

现代催化技术丛书

胶束催化与 微乳催化

赵振国 编著



化学工业出版社

现代催化技术丛书

胶束催化与微乳催化

赵振国 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

胶束催化与微乳催化/赵振国编著. —北京:
化学工业出版社, 2006. 3

(现代催化技术丛书)

ISBN 7-5025-8445-5

I. 胶… II. 赵… III. 催化 IV. 0643. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 025105 号

现代催化技术丛书

胶束催化与微乳催化

赵振国 编著

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 向东

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 240 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8445-5

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

在一定浓度和一定条件下，两亲性表面活性剂可以形成多种形式的有序聚集体：胶束、囊泡、微乳等。在这些不同结构和形态的聚集体中，胶束是最为基础的一种。吸附胶束是在固液界面上形成的准二维胶束。微乳液多是在有助表面活性剂存在下，表面活性剂、油和水共存的有序多元体系。胶束、吸附胶束和微乳液的独特物理化学性质使它们在许多领域有广泛的应用。以这些体系为微环境可以进行多种在一般介质中难以进行或不便控制的化学反应。例如在胶束、反胶束中可以形成形态、结构、性能不同的无机、有机和生物材料。当胶束、吸附胶束和微乳液作为微反应器对某些化学反应起催化作用时，可将反应速率常数提高成百上千直至 10^6 倍。

从 20 世纪 50~60 年代起，对胶束体系中化学反应的研究不断深入。70 年代又开始对微乳液体系中的反应进行研究。20 世纪末，随着对吸附增溶认识的深化和对胶束研究改进的需求，吸附胶束研究得到开展，并已有实验室规模的成果。以表面活性剂有序聚集体为微反应器，提供了实现某些反应的新途径。这类体系的催化作用类似于酶催化和相转移催化，但又有其自身特点。现在利用这些体系调节、控制和实现某些反应已是表面活性剂物理化学研究的热门课题，也是催化化学研究的新领域。

胶束、吸附胶束、微乳体系中的化学反应虽有不少研究工作发表，但至今仍停留在实验室工作的水平上，工业应用还有许多困难，这是从事该领域研究者应努力解决的。

本书是对胶束、吸附胶束、微乳液体系中进行化学反应知识

(主要是有机反应)的简单介绍。为使书名简明,简称为胶束催化与微乳催化。

本书共分3章,即胶束催化、吸附胶束催化、微乳催化。为使对表面活性剂不太熟悉的读者阅读方便,每章前介绍相关基本知识。第一章胶束催化为本书重点,介绍其催化作用基本原理,定量处理的理论模型和影响胶束催化的主要因素。第二章对吸附增溶做了较多的介绍,这是表面活性剂在固液界面吸附研究的新应用,也是吸附胶束催化的基础。第三章微乳催化的有些原理与胶束催化相似,但因微乳是多组分体系,影响因素复杂得多。在介绍上述内容时,编者尽可能列举实例予以说明,同时适当引用国内学者的研究工作。

编者在进行胶束催化和微乳催化研究时,北京大学化学学院马季铭、程虎民、齐利民教授给予了热心的支持和帮助。本书的编写得到北京大学化学学院肖进新博士在文献检索方面的帮助。沈吉静、阮科同志的研究工作丰富了本书的内容,他们对本书撰写有重要贡献,在此一并致谢。

编者感谢化学工业出版社领导、责任编辑及有关编辑的热心帮助。

限于编者水平有限,书中若有错误敬请读者指正。

赵振国

北京大学燕北园

2005年12月

目 录

第一章 胶束催化	1
一、表面活性剂胶束的形成、结构与性质	2
(一) 胶束的形成	2
(二) 胶束的结构与大小	23
(三) 胶束溶液中的胶束浓度	31
(四) 离子型表面活性剂胶束的反离子结合度	32
二、表面活性剂溶液的增溶作用	34
(一) 增溶作用与增溶量	34
(二) 被增溶物在胶束中的位置	36
(三) 增溶的反应底物与胶束的结合常数	39
(四) 影响增溶能力的一些因素	40
(五) 混合表面活性剂体系的增溶作用	49
(六) 反胶束的增溶作用	51
三、胶束催化反应速率	54
四、胶束催化的两种理论模型	60
(一) PIE 模型的定量处理	60
(二) PBE 模型的定量处理	62
(三) PIE 和 PBE 模型的应用	63
(四) PIE 和 PBE 模型比较	69
五、在胶束催化中胶束的作用	70
(一) 浓集效应	70
(二) 介质效应	72
(三) 胶束对有机反应选择性的影响	75
(四) 功能性胶束的催化作用	77

