

Principle and Application  
of Surfactants

# 表面活性剂

---

## 原理与应用

杨继生◎编著

# 表面活性剂原理与应用

杨继生 编著

东南大学出版社

·南京·

## 内容提要

本书详细论述了表面活性剂的基本理论,包括表面活性剂在表(界)面的吸附、乳化、润湿、起泡、增溶作用;在溶液中的自组装;表面活性剂结构与性质的关系。介绍了一些具有特殊结构和性能的新型表面活性剂,探讨了如何正确选择和合理应用表面活性剂,并系统地阐述了表面活性剂在工业、医药和生物技术、现代农业、新材料及环境保护等领域中的应用,反映表面活性剂研究和应用方面的最新成果,体现理工交融的特色。本书可作为化学、化工、材料及相关专业的教材使用,对相关科研和技术人员也有参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂原理与应用 / 杨继生编著. —南京:  
东南大学出版社, 2012. 12

ISBN 978-7-5641-4154-7

I. ①表… II. ①杨… III. ①表面活性剂—研究  
IV. ①TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 061770 号

东南大学出版社出版发行

(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:江建中

江苏省新华书店经销 常州市武进第三印刷有限公司印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:19 字数:486千字

2012年12月第1版 2012年12月第1次印刷

ISBN 978-7-5641-4154-7

印数:1~3000册 定价:42.00元

# 前 言

当今,表面活性剂已成为物理、化学、生物三大基础学科和诸多技术部门共同关心的领域。传统和新型表面活性剂在国民经济各领域得到了普遍应用,特别是在高新科技运用中解决了诸多重大疑难问题,促进了它们快速发展。对其基本理论、作用原理和特殊功能的系统阐述,是非常必要的。

全书详细论述了表面活性剂的基本理论,它是认识表面活性剂本质和作用的基础,其包括表面活性剂在表(界)面的吸附、乳化、润湿、起泡、增溶作用;表面活性剂在溶液中的自组装;表面活性剂结构与性质的关系。针对表面活性剂科学的最新发展,本书着重阐述了一些具有特殊结构和性能的新型表面活性剂,探讨了如何正确选择和合理应用表面活性剂,并系统地阐述了各类表面活性剂在工业、医药和生物技术、现代农业、新材料及环境保护等领域中的应用和发展趋势。

本书秉承科学水准高、内容新、实用性强的宗旨。为此,笔者搜集了国内外有关书刊、文献和资料,结合自身多年来科研项目研究成果,从中遴选出所需材料,归纳整理后编撰成书。力求反映表面活性剂研究和应用方面的最新成果,体现理工交融的特色。本书可作为化学、化工、材料及相关专业的教材使用,对相关科研人员和工程技术人员也有参考价值。

本书的出版得到了江苏省高校优势学科建设工程资助项目及扬州大学出版基金的资助。在编写过程中,查阅和引用了大量文献资料,在此谨向这些原作者表示真诚的谢意,引用不当之处请见谅。由于本书涉及学科多,专业、技术面广,限于作者水平有限,疏漏和错误在所难免,敬请广大读者批评指正。

编者  
2012年12月

# 目 录

第一章 表面活性剂概论 .....	1
1.1 表面活性剂科学 .....	1
1.2 表面活性的产生 .....	2
1.2.1 表面张力及测量方法 .....	2
1.2.2 表面活性 .....	9
1.3 表面活性剂的结构特征 .....	9
1.4 表面活性剂的疏水效应 .....	10
1.5 表面活性剂的类型 .....	11
1.5.1 阴离子型表面活性剂 .....	11
1.5.2 阳离子型表面活性剂 .....	14
1.5.3 两性离子型表面活性剂 .....	16
1.5.4 非离子表面活性剂 .....	17
1.5.5 特种及功能性表面活性剂 .....	20
1.6 表面活性剂物性常数 .....	22
1.6.1 亲水-亲油平衡值 .....	22
1.6.2 临界胶束浓度 .....	27
1.6.3 临界溶解温度 .....	29
1.6.4 浊点 .....	30
第二章 表面活性剂作用原理 .....	32
2.1 表面活性剂溶液的表(界)面张力 .....	32
2.1.1 表面张力曲线 .....	32
2.1.2 表面活性剂降低液体表面张力的能力与效率 .....	34
2.1.3 表面活性剂溶液的界面张力 .....	34
2.2 表面活性剂在界面处的吸附 .....	35
2.2.1 Gibbs 吸附公式 .....	36
2.2.2 表面活性剂在气-液界面的吸附作用 .....	38
2.2.3 表面活性剂在液-液界面的吸附作用 .....	44
2.2.4 表面活性剂在固-液界面的吸附作用 .....	47
2.3 润湿作用 .....	52
2.3.1 接触角与润湿方程 .....	52

