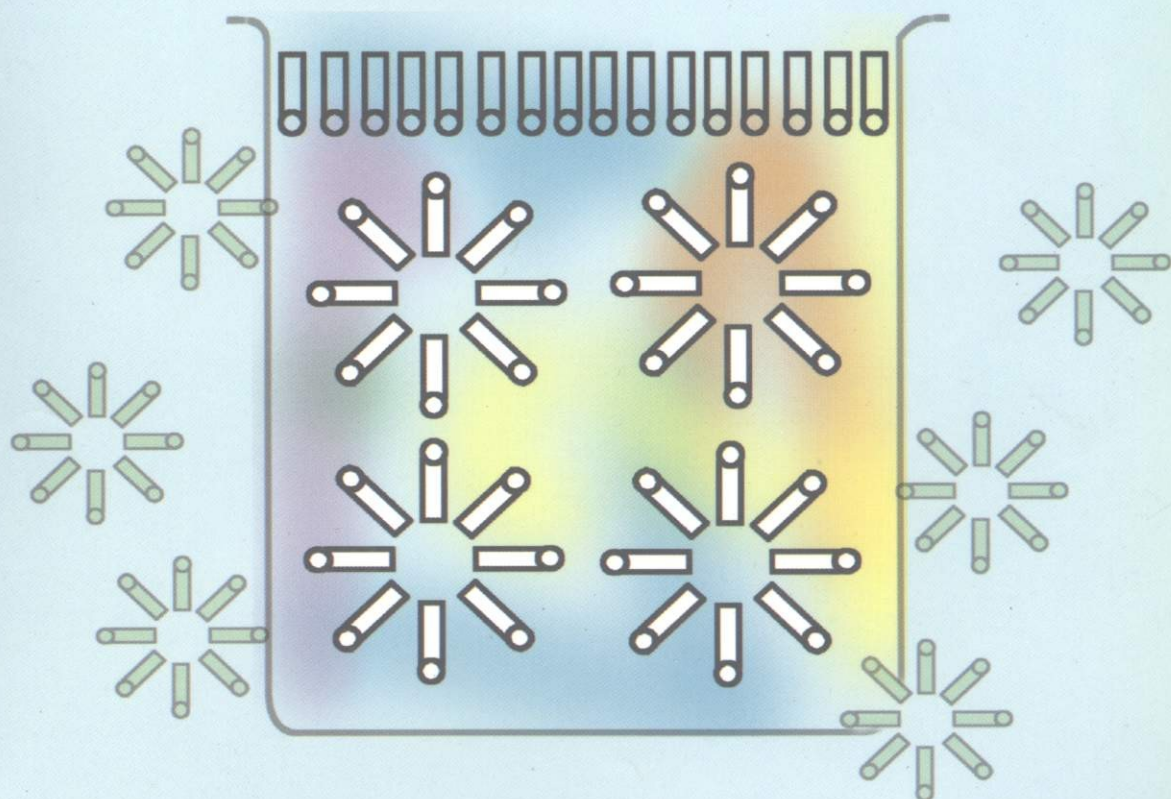


· 高等学校专业教材 ·

聚合物及其复合材料的表界面

高分子材料与工程专业系列教材

· 胡福增 郑安呐 张群安 合编 ·



 中国轻工业出版社

高等学校专业教材
高分子材料与工程专业系列教材

聚合物及其复合材料的表界面

胡福增 郑安呐 张群安 合编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物及其复合材料的表界面/胡福增, 郑安呐, 张群安合编. —北京: 中国轻工业出版社, 2001.9
高等学校专业教材
ISBN 7-5019-2803-7

I. 聚… II. ①胡…②郑…③张… III. ①高聚物—复合材料—表面—高等学校—教材②高聚物—复合材料—界面—高等学校—教材 IV. TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 035295 号

责任编辑: 赵红玉 责任终审: 滕炎福 封面设计: 崔 云
版式设计: 智苏亚 责任校对: 燕 杰 责任监印: 胡 兵

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010—65241695

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2001 年 9 月第 1 版 2001 年 9 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 13.25

