

高分子界面科学

张 开 编著

中国石化出版社

高分子界面科学

张 开 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书以界面科学体系为骨架,以高分子界面的各种特性为基础,结合有关学科知识与实际生产技术的界面关系,全面介绍高分子界面科学。内容丰富,有一定的新颖性和创见性。全书共十章,从界面化学的基础知识、高分子界面现象、基本概念,论述了高分子界面物理化学、力学及电学的特殊本质及相关的应用科学;并结合高分子的粘合、吸附、表面反应及摩擦、磨损等界面最重要的特性,系统论述其理论及实际应用;对高分子界面科学在涂料与施工、印刷与油墨、复合薄膜与包装、复合材料与共混物、医用高分子材料的相容性及塑料镀金属等行业的应用进行了讨论;最后介绍了研究高分子界面的分析鉴别方法及现代分析测试技术与仪器设备。

本书适于与高分子界面科学有关领域,如粘合与粘接技术、涂料制造与施工技术、印刷与油墨、高分子材料表面反应与改性、高分子复合与共混材料等研究与应用部门的科技和工程技术人员参考;亦可供大专院校高分子理科专业,材料科学等工科专业作本科生、研究生的选修课教材或教师参考;也可作为增长新知识的自学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子界面科学/张开编著. - 北京:中国石化出版社,1996
ISBN 7-80043-626-8

I. 高… II. 张… III. 高聚物-界面-理论 IV. 063
中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 07116 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京东城区安定门外大街 32 号

邮政编码:100011 电话:(010) 64241850

社长:周培荣

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 22 印张 560 千字 印 1-3000

1997 年 3 月 北京第 1 版 1997 年 3 月北京第 1 次印刷

定价:28.00 元

序 言

高分子科学发展至今已有 80 余年的历史, 70 年代才开始重视和理解大多数高分子材料的多组分、多相、非均相结构。相与相的接触存在着大量的界面。界面的结构、组成、能量、性能和形成的条件, 对多相高分子材料性能起着关键性的作用, 这 and 材料整体相的性能不同。研究高分子界面科学不但可以解决许多界面问题, 而且有可能大大改进高分子材料的常规性能, 甚至可能研制出高特性的高新技术材料。现有的高分子科学限于讨论高分子的本体结构与性能, 很少涉及到高分子界面, 这已超越了现有学科的研究范畴, 因此确实很有必要建立以研究高分子界面为主要对象, 有足够探索空间和深邃内涵的新学科。

高分子材料尚有大量亟待了解、探索和解决的与界面有关的未知现象, 解决这些界面问题, 无论从理论和实际应用都有重大意义。例如, 各种材料的零部件, 往往需要通过粘接装配成成品, 大到宇航飞机, 小至集成电路块都离不开粘接。要使粘接达完美境界, 就需要研究界面张力与界面能、润湿与铺展、接触角与杨氏方程, 粘合功与内聚功, 粘合理, 粘合剂与被粘物的粘接技术、影响因素, 应力分布与接头设计, 被粘物表面状态, 形貌以及各种表面处理技术, 粘合接头性能测试, 评价与破坏面的观测、分类等。其余, 如印刷、涂装、吸附、复合、共混、表面反应、表面改性、摩擦、磨损、润滑、制动、减阻、耐磨; 产物的提纯、净化、浓缩、消除环境污染、消除静电; 医用高分子材料的血液相容性, 组织亲和性等, 和粘合同样, 都有许多界面问题亟待研究解决。

除了常规的表界面分析测试方法与设备之外, 近 20 年来, 迅速发展了许多微观的表面分析技术。表面或界面通常是指固体最外层 1~10 个原子层区域, 厚度仅为 0.1 至 10nm。没有灵敏的微观分析手段, 根本不可能研究表界面。因此, 必须发展表面组分、表面结构、表面能态和表面形貌的微观测试技术。不过, 由于高分子材料耐热性普遍不高, 要注意选用对试样不发生破坏的方法。X-光电子能谱 (XPS) 或称化学分析用电子能谱 (ESCA), 静态二次离子质谱 (SSISM)、椭球光度 (Ellipsometry), 傅立叶红外光谱 (FTIR)、衰减全反射红外光谱 (ATR)、激光拉曼光谱 (RS)、透射电子显微镜、扫描电子显微镜 (SEM) 是较灵敏而适用的分析仪器。

目前, 在分子界面科学的各个研究领域里, 硕果累累, 美国化学文摘入录的文摘, 每年不下 5 千篇。有关分子界面的世界性、区域性或双边性的学术会议及出版物, 几乎年年都有。把这些丰富而宝贵的知识财富, 归纳起来, 就可形成有条理、有层次、有基础理论和广泛实践性的, 较完善的新兴边缘学科——分子界面科学。

从以上的讨论可知, 无论从建立新学科的必要性, 亟待解决有关分子界面理论和实用技术的迫切性, 研究手段, 研究队伍以及研究成果及学科纲领等诸方面来衡量, 都已充分说明建立分子界面科学新学科, 是很有必要, 很迫切的。美国科学院的专家们对世界重大科技前沿调查分析后, 一致认为, 表面科学及其应用, 是当前世界科技的八大生长点学科之一。分子界面科学当然就是这个生长点的一个方面。

作者自 50 年代开始参加我国最早的高分子工科专业的建设和教学以来, 一直有兴趣注意分子界面的信息, 并从事过许多界面领域的基金研究项目, 向研究生讲授过近十年的高

分子界面选修课。今蒙中国石化出版社鼓励成书出版，衷心感谢！

本书有以下的特点：①从普通的界面化学概论入手，为不曾接触过界面化学的读者们，提供一个简便、快捷、熟悉理解的通道；②对高分子界面现象，先作一初步的全貌描述，为深入了解各专门领域打下基础；③结合多种基础知识，讨论高分子界面的理论和实用基础；④深入论述高分子界面各专门领域的特点、规律及其应用；⑤全面介绍高分子界面科学的重要研究方法和现代化研究设备；⑥重点介绍一些高分子界面的应用技术。

