

“十一五”上海重点图书  
材料科学与工程研究生教学用书

# 材料表面与界面

胡福增 主编

## 图书在版编目(CIP)数据

材料表面与界面/胡福增主编. —上海:华东理工大学出版社,  
2007. 11

(材料科学与工程研究生教学用书)

ISBN 978-7-5628-2198-4

I. 材… II. 胡… III. ①工程材料—表面结构—研究生—教材  
②工程材料—界面—研究生—教材 IV. TB302

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 137330 号

“十一五”上海重点图书

材料科学与工程研究生教学用书

材料表面与界面

主 编 / 胡福增

责任编辑 / 刘 强

责任校对 / 李 晔 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www. hdlgpress. com. cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 21

字 数 / 466 千字

版 次 / 2007 年 11 月第 1 版

印 次 / 2007 年 11 月第 1 次

印 数 / 1-4050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2198-4/TB·20

定 价 / 39.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

# 前 言

材料科学、信息科学和生命科学是当前新技术革命中的三大前沿科学,材料在人类社会发展长河中起着举足轻重的作用。石器时代、陶器时代、青铜器时代、铁器时代……材料的使用水平成为历史前进、社会发展的里程碑。当今社会,材料科学更是日新月异地高速发展,高性能的金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料、纳米材料、生物材料……层出不穷,材料已经成为国民经济中的支柱产业之一。

任何材料都有与外界接触的表面或与其他材料区分的界面,材料的表界面在材料科学中占有重要的地位。材料的表面与其内部本体,无论在结构上还是在化学组成上都有明显的差别,这是因为材料内部原子受到周围原子的相互作用是相同的,而处在材料表面的原子所受到的力场却是不平衡的,因此产生了表面能。对于由不同组分构成的复合材料,组分与组分之间可形成界面,某一组分也可能富集在材料的表界面上。即使是单组分材料,由于内部存在的缺陷(如位错等)或者晶态的不同形成晶界,也可能在内部产生界面。材料的表界面对材料整体性能具有决定性的影响,材料的腐蚀、老化、硬化、破坏、印刷、涂膜、黏结、复合等,无不与材料的表界面密切相关。因此研究材料的表界面现象具有重要的意义。

材料表界面的研究越来越受到国内外科学家的重视,材料表界面科学得到了迅速发展。有关材料表界面研究的文献资料浩若烟海,国内外定期召开材料表界面学术年会,并形成专著出版。有关金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料的期刊,会议论文集,专著等都刊有材料表界面的专题。

但是,材料表界面的教学落后于材料表界面科学的发展,虽然物理化学中有关表面化学的章节,表面物理化学早已形成系统的教材和课程,但这只是基础的表界面教程,与材料科学的联系不够紧密。目前虽有一些材料表界面的专著,但往往是以学术会议为基础编写而成的,缺乏系统性。这些专著对于从事材料表界面研究的工作人员很有参考价值,但用作初涉该领域学生的教材显然是不合适的。目前,在材料科学、无机材料、复合材料等课程的教学过程中多少涉及一些材料表界面知识,但尚未形成系统的适用教材。因此编写适合于材料类专业的材料表界面教材,很有必要。

长期以来,我们一直非常重视材料表界面的科研和教学工作,积累了丰富的经验。我校开设材料表界面的课程已有二十多年的历史,先后为硕士研究生开设了“复合材料的界面”、“聚合物及聚合物基复合材料的表界面”、“材料表界面”等课程。在长期教学实践的基础上,我们编著了这本教材,力求深入浅出地介绍表界面的基础知识和概念,着重于高聚物材料、无机材料、复合材料、生物材料、纳米材料表界面的基础理论及其应用实例,将材料表界面科

学的发展趋势和我校在该领域的研究成果结合在该教材之中。

本书第1章、第3章和第5章由胡福增编写,第2章由胡福增和王书忠执笔,第4章由杨云霞撰写,第6章由胡福增和郑安呐编写,第7章和第8章分别由郎美东和朱以华编写,最后由胡福增统稿。参加本书编写的教师在各自编写的领域都有较高的造诣,具有丰富的教学科研经验。虽然编写者为本书的完成尽了很大的努力,但材料表界面科学博大精深,本书限于篇幅及编著者的知识局限,不可能涉及材料表界面的每个方面,也不可避免地存在种种问题,希望专家、读者提出宝贵的意见,以便今后改正。