字 数: 306 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2803-7/TQ·208

定 价: 24.00 元

· 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 ·

前 言

材料已经成为国民经济中的支柱产业之一。高分子材料是广泛应用的一种重要材料，在国民经济中占有重要的一席。高分子材料常通过填充、增强、粘结、复合等手段改性，与其他材料形成复合材料。聚合物及其复合材料的表界面对材料的性能有举足轻重的影响，其重要性越来越受到高分子及材料科学家的重视。高聚物及其复合材料表界面科学得到了迅速发展，有关表界面的文献资料浩若烟海，国内外定期召开材料表界面年会，并编辑成专著出版。有关高分子材料、复合材料的期刊，会议论文集、专著等都刊有有关聚合物及其复合材料表界面的专题。

但是，聚合物及其复合材料表界面的教育落后于材料表界面科学的发展，虽然物理化学中有关于表面化学的章节，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，与高分子材料和复合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辑而成，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，在高分子材料、复合材料的教学中多少涉及一些聚合物及其复合材料表界面知识，但尚未形成适用的教材，因此迫切需要编写适合高分子材料及复合材料专业需要的材料表界面教材。

华东理工大学开设材料表界面的课程已有十几年的历史，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》等课程。在长期教学实践的基础上，我们编著了这本《聚合物及其复合材料的表界面》教材，力求深入浅出地介绍表界面的基础知识和概念，着重高聚物及其复合材料表界面的应用基础及其应用实例，加强系统性和实用性，拓宽其覆盖面。

本书的结构安排如下：第1章介绍液体、固体及固-液表界面的基础知识，讨论表面化学的四大定理；第2章介绍表面活性剂，因为表面活性剂在高聚物的合成和应用中起着重要的作用；第3章到第5章介绍高分子材料及聚合物合金的表界面性能。第6章到第11章讨论各种纤维增强塑料的表界面。

本书第1章、第2章由张群安编写，第3章到第10章由胡福增执笔，第11章由郑安呐撰写，最后由胡福增统稿。表界面科学博大精深，本书限于篇幅及编著者的知识局限，不可能涉及到聚合物及其复合材料表界面的每个方面，例如，聚合物表面的静电现象，复合材料界面的破坏等重要内容本书未曾或很少涉及。本书的使用者可按需要取舍补充。

本书是在前辈辛勤工作的基础上编写的，华东理工大学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。吴叙勤教授还审阅了本书部分章节，提出了不少宝贵的意见，在此谨表衷心感谢。

本书的编写参阅了国内外大量的文献资料和专著，若将文献材料和专著一一列出，将占很大的篇幅。为此，我们只是在书末列出了主要参考书目，大量的参考文献就不一一列出了。

在本书的编写过程中，研究生骆玉祥、吴越和张洪生为本书的文字和图表输入做了大量的工作，在此一并表示感谢。

限于编者的水平，本书肯定存在许多不足之处，希望使用本教材的教师和其他材料科学的专家、读者提出宝贵意见，以便今后改正。

编者

2001 年 2 月

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	(1)
1.2 表面张力的热力学定义	(2)
1.3 Laplace 方程	(3)
1.3.1 球面	(3)
1.3.2 任意曲面	(4)
1.4 液体表面张力的测定	(4)
1.4.1 毛细管法	(4)
1.4.2 最大气泡压力法	(5)
1.4.3 滴重法	(5)
1.4.4 吊环法	(6)
1.4.5 吊板法	(6)
1.5 Kelvin 公式	(7)
1.6 二元体系的表面张力	(8)
1.6.1 溶液的表面张力	(8)
1.6.2 Gibbs 吸附等温式	(10)
1.7 润湿现象.....	(10)
1.7.1 Young 方程和接触角	(11)
1.7.2 粘附功和内聚能.....	(11)
1.7.3 Young-Dupre 公式	(12)
1.7.4 接触角的测定方法.....	(13)
1.7.5 接触角的滞后现象.....	(14)
1.8 固体表面的吸附现象.....	(15)
1.8.1 固体表面的吸附性.....	(15)
1.8.2 吸附等温线.....	(16)
1.8.3 Langmuir 等温式	(17)
1.8.4 BET 多分子层吸附理论	(19)
1.8.5 气体吸附法测定固体的比表面积.....	(20)
第 2 章 表面活性剂	(23)
2.1 概述.....	(23)
2.1.1 什么是表面活性剂.....	(23)
2.1.2 表面活性剂分子的结构特点.....	(23)
2.1.3 表面活性剂的分类.....	(26)
2.2 表面活性剂的表面物理化学性能.....	(35)
2.2.1 亲疏平衡值 (HLB)	(36)