本书适合于高分子理科专业，高分子材料科学与工程，高分子化工、合成纤维、橡胶及塑料加工等工科专业的本科生、研究生、教师及从事高分子研究与生产的广大科技人员参考。

本书是以界面科学系统为骨干，以高分子界面为主要内容，结合各种必要的其他学科内容，编著而成，涉及的知识面很广，难免有遗漏和不成熟的地方，作者水平有限，错误亦在所难免，敬请批评指正。

本书有从其他学科著作中引用的资料，除充分尊重原著知识产权，标明来源以外，对其他借鉴资料的作者，也一并致谢！

张 开

1995年8月1日

目 录

第一章 界面化学概念	1	5.3 影响粘合作用的因素	136
1.1 界面化学的定义及意义	1	5.4 粘合理论	147
1.2 液/气界面	4	5.5 粘合剂	156
1.3 液/液界面	15	5.6 粘接工程	161
1.4 固/气界面	19	参考文献	170
1.5 固/液界面	28	第六章 吸附作用	173
参考文献	36	6.1 高分子的吸附作用	173
第二章 高分子界面现象	37	6.2 高分子溶液的吸附动力学	173
2.1 高分子界面的基本概念	37	6.3 高分子吸附的基本规律	177
2.2 铺展现象	38	6.4 吸附膜的结构	180
2.3 聚合物的界面张力	41	6.5 吸附的统计力学及热力学	183
2.4 高分子的吸附	55	6.6 高分子浓溶液的吸附	189
2.5 高分子的粘合	58	6.7 高分子熔体的吸附	190
2.6 摩擦、磨损与润滑	60	6.8 固体聚合物表面的吸附	191
2.7 聚合物界面的变化	63	参考文献	194
2.8 界面带电现象	64	第七章 高分子的界面反应	197
参考文献	65	7.1 界面反应的概念	197
第三章 高分子界面物理化学与力学	68	7.2 界面的化学反应	197
3.1 前言	68	7.3 低温等离子体反应	200
3.2 表面的热力学基础	68	7.4 射线反应	212
3.3 表面张力的理论	71	7.5 接枝反应	213
3.4 固体表面能的理论计算	76	7.6 固体表面上的高分子反应	220
3.5 粘合	77	7.7 偶联剂的反应	222
3.6 聚合物的断裂	82	7.8 环境对聚合物表面的作用	229
3.7 断裂表面能及强度	87	7.9 高分子熔体表面非均相成核作用	234
参考文献	95	参考文献	235
第四章 高分子界面的电行为	97	第八章 摩擦、磨损与润滑	239
4.1 前言	97	8.1 前言	239
4.2 界面带电现象	98	8.2 摩擦	239
4.3 电动现象	105	8.3 磨损	250
4.4 电动理论	108	8.4 润滑	261
4.5 胶体稳定性	111	8.5 高分子材料在摩擦体系中的应用	262
4.6 聚合物胶乳的立体稳定性与絮凝	114	8.6 高分子材料的摩擦性能	266
4.7 聚合物界面的电荷状态	119	参考文献	271
参考文献	128	第九章 高分子界面的应用基础	274
第五章 粘合作用与粘合剂	130	9.1 涂料	274
5.1 粘合的基本概念	130	9.2 印刷与油墨	282
5.2 形成粘合的条件	131	9.3 复合薄膜	288

9.4 复合材料	292	10.2 表面组成分析	308
9.5 高分子共混材料	296	10.3 表面空间结构分析	328
9.6 医用高分子材料的表面及其抗凝血性	299	10.4 表面能态分析	329
9.7 塑料镀金属	300	10.5 电子探针 X 射线微区分析	331
参考文献	304	10.6 电子显微镜观测表面形貌	332
第十章 表面分析技术	307	10.7 红外光谱分析	337
10.1 前言	307	参考文献	341

第一章 界面化学概论

1.1 界面化学的定义及意义

1.1.1 表面^(1~4)

通常，人们都把肉眼能见到的物体（包括液体和固体）的外部称为表面（surface）。这只是一直沿用了几千年的习惯称呼，并不是严格的科学定义。事实上，人类是生活在为空气所笼罩的环境下的。因此，任何存在于地球上的物体的外部，都被空气包围并和空气密切接触，形成液相与气相（空气）、固相与气相的接触面。实践证明，在此接触面上的分子并非静止不动的，而是存在着两相分子之间的相互作用，如吸附、扩散与氧化作用等等，所以两相的接触面不可能截然地割裂开来。这就为给表面作出准确的定义带来困难。如果把表面定义为肉眼能见到的外表层，而不顾及到和空气分子的相互作用影响，这种表面要么是概念含糊不清，要么在地球上不存在。如果把两相（其中一相为空气）的接触面定义为表面，则又有名不符实的问题，或带来表面与界面混淆不清的新问题。

对表面较为严格的科学定义应当是：物体（固体）的表面是在真空状态下，物体内部和真空之间的过渡区域，是物体最外面的几层原子和覆盖其上的一些外来原子和分子所形成的表面层。它的厚度很小，一般只有零点几纳米到几纳米。这一表面层有其独特的性质，它和物体内部的性质不完全相同。由此可知，只有在不和大气接触，在地球上的真空系统中的物体或在宇宙空间中的物体，才能显示出真正的表面。不过，人们早就习惯用古老的概念来理解表面，即使在现代仍有许多学者喜欢用表面一词来泛指在大气下面液体与固体的外部区域。另外，对表面还有一种从几何学的概念来理解的意义，这就是：表面是具有二维因次的一块面积。既然是二维的，当然就没有厚度，也就没有体积。