2.3.2	润湿过程	53
2.3.3	接触角滞后现象	55
2.3.4	固体表面的润湿性质	56
2.3.5	表面活性剂的润湿作用	59
2.4	增溶作用	62
2.4.1	增溶作用机理	62
2.4.2	增溶容量及其影响因素	63
2.5	乳化作用	64
2.5.1	乳液的类型及稳定性机理	65
2.5.2	乳化剂的选择方法	70
2.5.3	微乳状液	73
2.6	分散作用	76
2.6.1	分散体系的稳定性	76
2.6.2	表面活性剂的分散作用机理	78
2.6.3	表面活性剂的分散性能	79
2.7	起泡作用	80
2.7.1	泡沫的形成及破灭机理	80
2.7.2	泡沫性能的评价	81
2.7.3	表面活性剂对泡沫稳定性的影响	82
<b>第三章 表面活性剂在溶液中的自组装</b>		<b>87</b>
3.1	溶液中分子有序组合体概述	87
3.1.1	分子有序组合体的结构和特点	87
3.1.2	分子有序组合体的组装机制	88
3.2	胶束	90
3.2.1	胶束的形成	90
3.2.2	胶束的大小与结构	91
3.2.3	临界胶束浓度的测定	93
3.2.4	影响临界胶束浓度的因素	94
3.2.5	胶束形成的热力学	98
3.2.6	胶束形成的动力学	101
3.3	反胶束	103
3.3.1	反胶束的特点	104
3.3.2	反胶束的组成	104
3.3.3	影响反胶束聚集数的因素	105
3.4	囊泡	106
3.4.1	囊泡的类型与性质	106
3.4.2	囊泡的形成机制及制备方法	109

3.4.3	影响囊泡稳定性的因素	111
3.5	液晶	111
3.5.1	液晶的分类与结构	112
3.5.2	液晶的表征	113
3.5.3	表面活性剂液晶的形成	115
3.6	表面活性剂双水相	116
3.6.1	双水相的类型	116
3.6.2	双水相的形成机制和结构特性	117
3.6.3	双水相分离技术的特点	119
<b>第四章 特种表面活性剂</b>		
4.1	氟表面活性剂	121
4.1.1	氟表面活性剂的结构	121
4.1.2	氟表面活性剂的分类	121
4.1.3	氟表面活性剂的性质	124
4.2	硅表面活性剂	126
4.2.1	硅表面活性剂的分类	126
4.2.2	硅表面活性剂的性能	127
4.3	磷酸酯和硼酸酯表面活性剂	129
4.3.1	磷酸酯表面活性剂	129
4.3.2	硼酸酯表面活性剂	131
4.4	双子型和 Bola 型表面活性剂	133
4.4.1	双子型表面活性剂的结构与分类	133
4.4.2	双子型表面活性剂的性能	134
4.4.3	Bola 型表面活性剂的结构与分类	136
4.4.4	Bola 型表面活性剂的性能	137
4.5	高分子表面活性剂	139
4.5.1	高分子表面活性剂的特性	139
4.5.2	高分子表面活性剂的分类	141
4.5.3	高分子表面活性剂的新品种	141
4.5.4	高分子表面活性剂溶液的自组装	143
4.6	冠醚型表面活性剂	146
4.6.1	冠醚型表面活性剂的结构	146
4.6.2	冠醚型表面活性剂的性质	147
4.7	生物表面活性剂	147
4.7.1	生物表面活性剂的形成与制备	148
4.7.2	生物表面活性剂的性质	148