2.2.2	相转型温度 (PIT)	(38)
2.2.3	临界胶束浓度 (cmc)	(38)
2.2.4	表面活性剂的溶解度	(41)
2.2.5	表面活性剂在溶液表面上的吸附	(43)
2.2.6	胶束的结构、形状和大小	(45)
第3章	高分子材料的表界面	(49)
3.1	表面张力与温度的关系	(49)
3.2	相变对表面张力的影响	(51)
3.3	表面张力与相对分子质量的关系	(53)
3.4	表面张力与分子结构的关系	(55)
3.5	表面张力与内聚能密度	(57)
3.6	共聚、共混和添加剂对表面张力的影响	(61)
3.6.1	无规共聚	(62)
3.6.2	嵌段与接枝共聚	(62)
3.6.3	共混	(62)
3.6.4	添加剂	(63)
3.7	界面张力	(63)
3.7.1	Antoff 规则	(63)
3.7.2	Good-Girifalco 理论	(63)
3.7.3	几何平均法	(66)
3.7.4	调和平均法	(67)
3.8	临界表面张力	(69)
3.9	状态方程	(70)
3.10	固体聚合物表面张力的测试方法	(71)
第4章	高聚物的表面改性	(72)
4.1	电晕放电处理	(72)
4.2	火焰处理和热处理	(73)
4.3	化学改性	(74)
4.3.1	含氟高聚物	(74)
4.3.2	聚烯烃的液态氧化处理	(75)
4.4	光化学改性	(76)
4.5	等离子体表面改性	(77)
4.5.1	等离子体的基本情况	(77)
4.5.2	等离子体处理对聚合物表面的改性效果	(78)
4.5.3	等离子体处理效果的退化效应	(81)
4.6	表面接枝	(81)
4.6.1	概述	(81)
4.6.2	接枝聚合法	(82)
4.6.3	偶合接枝法	(84)
4.6.4	添加接枝共聚物法	(85)

第 5 章 聚合物合金的界面	(86)
5.1 概述.....	(86)
5.2 聚合物-聚合物体系的相容性	(87)
5.2.1 聚合物-聚合物体系的相图	(87)
5.2.2 相分离的热力学和临界条件.....	(88)
5.2.3 溶度参数.....	(91)
5.3 改善聚合物间相容性的方法.....	(92)
5.3.1 引入氢键改善聚合物间相容性.....	(92)
5.3.2 引入离子基团增加相容性.....	(93)
5.3.3 酯交换反应改进相容性.....	(94)
5.3.4 用嵌段共聚物增容.....	(94)
第 6 章 复合材料界面理论	(96)
6.1 复合材料概述.....	(96)
6.2 聚合物基复合材料基体.....	(97)
6.2.1 不饱和聚酯.....	(97)
6.2.2 环氧树脂.....	(98)
6.2.3 酚醛树脂.....	(99)
6.3 增强材料	(100)
6.4 复合材料的界面	(100)
6.5 复合材料界面理论	(102)
6.5.1 浸润性理论	(102)
6.5.2 化学键理论	(103)
6.5.3 过渡层理论	(103)
6.5.4 可逆水解理论	(104)
6.5.5 摩擦理论	(105)
6.5.6 扩散理论	(105)
6.5.7 静电理论	(105)
6.5.8 酸碱作用理论	(106)
第 7 章 偶联剂.....	(107)
7.1 有机硅烷偶联剂	(107)
7.1.1 硅烷偶联剂的作用机理	(107)
7.1.2 新型硅烷偶联剂	(109)
7.1.3 用硅烷偶联剂进行表面处理的方法	(111)
7.1.4 硅烷偶联剂的处理效果	(112)
7.2 有机铬偶联剂	(112)
7.3 钛酸酯类偶联剂	(113)
7.3.1 钛酸酯偶联剂的类别和作用机理	(113)
7.3.2 钛酸酯偶联剂的效果	(116)
7.4 铝酸酯类偶联剂	(117)
第 8 章 玻璃纤维增强塑料界面.....	(123)