因此，对表面一词，一方面应从严格的科学概念来理解；另一方面还要从历史上早已沿用下来的概念来理解。

1.1.2 界面^(1~4)

界面是指两个物体的相态相接触的分界层。如果两个相态接触很紧密，就会有分子间相互作用存在，形成在组成、密度、性质上和两相有交错并有梯度变化的过渡区域。此分界层也可称为界面层，它不同于两边相态的实体，有独立的相，占有一定的空间，有固定的位置，有相当的厚度和面积，不过它的厚度是很小的，通常只有零点几纳米到几纳米。界面层虽然是独立存在的，但和两边的相态有依存关系，凡是有两相接触的地方，就会有界面出现；反之，没有两相的接触，就不可能产生界面。地球上的液体或固体，实际上都是与空气相接触而形成液相/气相接触面和固相/气相接触面，或者称为液/气界面和固/气界面，而不是表面。由此可知，表面和界面都有明确的科学涵义，在物体中都具有不同的几何位置。

1.1.3 界面的类型^(1~7)

物质一般都具有气相、液相和固相三种状态。按每两种相相互接触生成的界面，就会有：液体/气体界面；液体/液体界面（限于两相液体基本不互溶时）；固体/气体界面；固体/液体界面以及固体/固体界面等五种界面。两种气体相接触时，由于气体分子的相互运

动，会很快混合在一起而成为由混合气体组成的一个气相，所以不存在气体/气体的界面。见图 1.1。

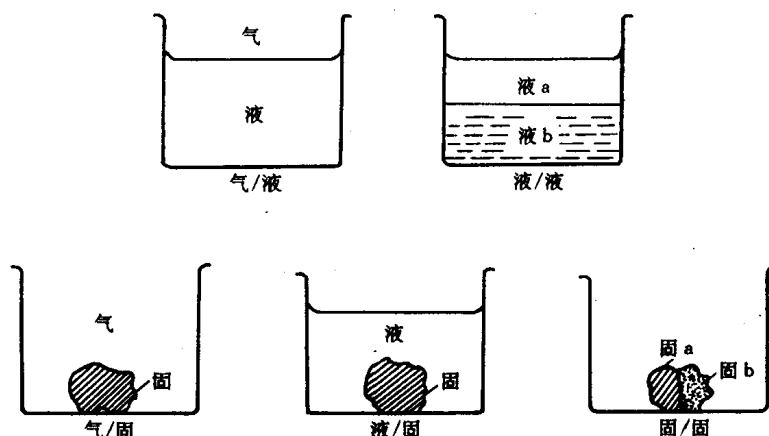


图 1.1 五种界面的示意图

1.1.4 和界面有关的现象^[1~9]

自然界中存在着大量与界面有关的现象。现分别介绍不同界面所表现出来的现象或界面在其中起特别重要作用的现象。为简便起见，用气、液、固表示各个相，中间用斜线间隔开表示界面，如气/液界面、液/固界面等。

气/液界面：蒸发，部分液相分子在一定温度下转变为气相分子；蒸馏，液体分子蒸发后，部分气相分子冷凝转变为液相分子；表面张力，液相与气相之间界面所特有的一种力（参见 1.2 节）；泡沫，液体与气体不互溶时，气体分散在液膜内的一种常见的现象；雾，液体成微滴悬浮在空气中的常见自然现象。

液/液界面：乳液，两不互溶液体相互接触时，一相的微滴分散在另一相的液体内，微滴是牛奶状而对光线发生漫反射，故称乳液，界面张力，不互溶的两相液体接触界面上所特有的一种力。

气/固界面：气体吸附，吸附剂吸附气体的一种作用；气蚀，如气轮机的叶片，长期受喷射气体的冲刷所发生的腐蚀；升华，固体直接气化的现象；灰尘，固体的微粒悬浮于空气中；烟，固体极细的微粒悬浮于空气中；催化反应，气体与固体催化剂表面接触，在一定的条件下产生化学变化，生成新的化学物质；固体的分解，一种固体在一定条件下分解而得到另一种固体和气体的现象，如碳酸钙加热分解而成氧化钙（石灰）和二氧化碳；气体和固体的化学反应，如空气中的氧气对铁的表面发生氧化反应生成氧化铁。

液/固界面：固体从溶液中吸附溶质，如用活性炭吸附蔗糖液中带色的杂质，这时，在活性炭和蔗糖溶液接触的部位形成液/固界面；电解，电极浸入电解液中通直流电后，发生的电解反应；高分子胶体，聚合物微细粒子分散在水或其他液体介质中，形成的胶体溶液；焊接，如熔融的焊锡（液体）焊接金属（焊锡焊接冷却后则是固/固界面）；润湿，液体在固体表面上铺展开来；接触角，液滴在固体平面上形成的夹角；浮选，使某些矿石粉末的有效成分在水溶液中上浮而达到富集矿石的有效成分的效果；粘合，如粘合剂粘合两被粘固体润滑，如机油滴在齿轮间减小摩擦阻力的作用；催化，液体在固体催化剂表面上发生的化学反应。

固/固界面：粘合接头，粘合剂在两固体被粘物之间牢固结合并固化成为一个整体；摩

擦，两个固体相互接触并相对移动的现象；磨损，两块固体互相接触并相对滑动时，表面层掉落下来成为磨屑，表面因此而发生的损失；吸铁石，因磁性作用而吸住铁块；合金，一种金属的晶体分布在另一种金属里面；固相反应，两种混合的固体，在一定条件下发生的化学反应。

和界面有关的现象还很多，几乎在自然界、日常生活和生产中到处都存在界面现象，这说明界面现象的广泛性，研究界面现象具有很重要的理论意义和实用价值。

1.1.5 界面化学的意义^[1~13]