第五章 表面活性剂的复配技术 .....	150
5.1 表面活性剂分子间的相互作用参数 .....	150
5.1.1 分子间相互作用参数 $\beta$ 的确定和含义 .....	151
5.1.2 影响分子间相互作用参数的因素 .....	152
5.2 产生加和增效作用的判据 .....	154
5.2.1 降低表面张力 .....	154
5.2.2 形成混合胶束 .....	155
5.2.3 综合考虑 .....	155
5.3 表面活性剂的复配体系 .....	156
5.3.1 阴离子-阴离子表面活性剂复配体系 .....	156
5.3.2 阴离子-阳离子表面活性剂复配体系 .....	158
5.3.3 阴离子-两性表面活性剂复配体系 .....	159
5.3.4 阴离子-非离子表面活性剂复配体系 .....	160
5.3.5 阳离子-非离子表面活性剂复配体系 .....	160
5.3.6 阳离子-两性表面活性剂复配体系 .....	161
5.3.7 非离子-非离子表面活性剂复配体系 .....	161
5.4 表面活性剂的复配变化及禁忌 .....	161
5.4.1 阴离子表面活性剂的配伍变化及禁忌 .....	162
5.4.2 阳离子表面活性剂的配伍变化及禁忌 .....	162
5.4.3 非离子表面活性剂的配伍变化及禁忌 .....	162
第六章 表面活性剂在工业领域中的应用 .....	163
6.1 日用化学工业中的应用 .....	163
6.1.1 洗涤剂 .....	163
6.1.2 去污机理 .....	166
6.1.3 表面活性剂的洗涤应用 .....	169
6.1.4 表面活性剂在化妆品中的作用 .....	172
6.1.5 化妆品用乳化剂 .....	173
6.1.6 化妆品用增溶剂 .....	175
6.1.7 化妆品用分散剂 .....	175
6.1.8 化妆品用起泡和洗净剂 .....	176
6.1.9 化妆品用柔软和抗静电剂 .....	176
6.1.10 化妆品用润湿和渗透剂 .....	177
6.2 食品工业中的应用 .....	177
6.2.1 表面活性剂在食品中的作用 .....	177
6.2.2 表面活性剂在冰淇淋中的应用 .....	180
6.2.3 表面活性剂在烘烤食品中的应用 .....	181
6.2.4 表面活性剂在乳制品和仿奶制品中的应用 .....	182



6.2.5	表面活性剂在巧克力和糖果中的应用	185
6.2.6	表面活性剂在饮料和酒中的应用	186
6.2.7	表面活性剂在肉制品中的应用	187
6.2.8	表面活性剂在调味品中的应用	188
6.3	纺织工业中的应用	189
6.3.1	表面活性剂用作净洗剂	189
6.3.2	表面活性剂用作渗透剂和润湿剂	190
6.3.3	表面活性剂用作匀染剂和分散剂	190
6.3.4	表面活性剂用作柔软剂	191
6.3.5	表面活性剂用作抗静电剂	192
6.3.6	表面活性剂用作卫生整理剂	192
6.3.7	表面活性剂用作防水与拒水剂	193
6.4	石油工业中的应用	193
6.4.1	表面活性剂在钻井中的应用	193
6.4.2	表面活性剂在采油中的应用	196
6.4.3	表面活性剂在油气集输中的应用	201
6.5	金属加工工业中的应用	202
6.5.1	表面活性剂在金属清洗中的应用	202
6.5.2	表面活性剂在金属加工中的应用	204
6.5.3	表面活性剂在电镀中的应用	206
6.5.4	表面活性剂在化学镀中的应用	207
6.5.5	表面活性剂在金属防腐蚀中的应用	207
6.5.6	表面活性剂在液压液和刹车液中的应用	208
<b>第七章 表面活性剂在医药和生物技术领域中的应用</b>		<b>209</b>
7.1	表面活性剂在医药中的应用	209
7.1.1	表面活性剂用于药物提取	209
7.1.2	表面活性剂用于药物合成	210
7.1.3	表面活性剂用于药物分析	211
7.1.4	表面活性剂用于药物剂型加工	212
7.2	表面活性剂在生物工程中的应用	221
7.2.1	反胶束萃取技术	222
7.2.2	发酵促进剂	226
7.3	表面活性剂在仿生膜中的应用	228
7.3.1	LB膜技术	228
7.3.2	自组装膜	230
7.3.3	双层类脂膜	230
7.3.4	仿生无机膜	231