8.1 玻璃纤维概述	(123)
8.1.1 玻璃纤维的结构和组成	(123)
8.1.2 玻璃纤维的物理性能	(124)
8.1.3 玻璃纤维的化学性能	(124)
8.2 玻璃纤维增强塑料界面的研究	(125)
8.2.1 偶联剂处理后玻纤的表面张力	(125)
8.2.2 偶联剂在玻纤表面的结构	(126)
8.2.3 偶联剂在玻纤表面的结构层次	(127)
8.3 偶联剂与玻纤表面的化学反应	(130)
8.3.1 红外光谱的证明	(131)
8.3.2 气相色谱的证明	(131)
8.3.3 核磁共振的证明	(133)
8.4 偶联剂与基体的作用	(134)
8.5 复合材料界面力学性能的特征	(135)
8.5.1 单丝拔脱试验法	(135)
8.5.2 断片试验	(137)
8.5.3 界面粘接能测试	(137)
8.5.4 层间剪切强度	(138)
第9章 碳纤维复合材料的界面	(139)
9.1 概述	(139)
9.1.1 碳纤维的分类	(139)
9.1.2 碳纤维的制备	(139)
9.1.3 碳纤维的结构	(140)
9.1.4 碳纤维的性能	(141)
9.2 碳纤维的表面处理	(143)
9.2.1 表面清洁处理	(144)
9.2.2 气相氧化法	(144)
9.2.3 液相氧化法	(145)
9.2.4 阳极氧化法	(146)
9.2.5 表面涂层法	(147)
9.2.6 表面沉积无机物 (CVD)	(147)
9.2.7 电聚合处理	(148)
9.2.8 冷等离子处理	(149)
第10章 有机纤维复合材料的界面	(152)
10.1 有机纤维概述	(152)
10.2 芳纶 (Kevlar) 纤维	(154)
10.2.1 芳纶纤维的结构	(154)
10.2.2 芳纶纤维的基本性能	(155)
10.2.3 芳纶纤维的表面处理	(157)
10.3 超高模量聚乙烯纤维的表面处理	(158)

10.3.1 概述	(158)
10.3.2 UHMPE 的性能	(159)
10.3.3 UHMPE 纤维的表面处理	(161)
10.3.4 UHMPE 表面处理的效果	(167)
第 11 章 热塑性复合材料的界面分析	(171)
11.1 热塑性复合材料的特点	(171)
11.2 热塑性复合材料界面的研究方法	(171)
11.3 增强纤维表面处理后的形态	(172)
11.3.1 增强纤维表面处理后的形态	(172)
11.3.2 增强纤维表面接枝高聚物后的形态	(173)
11.4 增强纤维表面处理后的光电子能谱分析	(176)
11.5 表面增强纤维接枝层的红外光谱分析及拉曼光谱分析	(179)
11.6 增强纤维表面处理上官能团分析	(181)
11.7 动态力学分析	(183)
11.8 微量冲击分析	(185)
11.9 单丝力学模型分析	(186)
11.10 界面形态微观分析	(191)
11.10.1 界面上特有的晶态结构——横晶	(191)
11.10.2 单丝断裂纤维周围基体的形态	(195)
11.11 小结	(198)
参考文献	(200)

第 1 章 表界面基础知识

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？表界面研究的对象是不均匀的体系，具有多相性，即该体系中存在两个或两个以上不同性能的相。表界面是由一个相到另一相的过渡区域。根据物质的聚集态不同，表界面通常可以分为以下五类：

固-气 液-气 固-液 液-液 固-固。

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

实际上两相之间并不存在截然的分界面，相与相之间是个逐步过渡的区域，表界面区的结构、能量、组成等都呈现连续的梯度的变化。因此，表界面不是几何学上的平面，而是一个结构复杂，厚度约为几个分子线度的准三维区域，因此常把界面区域当作一个相或层来处理，称作界面相或界面层。

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。对于有不同组分构成的材料，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。即使是单组分的材料，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、粘结、复合等等，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。

高分子材料是材料家族中的重要成员，高分子材料的重要性可与金属材料媲美。高分子材料常与其他材料复合使用，如塑料表面的印刷，金属表面涂刷涂料，高分子材料与金属材料间的粘结，橡胶中充填炭黑，塑料用纤维增强或用填料改性，不同材料之间必然要形成界面。高分子合金是两种或多种聚合物的复合，不同聚合物之间也会形成界面，存在相容性的问题。即使是单种聚合物，由于高分子材料常是半晶态的材料，晶态与非晶态共存，内部也可能存在晶相与非晶相的分界区。甚至结晶的聚合物也可能存在不同的晶相，不同晶相之间也会有相界面。因此，聚合物及其复合材料的表界面是十分复杂的现象，聚合物及其复合材料的表界面研究和剪裁设计已经成为一个独立的科学分支。