吴叙勤教授长期从事聚合物基复合材料的教育科研工作,为硕士研究生开课多年,退休前,将讲课资料毫无保留地传授给后人。本书不少材料取自吴叙勤教授的讲课材料,在此谨表衷心感谢。

本书编写大纲由中国工程院院士孙晋良先生审定,在此表示感谢。

在本书的编写过程中,得到一些研究生的协作和帮助,他们为资料的搜集和本书的文字、图表输入做了大量的工作。在此一并表示感谢。

编 者

# 序

材料是人类历史和社会发展的标志,其研发和应用水平是一个国家科技进步和综合国力的重要体现。20 世纪 70 年代人们把材料、信息和能源誉为当代文明的三大支柱。80 年代又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志,并列入我国“863”高新技术研究发展计划。新材料技术是当代高新技术的重要组成部分,同时也是高新技术发展的基础。

人类对材料的使用始于远古的石器时代,而对材料进行系统的研究则始于 19 世纪中叶。随着物理、化学及其相关学科理论体系的形成,以及 X 射线衍射、电子衍射和电子显微术等技术的出现极大地促进了材料科学的发展;在种类上,由传统的金属和陶瓷材料派生出高分子、混凝土以及复合材料;在性能方面,也由结构向功能、智能以及结构、功能和智能复合的方向发展;在结构层次方面,也从宏观进入微观的纳米尺度。

在科学技术高速发展的今天,材料科学与工程学科有以下几个突出的特点:首先,广义上更多的学科交融。涉及物理、化学、冶金、化工、机械、电子、生物和环境等众多学科领域;第二,发展速度快。电子、航空航天等高科技领域对材料日益苛刻的需求,以及工艺手段的逐步改进有力地推动了材料科学的发展;第三,材料的种类向多元化,性能向复合化、集成化方向发展。

“材料科学与工程”系列丛书具有“新、齐、强”的特点:“新”,就是反映了最新的科技发展成果和态势;“齐”,就是涵盖了材料科学与工程学科各个领域,便于读者选择使用;“强”,就是整合了各院校相关学科及师资力量的资源优势,保证了整套丛书的质量和水平。在编写过程中,充分考虑了不同教育阶段内容的有机衔接,并根据研究生的教学要求进行相应的拓展和提升,在保持知识系统性的前提下,力求理论叙述深入浅出,保证丛书的科学性、原创性、先进性和实用性。对高等学校材料学、材料加工工程、材料物理与化学等专业的研究生,以及从事新材料研究和开发的科技工作者具有重要的应用和参考价值。

中国工程院院士



# 目 录

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 第 1 章 表界面基础知识 .....        | 1  |
| 1.1 表面张力和表面自由能 .....       | 2  |
| 1.1.1 表面张力、表面自由能 .....     | 2  |
| 1.1.2 表面张力的热力学定义 .....     | 3  |
| 1.2 Laplace 方程 .....       | 4  |
| 1.2.1 球面 .....             | 5  |
| 1.2.2 任意曲面 .....           | 5  |
| 1.3 液体表面张力的测试 .....        | 6  |
| 1.3.1 毛细管法 .....           | 6  |
| 1.3.2 最大气泡压力法 .....        | 7  |
| 1.3.3 滴重法 .....            | 8  |
| 1.3.4 吊环法 .....            | 9  |
| 1.3.5 吊板法 .....            | 10 |
| 1.4 Kelvin 公式 .....        | 10 |
| 1.5 二元体系的表面张力 .....        | 12 |
| 1.5.1 溶液的表面张力 .....        | 12 |
| 1.5.2 Gibbs 吸附等温式 .....    | 14 |
| 1.6 润湿现象 .....             | 15 |
| 1.6.1 Young 方程和接触角 .....   | 15 |
| 1.6.2 黏附功和内聚能 .....        | 15 |
| 1.6.3 Young-Dupre 公式 ..... | 16 |
| 1.6.4 接触角的测定方法 .....       | 17 |
| 1.6.5 接触角的滞后现象 .....       | 17 |
| 1.7 固体表面的吸附性能 .....        | 19 |
| 1.7.1 固-气界面吸附.....         | 19 |
| 1.7.2 Langmuir 吸附等温式.....  | 21 |
| 1.7.3 BET 多分子层吸附理论 .....   | 23 |
| 1.7.4 气体吸附法测定固体的比表面积 ..... | 25 |
| 参考文献 .....                 | 26 |