界面化学是研究在不均相物系中，存在于异相界面上的物理现象、化学现象、界面的规律性，应用基础及其研究方法的一门学科，有的仍称为表面化学。从传统的观念看，胶体化学与表面化学都应是物理化学的一部分内容，但是，随着科学的发展越来越深入，原来包含在物理化学内的各部分内容已经拓宽，很难再在一门学科内容纳如此多的内容。实际上，在一般的大学物理化学课程中，已经取消了有关胶体化学及表面化学的讲授内容。这也更有利于这些新学科的发展。事实上，界面化学、胶体化学都早已成为独立的学科，也有将这两个学科结合起来的，称为胶体与表面化学。界面化学和现实生活关系密切，如起泡、乳化、固体粉末的分散、润湿、粘合、摩擦、润滑、带电等都是界面化学研究的对象。

在物质世界中，到处都有分散体系，表面和界面也无所不在，故界面化学与其他学科或生产活动有着很广泛而密切的联系。大至宇宙、天文、气象、地理，小至细胞及固体微粒，皆有界面的存在。

界面化学促进了许多工业和技术的发展^[14]。如石油开采，煤的流态化即水煤浆和油煤混合物，太阳能利用等能源的开发，催化、矿物浮选、胶片生产、印染、色谱、液膜分离、海水淡化、农药的分散及乳化、泡沫灭火、人工降雨、涂料装饰、粘合接头与装配、密封防漏、复合与共混材料、润滑减阻等。

物质世界中的生命现象也和胶体与界面化学有着密切关系。可以说生物体既是一种高级的极其复杂的胶体体系，如憎液溶胶，亲液胶体、缔合胶体、高分子胶体、乳状液及凝胶等各式各样的胶体都有；也存在着各种界面，如细胞膜与体液就是其中很重要的一种。所以胶体化学和界面化学既是和生命现象有密切关系的学科，又是为了解并进一步探索生命奥秘必不可少的学科。

1.1.6 高分子界面科学的意义^[15~19]

高分子界面科学是专门研究高分子材料表面与界面的现象、组成、结构、形态与性能，以及当其与外在环境接触时，物质与能量相互作用的一门新兴边缘学科。界面科学及其应用被认为是当代科学技术发展的生长点之一^[20]，所以有的国家专门成立了庞大的国家级表面科学研究机构，从事专门性的研究。高分子界面科学是界面科学当然的组成部分，也可说是界面科学发展的一个新的分支。高分子界面科学并不是界面科学和高分子材料的简单结合，而是一门将高分子化学、高分子物理学、现代表面分析测试技术、界面化学、界面物理学、胶体化学、固体物理学、物理化学、断裂力学、电学、摩擦学等各学科有关的知识结合起来的一门新兴边缘学科。

高分子界面科学的研究特色主要表现在下列三个方面：(1) 高分子材料的界面现象及其运动的规律性；(2) 高分子材料的界面组成、结构、形态、能量、张力与相对运动的定性定量参数及其表征方法；(3) 各种高分子界面的运动、变化与反应机理及理论。

高分子材料的许多有价值的功能，也是通过其界面与外在环境接触而形成的界面来作贡

献的。如粘合、粘附、密封、表面保护、电动行为、胶体稳定、扩散、渗透与反渗透、表面改性、表面化学反应、催化、涂饰、防腐蚀、摩擦、磨损、润滑、老化与防老化等现象与技术，无一不是与材料的界面有关。多组分多相聚合物包含高分子复合材料、共混材料、增强材料及填充材料都存在两个或多个相，因此都有相界面的作用，这些材料的性质优劣在很大程度上取决于界面相互作用的结果。只有透彻了解界面的关系问题，才能充分发挥这类材料的优良性能。由此可知，高分子界面科学的发展，将会促进高分子材料科学的进步，极大地丰富高分子科学知识宝库；而高分子材料科学的进步，也必然会促进高分子界面科学进一步的发展。除此以外，高分子界面科学对各种材料与产品的粘接、复合、共混、增强、密封、堵漏、印刷、装璜、表面改性、表面镀膜、防腐或装饰涂装、表面防老化、防污染、防静电、提高耐磨损、改善润滑与减阻、催化节能、光刻与光抗蚀、表面掺杂与成膜、胶体的乳化分散、悬浮、稳定、聚沉与絮凝、改善生物医学工程材料与血液相容性、药物缓蚀等一系列实用技术，起到一定的理论指导作用。

高分子界面科学是从本世纪初逐步发展起来的，大体上经历了萌芽、成长和发展三个阶段。在 30 年代前后，主要是在表面化学中开始涉及到与高分子有关的界面现象，如高分子膜和粘合问题，尚处于萌芽时期。50 年代以来，随着高分子科学和合成材料的飞速发展，出现了越来越多与高分子有关的界面问题，这吸引了许多科学家从事这方面的研究，先后发表了不少研究论文。在此基础上举行了多次国际性的学术会议，把高分子界面的学术研究引向深入，并从高分子学母体中脱颖而出，进入了成长阶段。到 70 年代，科学家们把各专题或分支学科归纳起来，同时又从横向引用了其它学科的相关内容，进一步扩展了高分子界面的研究范畴，逐步形成了有条理、有层次、有理论、有广泛实践性和重要的应用前景及无限发展空间的一门新兴边缘学科，这就是高分子界面科学。

