



第四章

液液界面



4.1 液液界面及界面张力

- ① 定义
- ② 液液体系的内聚、粘附和铺展

4.2 液液界面张力理论

- ① Antonoff 规则
- ② Good-Girifaco 理论
- ③ Fowkes γ^d 理论
- ④ 吴氏倒数平均法
- ⑤ 界面张力的酸碱理论

4.3 表面活性剂溶液的界面张力

- ① SAa降低界面张力的能力和效率
- ② 混合SAa体系的界面张力

4.4 超低界面张力

- ① 定义
- ② 历史
- ③ 测定
- ④ 应用

4.5 液液界面的吸附

- ① Gibbs公式应用条件
- ② 吸附等温线
- ③ 液液界面吸附层

4.6 微乳状液

- ① 定义
- ② 历史
- ③ 基本类型
- ④ 应用

4.1 液液界面及界面张力

两种不混溶的或不完全混溶的液体互相接触的物理界面即**液液界面**。

由于界面两边分子性质不同，界面上分子所处力场不是各向同性的，也存在界面张力——垂直通过液液界面上任一单位长度，与界面相切的收缩界面的力。

界面张力的测定原则上只要在实验中以另一不相混溶的液相代替气相，在计算公式中相应地将一相密度改为两相密度即可应用第二章介绍的测定表面张力的方法。

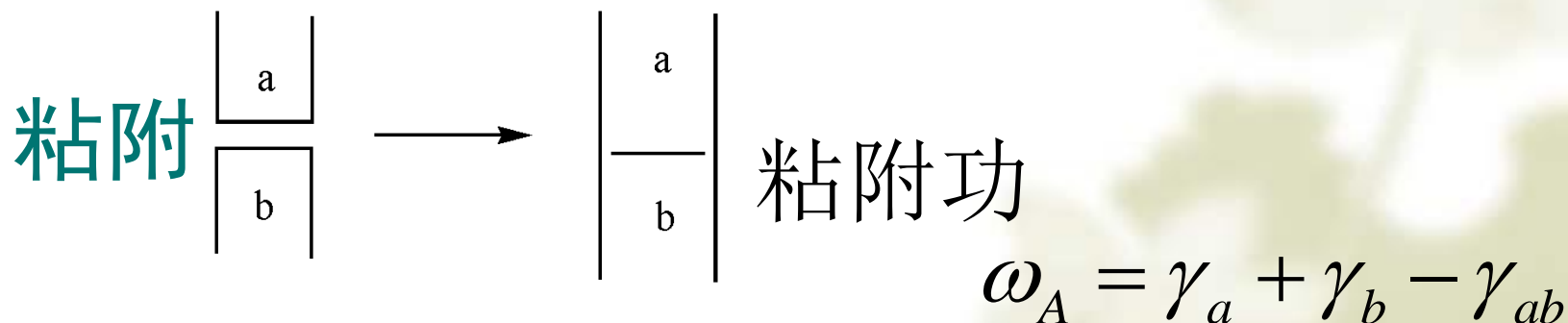
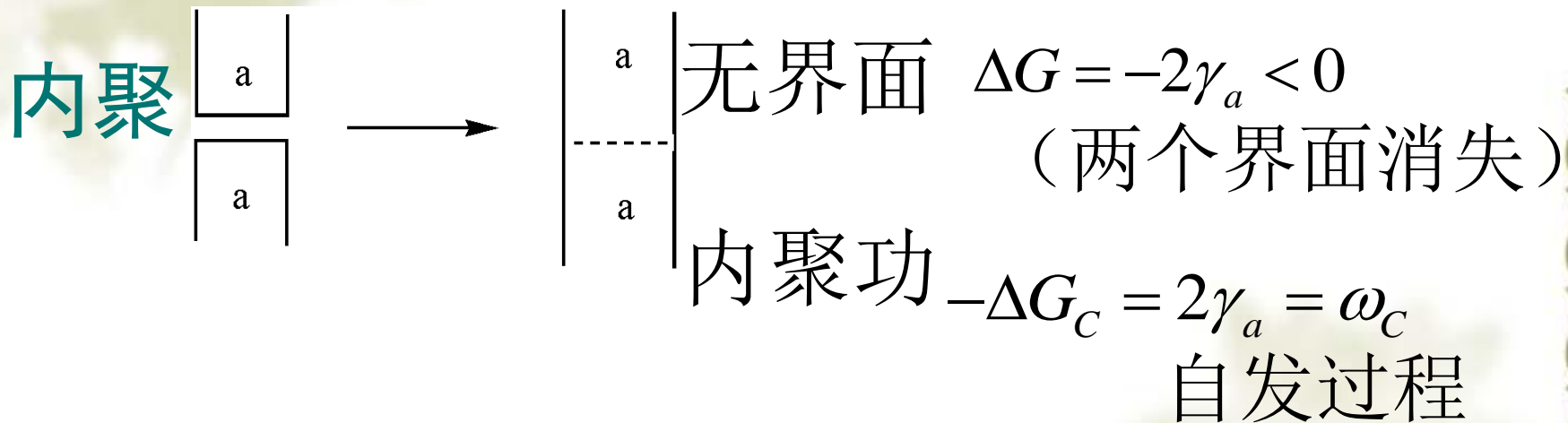
如毛细管上升法测界面张力公式变为：