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 思考题 .....                  | 26 |
| 第2章 表面活性剂 .....            | 28 |
| 2.1 表面活性剂分子的结构特点 .....     | 28 |
| 2.2 表面活性剂的分类 .....         | 31 |
| 2.2.1 阴离子表面活性剂 .....       | 32 |
| 2.2.2 阳离子表面活性剂 .....       | 34 |
| 2.2.3 两性表面活性剂 .....        | 35 |
| 2.2.4 非离子型表面活性剂 .....      | 35 |
| 2.2.5 其他表面活性剂 .....        | 41 |
| 2.3 表面活性剂的亲疏平衡值 .....      | 43 |
| 2.3.1 定义和物理意义 .....        | 43 |
| 2.3.2 HLB 值的确定 .....       | 45 |
| 2.4 相转型温度 .....            | 47 |
| 2.5 临界胶束浓度 .....           | 47 |
| 2.5.1 疏水基的影响 .....         | 49 |
| 2.5.2 亲水基的影响 .....         | 50 |
| 2.5.3 温度的影响 .....          | 50 |
| 2.5.4 其他因素的影响 .....        | 51 |
| 2.6 表面活性剂的溶解度 .....        | 52 |
| 2.6.1 Krafft 点 .....       | 52 |
| 2.6.2 浊点 .....             | 53 |
| 2.7 表面活性剂在溶液表面上的吸附 .....   | 54 |
| 2.8 胶束的结构、形状和大小 .....      | 57 |
| 2.8.1 胶束的结构 .....          | 58 |
| 2.8.2 胶束的形状 .....          | 58 |
| 2.8.3 胶束的大小 .....          | 59 |
| 参考文献 .....                 | 61 |
| 思考题 .....                  | 62 |
| 第3章 高分子材料的表界面 .....        | 63 |
| 3.1 高分子材料的表面张力 .....       | 63 |
| 3.1.1 表面张力与温度的关系 .....     | 64 |
| 3.1.2 表面形态对表面张力的影响 .....   | 66 |
| 3.1.3 表面张力与相对分子质量的关系 ..... | 67 |
| 3.1.4 表面张力与分子结构的关系 .....   | 68 |

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| 3.1.5 表面张力与内聚能密度 .....      | 71      |
| 3.1.6 共聚和共混对表面张力的影响 .....   | 74      |
| 3.1.7 界面张力 .....            | 75      |
| 3.1.8 临界表面张力 .....          | 83      |
| 3.1.9 状态方程 .....            | 84      |
| 3.2 聚合物与聚合物的相容性 .....       | 85      |
| 3.2.1 聚合物-聚合物体系的相容性.....    | 86      |
| 3.2.2 改善聚合物间相容性的方法 .....    | 91      |
| 3.3 聚合物的表面改性 .....          | 95      |
| 3.3.1 电晕放电处理 .....          | 95      |
| 3.3.2 火焰处理和热处理 .....        | 97      |
| 3.3.3 化学处理 .....            | 98      |
| 3.3.4 臭氧氧化 .....            | 100     |
| 3.3.5 低温等离子体处理 .....        | 102     |
| 3.3.6 表面接枝 .....            | 106     |
| 参考文献 .....                  | 114     |
| 思考题 .....                   | 114     |
| <br>第4章 无机非金属材料表界面 .....    | <br>115 |
| 4.1 陶瓷表界面 .....             | 115     |
| 4.1.1 晶体的表面与界面 .....        | 115     |
| 4.1.2 晶界对无机非金属陶瓷性能的影响 ..... | 124     |
| 4.2 玻璃表界面 .....             | 128     |
| 4.2.1 玻璃表界面与性质 .....        | 128     |
| 4.2.2 玻璃表面处理 .....          | 134     |
| 参考文献 .....                  | 143     |
| 思考题 .....                   | 143     |
| <br>第5章 复合材料的界面 .....       | <br>145 |
| 5.1 复合材料概述 .....            | 145     |
| 5.1.1 聚合物基复合材料基体 .....      | 146     |
| 5.1.2 增强材料 .....            | 150     |
| 5.1.3 复合材料的界面 .....         | 150     |
| 5.2 复合材料界面理论 .....          | 151     |
| 5.2.1 浸润性理论 .....           | 152     |
| 5.2.2 化学键理论 .....           | 152     |