1.2 液/气界面

1.2.1 表面张力

此处指的表面张力实际上就是液/气的界面张力。考虑到约定俗成的影响和与下面将要讲到的液/液界面相区别，仍沿用表面张力一词。

液/气表面最重要的性能之一就是表面张力。表面张力的分子理论认为，液面下，厚度约等于液体表面分子作用半径的一层液体，称为液体的界面层。界面层内的分子，一方面受到液体内部分子的作用，另一方面又受到液面外部气体分子的作用。但是，气体密度比液体密度要小得多，气体分子对液体表面分子的作用力也就很小，一般可把气体分子的作用忽略不计。因此，在液体的表面层中，每个分子都受到垂直于液面并且指向液体内部的不平衡力的作用。而处在液体体相内部的任一分子则是四面八方都受到相同分子力的作用，因而是处在平衡的稳定状态。所以，要把一个分子从液体内部移到表面层内，那就必须反抗液体内部的作用力而作功，就会增加这一分子的位能，也就是说分子在表面层内比在液体内部的分子有较大的位能。这种表面分子所特有的位能，就是表面能或表面自由能。

一个系统处于稳定平衡时，应有最小的位能，所以液体表面的分子为了减小位能，有尽量挤入液体内部的趋势，使得液面愈小，位能也愈小。液体既有尽可能缩小其表面的趋势，在宏观上，液体表面就好象是一张绷紧了弹性膜，沿着表面有一种收缩倾向的张力。这种力就叫做液体的表面张力。

液体表面确实客观存在着表面张力。在图 1.2 中，长方框表示一块液面，直线 MN 表示在液面上设想的一条直线，把液面划分成 (1) 和 (2) 两部分， f_1 表示表面 (1) 对液面 (2) 的拉力， f_2 表示液面 (2) 对液面 (1) 的拉力。 f_1 和 f_2 这两个力都与液面相切并与 MN 直线垂直，两力的大小相等，方向相反。这就是液面上 (1) (2) 两部分表面相互作用的表面张力。

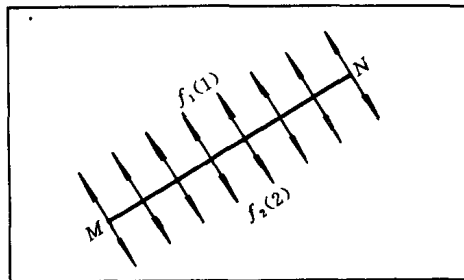


图 1.2 表面张力

表面张力是一种很普通的现象。例如，把水银滴在玻璃板上，或把水滴在蜡纸上，就会分别看到水银和水滴都会在自己的表面上形成球形的液滴。这是因为水银和水在给定的体积下，表面张力促使液滴收缩而成球形，球形具有最小面积的缘故。还有一个表面张力的实验，见图 1.3， $ABCD$ 为用细金属丝作成的一个框子， MN 是一根可以自由从左右方向滑动的细金属丝。把整个框子浸入肥皂水中再取出，这时整个框子里边就蒙上一层肥皂液膜，如果用针把 MN 一边（如 $MBCN$ ）的肥皂膜刺破，未被刺破的另一边肥皂膜（如 $AMND$ ）就会

自动收缩，金属丝 MN 就会受到肥皂膜收缩的拉力而向 AD 方向平行移动。

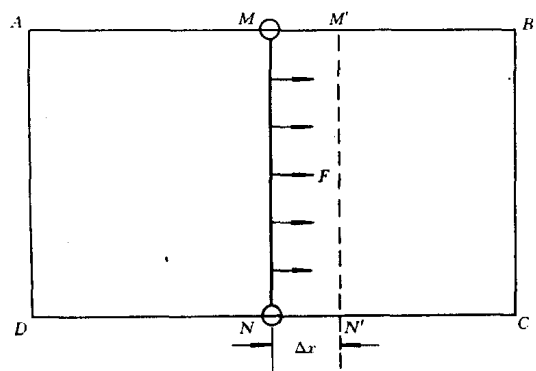


图 1.3 表面张力的实验

自动收缩，金属丝 MN 就会受到肥皂膜收缩的拉力而向 AD 方向平行移动。

在图 1.2 中，若液面上设想的分界线 MN 的长度为 l ，则表面张力 f 的大小是和 MN 的长度 l 成正比的。这可以写成

$$f = \gamma l \quad \text{或} \quad \gamma = f/l \quad (1.1)$$

式中 γ 称为表面张力系数。在国际单位制 (SI) 中， γ 的单位用 N/m ，即牛顿/米，在量值上， γ 等于沿液面作用在分界线单位长度上的表面张力。不同的液体有不同的 γ 量值，这可用各种实验方法求得（参见本章 1.2.5 节）。

在图 1.3 中，必须加外力 $F = 2\gamma l$ （因为薄膜有上下两个表面，故应乘 2）才能维持金属丝 MN 静止不动。如果能测出 F 的数值，就可以用 $\gamma = F/2l$ 来计算出表面张力系数。

假定细金属丝 MN 向外移动一距离 Δx ，则液膜面积增加了 $MM'N'N$ ，是液膜面积的增量，今以 ΔS 表示，则外力 F 所作的功 ΔW 应为

$$\Delta W = F\Delta x = 2\gamma l\Delta x = \gamma\Delta S \quad (1.2)$$

表面积的增加意味着表面能也相应增加，以 ΔE 表示表面能的增量，这应当与外力所作的功相等，即

$$\Delta E = \Delta W = \gamma\Delta S \quad (1.3)$$

这就是每产生一新的单位表面积所需的功。

或
$$\gamma = \Delta E/\Delta S \quad (1.4)$$

由此可见，表面张力系数也可以定义为增加单位表面积所需的功，或增加单位表面积时表面能的增量。所以， γ 的单位可用 mJ/m^2 来表示。

表面张力系数简称表面张力，有很多种表示法^[22]

$$\text{mJm}^{-2} = \text{J}/10^3\text{cm}^2 = \text{Nm}/10^3\text{m}^2 = 10^{-3}\text{N/m} = \text{mN/m}$$