7.3.5	仿生疏水膜 .....	232
<b>第八章 表面活性剂在现代农业领域中的应用</b> .....		
8.1	表面活性剂在农药中的应用 .....	234
8.1.1	表面活性剂在农药中的作用 .....	234
8.1.2	表面活性剂在农药剂型加工中的应用 .....	235
8.1.3	表面活性剂对农药有效利用率的影响 .....	238
8.2	表面活性剂在化肥中的应用 .....	241
8.2.1	表面活性剂在叶面肥料中的作用 .....	241
8.2.2	化肥防结块用表面活性剂 .....	241
8.2.3	表面活性剂防结块的机理 .....	243
8.2.4	表面活性剂在化肥中的其他作用 .....	243
8.3	表面活性剂在农业生产中的应用 .....	244
8.3.1	表面活性剂的增糖作用 .....	244
8.3.2	表面活性剂的水分蒸发抑制作用 .....	245
8.3.3	表面活性剂在保鲜方面的应用 .....	247
8.3.4	表面活性剂在种衣剂中的应用 .....	248
<b>第九章 表面活性剂在新材料领域中的应用</b> .....		
9.1	表面活性剂在纳米材料研究中的应用 .....	249
9.1.1	表面活性剂与纳米技术的关系 .....	249
9.1.2	水热法合成纳米材料 .....	250
9.1.3	模板法制备纳米材料 .....	251
9.1.4	表面活性剂在纳米材料表面修饰中的应用 .....	256
9.2	表面活性剂在多孔材料制备中的应用 .....	258
9.2.1	多孔材料的合成模板 .....	258
9.2.2	表面活性剂用于介孔材料的合成 .....	259
9.2.3	表面活性剂用于多级孔材料的合成 .....	261
9.3	表面活性剂在电子陶瓷制备中的应用 .....	262
9.3.1	电子陶瓷的制备过程 .....	262
9.3.2	表面活性剂用于原粉的制备 .....	263
9.3.3	表面活性剂用于成型加工过程 .....	264
<b>第十章 表面活性剂在环境保护领域中的应用</b> .....		
10.1	表面活性剂在水处理中的应用 .....	266
10.1.1	水处理药剂 .....	266
10.1.2	胶束强化超滤 .....	267
10.1.3	液膜分离技术 .....	269

---

10.1.4 在消除石油污染中的应用 .....	271
10.2 表面活性剂在净化废气中的应用 .....	272
10.2.1 有机废气的净化处理 .....	272
10.2.2 湿法烟气脱硫 .....	273
10.2.3 煤矿作业的湿法除尘 .....	275
10.3 表面活性剂在固态污染治理中的应用 .....	277
10.3.1 有机物污染土壤的修复 .....	277
10.3.2 重金属污染土壤的修复 .....	279
10.3.3 废弃油泥砂的处理 .....	281
参考文献 .....	283