为深入学习聚合物及其复合材料的表界面，首先有必要对表界面的基础知识加以讨论。

1.1 表面张力和表面自由能

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，称为范德华力。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，同时也受到指

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华力，它与分子间距离的 7 次方成反比。所以表面层分子所受临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。从液相内部将一个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，因为系统的能量越低越稳定，故液体表面具有自动收缩的能力。

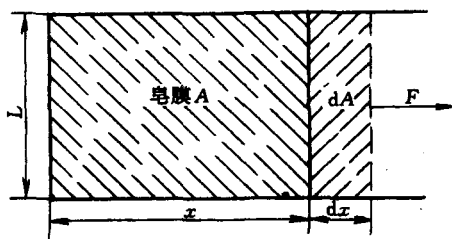


图 1-1 皂膜的拉伸

设在一边可自由活动的金属丝框中有一层液膜，如图 1-1 所示。如果不在右边施加一个如图所示方向的外力 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作用着。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 σ 表示，称为表面张力，即

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

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，表面张力是单位长度上的作用力，单位是 N/m 。它是反抗表面扩大的一种收缩力，其作用是能使一定体积的系统收缩至最小的表面积。液滴在无外力作用时呈珠状就是这个道理。

在图 1-1 中，设在 F 力的作用下金属丝移动了 dx 的距离，则所作的功为：

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

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 1-4 式可以看出，表面张力也可以理解为系统增加单位面积时所需作的可逆功，单位为 J/m^2 ，是功或能的单位，所以 σ 也可以理解为表面自由能，简称表面能。注意到单位 J/m^2 和 N/m 在因次上是等效的，因此对这两个术语不作严格区别而可交替使用。

1.2 表面张力的热力学定义

根据热力学第一定律，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

$$dU = dQ_R + dW_R \quad (1-5)$$

由于涉及界面能，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 (1-5) 式，可得：

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA \quad (1-6)$$

以此基本方程出发，根据焓 $H = U + pV$ ，自由能 $F = U - TS$ ，自由焓 $G = H - TS$ ，不难导出以下三个考虑表（界）面张力的热力学基本方程。

$$dH = TdS + Vdp + \sigma dA \quad (1-7)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA \quad (1-8)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA \quad (1-9)$$

由此四个热力学基本方程可以得出表面张力的热力学定义为：

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (1-10)$$

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，故以下列定义较为常用，即

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (1-11)$$

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

$$G = G^S A \quad (1-12)$$

代入 (1-11) 式可得

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

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：

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

上式表明，单组分液体的表面张力等于比表面自由焓。

1.3 Laplace 方程

表面弯曲的液体在表面张力的作用下，界面上承受着一定的附加压力，如图 1-2 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。

1.3.1 球面

首先考虑弯曲面为球面的特殊情况。如图 1-3，设有一球形肥皂泡，半径为 r ，总表面能为

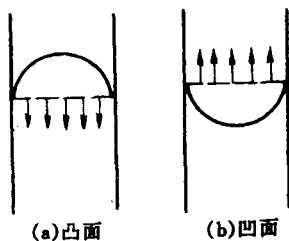


图 1-2 弯曲界面上的附加压力

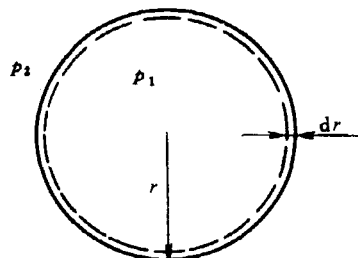


图 1-3 肥皂的收缩

$4\pi r^2\sigma$ 。假如在附加压力 Δp 的作用下，半径减小了 dr ，表面能的变化为 $8\pi r\sigma dr$ 。当半径收缩 dr 时，压差所做的功为：

$$W = \Delta p 4\pi r^2 dr$$

达到平衡时， W 一定等于表面自由能的减少，即

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

$$\Delta p = 2\sigma/r \quad (1-15)$$

式 (1-15) 即为弯曲面为球面时的 Laplace 方程。在推导过程中未考虑重力场的作用。由此式可知 Δp 与表面张力成正比，而与曲率半径成反比。

1.3.2 任意曲面

需用两个曲率半径 R_1 、 R_2 来描述任意曲面。任意曲面的 Laplace 方程一般形式为：

$$\Delta p = \sigma(1/R_1 + 1/R_2) \quad (1-16)$$

Laplace 方程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，(1-16) 式即成为 (1-15) 式。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。