$$\gamma_{12} = (\rho_1 - \rho_2)ghr/2\cos\theta$$

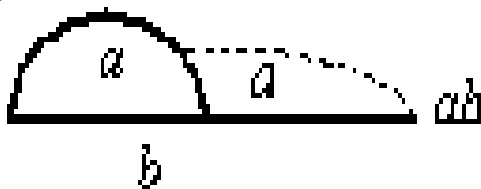
滴重法公式变为： $\gamma_{12} = V_{12}(\rho_1 - \rho_2)g \cdot F/r$

但实际测定时，由于润湿性、接触角及液体粘度的影响，一些方法难以应用于液液界面，或测定时须作某些进一步的改动。其中较好的是滴体积法和滴外形法。油水界面张力通常介于油/气与水/气界面张力之间。

液液体系的内聚、粘附和铺展



铺展

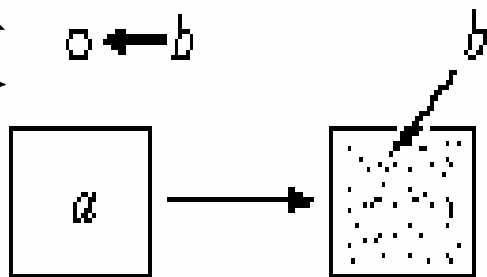


表面b消失，生成a表面和ab界面

$$S_{a/b} = -\Delta G = \gamma_b - \gamma_a - \gamma_{ab} \quad \text{铺展系数}$$
$$= \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} - 2\gamma_a = \omega_A - \omega_C$$

b的表面张力越大，
a体系越有可能铺展

分散



常见b为水

一般来说表面张力低的液体易于在高表面张力的液体上展开；而高表面张力的液体一般不能在低表面张力液体上展开

(有例外，全氟辛酸 ($15\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) 不能在煤油表面 ($28\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) 上展开)

有时会发现有的液体，如苯，在水面上先展开，然后又自动缩成小滴飘浮在水面（小滴的形状象透镜，常以“透镜”称之）。

这是因为：两种液体接触后，可能会互相饱和，使各自表面张力发生变化：

$$\text{开始时： } S = 72.8 - (28.9 + 35.0) = 8.9 > 0$$

$$\text{平衡时： } S' = 62.2 - (28.8 + 35.0) = -1.6 < 0$$

铺展现象的研究有其现实意义：

彩色胶片生产中要把多种感光液一次次多层挤压涂于片基上

扑灭油类火灾的“轻水”灭火剂（用氟SAa或极低表面张力碳氢SAa形成水膜，隔开油与空气而灭火）

4.2 液液界面张力理论

(液液界面张力与两液体表面张力的关系)

(一) Antonoff规则 (1907年)

$$\gamma_{ab} = |\gamma_a - \gamma_b|$$

γ_a : 被b饱和的a表面张力

γ_b : 被a饱和的b表面张力

经验规律，许多体系服从，也有许多例外

若忽略气相分子（因密度较小）影响，
表面张力反映液体分子间作用力。根据
Antonoff规则可推出：在ab界面上无论
a，b受a相作用力均相同于a分子间引力

→ 不合理

(二) Girifalco-Good理论 (1957年)

由非电解质溶液理论中关于Van der Waals引力常数存在“几何平均”的假设:

$$\text{假设 } \omega_{A(ab)} = (\omega_{C(aa)} \cdot \omega_{C(bb)})^{1/2}$$

$$\text{于是 } \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} = \sqrt{4\gamma_a \cdot \gamma_b} = 2\sqrt{\gamma_a \gamma_b}$$

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\sqrt{\gamma_a \gamma_b} = (\sqrt{\gamma_a} - \sqrt{\gamma_b})^2$$