|       |                                |     |
|-------|--------------------------------|-----|
| 5.2.3 | 过渡层理论 .....                    | 153 |
| 5.2.4 | 可逆水解理论 .....                   | 154 |
| 5.2.5 | 摩擦理论 .....                     | 155 |
| 5.2.6 | 扩散理论 .....                     | 155 |
| 5.2.7 | 静电理论 .....                     | 155 |
| 5.2.8 | 酸碱作用理论 .....                   | 156 |
| 5.3   | 偶联剂 .....                      | 157 |
| 5.3.1 | 有机硅烷偶联剂 .....                  | 157 |
| 5.3.2 | 有机铬偶联剂 .....                   | 163 |
| 5.3.3 | 钛酸酯类偶联剂 .....                  | 164 |
| 5.3.4 | 铝酸酯类偶联剂 .....                  | 168 |
| 5.4   | 玻璃纤维增强塑料的界面 .....              | 169 |
| 5.4.1 | 玻璃纤维概述 .....                   | 169 |
| 5.4.2 | 玻璃纤维增强塑料界面的研究 .....            | 171 |
| 5.5   | 先进复合材料的界面 .....                | 180 |
| 5.5.1 | 高性能增强纤维 .....                  | 181 |
| 5.5.2 | 高性能增强纤维的表面处理 .....             | 186 |
|       | 参考文献 .....                     | 200 |
|       | 思考题 .....                      | 201 |
| 第6章   | 复合材料界面的分析表征 .....              | 202 |
| 6.1   | 界面浸润性的分析表征 .....               | 202 |
| 6.1.1 | 纤维对液体的接触角的测定 .....             | 202 |
| 6.1.2 | 增强纤维的表面张力 .....                | 204 |
| 6.2   | 增强纤维表面形貌的分析表征 .....            | 206 |
| 6.2.1 | 高性能纤维表面处理后的形态 .....            | 206 |
| 6.2.2 | 增强纤维表面接枝聚合物后的表面形态 .....        | 208 |
| 6.2.3 | 复合材料破坏断面的纤维形貌 .....            | 210 |
| 6.3   | 增强纤维表面化学组分、功能团及化学反应的分析表征 ..... | 211 |
| 6.3.1 | 表面化学组分的表征 .....                | 211 |
| 6.3.2 | 表面官能团的表征 .....                 | 212 |
| 6.3.3 | 增强纤维表面自由基的表征 .....             | 215 |
| 6.4   | 界面力学性能的分析表征 .....              | 217 |
| 6.4.1 | 界面残余应力 .....                   | 217 |
| 6.4.2 | 复合材料界面的动态力学分析 .....            | 220 |
| 6.4.3 | 微量冲击分析 .....                   | 221 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 6.4.4 单丝力学模型分析 .....       | 222 |
| 6.4.5 层间剪切强度 .....         | 225 |
| 6.5 界面形态的微观分析表征 .....      | 229 |
| 6.5.1 界面上特有的晶态结构——横晶 ..... | 229 |
| 6.5.2 界面优化模型 .....         | 232 |
| 6.5.3 形成优化界面结合的方法 .....    | 235 |
| 参考文献 .....                 | 235 |
| 思考题 .....                  | 237 |
| <br>第7章 生物材料界面及其表面修饰 ..... | 238 |
| 7.1 生物材料概述 .....           | 238 |
| 7.1.1 生物材料的定义 .....        | 238 |
| 7.1.2 生物材料的发展 .....        | 239 |
| 7.1.3 生物材料的分类 .....        | 241 |
| 7.2 生物材料表面及界面研究 .....      | 249 |
| 7.2.1 生物相容性 .....          | 249 |
| 7.2.2 组织工程 .....           | 252 |
| 7.2.3 细胞外基质 .....          | 252 |
| 7.2.4 蛋白质的吸附和脱附 .....      | 254 |
| 7.2.5 细胞黏附 .....           | 255 |
| 7.2.6 生物材料表界面的表征 .....     | 256 |
| 7.3 生物材料表面工程 .....         | 261 |
| 7.3.1 仿生表面工程 .....         | 261 |
| 7.3.2 材料表面修饰 .....         | 265 |
| 7.3.3 生物材料表面拓扑结构化 .....    | 270 |
| 参考文献 .....                 | 273 |
| 思考题 .....                  | 276 |
| <br>第8章 纳米材料的表界面 .....     | 277 |
| 8.1 纳米粒子的表面化学特性 .....      | 277 |
| 8.1.1 纳米粒子的成核与生长 .....     | 277 |
| 8.1.2 纳米粒子的稳定性 .....       | 285 |
| 8.2 粒子表面的纳米工程 .....        | 289 |
| 8.2.1 聚合物涂层 .....          | 290 |
| 8.2.2 无机和复合物的涂层 .....      | 293 |
| 8.2.3 生物大分子层 .....         | 299 |

