_j^6} \cdot \frac{K_i}{K_{ij}} \quad (36)$$

因为要求 $C_j = C_{ij}^2 / C_i$, 且因为 $f_i \lambda_i \approx f_j \lambda_j$, $K_i \approx K_j$, 则 (36) 式简化为:

$$W_A^d(ij)^2 / 4 \gamma_i = \pi N_j^2 C_j f_j \lambda_j S_{ij}^2 d_i^4 / 4 S_i d_j^6 \quad (37)$$

用饱和碳氢化合物试验液体 (i) 已测知许多固体和液体的 $W_A^d(ij)^2 / 4 \gamma_i$ 值, 利用 (36) 式可使用这些数值求得哈马克常数:

$$A_j = \frac{4\pi}{f_j \lambda_j} \cdot \frac{d_j}{d_i^4} \cdot \frac{S_i}{S_{ij}^2} \cdot \left(\frac{W_A^d(ij)^2}{4 \gamma_i} \right) \quad (38)$$

S 值是通过先测定 d_i , d_j 及 d_{ij} 而求得的。如果 d_i , d_j , d_{ij} 均匀为 $4.1-4.6 \text{ \AA}$ (例如液体及固体碳氢化合物之间的 W_A^d), 则 (38) 式简化为:

$$A_j = 2.8 \times 10^{-14} (W_A^d(ij)^2 / 4 \gamma_i) \quad (39)$$

对于 $d_i > d_j$ 的典型体系, 相当于在汞或氧化物上 ($d_j = 2.7 \text{ \AA}$) 饱和碳氢化合物 ($d_i = 4.6 \text{ \AA}$), 此时, 强的引力会使 d_{ij} 减小到结晶的碳氢化合物的 d_i 值 ($4.1 \text{ \AA}$)。由此求出 $S = 0.245$, 代入 (38) 式, 我们又可得到:

$$A_j = 2.8 \times 10^{-14} (W_A^d(ij)^2 / 4 \gamma_i) \quad (40)$$

用试验的液体碳氢化合物的 γ_i^d 及 γ_L^d 值计算哈马克常数时, 系数 2.8×10^{-14} 对于界面间距 d_{ij} 是敏感的, 且 d_{ij} 不易估价。对于水/碳氢化合物界面来说, 上述系数对应于 $d_w = 2.9 \text{ \AA}$, $d_i = 4.6 \text{ \AA}$, $d_{iw} = 4.4 \text{ \AA}$; 这是一个推论值, 不能直接测定。因此, 建议用 2.8×10^{-14} 及液体碳氢化合物测得的 γ_i^d 和 γ_L^d 进行计算, 但要明白在间距和引力常数极不一致的情况下, 该常数可能相差 4 倍。

对于悬浮在水中 (W) 的微粒 (j) 物质来说, 哈马克常数必须把介电常数 K_w (—1.74) 包括在内:

$$A_{jw} = (\sqrt{A_j} - \sqrt{A_w})^2 / K_w \quad (41)$$

如果 (41) 式按照测定液体碳氢化合物得到的 γ_i^d 及 γ_w^d 值来计算:

$$A_{jw} = 2.8 \times 10^{-14} (\sqrt{\gamma_i^d} - \sqrt{\gamma_w^d})^2 / 1.74 \quad (42)$$

聚苯乙烯在水中的试验情况是有趣的, 用测定碳氢化合物衍生物的接触角方法求出 γ_j^d 为 42—44 尔格/厘米², 按 (42) 式计算为 $5.4-6.2 \times 10^{-14}$ 尔格, 而根据凝聚速度研究得到的平均值为 $5-6 \times 10^{-14}$ 尔格^[31, 32]。这种一致性, 对于在 (40) 及 (42) 式中使用的系数 2.8×10^{-14} 及用实验的液体碳氢化合物测得的 γ^d 值求出水的哈马克常数, 是一个很好的论证。

极性作用对 W_A 的影响

极性液体 (尤其是具有氢键或金属键的极性液体) 具有超过色散力的相互作用, 因此, 内聚功 W_c 大于 W_c^d , $\gamma > \gamma^d$ 。在只有色散力作用的固体表面上 (大多数固态碳氢化合物及氟碳化物), 化合物极性液体只能对此类固体发生色散力作用, 例如, 在水/石蜡界面上, 只有水的色散力能与石蜡发生作用, 且 W_A^d 值由 $2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_L^d}$ 给出, 其中 γ_i^d 和 γ_L^d 用相似的测试碳氢化合物类液体测得。因此, 一系列极性液体在指定的低能固体上的 W_A^d 值, 是液体 γ_L^d 的