适用于CH/CF油构成的液液界面，但对有机液体和水的界面则误差很大

Good和Girifalco指出由于两种分子体积和分子间作用力不同应予以校正：

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\Phi\sqrt{\gamma_a\gamma_b} \implies \Phi = \frac{\gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab}}{2\sqrt{\gamma_a\gamma_b}}$$

又： $\Phi = \Phi_V \times \Phi_A$ （见书P₁₄₀）

Φ_V : 分子大小

Φ_A : 分子间作用力

实际上Good和Girifalco理论对界面张力理论并无太大改进

(三) Fowkes理论

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p = \gamma^d + \gamma^H + \gamma^m + \gamma^\pi + \gamma^i \dots$$

色散 极性 色散 氢键 金属 π 电子 离子
键 作用 作用

(并非所有物质在界面上均存在上述作用能)

不同组分分子间的色散力与各自分子间的色散力可以用“几何平均”规则关联：

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2(\gamma_a^d \gamma_b^d)^{1/2} - 2(\gamma_a^p \gamma_b^p)^{1/2}$$

对于非极性液体，实验测得的表面张力即为 γ^d

当构成界面的两液体的分子间相互作用含有极性成分时，极性作用也不可忽略

$$\gamma^p = \gamma_{ab} - \gamma^d$$

测 γ_{ab} (极/非极性) 求 γ^p

Fowkes γ^d 理论:

- ①两液体间色散力作用为主要
(尽管存在多种作用, 但只有色散力
能越过界面发生作用)
- ②不同分子间色散力存在几何平均关系

(四) 吴氏倒数平均法

S. Wu考察了不同分子间力的平均方法，指出几何平均法并不是唯一合理的加成方法

组分a和b的色散力系数C

$$C_{aa} = \frac{3}{4} \cdot h\nu_a \alpha_a^2$$

$$C_{bb} = \frac{3}{4} \cdot h\nu_b \alpha_b^2$$

h: Plank常数

α : 分子极化率

ν : 分子的特征

振动频率

a和b之间的色散力常数则为

当 $v_a = v_b$ 时有:

$$C_{ab} = (C_{aa} C_{bb})^{1/2} \quad \text{几何平均关系}$$

而当 $\alpha_a = \alpha_b$ 时有:

$$C_{ab} = \frac{2C_{aa} C_{bb}}{C_{aa} + C_{bb}} \quad \text{倒数平均关系}$$

对一对分子究竟采用何种平均应根据两者的极化率和特征频率值来决定

S. Wu在研究高分子（熔体）参与构成的界面张力时发现倒数平均法更为实用

（五）界面张力的酸碱理论

Fowkes进一步研究指出，以上关于界面张力极性成分的处理都不够正确。因为可能作几何平均和倒数平均的极性作用力只有定向力（Keesom）和诱导力（Debye力）。而它们在极性作用力中只占很小一部分。而氢键等在 γ_p 起重要作用的力并不适用这样的平均处理。

Fowkes认为:

若两液体同为Lewis酸或碱，跨越界面的作用力就只需要考虑色散力成分（几何平均）。若一为Lewis酸，一为Lewis碱，则还要考虑电子的转移的附加作用。

此时

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - W_a^d - W_a^{AB} - W_a^p$$

$$W_a^{AB} = N_{ab} \times \varepsilon_{AB} = \frac{1}{a} \left(-\frac{\Delta H_{AB}}{N_0} \right) \quad W_a^d = 2 \left(\gamma_a^d \gamma_b^d \right)^{1/2}$$

W_a^d : 色散力时粘附功
贡献

W_a^{AB} : 酸碱作用对粘附
功贡献

N_{ab} : 单位面积上两液体的
分子数目

ε_{AB} : 每个分子的酸碱
作用能

a : 每个分子所占面积

N_0 : Avogadro 常数

$$\Delta H_{AB} = E_A E_B + C_A C_B$$

酸碱作用焓变 静电作用参数 共价作用参数

4.3 表面活性剂溶液的界面张力

(一) SAa降低界面张力的能力和效率

- ①若第二相是饱和烃，则SAa降低液液界面张力的能力比在气/液界面增加
- ②若第二相是短链不饱和烃或芳烃，则得相反结果

对cmc影响比较复杂

a: 不饱和烃或芳烃，参与胶团形成cmc ↓

b: SAa在第二相中溶解，分布平衡使得水相实际浓度低于标识浓度cmc ↑

c: 第二相在水相有较大溶解度，改变水作为溶剂性质cmc ↑

乙酸乙酯
—水/SDS

(低分子量
化合物)