现在国际规定使用的法定单位制的表面张力是

$$\text{mN/m} = \text{mNm}^{-1} = \text{毫牛顿 / 米}$$

1.2.2 弯曲液面下的附加压强

液体的表面与拉紧了的弹性薄膜有类似之处，如果液面是水平的，则表面张力也是水平的，见图 1.4a。如果一弯曲液膜周界在一平面内，则这一薄膜本身也有取平面形状的趋势。向上凸的薄膜变平时，对内部的液体会产生压力，见图 1.4b。反之，向下凹的薄膜受表面张力作用变平时，对内部的液体会产生向上拉的力，见图 1.4c。

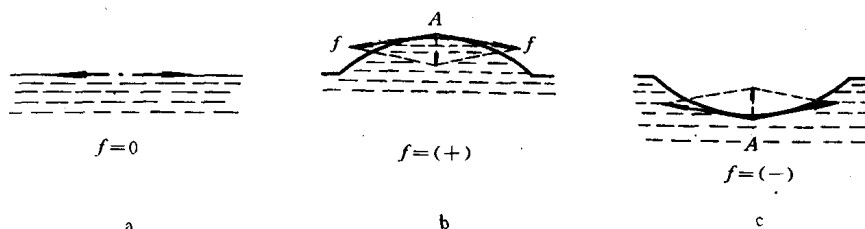


图 1.4 弯曲液面的压力作用

弯曲液面下的液体与平面液体下的液体相比，都有附加压强存在。在凸面的液面下，附加压强是正值 ($f = (+)$)；在凹面的液面下，附加压强是负值 ($f = (-)$)。如图 1.4b 及 1.4c 所示。

一个肥皂泡，是由肥皂液膜包住空气构成的，肥皂泡的液膜是圆形壳体，是封闭式的弯曲液膜，必然给泡内的空气增加一个附加压强，所以肥皂泡内空气的压力会比泡外的空气压力要大一些。而且泡的半径愈小，泡内外的压力差愈大。如图 1.5 的实验所示，在一个三通玻璃管的一端有肥皂泡 A，另一端有肥皂泡 B。A 泡的半径比 B 大。在这种情况下，小泡 B 内的压强比大泡 A 内的压强大。这是因为 B 泡的弯曲率比 A 泡的大，所以 B 泡弯曲液面的附加压强比 A 泡的大。当 A、B 泡通过玻管相通后，压力趋向平衡，空气将从小泡流向大泡。结果是大泡的体积变得更大，小泡则收缩，仅在管端露出一帽顶，此帽顶的曲率半径与大泡的曲率半径相等，A、B 泡内的压强达到平衡。

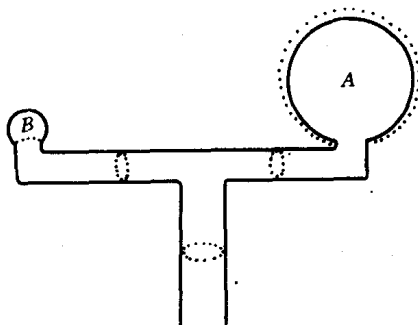


图 1.5 附加压强实验

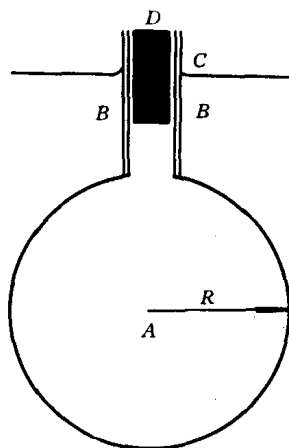


图 1.6 表面张力 γ 与附加压强 p 的关系
A—空气泡；体积由活塞 D 在毛细管 C 内滑动而变化；B—液体

表面张力 γ 和附加压强 p 之间的关系，可以用图 1.6 中示意的实验来说明：A 是毛细

管C在液体B内吹出来的空气泡。如果不考虑重力与空气和液体之间边界层和毛细管壁的特殊影响,则气泡A就可看作被包围在液体B内的一个圆球体。因为球体是一个在给定容积下,表面积最小的形状。令此球的半径为 R ,若通过D活塞再压入一些空气,这时球体的容积会增大,球的半径就会变成 $R + dR$,气泡的表面积亦相应增加为

$$4\pi(R + dR)^2 - 4\pi R^2 = 8\pi R dR \quad (1.5)$$

D活塞移动所消耗的功为:

$$\gamma 8\pi R dR \quad (1.6)$$

气泡的体积同时增加了:

$$4/3\pi(R + dR)^3 - 4/3\pi R^3 = 4\pi R^2 dR \quad (1.7)$$

设气泡内的压力为 p ,活塞所消耗的功也就是活塞对抗泡内压力 p 所作的功。此功等于

$$p \cdot 4\pi R^2 dR \quad (1.8)$$

所消耗的功和对抗压力所作的功应当是相等的。因此

$$\gamma \cdot 8\pi R dR = p \cdot 4\pi R^2 dR \quad (1.9)$$

$$p = 2\gamma/R \quad (1.10)$$

由于地球重力场的影响,气泡不可能是绝对的球形,实际上,气泡在垂直和水平方向的半径略有差别。设垂直和水平方向的半径分别为 R_1 和 R_2 ,于是式(1.10)变为

$$p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.11)$$

此式称为Laplace方程式,也可称为Poisson或Thomson方程式。式中 R_1 及 R_2 分别为气泡表面上某两点(可以为垂直及水平)的曲率半径。如 $R_1 = R_2 = R$,则式(1.11)即变成式(1.10)。对圆柱体 $R_1 = \infty$,则 $p = \gamma/R_2$;对平的表面 $R_1 = R_2 = \infty$,则 $p = 0$ 。