8.3 纳米结构薄膜材料的表面与界面行为 ..... 300

    8.3.1 纳米结构的半导体薄膜的制备 ..... 301

    8.3.2 纳米结构的半导体薄膜的性质 ..... 305

参考文献 ..... 315

思考题 ..... 319

# 第 1 章 表界面基础知识

材料科学、信息科学和生命科学是 21 世纪技术革命的三大前沿科学,材料的表界面在材料科学中占有重要的地位。

何谓表界面?表界面是多相体系中相与相之间的过渡区域。从表界面的定义可知,表界面研究的对象是不均匀的多相体系,更确切地说,研究的是不均匀体系中从一个相到另一个相的过渡区域。

根据物质聚集态的不同,表界面可分为以下五类:固-气、液-气、固-液、液-液、固-固。

习惯上,把固-气、液-气的过渡区域称为表面,而把液-液、固-液、固-固的过渡区域称为界面。气体和气体之间总是均相体系,因此不存在界面。

实际上两相之间并不存在截然的分界面,相与相之间是一个逐步过渡的区域。如图 1-1 所示,在 A、B 两相形成界面的过程中,由于优先吸附作用,界面区形成一个吸附层,A 相临近界面的表面层与 A 相本体有不同的结构,B 相临近界面的表面层也与 B 相本体有不同的结构,界面区域的化学组分、分子排列、结构、能量、热性能、力学性能等呈现连续的梯度性变化。表界面不是几何学上的平面,而是一个结

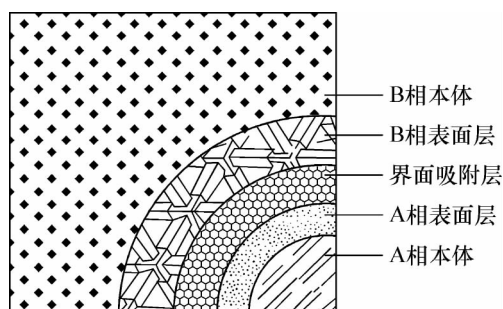


图 1-1 复合材料界面模型

构复杂,厚度约为几个分子的准三维区域。本体相是宏观的,其组成和结构相对是比较均匀和简单的;界面相是亚微观的,却有极其复杂的结构和组成。在两相复合形成界面的过程中,会出现热效应(导热系数、膨胀系数的不同)、界面化学效应(官能团之间的作用或反应)和界面结晶效应(成核诱发结晶、横晶)等,这些效应引起的界面微观结构和性能特征,对材料的宏观性能产生直接的影响。因此,界面也称为界面相或界面层。

人们最初认识物体总是从直观地观察其表面开始的。当我们接触某种物体时,首先看到的是它的表面,它是什么颜色,它的表面是光滑还是粗糙的,表面是光彩夺目还是暗淡无光。当把油和水混合在一起静置后,水油分层,我们可清楚地看到两层液体之间的界面。物体在三维空间中以表面或界面的形式与其他物体区分开来,表面与界面现象随处可见。对于多组分材料,组分与组分之间可形成界面,某一组分也可能富集在材料的表界面上。即使是单组分材料,由于内部存在缺陷(如位错等)或者因晶态的不同形成晶界,也可能在内部形成界面。材料的表面和界面对材料的整体性能具有决定性的影响,材料的腐蚀、老化、硬