(二) 混合SAa体系的界面张力

①CFSAa降低界面张力的能力并不强

②正负离子SAa混合体系 CH-CH
大大降低界面张力

CH-CF:既有非常低的界面张力
又有非常低的表面张力 } 轻水灭
火剂配
方基础

4.4 超低界面张力

$10^{-1} \sim 10^{-2} \text{mNm}^{-1}$

低界面张力

$< 10^{-3} \text{mNm}^{-1}$

超低界面张力

历史

A: 1926年（美国）Harkins在苯/水 ↓
油酸钠 ↓ NaCl, NaOH $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{mNm}^{-1}$
此现象当时未得到很好的解释，
也未引起足够的重视。原因：

① 当时生产上未感到需要

② 尚未有很好的测定界面张力的方法

B: 30年代后期, Vonnegut首先应用旋转滴法测定表面与界面张力。60年代此方法在测定低界面张力上得到成功

C: 同时, 原油生产及三次采油研究的发展, 大大促进了人们对低界面张力体系的兴趣

$$\text{毛细数} = \frac{\text{流体粘度} \times \text{流动速度}}{\text{界面张力} \times \text{孔隙度}}$$

毛细数越大，驱油效率越高

1000倍毛细数，残留油量减半

10000倍毛细数，理论上100%顶替效率

若 γ_{ab} 从 $10\text{mNm}^{-1} \rightarrow 10^{-3}\text{mNm}^{-1}$ 即可

测定

① $< 10^{-1} \text{mNm}^{-1}$ 的界面张力: 只有属于滴外法的一类可以应用。常用的有躺滴法或悬滴法 (必须大于 10^{-3}mNm^{-1})

② 更好的方法

旋转滴法: 对液滴附加一离心力场, 改变原有的重力与界面张力间的平衡, 从而改变液滴形状, 易于测定

在旋转仪中加入形成界面的两液相，开动机器，此样品管以一定的角速度旋转。在离心的、重力的及界面张力作用下，较轻的（低密度）的液体在高密度液相中形成一长球形或圆柱形液滴，液滴的形状由转速及界面张力决定，于是测定出角速度，液滴长和宽及两相密度即可求出（见书P₁₄₉）

应用：增加原油采收率和形成微乳状液
水溶无机盐 目前研究最多的是
石油磺酸盐（烷基、芳基）+NaCl

4.5 液液界面的吸附

(一) Gibbs公式应用条件

- 若
- ① 第二相无界面活性
 - ② 溶质及液体1在第二液相完全不溶解
 - ③ 溶质与液体1在两相中的mol比相同

(任意一种) 可有:

$$-d\gamma_{12} = \Gamma_3^{(1)} RT d \ln a_3$$

(二) 吸附等温线

- ① Langmuir型
- ② 饱和吸附量小
- ③ 低浓度区吸附量随浓度上升速度比较快

(三) 液液界面的吸附层

①分子所占面积大（油相分子介入）

② $-CH_2$ 基在界面吸附过程中标准自由能改变基本不随吸附量而变

③疏水基插入油相，亲水基在水相

水中： -2.5KJ/mol -3.3KJ/mol

石蜡油—水界面： -3.4KJ/mol

-3.6KJ/mol

4.6 微乳状液

①表面活性剂+H₂O+油+（SAa助剂）构成的体系

外观均匀透明或略带乳光，流动性好并且有热力学稳定性

②历史：1928，美国工程师Rodawald在研究皮革上光剂时意外得到了“透明乳状液”

1943年Hoar和Schulman第一个开展了微乳研究。而在1959年才有Schulman提出并被普遍接受“microemulsion”名称

③两种基本类型

水包油型 (O/W) 和油包水型 (W/O)

还有双连续相，也叫微乳中相

其类型取决于油水界面的本征曲率

——主要取决于SAa在界面上排列的几何形状

$$a_0 > \frac{V}{l_c} \quad o/w$$

$$a_0 < \frac{V}{l_c} \quad w/o$$

$$a_0 \approx \frac{V}{l_c} \quad \text{双连续相}$$

④应用：

皮革上光剂 a. 粘度低
 b. 无须抛光（外型平整）

化妆品 外观精美，易于透皮吸收

全能清洁剂： W/O型 \rightleftharpoons O/W型

药品： 均匀，热力学稳定性，油溶，
水溶两类药物集于一剂，同时
使用，方便且提高药效

蛋白质分离

干洗

化学反应介质

- (1) 油/水界面
- (2) 避免热影响
- (3) 模板及微反应器
- (4) 酶反应