(1.11)式也可以用弹性表皮的概念推导出来⁽¹⁰⁾。图1.7中,ABCD代表曲面的一部分。现有两个彼此垂直的平面与曲面相交,每个平面与曲面的交界线是一段弧线。令 R_1 、 R_2 分别表示曲率半径,交界的弧长分别为 x 、 y 。若曲面向上扩大 $-dz$ 距离,成为 $A'B'C'D'$ 新的曲面,此 A' 、 B' 、 C' 、 D' 四个角仍处在曲率半径向外延伸的线上,扩大曲面后的弧长增为 $x + dx$ 、 $y + dy$,面积的扩大是由于表面面积无两边之压差 Δp 作功,方能完成。表面扩大时面积的增加量为

$$\begin{aligned} dA &= (x + dx)(y + dy) - xy \\ &= xdy + ydx + dxdy \simeq xdy + ydx \end{aligned} \quad (1.12)$$

略去二阶微分量即得上面的近似式。因而面积增大引起的自由能增加等于 γdA ,即

$$dG = \gamma(xdy + ydx) \quad (1.13)$$

若上述表面是由于普通压强-体积功而扩大的,则此功等于 $\Delta p dV$, dV 是ABCD/ $A'B'C'D'$ 之间的体积。

$$dV = xydz$$

$$\text{所作的功等于} \quad dW = \Delta p dV = \Delta p xydz \quad (1.14)$$

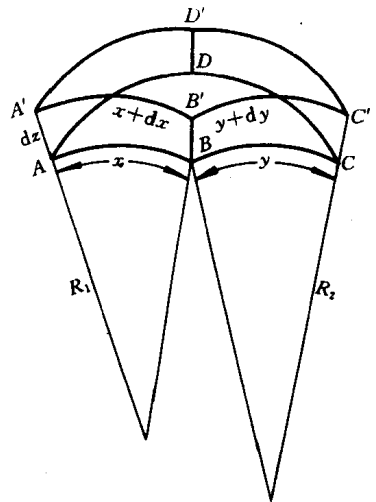


图 1.7 一曲面元 ABCD 位移为
 $A'B'C'D'$ 表面张力与
附加压强的关系

面积增大引起的自由能增加和引起面积增大所消耗的功是相等的，于是

$$\gamma(xdy + ydx) = \Delta p xydz \quad (1.15)$$

图 1.7 中，利用三角形的比例关系

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \quad (1.16)$$

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \quad (1.17)$$

简化上两式，可得

$$\frac{dx}{x dz} = \frac{1}{R_1} \quad (1.18)$$

$$\frac{dy}{y dz} = \frac{1}{R_2} \quad (1.19)$$

将式 (1.18) 及式 (1.19) 代入式 (1.15) 得

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

1.2.3 毛细现象^[1,2,4-9]

管径很细两端开口的管子插入液体内，则管内外液面会产生高度差的现象。如果液体能润湿管壁，则管内液面会升高；如果液体对管壁润湿不良，则管内液面会低于管外的液面。这种出现在细管壁内液面升高或降低的现象，叫做毛细现象。这种细管径的管子称为毛细管。

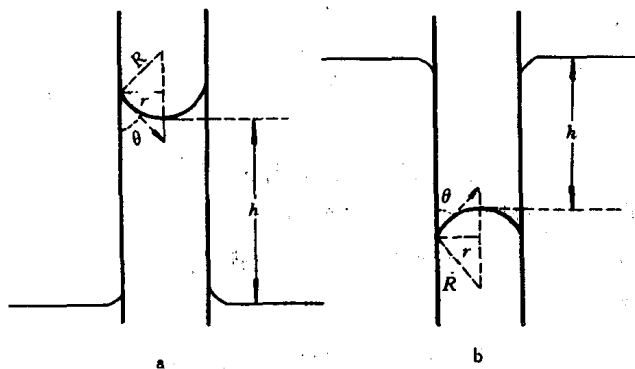


图 1.8 液体在毛细管内升高 (a) 与降低 (b)

现在来讨论毛细管内液面上升的规律。如图 1.8 所示，毛细管内液面上升可以用 Young 和 Laplace 方程作近似处理。若液体能润湿管壁，则液体表面与管壁的接触角趋近于零，液体受管壁的表面张力作用而向上爬行，毛细管内的液面则形成下凹的弯月面。附加压强向上，因此液面下的压强小于大气压。一般毛细管的截面是圆形的，弯月面则近似于球面的一部分。按式 (1.10) 在凹形液面下有负的附加压强

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.10)$$

式中 R ——液体弯月面的半径；

γ ——液体的表面张力。

毛细管外的液面是平的，不存在附加压强，液面下的压强等于大气压力；而毛细管内却有负的附加压强，所以管内的液面因负压而被提升，一直达到管内外的压力平衡为止，此时

管内外液面高差为 h 。若液体的密度为 ρ ；气体的密度很小，可以忽略；重力加速度为 g ；则由管内弯月面的最低点至管外水平液面的液柱所产生的压强为 ρgh ，等于管内外液面的压强差，亦即弯月面上负的附加压强，也称为毛细管压力。由此可知毛细管压力等于

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} = \rho gh \quad (1.21)$$

图 1.10 (a) 中，毛细管的半径为 r ；管壁和弯月面切线夹角为接触角 θ ，则弯曲液面的半径和毛细管半径的关系式为

$$R = \frac{r}{\cos\theta} \quad (1.22)$$

将式 (1.22) 代入式 (1.21) 得

$$\frac{2\gamma \cos\theta}{r} = \rho gh \quad (1.23)$$

于是毛细管内液体的上升高度为

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r\rho g} \quad (1.24)$$

若将毛细管直径 $d = 2r$ 代入式 (1.24)，得

$$h = \frac{4\gamma \cos\theta}{d\rho g} \quad (1.25)$$

式 (1.24) 和式 (1.25) 统称为 Jurin 方程式。由式 (1.25) 可知，毛细管直径 d 愈小，亦即管子愈细，则毛细管液体上升愈高。

如果液体不润湿管壁，或接触角大于 90° ，则毛细管内的液面呈凸形弯月面，此弯月面产生正的附加压强。因此，管内液面将低于管外的液面，如图 1.10 (b) 所示。不难证明，不能润湿管壁的液体在毛细管内下降的高度 h ，也可以用式 (1.25) 计算出来，只是由于接触角 θ 大于 90° ，算出的 h 是负值，这表示管内液面是下降的，即低于管外水平液面。