化、印刷、涂膜、黏结、复合等,都与材料的表面和界面密切相关。因此,研究材料的表面和界面具有重要的意义。

为了深入学习材料的表面和界面,首先有必要对表面和界面的基础知识作一了解。

## 1.1 表面张力和表面自由能

### 1.1.1 表面张力、表面自由能

处在液体表面层的分子与处在液体内部的分子所受的力场是不同的。众所周知,分子之间存在短程的相互作用力,称为范德瓦尔斯力。处在液体内部的分子受到周围同种分子的相互作用力,从统计平均来说分子间力是对称的,相互抵消。但是处在液体表面的分子没有被同种分子完全包围,在气-液界面上的分子受到指向液体内部的液体分子的吸引力,也受到指向气相的气体分子的吸引力。由于气体方面的吸引力比液体方面的小得多,因此气-液界面的分子净受到指向液体内部并垂直于界面的引力。这种分子间的引力主要是范德瓦尔斯力,它与分子间距离的 7 次方成反比。所以表面层分子所受邻近分子的引力只限于第一、二层分子,离开表面几个分子直径的距离,分子受到的力基本上就是对称的了。从液相内部将 1 mol 的分子移到表面层要克服这种分子间引力做功,从而使系统的自由焓增加;反之,表面层分子移入液体内部,系统自由焓下降。因为系统的能量越小越稳定,故液体表面具有自动收缩的能力。

设在一边可自由活动的金属框中有一层肥皂液膜,如图 1-2 所示。如果不在右边施加一个如图 1-2 所示方向的外力  $F$ ,液膜就会收缩。这就表明,在沿液膜的切线方向上存在一个与外力  $F$  方向相反、大小相等且垂直于液膜边缘的力。实验表明,外力  $F$  与液膜边缘的长度成正比,比例常数与液体表面特性有关,以  $\sigma$  表示,称为表面张力,即:

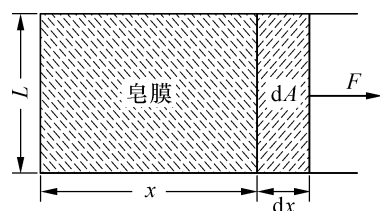


图 1-2 皂膜的拉伸

$$\sigma = \frac{F}{2L} \quad (1-1)$$

式中,  $L$  为液膜边缘长度,因为液膜有两个表面,故取系数 2。上式表明,表面张力  $\sigma$  是单位长度上的作用力,其单位是  $\text{N/m}$ 。它是反抗表面扩大的一种收缩力,作用是使一定体积的系统具有最小的表面积。液滴在无外力作用时呈珠状就是这个道理。

在图 1-2 中,设在力  $F$  的作用下金属丝移动了  $dx$  的距离,则所做的功为:

$$dW = Fdx = \sigma \cdot 2L \cdot dx \quad (1-2)$$

但  $2L \cdot dx$  等于液膜的面积增量  $dA$ , 所以:

$$dW = \sigma \cdot dA \quad (1-3)$$

将上式改写成如下形式:

$$\sigma = dW/dA \quad (1-4)$$

从式(1-4)可以看出,  $\sigma$  也可以理解为系统增加单位面积时所需做的可逆功, 单位为  $J/m^2$ , 是功的单位或能的单位, 所以  $\sigma$  称为表面自由能, 简称表面能。注意到单位  $J/m^2$  和  $N/m$  在量纲上是等效的, 在本书中对这两个单位不作严格区别而交替使用。

如上所述, 表面张力本质上是由分子间相互作用力而产生的, 范德瓦尔斯力由色散力、诱导力、偶极力、氢键等分量组成, 其中色散力是由分子间的非极性相互作用引起的, 诱导力、偶极力、氢键等都与分子间的极性相互作用有关, 因此可以把表面张力分解为色散分量  $\sigma^d$  和极性分量  $\sigma^p$ , 即:

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (1-5)$$

### 1.1.2 表面张力的热力学定义

根据热力学第一定律, 系统的内能由热能和功组成, 纯物质组成的系统在可逆条件下生成单位表面时内能的变化为:

$$dU = dQ_R + dW_R \quad (1-6)$$

由于涉及表面能, 系统的功包括膨胀功和表面功, 即:

$$dW_R = -pdV + \sigma dA$$

由热力学第二定律  $dQ_R = TdS$ , 与上式一起代入式(1-6), 可得:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA \quad (1-7)$$

根据焓:  $H \equiv U + pV$

自由能:  $F \equiv U - TS$

自由焓:  $G \equiv H - TS$

微分得:

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ dF &= dU - TdS - SdT \\ dG &= dH - TdS - SdT \end{aligned} \quad (1-8)$$

与式(1-7)结合, 可导出以下三个表面张力的热力学基本方程:

$$dH = TdS + Vdp + \sigma dA \quad (1-9)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA \quad (1-10)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA \quad (1-11)$$

由以上四个热力学基本方程可以得出表面张力的热力学定义：

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V} = \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V, T} = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T} \quad (1-12)$$

上式表明，表面张力为各特定条件下改变单位面积所引起的  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  的变化值。由于经常在恒温、恒压下研究表面性能，故下列定义较为常用，即：

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T} \quad (1-13)$$

令  $G^S$  为单位面积的自由焓，单位为  $\text{J}/\text{m}^2$ ，简称比表面自由焓， $A$  为总表面积，则总表面自由焓为：

$$G = G^S A \quad (1-14)$$

代入式(1-13)可得：

$$\sigma = G^S + A \left( \frac{\partial G^S}{\partial A} \right)_{p, T} \quad (1-15)$$

纯液体分子是可流动的，表面改变时并不引起表面结构分子间平均距离及排列情况的变化，所以：

$$\left( \frac{\partial G^S}{\partial A} \right) = 0$$

由此得：

$$\sigma = G^S \quad (1-16)$$

上式表明，单组分液体的表面张力等于比表面自由焓。

## 1.2 Laplace 方程

表面弯曲的液体在表面张力的作用下，表面上承受着一定的附加压力。如图 1-3 所示，在两根玻璃毛细管中，(a)中储汞，呈凸面，在凸面与毛细管壁的交界线上作用的表面张力指向液体内部；(b)中储水，呈凹面，在交界线上作用的表面张力指向液体上方。对平面液体来说，表面张力是沿平面切线方向作用的，所以附加压力为零。由图 1-3

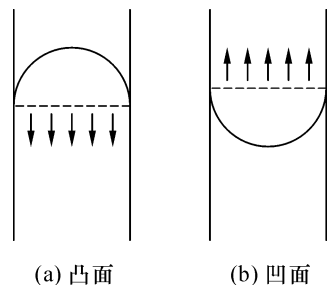


图 1-3 弯曲界面上的附加压力

可知,附加压力的方向总是指向曲率中心一边,且与曲率大小有关,Laplace 方程阐明了这种关系。

### 1.2.1 球面

首先考虑弯曲面为球面的特殊情况,如图 1-4 所示。

设有一球形皂泡,半径为  $r$ ,表面积  $A = 4\pi r^2$ 。假如在附加压力  $\Delta p$  的作用下,半径减小了  $dr$ ,则表面能量变化  $\Delta E$  为:

$$\Delta E = \sigma dA = 8\pi r \sigma dr \quad (1-17)$$

当半径收缩  $dr$  时,压力  $\Delta p$  所做的功  $W$  为:

$$W = \Delta p A dr = \Delta p 4\pi r^2 dr \quad (1-18)$$

平衡时, $W$  等于表面自由能的减少,即:

$$\Delta p 4\pi r^2 dr = 8\pi r \sigma dr$$

求得:

$$\Delta p = 2\sigma/r \quad (1-19)$$

式(1-19)即为弯曲表面为球面时的 Laplace 方程。在推导过程中未考虑重力场的作用。由此式可知  $\Delta p$  与表面张力成正比,而与曲率半径成反比。