1.4 液体表面张力的测定

1.4.1 毛细管法

如图 1-4 所示，当毛细管浸在液体中，若液体能完全浸润管壁，则会发生毛细上升现象，液面呈凹月形。反之，若液体完全不浸润管壁，则液面下降呈凸液面。

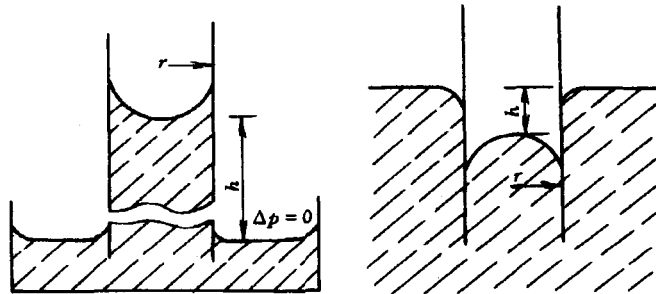


图 1-4 毛细管上升和下降现象

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，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：

$$\Delta p = 2\sigma/r \quad (1-17)$$

若定义 h 为凹月面底部距平液面的高度，则压差 Δp 应等于毛细管内液柱的静压强 $\Delta\rho gh$ ，即：

$$\Delta\rho gh = 2\sigma/r \quad (1-18)$$

式中， $\Delta\rho$ 为液气两相密度差， g 为重力加速度。(1-18) 式也可以改写成：

$$a = 2\sigma/(\Delta\rho g) = rh \quad (1-19)$$

式中, a 为毛细常数, 也是液体的特性常数。

当液体完全不浸润管壁时, 公式(1-19)仍适用, 毛细上升改为毛细下降, h 表示下降深度。

更普遍的情况是液体与管壁之间的接触角 θ 介于 $0^\circ \sim 180^\circ$ 之间, 若弯月面仍为球面, 则有:

$$\Delta\rho gh = \frac{2\sigma\cos\theta}{r} \quad (1-20)$$

由式(1-18)或式(1-20), 从毛细升高或下降的高度 h , 即可求出液体的表面张力。

仔细分析上面的推导过程可发现如下的问题。

①对凹月面作了是球面的近似处理。事实上凹月面不可能是一个绝对的球面, 也即凹月面上每一点的曲率半径都不一定相等。

②只有在凹月面的最低一点毛细上升高度才是 h , 在其他各点上, 毛细上升高度都大于 h 。若令 y 表示凹月面上某点离开液面的距离, 则有 $\Delta p = \Delta\rho gy$ 。只有在凹月面最低点上才有 $\Delta p = \Delta\rho gh$, 此时曲率半径 r_1 与 r_2 相等。

对毛细上升现象作精确处理, 必须考虑对以上两个偏差作修正。

修正方法有 Rayleigh 提出的级数近似法以及 Sugden 提出的数据逼近法。若要进一步了解, 可参考有关的专著。

1.4.2 最大气泡压力法

本法是将一根毛细管插入待测液体中, 缓缓通入惰性气体, 使在管端形成气泡逸出, 如图 1-5 所示。当毛细管很细时, 可假设气泡在生成过程中始终是球体的一部分。但气泡在发展过程中半径由大变小, 当气泡形状恰为半球时, 气泡的半径最小, 正好等于毛细管半径, Δp 也相应达到最大值。实验过程中用连接在毛细管上的 U 形压力计测出最大气泡压力, 则

$$\Delta p_{\max} = \Delta\rho gh = 2\sigma/r \quad (1-21)$$

若测试中, 毛细管下端在液面上的深度为 t , 则

$$\Delta p_{\max} = \Delta\rho gh \cdot pt \quad (1-22)$$

必须指出, 这种处理仅局限于毛细管很细的情况, 精度可达千分之几。当毛细管较大时, 则计算误差较大, 应加以修正。

1.4.3 滴重法

这是一种既精确又方便的方法。它既可测定气/液表面张力, 又可测液/液界面张力。如图 1-6 所示, 在恒温的条件下, 使管端缓慢形成的液滴滴入杯中, 在收集到适量的液体后即可称重, 由此精确地测得每滴液重。早在 1864 年 Tate 就提出液滴质量 m_g 与表面张力 σ 的关系式:

$$m = 2\pi r\sigma \quad (1-23)$$

式中 r 是毛细管半径, 液体能润湿管端平面时为外径, 不能润湿时为内径。

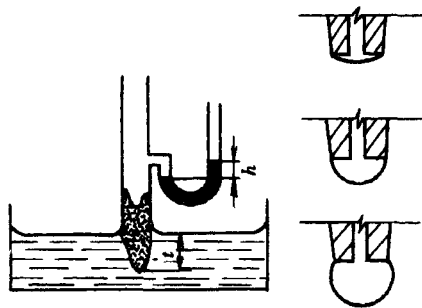


图 1-5 最大泡压法

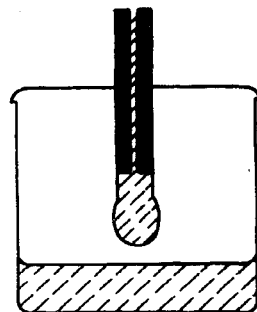


图 1-6 滴重法

仔细观察液滴形成全过程就会发现, 由于形成的细长液柱在力学上不稳定, 一部分半径缩小, 另一部分半径扩大, 最后形成液滴落下。因此真正落入容器的只是一部分液体。一般认为, 多至 40% 重量的液滴仍与滴尖相连, 当与下落部分分离后, 又缩了回去, 成为下一个液滴的一部分 (图 1-7), 因此测得液滴的实际重量要比计算值小得多, 为此, Harkins 引入修正系数 f 。

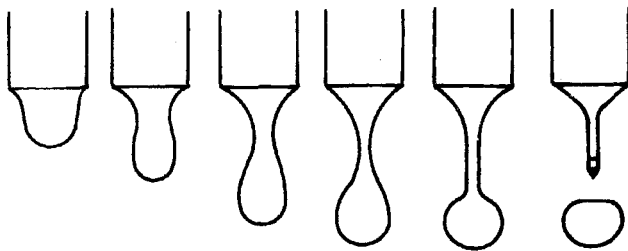


图 1-7 液滴落下过程的快速摄影图

$$W = 2\pi\sigma \cdot f \quad (1-24)$$

并且得出 f 是液滴体积 V 的函数

$$f = \phi(r/V^{1/3}) \quad (1-25)$$

f 随 $r/V^{1/3}$ 变化已计算列表, 可从有关专著中查取, 使用时 $r/V^{1/3}$ 范围最好选在 0.6~1.2 以内, 因为该区间 f 值变化最为缓慢, 结果也更加精确。

1.4.4 吊环法

根据表面张力的基本概念可知, 欲将一个物体从液面上分离, 所需的最大拉力应等于该物体的质量加上表面张力与被分离表面周长的乘积。如图 1-8 所示, 将环放在液面上, 然后测定将环向上拉起时所需的力 F_0 。设环的内半径为 R' , 环由半径为 r 的铂丝制成。则

$$F = W_{\text{环}} + 2\pi\sigma R' + 2\pi\sigma(R' + 2r)$$

式中 $W_{\text{环}}$ 为铂环重力, 后面两项为二圆柱形液膜对环施加的表面作用力。令 $F = F_0 - W_{\text{环}}$, $R = R' + r$, 则可得:

$$F = 4\pi(R' + r)\sigma = 4\pi R\sigma \quad (1-26)$$

Harkins 和 Tordan 发现上式与实际数据有较大误差, 模拟滴重法作了校正。根据大量的实验数据分析总结, 表明校正因子 f 与两个无因次量 R^3/V 和 R/r 有关, 即:

$$f = \Psi(R^3/V, R/r)$$

图 1-9 是吊环法的校正因子图, 该图是在一定的 R/r 下以 f 对 R^3/V 作出一系列曲线。由 R^3/V 值和 R/r 曲线的交点可查出校正因子 f 。表面张力 σ 可由下式计算:

$$\sigma = \frac{F}{4\pi R} \cdot f \quad (1-27)$$

1.4.5 吊板法

吊板法是由 Wilhelmy 于 1863 年提出

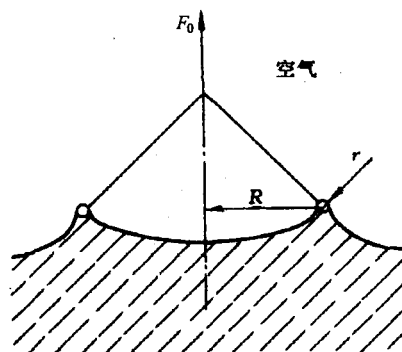


图 1-8 吊环法

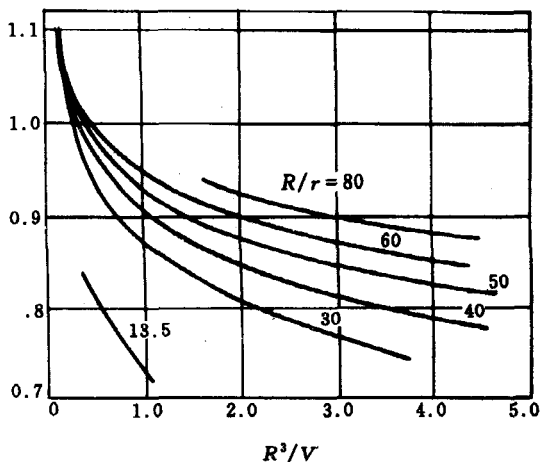


图 1-9 圆环法的校正因素

的。如图 1-10 所示，将一块平板，如显微镜盖玻片或铂箔部分浸到液体中，平板另一端挂在天平上，测定吊板脱离液面时所需的最大拉力 p ，则有

$$p = W_{\text{总}} - W_{\text{板}} = 2(l + d)\sigma \quad (1-28)$$

式中 l 为吊板宽度， d 为厚度， $2(l + d)$ 为平板周长，测出 p 后，可由 (1-28) 式求出表面张力 σ 。

若液体与吊板之间存在接触角 θ ，则相应的公式为

$$p = 2(l + d)\sigma \cos\theta \quad (1-29)$$

如图 1-10 中，将平板插入液体中后，则产生毛细升高现象。设 h 为液面升高端点离水平液面的距离， θ 为接触角，根据 Laplace 公式，

$$\Delta\rho g y = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-30)$$

因 $R_2 = \infty$ ，对 (1-30) 式微分方程求解，结果得：

$$\frac{\Delta\rho g h^2}{2\sigma} = 1 - \sin\theta \quad (1-31)$$

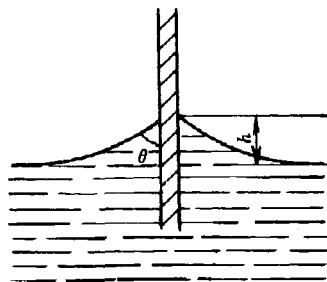


图 1-10 吊板法

若用吊离法测定 p ，事前又用一台测高计测出 h ，则联合 (1-29) 和 (1-31) 式，在一个实验中可同时测出液体的表面张力和平板材料与液体的接触角。

1.5 Kelvin 公式

根据 Young-Laplace 公式可知，跨过一个平表面不存在压力差，而跨过曲面必须存在压力差 Δp 。对于液体来说，增加压力相当于增加了化学势。因此，小液滴平衡时的蒸汽压一定比与平面液体平衡的蒸汽压大。假定液体不可压缩，浓度恒定，则由热力学第二定律可知，压力改变对摩尔自由焓的影响为：

$$\Delta G = \int V_m \Delta p = V_m \Delta p = \sigma V_m \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-32)$$

式中 V_m 为摩尔体积。

液体的自由焓变化也可用蒸汽压的变化来表示。假定与液体相平衡的蒸气为理想气体，则：

$$\Delta G_v = RT \ln p / p_0 \quad (1-33)$$

假定曲面为球面，则 $R_1 = R_2 = r$ 。当液相与气相平衡时，

$$\Delta G = \Delta G_v \quad (1-34)$$

即：

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma V_m}{r} = \frac{2\sigma M}{\rho r} \quad (1-35)$$

式中 p_0 —— T 温度下，平液面的蒸汽压；

p —— T 温度下，弯液面的蒸汽压；

$V_m = M/\rho$ 为液体摩尔体积， M 为液体分子量， ρ 为液体的密度；

r ——弯液面的曲率半径。

式 (1-35) 即为 Kelvin 公式，是表面化学的基本公式之一。开尔文公式表明，液滴的半径越小，其蒸汽压越大。对水滴的计算结果如表 1-1。