(五) 胶束催化的活化能	79
(六) 胶束催化的活化热力学参数	82
六、影响胶束催化作用的一些因素	87
(一) 胶束催化反应速率常数与表面活性剂浓度的关系	87
(二) 表面活性剂性质的影响	89
(三) 反应底物结构与性质的影响	93
(四) 外加盐的影响	97
(五) 介质 pH 值的影响	103
(六) 温度的影响	106
(七) 小分子有机添加物的影响	107
七、单一和混合胶束体系中酯的水解反应	110
(一) 单一胶束体系中的酯水解反应	111
(二) 混合胶束体系中的酯水解反应	114
八、单一和混合胶束体系中的有机亲核取代反应	118
(一) 单一胶束体系中的有机亲核取代反应	118
(二) 混合胶束体系中的有机亲核取代反应	121
九、反胶束的催化作用	127
十、金属胶束的催化作用	136
(一) 金属胶束催化反应的表观速率常数	137
(二) 金属胶束催化的三元复合物动力学模型	138
(三) 金属胶束催化酯水解反应 k'_N 、 K_M 、 K_T 变化规律及 反应机理	140
参考文献	143
第二章 吸附胶束催化	148
一、表面活性剂在固液界面上的吸附作用	148
(一) 表面活性剂在固液界面上吸附量的测定	149
(二) 表面活性剂在固液界面上的吸附等温线和吸附等 温式	151
(三) 表面活性剂在固液界面上的吸附机制	159
(四) 影响表面活性剂在固液界面上吸附的一些因素	167

二、表面活性剂在固液界面的吸附层结构	174
(一) 吸附等温线与吸附层结构	174
(二) 表面润湿性质与吸附层结构	175
(三) 用原子力显微镜研究吸附层结构	177
三、吸附增溶	182
(一) 吸附增溶研究的初期结果和吸附增溶的特点	182
(二) 吸附增溶研究的主要内容	185
(三) 吸附增溶量的测定及吸附增溶平衡的表征	191
(四) 影响吸附增溶的几个因素	194
四、吸附胶束催化	200
(一) 吸附胶束催化研究实验方法	201
(二) 吸附胶束催化的反应速率常数	202
(三) 影响吸附胶束催化的一些因素	203
五、固体表面上不溶性固定化表面活性剂体系的催化	
作用	211
(一) 氧化硅上不溶性固定化表面活性剂体系的制备	211
(二) 表面活性剂结合于固体表面对其表面积的影响	212
(三) 固体表面上不溶性固定化表面活性剂体系的催化	
作用	214
参考文献	216
第三章 微乳催化	220
一、微乳液的一般性质	220
二、微乳液的形成机理	223
(一) 微乳液形成的基本条件	223
(二) 增溶作用理论	225
(三) 混合膜理论	226
(四) 几何排列理论	229
三、微乳体系的性质与微结构	231
(一) 微乳液的相性质与类型	231
(二) 微乳体系的物理化学性质	235

(三) 微乳体系的微结构	239
四、微乳液中的有机反应	242
(一) 改善反应物间的不相容性	243
(二) 反应物的浓集效应	251
(三) 表面活性剂电荷对反应活性的作用	254
(四) 在微乳液中反应的选择性	257
五、影响微乳液中有机反应速率的一些因素	263
(一) 表面活性剂性质的影响	264
(二) 助表面活性剂性质的影响	266
(三) 微乳液组成的影响	271
(四) 介质 pH 值的影响	280
(五) 温度的影响和微乳液中反应活化能	281
六、胶束、囊泡、微乳液体系催化反应的比较	284
(一) 胶束、囊泡、微乳液体系催化反应的一般性质	284
(二) 在胶束和微乳体系中化学反应活性的比较	285
(三) 在胶束和囊泡体系中化学反应活性的比较	287
参考文献	293