### 1.2.2 任意曲面

若液面为任意曲面,一般需用两个曲率半径来描述。图 1-5 所示为任意曲面的一小部分。

其中  $R_1, R_2$  分别表示曲线在正交方向上的两个曲率半径,由于所取曲面足够小, $R_1, R_2$  可看作常数,即  $AB$  和  $CD$  的曲率半径等于  $R_1$ ,其圆心分别为  $O$  和  $O'$ ,而  $AD$  和  $BC$  的曲率半径等于  $R_2$ ,圆心分别为  $Q$  和  $Q'$ 。曲面在很小时可近似看作是一个矩形,边长分别为  $x$  和  $y$ ,其面积  $A = xy$ 。如果将该曲面在压差  $\Delta p$  的作用下由  $ABCD$  向外推移一个小小的距离  $dz$  成为  $A'B'C'D'$ ,面积的微小变化为:

$$dA = d(xy) = xdy + ydx \quad (1-20)$$

形成这部分新表面时的表面能  $\Delta E$  的变化为:

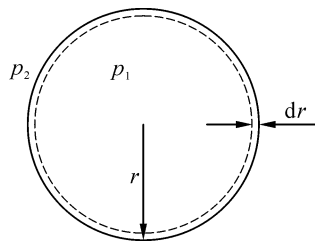


图 1-4 皂泡的收缩

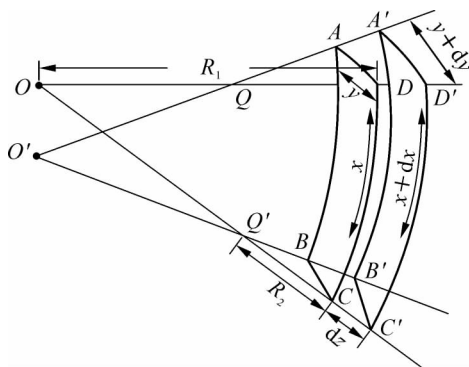


图 1-5 任意曲面

$$\Delta E = \sigma dA = \sigma(xdy + ydx) \quad (1-21)$$

由相似三角形原理:

$$\frac{x+dx}{R_1+dz} = \frac{x}{R_1} \quad \text{即} \quad dx = xdz/R_1 \quad (1-22)$$

$$\frac{y+dy}{R_2+dz} = \frac{y}{R_2} \quad \text{即} \quad dy = ydz/R_2 \quad (1-23)$$

当曲面向外位移  $dz$  时,作用在  $xy$  面积上的压差  $\Delta p$  做功为:

$$W = \Delta p \cdot xy \cdot dz \quad (1-24)$$

达到平衡时,  $\Delta E = W$ , 即:

$$\sigma(xdy + ydx) = \Delta p \cdot xy \cdot dz$$

以式(1-22)和式(1-23)代入,化简后得:

$$\Delta p = \sigma(1/R_1 + 1/R_2) \quad (1-25)$$

式(1-25)就是 Laplace 方程的一般形式,是表面化学的基本定律之一。当两个曲率半径相等时,  $R_1 = R_2 = r$ , 曲面成为一个球面,式(1-25)即成为式(1-19)。对于平液面,两个曲率半径都为无限大,  $\Delta p = 0$ , 表示跨过平液面不存在压差。

## 1.3 液体表面张力的测试

### 1.3.1 毛细管法

如图 1-6 所示,当毛细管浸在液体中时,若液体能浸润管壁,则会发生毛细上升现象,液面呈凹月形。反之,若液体不能浸润管壁,则液面下降呈凸液面。

毛细升高现象可用 Laplace 方程处理。假定毛细管截面是圆周形,且管径不太大,若液体能完全浸润管壁,并假定凹月面可近似看作半球形,此时不仅两个曲率半径相等,而且都等于毛细管半径  $r$ 。由 Laplace 公式可得:

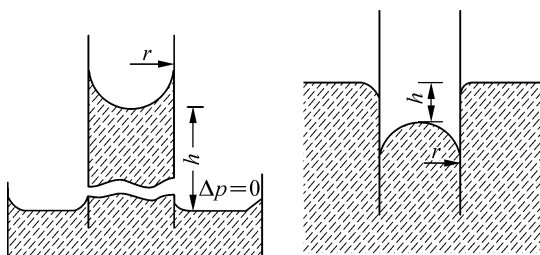


图 1-6 毛细管上升和下降现象

$$\Delta p = 2\sigma/r \quad (1-26)$$