对于完全润湿 $\theta = 0$ ，或完全不润湿 $\theta = 180^\circ$ 的两种极端情况，式 (1.25) 可以简化为

$$h = \frac{4\gamma}{d\rho g} \quad \text{或} \quad \gamma = \frac{1}{4} d\rho gh \quad (1.26)$$

若 h 和 θ 值为已知，则可以从式 (1.25) 计算出液体的表面张力 γ 。

由于 θ 不易精确测量，毛细管内弯曲液面也不一定是球体的一部分，所以计算结果只能是近似值。关于毛细管液面上升的精确解，不少学者作了许多深入的研究，可参看 Adamson 著《表面的物理化学》第三版^[1]。

一般公认毛细管上升法是测定表面张力最准确的方法。一方面是因为此法有比较完整的理论基础；另一方面是实验条件可以严密地控制。最准确的实验工作要求所测的液体必须能完全润湿毛细管壁，即 $\theta = 0$ ，以避免接触角的不确定性。

毛细管升高法的一般属性可以总结如下：此法是测定表面张力最准确的绝对方法之一，其精确度可达万分之几。在实际应用中，要求液体和毛细管的接触角为零，并将毛细管安装在较大的溶液容器内，使液面保持水平。若采用玻璃质地的毛细管，则要求溶液不能有太强的碱性，以免玻璃遭腐蚀。

1.2.4 表面张力的测量

表面张力是物体表面上的一种特殊性能。液体的表面张力影响着液面达到平衡时的形状和液体表面所出现的各种运动。测定液体表面张力，是了解液体表面基本性能的重要数据。

测定液体的表面张力 γ ，除上节提到的毛细管升高法以外，还有许多其他的方法，现分别讨论如下。

1.2.4.1 滴重法^[1,2,10,14]

这是一个很精确的测定方法，也是实验室里测定气/液或液/液界面张力最方便的方法。

实验装置很简单，如图 1.9 所示。让液滴从管子滴落到容器内，记下液滴的数目。称出滴落液体的总重量或量出其体积，即可算出每一液滴的重量或体积。

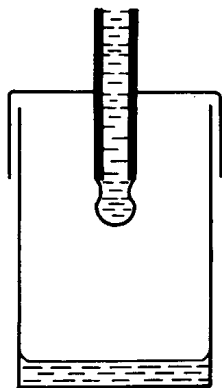


图 1.9 滴重法示意图

液体自垂直的毛细管下端缓慢地形成液滴，此时液滴的重量不断增加。当液滴的重量刚好达到毛细管表面张力维持液滴不落下之力时，液滴则处于即将落下的瞬间，只要再增加一点点重量，液滴就会从管口掉落。支持此液滴重量的力，等于液体的表面张力乘上管口的圆周，即

$$W = mg = 2\pi r\gamma \quad (1.27)$$

式中 W ——液滴重量；
 m ——液滴质量；
 g ——重力加速度；
 r ——毛细管半径；

若此液体能润湿管壁及管端面，则 r 取管壁外半径；若此液体不润湿管壁，则 r 取管的内径。液滴在实际下落时的情况如图 1.10 所示。

可知液滴在掉落时，只有液滴的一部分掉落下来，而且掉落的瞬间，液滴形成一细颈状，表面张力的方向和重力作用的方向是不一致的，而且还表现出有一定角度，只是表面张力的垂直分量和液滴的重力影响相对抗，显然表面张力垂直分量所能承受的力，会比液滴的总重量要小一些。实际上，液滴的形成与掉落的过程是十分复杂的，液滴在掉下前，先是伸长成细颈，当液滴落下时，此细颈的一部分也会形成小滴随同主液滴落下，剩余的未掉落的部分会自动缩回到管端处。所以，实际滴落的液滴重量应在上式 (1.27) 的基础上再加以校正。Harkins 和 Brown 提出的校正公式为

$$W = 2\pi r \cdot \gamma \cdot f \quad (1.28)$$

式中 f 为校正因子，是 $r/V^{1/3}$ 的函数，而 V 是液滴的体积。根据实验提出校正因子的数值如表 1.1 所示。

自实验测得每滴的质量 m 及体积 V ，然后求出 $r/V^{1/3}$ 。查表可得到相应的校正因子 f 值，于是经过校正的表面张力正确值可由下式得到

$$\gamma = mg/2\pi rf \quad (1.29)$$

实验时，需注意管尖必须磨平，不允许有任何缺口。测挥发性液体时，需将体系封闭起来，以防止液体蒸发。液滴形成应当缓慢，应大于 1min 为宜。

滴重法也可用于测定液/液界面张力。即一种液体在另一种液体中形成液滴。界面张力 γ 的计算也可以使用同一公式 (1.29)，但这时的质量 m 是指液滴的质量减去被排代液体的质量。

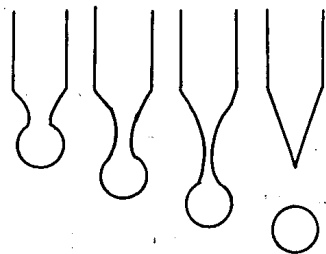


图 1.10 液体滴落示意图