第一章 胶束催化

在水或非水介质中，当两亲性的表面活性剂浓度大于一定值后，多个表面活性剂分子将有序聚集，形成各种形式的聚集体，如胶束（micelle）、反胶束（reverse micelle）、囊泡（vesicle）等。胶束是在水介质中形成的；反胶束是在非水介质（主要是非极性和弱极性有机溶剂）中形成的。许多实验证明，以胶束为微反应器可以抑制或加速某些化学反应，由于胶束存在而引起的催化作用称为胶束催化（micellar catalysis）。在胶束催化作用中，胶束的主要作用是：在极小的胶束容积中，反应物浓度增大；从胶束核心到胶束表面不同位置极性大小很不相同（从非极性到近于水的强极性），从而可调节反应底物的各种性质（如电离势，解离常数，氧化还原性质等）以利于化学反应的进行；某些离子型表面活性剂的荷电胶束与反应底物的静电作用可降低反应活化能。因此，胶束的存在可以引起某些化学反应的反应速率、反应机理及区域和立体化学性质的改变^[1,2]。

胶束催化多应用于有机反应，如有机亲核取代反应、离子反应和自由基反应。一般来说，阳离子型表面活性剂胶束可加速亲核阴离子与中性有机底物的反应，阴离子型表面活性剂胶束抑制这类反应；非离子型和两性型表面活性剂胶束无明显催化作用。对无机反应，胶束催化也有应用，且反应速率的提高十分明显。如在十六烷基硫酸钠胶束溶液中， Hg^{2+} 与 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ 的反应速率比在纯水中的提高140000倍^[3]。反胶束体系对某些水合反应也有催化作用，这是由于极性反应物可增溶于极性的反胶束

水核中，而反胶束中的水滴与大块水相有很大差异。如在 $C_8H_{37}N^+(CH_3)_3 \cdot C_{13}H_{27}COO^-$ 的反胶束溶液中 $Cr(C_2O_4)_3$ 的水合反应速率比在纯水中的提高了 5400000 倍^[4,5]。因此，反胶束的催化活性常与其含水量有关。

影响胶束催化的主要因素有表面活性剂和反应底物的结构与性质，体系反离子的性质，外加添加物（有机及无机物）的性质与浓度等^[2]。

研究胶束催化的意义在于：①在胶束体系中，某些化学反应的速率大大提高，从而满足在化学工业、制药工业、石油工业、环境保护及日常生活等方面的实际要求；②有助于反应机理和影响反应速率的诸多因素的探讨；③胶束及表面活性剂的其他形式的聚集体（吸附胶束、囊泡、双层、微乳等）都可作为生物膜的模拟体系，胶束催化的研究在一定程度上有助于了解生物膜的多种功能的机理^[6]；④胶束催化与相转移催化、酶催化有相似之处，它们的研究成果可互相印证，并有助于深化反应机理的探讨。

一、表面活性剂胶束的形成、结构与性质^[7~10]

（一）胶束的形成

1. 表面活性剂

在很低的浓度就能降低溶剂（主要是水）表面张力，且有实用价值的天然或合成的两亲性有机物质称为表面活性剂（surfactant, surface active agent）。

表面活性剂分子的结构特点是具有两亲性，即整个分子分为亲油性疏水基（hydrophobic group）和疏油性的亲水基（hydrophilic group）两部分，故这类分子称为两亲分子（amphiphile）。表面活性剂在溶剂中的溶解度受此两类基团相对强弱的影响。表面活性剂分子亲水基的种类繁多，主要有羧基、磺酸基、硫酸酯基、磷酸基、氨基、季铵基、吡啶基、酰氨基、聚氧乙烯基、多

元醇基等；疏水基则相对较少，主要有碳氢烷链、碳氟烷链、聚硅氧烷链、聚氧丙烯基、烷基苯基、烷基萘基等。

表面活性剂分类方法有多种。如按溶解性可分为水溶性和油溶性两大类；按分子量大小可分为高分子表面活性剂（相对分子质量大于 10000，如木质磺酸钠、聚乙烯吡咯烷酮等）、中分子表面活性剂（相对分子质量约在 1000~10000 间，如环氧乙烷和环氧丙烷嵌段共聚所得聚醚类物质）、低分子表面活性剂（相对分子质量小于 1000，常用的表面活性剂多属此类）；按实际用途可分为润湿剂、乳化剂、起泡剂、分散剂、渗透剂、柔软剂、缓蚀剂等，其名称根据实际用途而定。尽管以上这些分类方法各有其实际应用，但使用最广泛的分类方法是根据表面活性剂在水中是否电离及电离时所形成离子带电符号分类的。据此，表面活性剂可分为非离子型、阴离子型、阳离子型、两性型等类型。表 1.1 中列出表面活性剂按离子类型的分类及实例。