# 第一章 表面活性剂概论

## 1.1 表面活性剂科学

表面活性剂(surfactant)一词来自英文,是短语“表面”(surface)、“活性”(active)和“药剂”(agent)的缩合词,它是一类重要的精细化学品。当今,表面活性剂已成为我们生活生产中不可缺少的重要部分,它们的性质极具特色,应用极为灵活、广泛,有很大的实用价值和理论意义。哪些物质是表面活性剂呢?我们将一些溶质溶于水中,则水溶液的表面张力随浓度的变化可分为三类,如图 1-1 所示。第一类物质是无机盐,例如氯化钠、硝酸钾等,溶液表面张力随浓度增加而缓慢升高,大致成直线关系,进一步研究发现:这类物质在溶液表面区的浓度比本体相的低,一般称为表面负吸附物质;第二类物质是小分子的极性有机物,例如乙醇、丙酸、丁胺等,溶液表面张力随浓度增加而逐步降低,而且,其溶液表面区的浓度比本体相的高,又称为表面正吸附物质;而第三类物质则常常是一些长度大于 8 个碳原子的碳链和足够强大的亲水基团构成的长碳链的极性有机物,例如油酸钠、十二醇硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠等,与前两类物质不同的是:加入少量该类物质,溶液的表面张力会急剧下降,当浓度增加时,溶液表面区的浓度迅速趋于饱和,表面张力达到极小;此后随浓度的增加,溶液表面张力趋于定值,在本体相中,该类物质分子会相互缔合形成自组装结构(胶束、囊泡等)。显然,第三类物质具有极端的表面正吸附性质,我们把该类物质称为表面活性剂,而把具有表面正吸附性质的物质(即第二、三类)称为表面活性物质。

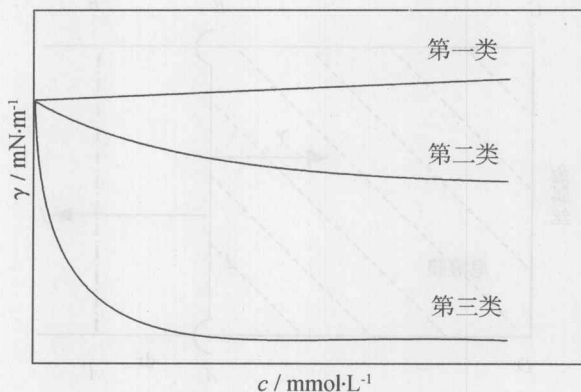


图 1-1 溶液表面张力与浓度的关系曲线

表面活性剂远在人类认识它之前就已客观存在,如原生动物的细胞双分子膜中存在的蛋白质、核酸和脂质。肥皂是最早被人类认识和利用的表面活性剂,而十二烷基苯磺酸钠的开发,使其在洗涤剂领域替代肥皂,并成为近几十年中产量最大的合成洗涤剂。随着生产和生活水平的提高,以及多种科学和技术的进步,人类对表面活性剂的品种和性能提出越来越高的要求,促使表面活性剂科学不断发展,迄今方兴未艾。表面活性剂正朝着更深刻的理论研究、更广泛的应用领域扩展。

表面活性剂科学涉及两个重要部分:表面活性剂合成化学和表面活性剂物理化学。前者主要研究各种表面活性剂的结构设计、合成路线、合成方法和生产技术。后者主要研究各类表面活性剂的性能、作用规律和原理。表面活性剂体系结构和相行为的多样性被广泛应用于诸多领域。表面活性剂种类繁多,且不同表面活性剂混合使用时能产生独特的协同作用,因此,表面活性剂的基础和实际应用始终是研究的热点。

## 1.2 表面活性的产生

### 1.2.1 表面张力及测量方法

物质的相与相间的分界面称为界面。我们知道,物质有气、液、固三态,也就会形成气-液、液-液、气-固、液-固及固-固界面。一般把有气相组成的界面称为表面,如气-液及气-固表面。液体与气体相接触时,表面分子受到收缩力的作用,即表面分子都有一种被拉向本体相中(使其表面积尽量缩小)的趋势,这种作用力就是表面张力。水滴、汞珠之所以成为圆球形,就是因为表面张力的作用,使液体表面自动收缩成同体积时表面积最小的圆球体。下面的有趣实验可展示表面张力的存在。设有一金属框架如图 1-2 所示,其中一边是宽度为  $L$ 、可自由移动且无摩擦力存在的滑丝,将此框架从肥皂水中拉出,即可在框架中形成一层肥皂液膜。撤掉相反外力时,该液膜会自动收缩,使滑丝向膜面积缩小的方向移动。为保持表面平衡(不收缩),就必须施一大小相等、方向相反的外力  $f$  于宽度为  $L$  的液膜上,这个外力  $f$  就抗衡了液体的表面张力。