函数，且许多液体的 $W_A - \gamma_L^d$ 图形表明：所有的点都在一简单的曲线上（图6 曲线 $\gamma_L = \gamma_L^d$ ）。然而，这些数据通常作成 W_A 对 γ_L 曲线，虽然非极性液体的所有点都落在曲线上，而极性液体的所有点则向 $(\gamma_L - \gamma_L^d)$ 值向右偏移。极性最大的液体向右偏移最远。图6中所示的这些点，有时被用去形成一条 W_A 值由甲酰胺的上面有最大值的平滑曲线。显然，汞的点不适合这根曲线，并且，如果测定了较多的极性液体，则所有极性度等级的极性液体为一抛物线，因为 γ_L^d 不是极性度的直接函数（如某些研究者所假设的那样）。

图7 表示低能固体 $\cos\theta - \gamma_L$ 的常见的曲线图；非极性液体全部落在这条曲线上，而极性液体则以 $\gamma_L - \gamma_L^d$ 偏离于此曲线的下方。仔细选择几种极性液体，可证明是直线关系。

用已知 γ_s^d 的低能固体的 W_A 测量值可计算极性液体的 γ_L^d 值。如果极性液体用来测定 γ_s^d 值的试验液体的界面间距相同，则计算的 γ_L^d 是可靠的。当用试验的液体碳氢化合物测定 γ_s^d 及 γ_L^d 时，则丙三醇在石蜡、聚乙烯、或聚四氟乙烯上的 W_A 值等于 $2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}$ 。根据低能固体上的接触角得到丙三醇的 $\gamma_L^d = 37.0 \pm 4$ 尔格/厘米²，而根据烷烃的界面张力曲线得到 $\gamma_L^d = 37.2 \pm 1$ 尔格/厘米² [25]。在此例中，丙三醇与测定 γ_s^d 所使用的烷烃具有相同的界面间距。用丙三醇的上述结果表示为：

$$W_c = 2\gamma = W_c^d + W_c^h = 126.8 \text{ 尔格/厘米}^2$$

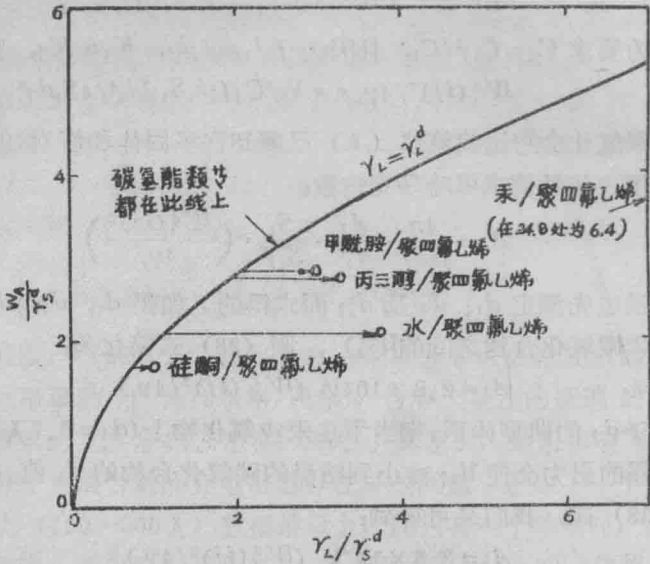


图6 极性液体在低能的固体上的 W_A 值以 $\gamma_L - \gamma_L^d$ 值位于非极性液体曲线的右边

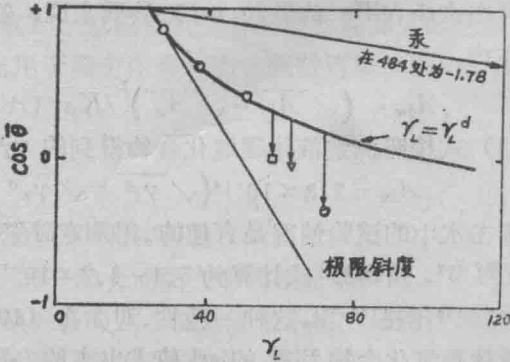


图7 在低能固体上，非极性液体的 $\cos\theta$ 值位于粗的曲线上 ($\gamma_L = \gamma_L^d$)。极性液体的 $\cos\theta$ 值位于这条曲线的下方；曲线的偏离度取决于 $\gamma_L - \gamma_L^d$