表 1.1 表面活性剂按离子类型分类及实例

表面 活性剂	{	离子型 表面活性剂	<ul style="list-style-type: none"> 阴离子型表面活性剂[羧酸盐, RCOONa; 磺酸盐, RSO_3Na 等] 阳离子型表面活性剂[季铵盐, $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^-$; 吡啶盐, $\text{RN}^+\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{Cl}^-$ 等] 两性型表面活性剂[氨基酸型, $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; 甜菜碱型, $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 等]
		非离子型 表面活性剂	<ul style="list-style-type: none"> [聚氧乙烯型, $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$; 多元醇型, $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 等]

表面活性剂分子的两亲性结构使其溶于水后，亲水基受水分子的吸引作用，有留在水相中的趋势。但亲油基受到水分子的排斥（亲油基越大，这种作用越强），有脱离水相的趋势。这种因疏水基存在使表面活性剂分子脱离水相的途径之一是表面活性剂分子在气液界面上的吸附。在气液界面上，表面活性剂的亲水基插入水相，疏水基朝向气相，以达到相对稳定的状态。当表面活性剂浓度足够大时，在界面上吸附的表面活性剂可形成单分子

紧密定向排列。表面活性剂在气液界面上的吸附改变了界面性质，从而降低了界面张力。当以水为溶剂时，大多数表面活性剂可将水的表面张力从 $72.75\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (20°C) 降低至 $20 \sim 30\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。表面活性剂能使溶剂水的表面张力降低的性质称为有表面活性 (surface activity)，这也是这类物质得名的原因。

2. 胶束化作用和临界胶束浓度

表面活性剂分子两亲性结构使其具有的逃离水相趋势的直接后果之一是表面活性剂分子在界面上的吸附。同时，在体相溶液中，表面活性剂逃离水相趋势的另一途径是依靠其疏水基相互缔合，形成有序聚集体，这一过程称为胶束化作用，所形成的聚集体称为胶束。胶束化作用在表面活性剂界面吸附达饱和时最为显著。

“胶束”（或称胶团）术语最早是由英国物理化学家 J. W. McBain 于 20 世纪 20 年代提出的^[11]，而借助于电镜，直接观察到胶束是 80 年代的事^[12]。

胶束化作用是自发过程，形成的含有胶束的溶液称为胶束溶液。胶束溶液是表面活性剂分子单体与胶束成平衡的热力学稳定体系（疏液胶体分散体系是热力学不稳定体系，有自动聚结的趋势）。胶束化作用只有在表面活性剂浓度超过一定值时才会发生，这一浓度值（或不大的浓度范围）称为临界胶束浓度（critical micelle concentration, cmc 或 CMC）。换言之，表面活性剂的临界胶束浓度是在溶剂中随表面活性剂浓度的增加溶液中开始大量形成胶束的浓度。

表面活性剂的胶束化作用可用疏水效应解释。溶解于水中的表面活性剂的疏水基团与水分子间只有色散力的作用，不能形成氢键。但这些长链疏水基却破坏了其周围水分子原有的氢键结构，从而导致体系能量的增大。为使体系能量减小，疏水基周围的水分子形成以氢键形式联系的某种疏水水化结构。这种结构与冰的结构有类似之处，故常称为冰山结构 (iceberg structure)。

疏水基周围的水形成较为有序的冰山结构，导致体系熵减小。随着表面活性剂浓度的增大，水分子的有序化增大，体系熵减小和自由能升高。自由能增大的过程不是自发过程。因此，疏水基逃离水相的过程才是自发的，即为疏水效应。在这一过程中熵效应占主导地位，是为熵驱动过程。这样，表面活性剂分子长链疏水基的存在使其周围水分子有序化导致的熵减小，不利于表面活性剂以单个分子存在于水中。因而，在表面活性剂浓度不大时，就有界面上吸附层的存在。浓度大时，在水溶液内，多个表面活性剂以疏水基缔合形成聚集体，即为胶束。表面活性剂在界面吸附及在液体内形成胶束（或其他形式的有序聚集体）是疏水效应引起的表面活性剂逃离介质水的必然结果。

如果将胶束的形成视为热力学平衡过程，则可通过对此过程的热力学参数变化深入研究胶束化作用。

现对胶束的形成提出的热力学模型有两种：相分离模型和质量作用模型^[7,8]。

相分离模型是将胶束溶液中的表面活性剂单体与胶束聚集体间的热力学平衡看作是相平衡，并认为当表面活性剂浓度达到临界胶束浓度（cmc）以上时，表面活性剂的单体浓度保持 cmc 值，其他的表面活性剂组成胶束，且假设胶束相的活度为 1。从而可得到 1mol 非离子型表面活性剂形成胶束的标准自由能变化 ΔG_m^\ominus 与 cmc 间有下述关系：

$$\Delta G_m^\ominus = RT \ln cmc \quad (1.1)$$

对于离子型表面活性剂胶束，与其成平衡的是溶液中的表面活性剂离子和反离子，如果它们的活度相等，则可得

$$\Delta G_m^\ominus = 2RT \ln cmc \quad (1.2)$$

质量作用模型是将形成胶束看作是若干表面活性剂分子缔合成一个胶束的化学反应，由溶液中胶束和表面活性剂单体的活度所确定的该反应的平衡常数可求算此过程的 ΔG_m^\ominus 。

对于离子型表面活性剂，由质量作用模型得出的胶束形成过程的标准自由能变化 ΔG_m^\ominus 为：

$$\Delta G_m^\ominus = RT \ln cmc + \beta RT \ln a_i \quad (1.3)$$

式中， β 为反离子结合度（在离子型表面活性剂胶束上平均一个表面活性离子所结合反离子的个数）； a_i 为溶液中反离子的活度。

显然，当无外加无机电解质时， $a_i = cmc$ ，式 (1.3) 变为

$$\Delta G_m^\ominus = (1 + \beta) RT \ln cmc \quad (1.4)$$

当 $\beta = 1$ 时，式 (1.4) 变为式 (1.2)；当 $\beta = 0$ 时，式 (1.4) 变为式 (1.1)。

根据热力学的基本关系式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，胶束化作用的标准自由能与标准焓、标准变焓间有下述关系

$$\Delta G_m^\ominus = \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus \quad (1.5)$$

$$\Delta S_m^\ominus = -d\Delta G_m^\ominus / dT \quad (1.6)$$

$$\Delta H_m^\ominus = -T^2 d(\Delta G_m^\ominus / T) / dT \quad (1.7)$$

表 1.2 中列出几种表面活性剂胶束形成的热力学函数值。由表中数据可知， ΔG_m^\ominus 皆为负值，说明在实验温度和标准状态下，胶束化作用是自发进行的。所有的 ΔS_m^\ominus 皆为正值， $-T\Delta S_m^\ominus$ 为大的负值；而 ΔH_m^\ominus 的数值有正有负，且其绝对值较 $T\Delta S_m^\ominus$ 小得多。因此，可以认为胶束形成过程主要是由熵驱动的过程。

表 1.2 几种表面活性剂胶束形成的热力学函数变化

表面活性剂	温度 /K	cmc /mol · L ⁻¹	ΔG_m^\ominus /kJ · mol ⁻¹	ΔH_m^\ominus /kJ · mol ⁻¹	$-T\Delta S_m^\ominus$ /kJ · mol ⁻¹
$C_{12}H_{25}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	303	1.3×10^{-3}	-26.7	+2.3	-29
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$	298	4×10^{-5}	-33.0	+16.3	-49.3
$C_{12}H_{25}NC_5H_5Br$	298	1.14×10^{-2}	-21	-4	-17
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	298	8.7×10^{-3}	-39.7	+5	-45

3. 临界胶束浓度的测定方法^[13]

表面活性剂稀溶液和其他无机与有机物稀溶液相同，许多物化性质成连续性变化，但当浓度达 cmc 时许多性质发生突变（图 1.1）。测定 cmc 的方法多是将这些性质突变时的浓度定量表征。具体测定方法则根据选择的物化性质而定。

常用的测定 cmc 的方法简介如下。

(1) 表面张力法 测定表面活性剂溶液的表面张力 γ 随浓度 c 的变化，当浓度达 cmc 时曲线发生转折。通常以 γ 对 $\ln c$ （或 $\lg c$ ）作图，曲线转折点之浓度即为 cmc 。图 1.2 即为 $\gamma \sim \ln c$ 曲线示意图。表面张力法应用最为广泛，适用于各种类型表面活性剂。若表面活性剂中含极性有机物杂质， $\gamma \sim \ln c$ 曲线上可出现最低点，使得 cmc 值难以确定。

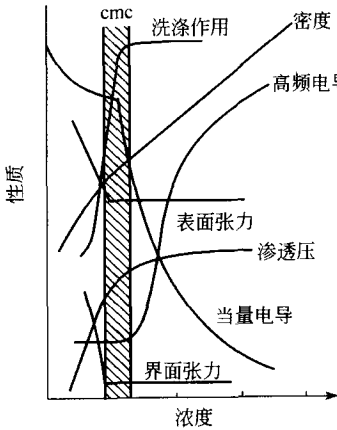


图 1.1 表面活性剂溶液多种性质与浓度关系示意图

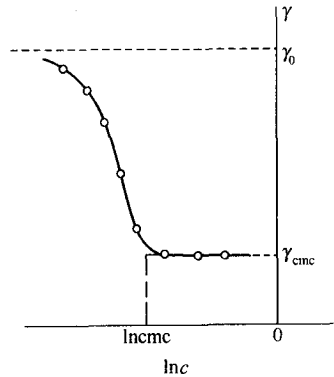


图 1.2 表面张力法测定 cmc 示意图

(2) 电导法 此法是依据表面活性剂溶液电导率 κ 与溶液浓度关系折线折点确定 cmc （图 1.3）。此法仅适用于离子型表面活性剂，且表面活性剂的溶解度（饱和溶液浓度）比 cmc 大 1

倍以上应用较为方便。cmc 太大（表面活性低）的表面活性剂 $\kappa \sim c$ 折线折点不太明显，故确定 cmc 值误差较大。

(3) 增溶法 表面活性剂溶液浓度达到 cmc 时，可使不溶或难溶有机物的溶解度急剧增加，故可根据增溶量（测定增溶量的方法见后）与表面活性剂浓度间关系折线相应折点浓度确定 cmc（图 1.4）。这种方法测定 cmc 有时要考虑增溶物对 cmc 的影响。

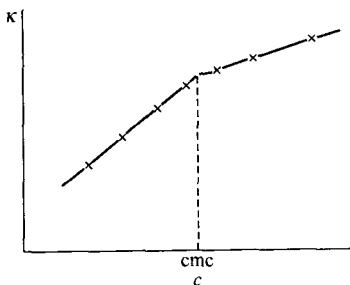


图 1.3 电导法测定 cmc 示意图

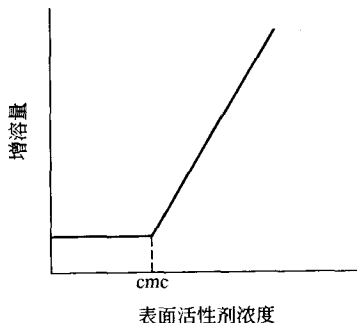


图 1.4 增溶法测定 cmc 示意图

(4) 染料法 此法的基本原理是某些染料在水中和胶束介质中颜色或吸收光谱不同，当表面活性剂浓度达到 cmc 时，大量形成的胶束将染料增溶于胶束内核中（或吸附于胶束表面），介质微环境的变化使染料显示颜色变化，据此确定 cmc 值。这一方法有时也要考虑染料增溶对 cmc 大小的影响。

应该说明的是，cmc 是一狭小的浓度范围，用不同方法所得到的数值可能并不完全相同。

4. 决定和影响临界胶束浓度大小的一些因素

达到 cmc 时溶液的表面张力 γ_{cmc} （参见图 1.2）和 cmc 值都是表征表面活性剂表面活性大小的重要参数。 γ_{cmc} 值是表面活性剂存在，溶液表面张力的最小值，超过 cmc 时表面张力基本