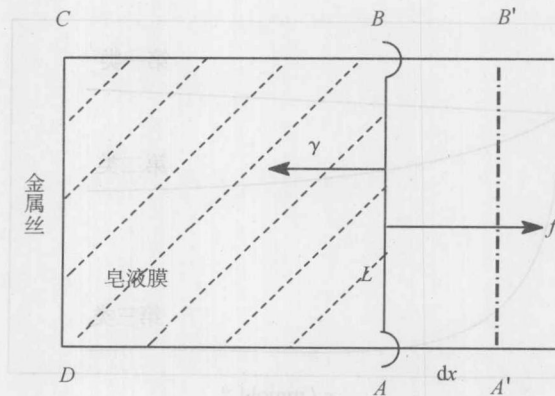


图 1-2 肥皂液膜伸缩实验示意图

金属丝框架中的液膜有两个表面,所以表面张力在总长度为  $2L$  的边界上作用,此处拉动金属滑丝的外力  $f$  与表面张力  $\gamma$  之间的关系为:

$$f = 2L\gamma \quad (1-1)$$

将式(1-1)变换得:

$$\gamma = \frac{f}{2L} \quad (1-2)$$

$\gamma$  的单位为  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$  或  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ,故从力学的角度来说,表面张力为平行于表面而垂直作用于边缘单位长度上的收缩表面的力。表面张力存在于液体表面的任何部分,是液体的基本物理性质之一。

液体表面自动收缩的现象也可以从能量的角度来认识。分析液膜在面积变化过程中的能量变化,设图 1-2 中的肥皂液膜处于平衡态,若增加一无限小的力于滑丝上,使其从  $AB$  移动  $dx$  距离到  $A'B'$ ,液膜增加的面积  $dA$  等于  $2Ldx$ ,此过程中环境对体系所做功为:

$$dW = f \cdot dx \quad (1-3)$$

将式(1-1)代入式(1-3)得

$$dW = \gamma \cdot 2L \cdot dx = \gamma \cdot dA \quad (1-4)$$

$dW$  为可逆功,应等于体系自由能的增量  $(dG)_{T,p}$ ,将式(1-4)变换得

$$\gamma = \frac{dW}{dA} = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{T,p} \quad (1-5)$$

故从能量的角度看, $\gamma$  为每增加单位表面液体时所需做的可逆功。从热力学角度看, $\gamma$  为一定温度、压力下每增加单位表面积时该体系自由能的增量,又称比表面自由能,简称为表面自由能,其单位为  $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。表面张力和表面自由能虽具有不同的物理意义,但具有相同的量纲。 $\gamma$  既可表示表面张力也可表示表面自由能,当采用适宜单位时两者同值。一些液体的表面张力数据列于表 1-1。

表 1-1 一些液体的表面张力

液体	接触气体	温度(°C)	表面张力( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )
水银	空气	20	475.00
水	空气	20	72.75
水	空气	25	71.96
乙醇	空气	20	22.32
乙醇	氮气	20	22.55
苯	空气	20	28.90
橄榄油	空气	18	33.10

总之,表面张力的本质是分子间相互作用的结果,是表面分子间吸引力强弱的一种量度,所以引起分子间吸引力变化的因素都会引起表面张力的变化。物质表面张力的大小主要取决于物质自身和与其接触的另一物质,一般而言,无机液体的表面张力较有机液体的表面张力高;表面张力还和温度有关,温度上升,液体的表面张力下降。

表面张力的测量方法多种多样,有的适用于研究工作,有的则以其简便而适用于生产测定,现将测定方法概述如下:

### 1. 毛细管法

这是测定表面张力的经典方法,是根据 Laplace 方程曲率半径与表面张力的关系求得。测量装置如图 1-3 所示。设毛细管的半径为  $R$ ,液体在管内因表面张力而呈弯曲面的半径为  $r$ ,管内上升液面高度为  $h$ ,接触角为  $\theta$ ,曲面内外压力差为  $\Delta p$ ,则有如下关系:

$$\rho gh = \Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (1-6)$$

$$R = r \cos \theta \quad (1-7)$$

合并式(1-6)与式(1-7)并整理得:

$$\gamma = \frac{\rho ghR}{2 \cos \theta} \quad (1-8)$$

如果毛细管很细,则可假设  $\frac{R}{r} = 1$ ,于是  $\cos \theta = 1$ 。

此时接触角为零,即液体完全润湿管壁。这样,如液体密度、毛细管半径为已知并测得液体在毛细管中的上升高度,就可求出液-气间的表面张力。

应用此法可以精确测定液体表面张力。但必须使管壁完全被润湿,即毛细管非常清洁以使接触角接近于零。如果  $\theta \neq 0$ ,则应加校正系数。此外,毛细管的管径必须上下均匀,截面积均匀一致为圆形。测定时必须垂直于液面,其高度  $h$  应用水平望远镜精密测量,否则就不易获得精确的结果。

### 2. 滴体积(或滴重)法

本法是利用液体在毛细管口表面张力与液滴质量成比例的原理建立的。设备简单,如无专门的测定管,则可利用实验室用 1 mL 移液管,将其头部加以改进即可应用,管口必须平整均匀,如图 1-4 所示。

液滴从管口下落时其重力恰与沿管头周围与周边垂直的表面张力相当,即:

$$W = V\rho g = 2\pi R\gamma \quad (1-9)$$

式(1-9)中, $W$  为液滴质量, $R$  为滴头半径, $V$  为液滴体积, $\rho$  为液体密度。但液滴下落时会有少许留在管头,影响到液滴的体积,而这又与  $R$  有关,使实测值低于计算值。因此,需

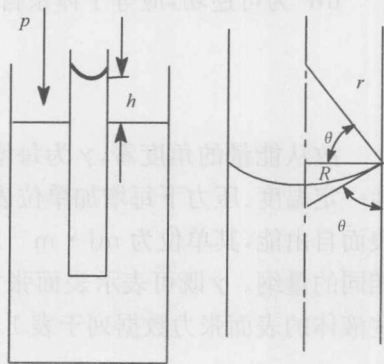


图 1-3 毛细管测定法示意图

加一校正系数  $f\left(\frac{R}{a}\right)$  或  $f\left(\frac{R}{\sqrt{V}^{1/3}}\right)$ ，其中  $a$  为毛细管常数。校正因子  $F = \frac{r}{2\pi f}$ ，则表面张力可从下式求得：

$$\gamma = \frac{V\rho g F}{R} \quad (1-10)$$

作  $fR/V^{1/3}$  曲线，并列相应  $R/V^{1/3}$  与  $f$  数值表，即可求出经校正后的液体表面张力值。

如果已知一液体的表面张力，则可在同一条件下方便地求得另一液体的表面张力。

因为

$$W_1 = m_1 g = 2\pi R \gamma_1 \quad (1-11)$$

$$W_2 = m_2 g = 2\pi R \gamma_2 \quad (1-12)$$

故

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (1-13)$$

应用同样原理可求出液-液两相的界面张力，公式如下：

$$\gamma_{1,2} = \frac{V(\rho_2 - \rho_1)g F}{R} \quad (1-14)$$

滴体积法使用简单方便，不需考虑接触角，但管头截面必须完全被润湿时，其  $R$  方为管外径。新表面不断变换，难于达到平衡，亦即有一时间效应。因此，液滴的下落力求缓慢。此外液滴下落时，仍有 10% 左右的液体留在管头，计算校正因子也较复杂，但仍不失为一较简捷的测定方法。

### 3. 吊片法

此法是 Wilhelmy 在 1863 年首先使用，常称为 Wilhelmy 法，该方法以其测得的数值比较准确而广泛应用于实验室或工厂，为国际标准所采用。薄片材料有铂片、玻璃、云母片等多种，常用一定规格的打毛玻璃片，通过扭力天平测定吊片从液面下拉出液面的力，如图 1-5 所示。

拉起力为：

$$P = 2(x + y)\gamma \cos \theta \quad (1-15)$$

式(1-15)中， $P$  为扭力天平拉起力， $x$ 、 $y$  分别为薄片的宽度与厚度， $\theta$  为液体与薄片间接触角，如薄片很薄，则  $y$  值可不计。完全润湿时  $\theta \rightarrow 0$ ，则式(1-15)变换为：

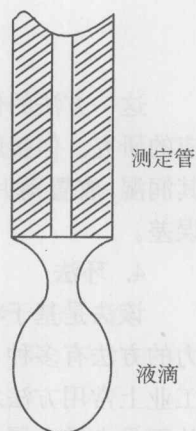


图 1-4 滴体积法示意图

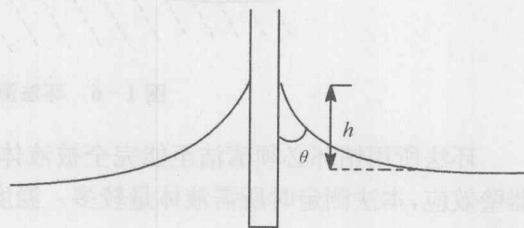


图 1-5 吊片法测定表面张力示意图



$$\gamma = \frac{P}{2x} \quad (1-16)$$

这一方法的优点是操作简单,不需校正因子,也不需知道液体密度,有利于进行时间效应的研究。但接触角必须为零,亦即液体必须完全润湿薄片表面。通常将薄片打毛以促进其润湿,放置薄片应垂直液面,无水滴遗留。本法亦可测液-液界面张力,但有±10%的误差。

#### 4. 环法

该法是基于将水平接触液面的圆环拉离液面过程所施最大力来推算液体表面张力。测力的方法有多种,最常用的是 Du Noüy 首先使用的扭力天平,故又称 Du Noüy 法。此法是工业上常用方法之一,亦为国际标准所采用。不同于上述吊片法的是,与液面接触的不是薄片而是由铂金属丝制成的水平圆环。同样,金属丝环拉起力与环-液体间表面张力构成平衡,如图 1-6 所示。

拉起力为:

$$P = mg = 2\pi R'\gamma + 2\pi(2r + R')\gamma = 4\pi R\gamma \quad (1-17)$$

由式(1-17)结合校正因子整理得:

$$\gamma = \frac{P}{4\pi R} \cdot F \quad (1-18)$$

式(1-17)和式(1-18)中, $R$  为金属丝中心至圆环中心的距离, $R'$  为金属丝内壁至圆环中心的距离。 $F$  为由金属丝本身及圆环形状导致的校正因子, $F \propto R^3/V$  或  $R/r$ 。

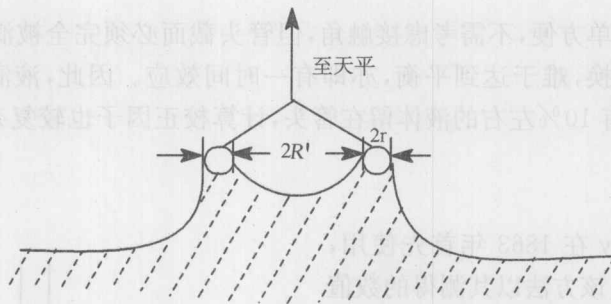


图 1-6 环法测定表面张力示意图

环法所用铂环必须清洁至能完全被液体润湿,而拉起环时环上不能留有液体。为防止器壁效应,本法测定时所需液体量较多。温度不易控制,液-液界面张力亦不易测定,精确度不高。

#### 5. 最大气泡压力法

图 1-7 展示该法所用装置及原理,根据 Laplace 方程原理,气泡内外压力差与曲面的曲率半径有关,而气泡从浸入液体中的毛细管口逸出时所需最大压力又与液体表面张力相关联,因此可获得如下关系式: