

## 第十二讲 表面润湿类型

主讲人：张骞

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 润湿与粘附

- 润湿的类型
  - 1、沾湿
  - 2、浸湿
  - 3、铺展
- 接触角和 Young方程
- 非理想固体表面上的接触角
  - 1、表面粗糙度的影响
  - 2、组合表面
  - 3、吸附膜
- 测定固体表面张力的方法
- 粘附及其化学条件
- 黏土-水系统

2

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 润湿的类型

润湿是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程。最常见的润湿现象是一种液体从固体表面置换空气，如水在玻璃表面置换空气而展开。

1930年Osterhof和Bartell把润湿现象分成沾湿、浸湿和铺展三种类型。

3

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 1、沾湿

沾湿引起体系自由能的变化为：

$$\Delta G = \gamma_{sl} - \gamma_{sv} - \gamma_{lv}$$

式中， $\gamma_{lv}$ ， $\gamma_{sv}$ 和 $\gamma_{sl}$ 分别为单位面积固-液、固-气和液-气的界面自由能。

4

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

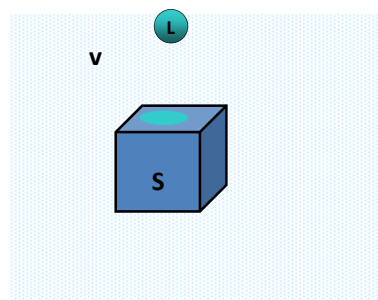
**沾湿的实质**是液体在固体表面上的粘附，沾湿的粘附功 $W_a$ 为

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = -\Delta G$$

从上式知 $\gamma_{sl}$ 越小，则 $W_a$ 越大，液体越易沾湿固体。若 $W_a \geq 0$ ，则 $(\Delta G)_{tp} \leq 0$ ，沾湿过程可自发进行。固-液界面张力总是小于它们各自的表面张力之和，这说明固-液接触时，其粘附功总是大于零。因此，不管对什么液体和固体沾湿过程总是可自发进行的。

5

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



沾湿过程

6

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 2、浸湿

浸湿过程引起的体系自由能的变化为

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV}$$

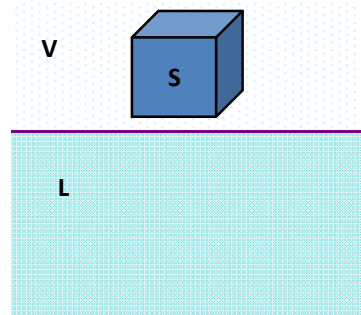
如果用浸润功 $W_i$ 来表示, 则是

$$W_i = -\Delta G = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

是浸润功, 若 $W_i \geq 0$ , 则 $\Delta G \leq 0$ , 过程可自发进行。浸湿过程与粘湿过程不同, 不是所有液体和固体均可自发发生浸湿, 而只有固体的表面自由能比固-液的界面自由能大时浸湿过程才能自发进行。

7

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



浸湿过程

8

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 3、铺展

置一液滴于一固体表面。恒温恒压下, 若此液滴在固体表面上自动展开形成液膜, 则称此过程为铺展润湿。体系自由能的变化为

$$\Delta G = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV}$$

9

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

对于铺展润湿, 常用铺展系数 $S_{L/S}$ 来表示体系自由能的变化, 如

$$S_{L/S} = -\Delta G = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$$

若 $S \geq 0$ , 则 $\Delta G \leq 0$ , 液体可在固体表面自动展开。

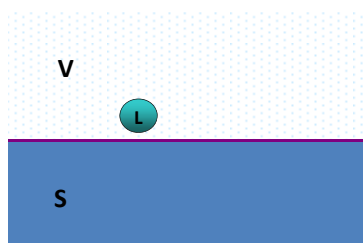
铺展系数也可用下式表示

$$S = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} - 2\gamma_{LV} = W_a - W_c$$

$W_a$ 是液体的内聚功。从上式可以看出, 只要液体对固体的粘附功大于液体的内聚功, 液体即可在固体表面自发展开。

10

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



液体在固体表面的铺展

11

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

**注意:**上述条件均是指是在无外力作用下液体自动润湿固体表面的条件。有了这些热力学条件, 即可从理论上判断一个润湿过程是否能够自发进行。但实际上却远非那么容易, 上面所讨论的判断条件, 均需固体的表面自由能和固-液界面自由能, 而这些参数目前尚无合适的测定方法, 因而定量地运用上面的判断条件是有困难的。尽管如此, 这些判断条件仍为我们解决润湿问题提供了正确的思路。

12

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 接触角和 Young方程

将液滴 (L) 放在一理想平面 (S) 上, 如果有一相是气体, 则接触角是气-液界面通过液体而与固-液界面所交的角。1805年, Young指出, 接触角的问题可当作平面固体上液滴受三个界面张力的作用来处理。当三个作用力达到平衡时, 应有下面关系

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

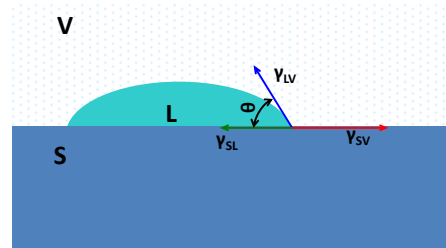
或

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

这就是著名的**Young方程**。式中  $\gamma_{SV}$  和  $\gamma_{LV}$  是与液体的饱和蒸气成平衡时的固体和液体的表面张力 (或表面自由能)。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

13



液滴在固体表面的接触角

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

14

接触角是实验上可测定的一个量。有了接触角的数值, 代入润湿过程的判断条件式, 即可得:

**粘湿:**

$$W_a = -\Delta G = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \geq 0$$

$$\theta \leq 180^\circ$$

$$W_a \geq 0$$

**浸湿:**

$$W_i = -\Delta G = \gamma_{LV} \cos \theta \geq 0$$

$$\theta \leq 90^\circ$$

$$W_i \geq 0$$

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

15

**铺展:**

$$S = -\Delta G = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1)$$

其中,  $\theta=0$  或不存在,  $S \geq 0$ 。

根据上面三式, 通过液体在固体表面上的接触角即可判断一种液体对一种固体的润湿性能。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

16

从上面的讨论可以看出, 对同一对液体和固体, 在不同的润湿过程中, 其润湿条件是不同的。对于浸湿过程,  $\theta=90^\circ$  完全可作为润湿和不润湿的界限;  $\theta < 90^\circ$ , 可润湿;  $\theta > 90^\circ$ , 则不润湿。但对于铺展, 则这个界限不适用。

在解决实际的润湿问题时, 应首先分清它是哪一类型, 然后才可对其进行正确的判断。如图4.2.5所示的润湿过程, 从整个过程看, 它是一浸湿过程。但实际上它却经历了三个过程: (a) 到 (b) 为沾湿, (b) 到 (c) 为浸湿, (c) 到 (d) 为铺展。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

17

铺展

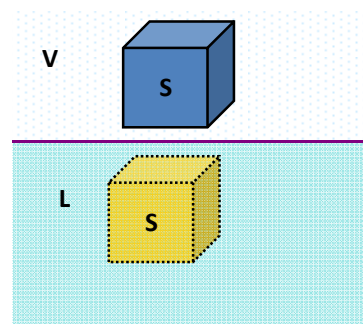


图4.2.5 固体进入液体过程

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

18

### 非理想固体表面上的接触角

一般固体表面，由于：

- (1) 固体表面本身或由于表面污染（特别是高能表面），固体表面在化学组成上往往是不均一的；
- (2) 因原子或离子排列的紧密程度不同，不同晶面具有不同的表面自由能；即使同一晶面，因表面的扭变或缺陷，其表面自由能亦可能不同；
- (3) 表面粗糙不平等原因，一般实际表面均不是理想表面，给接触角的测定带来极大的困难。

本节主要讨论表面粗糙度和表面化学组成不均匀对

接触角的影响。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

19

### 1、表面粗糙度的影响

将一液滴置于一粗糙表面，

有

$$r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos \theta'$$

或

$$\cos \theta' = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}}$$

此即Wenzel方程，是Wenzel于1936年提出来的。式中r被称为粗糙因子，也就是真实面积与表现面积之比。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

20

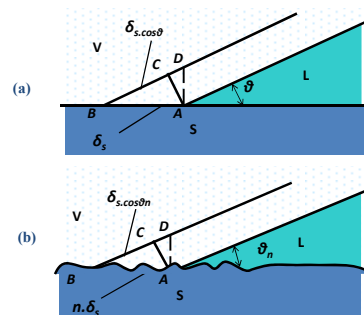
如果将上式与比较，可得

$$r = \frac{\cos \theta'}{\cos \theta}$$

对于粗糙表面，r总是大于1。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

21



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

22

因此：

(1)  $\theta < 90^\circ$  时， $\theta' < \theta$ ，即在润湿的前提下，表面粗糙化后 $\theta'$ 变小，更易为液体所润湿。

(2)  $\theta > 90^\circ$  时， $\theta' > \theta$ ，即在不润湿的前提下，表面粗糙化后 $\theta'$ 变大，更不易为液体所润湿。

大多数有机液体在抛光的金属表面上的接触角小于 $90^\circ$ ，因而在粗糙金属表面上的表现接触角更小。纯水在光滑石蜡表面上接触角在 $105^\circ \sim 110^\circ$ 之间，但在粗糙的石蜡表面上，实验发现 $\theta'$ 可高达 $140^\circ$ 。

注意：Wenzel方程只适用于热力学稳定平衡状态。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

23

### 2、组合表面

假设由两种不同化学组成的表面组合而成的理想光滑平面，是以极小块的形式均匀分布在表面上的，又设当液滴在表面展开时两种表面所占的分数不变。在平衡条件下，液滴在固体表面扩展一无限小量 $dA_{SL}$ ，固-气和固-液两界面自由能的变化为

$$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})dA_{SL} = [x_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + x_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L})]dA_{SL}$$

$x_1, x_2$ 分别为两种表面所占面积的分数。

用 $dA_{SL}$ 除上式即得

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = x_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + x_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L})$$

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

24

根据Young方程，式（4.4.19）可转化为

$$\cos \theta_c = x_1 \cos \theta_1 + x_2 \cos \theta_2$$

此即Cassie方程。 $\theta_c$ 为液体在组合表面上的接触角， $\theta_1$ 和 $\theta_2$ 为液体在纯1和纯2表面上的接触角。如果组合小块面积变大，而且分布不均匀，则出现接触角滞后现象。

25

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 3、吸附膜

上述各式中的 $\gamma_{sv}$ 是固体露置于蒸气中的表面张力，因而表面带有吸附膜，它与除气后的固体在真空中的表面张力 $\gamma_{s0}$ 不同，通常要低得多。就是说，吸附膜将会降低固体表面能，其数值等于吸附膜的表面压 $\pi$ ，即

该式表明，吸附膜的存在使接触角增大，起着阻碍液体铺展的作用。

代入Young方程

得：

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{s0} - \pi) - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

26

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 测定固体表面张力的方法

几种常用的测定方法：

- 1、临界表面张力测定法
- 2、利用高聚物液体或熔体的表面张力与温度的关系求固体的表面张力
- 3、估算法

27

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 粘附及其化学条件

固体表面的剩余力场不仅可与气体分子及溶液中的质点相互作用发生吸附，还可与其紧密接触的固体或液体的质点相互吸引而发生粘附。粘附现象的本质是两种物质之间表面力作用的结果。

粘附通常是发生在固液界面上的行为并决定于如下条件：

- (1) 润湿性
- (2) 粘附功 (W)
- (3) 粘附面的界面张力 $\gamma_{sl}$
- (4) 相容性或亲和性

28

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

#### (1) 润湿性

粘附面充分润湿是保证粘附处致密和强度的前提。润湿愈好粘附也愈好。

固-液界面的润湿是指液体在固体表面上的铺展。润湿性可用临界表面张力 $\gamma_c$ 或润湿张力 $\gamma_{lv} \cos \theta$ 来度量，其关系由下式决定：

$$F = \gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

粘附剂对粘附表面润湿愈好，则F愈大，粘附处的致密度和强度愈高。

29

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

#### (2) 粘附功 (W)

粘附力的大小，与物质的表面性质有关，粘附程度的好坏可通过粘附功 (W) 衡量。

所谓粘附功，是指把单位粘附界面拉开所需的功。以拉开固-液界面为例，当拉开固-液界面后，相当于消失了固-液界面，但与此同时又新增了固-气和液-气两种界面，而这三种不同界面上都有着各自的表面（界面）能。

30

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

粘附功数值的大小，标志着固-液两相辅展结合的牢固程度，粘附功数值越大，说明将液体从固体表面拉开，需要耗费的能量越大，即互相结合牢固；相反，粘附功越小，则越易分离。

- 由图可见，粘附功应等于新形成表面的表面能 $\gamma_{SV}$ 和 $\gamma_{LV}$ 以及消失的固液界面的界面能 $\gamma_{SL}$ 之差：

$$W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

31

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

合并

$$W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

得

$$F = \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

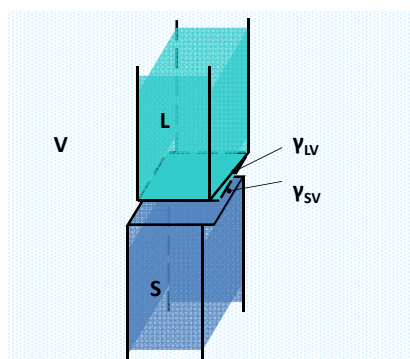
$$W = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

式中 $\gamma_{LV} (\cos \theta + 1)$ 也称粘附张力。可以看到，当粘附剂给定（即 $\gamma_{LV}$ 值一定）时， $W$ 随 $\theta$ 减小而增大。因此，上式可作为粘附性的度量。

32

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 粘附功和界面张力



33

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### (3) 粘附面的界面张力 $\gamma_{SL}$

界面张力的大小反映界面的热力学稳定性。 $\gamma_{SL}$ 越小，粘附界面越稳定，粘附力也越大。同时从式

$$W = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

可见， $\gamma_{SL}$ 愈小则 $\cos \theta$ 或润湿张力就大。粘附地方的剪断强度与 $\gamma_{SL}$ 的倒数成比例。

34

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### (4) 相溶性或亲和性

润湿不仅与界面张力有关，也与粘附界面上两相的亲和性有关。例如水和水银两者表面张力分别为72和500达因/厘米，但水却不能在水银表面铺展。说明水和水银是不亲和的。所谓相溶或亲和，就是指两者润湿时自由能变化 $dG < 0$ 。因此相溶性越好，粘附也好。

35

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

由于 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ （ $\Delta H$ 为润湿热），故相溶性的条件应是 $\Delta H \leq T \Delta S$ ，并可用润湿热 $\Delta H$ 来度量。对于分子间由较强的极性键或氢键结合时， $\Delta H$ 一般小于或接近于零。而当分子间由较弱的分子力结合时，则 $\Delta H$ 通常是正值并可下式确定：

$$\Delta H = V_m v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

式中 $V_m$ 为系统的全体积； $v_1$ 、 $v_2$ 分别为1、2两成分的体积分数； $\delta_1$ 、 $\delta_2$ 分别是1、2两成分的相溶性参数。上式表明，当 $\delta_1 = \delta_2$ 时， $\Delta H = 0$ 。

36

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

综上所述，良好粘附的表面化学条件应是：

1) 被粘附体的临界表面张力  $\gamma_c$  要大或使润湿张力  $F$  增加，以保证良好润湿。

2) 粘附功要大，以保证牢固粘附。

3) 粘附面的界面张力  $\gamma_{SL}$  要小，以保证粘附界面的热力学稳定。

4) 粘附剂与被粘附体间相容性要好，以保证粘附界面的良好键合和保持强度。为此润湿热要低。

上述条件是在  $P=0$ ， $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV}$  的平衡状态时求得的。

37

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

倘若  $P>0$ ， $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) > \gamma_{LV}$  时，铺展将继续进行，但  $\theta$  角仍然等于零， $\cos \theta$  值不再变化，故上述式

$$W = \gamma_{LV}(\cos \theta + 1) = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

不再适用。

这时最佳粘附条件可用如下的关系式求得

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}} - \sqrt{\gamma_{LV}})^2}{1 - 0.015 \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}}}$$

38

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

另外，粘附性能还与以下因素有关：

1) 粘附与固体表面的清洁度有关。

如若固体表面吸附有气体（或蒸气）而形成吸附膜，那么会明显减弱甚至完全破坏粘附性能。因此，用焊锡焊东西时，要清洁表面，除去吸附膜，结合强度提高。

2) 粘附与固体的分散度有关。

一般说，固体细小时，粘附效应比较明显，提高固体的分散度，可以扩大接触面积，从而可增加粘附强度。通常粉体具有很大的粘附能力，这也是硅酸盐工业生产中一般使用粉体原料的一个原因。

39

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

3) 粘附强度与外力作用下固体的变形程度有关。

如果固体较软或在一定的外力下易于变形，就会引起接触面积的增加，从而提高粘附强度。

40

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 粘土—水系统

粘土—水系统：指粘土粒子分散在水介质中所形成的泥浆或泥团系统，是介于胶体-悬浮液-粗分散体系之间的一种特殊状态。

粘土胶体

胶体：物质分散度在  $1 \sim 100\text{nm}$  范围内的一种分散体。

—— 分散相（分散物质：颗粒、纤维、薄膜）+ 分散介质

分散相：有很高分散度，比表面积远大于常态物质，因而带来一系列表面物化性质。

胶体粒子： $1 \sim 100\text{nm}$

41

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

粘土矿物特点：

(1) 粒度小，比表面积大，表现出胶体性质：

粒度： $100\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$

比表面积：高岭石约  $20\text{m}^2/\text{g}$ 、蒙脱石约  $100\text{m}^2/\text{g}$

(2) 具有荷电与水化等性质。

注意：

粘土胶体是指加水后的粘土—水两相系统；

粘土矿物虽颗粒大些，但层厚符合胶体范围，从整体上来讲，粘土—水界面也很大；

对于胶体来说，除分散相尺寸和大小外，其分散相与分散介质界面结构特性也很

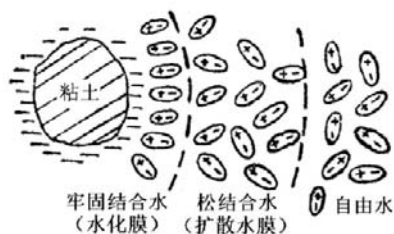
重要。则虽然许多粘土几乎不含  $100\text{nm}$  以下粒子，但粘土—水系统仍表现出胶体性质。

42

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



## 粘土与水的结合



粘土颗粒与水的结合示意图

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

43

## 粘土粒子带电

(1) 同晶取代：使板面（解理面）带负电

(2) 边棱价键断裂：使边棱带正电或负电

(3) 腐殖质分解：使板面带负电

由于腐殖质的羧基和酚羧基中氢解离而引起的，取决于粘土有机质含量，其

负电荷数量随介质pH改变，碱性介质中有利H<sup>+</sup>解离而产生更多负电荷

(4) 表面吸附SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>：使板面带负电

结论：粘土粒子板面带负电，边棱可带正或负电。

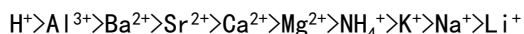
材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

44

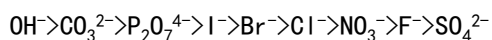
## 粘土的离子交换

- 离子交换：用一种离子取代原先吸附于粘土上的另一种离子。

按照吸附能力（或结合能力）将阳离子排成顺序：



阴离子置换能力取决于吸附能力和阴离子几何结构，综合两方面作用：



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

45

## 泥浆的稳定与聚沉

### 1. 泥浆的稳定

动力稳定作用：布朗运动

扩散双电层稳定作用： $\zeta$  电位 $\uparrow$ ，斥力 $\uparrow$ ，稳定性 $\uparrow$ 。  
稳定的泥浆悬浮液， $\zeta$  电位值必须在-50mV以上

溶剂化层（水化膜）稳定作用：水化膜定向排列，降低胶核表面能，使胶粒间产生弹性及阻力，稳定性 $\uparrow$

### 2. 泥浆的聚沉

聚沉的特征：溶胶变色、絮凝、混浊，并分离出清液

产生聚沉的原因： $\zeta$  电位 $\downarrow$ ，引力增大，稳定性下降。

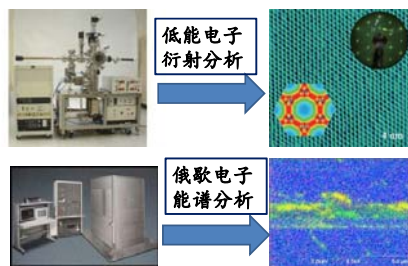
电介质对聚凝的影响——用聚凝值表示。

聚凝值——使溶胶聚集沉降所需要的最低电介质浓度（g/L）

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

46

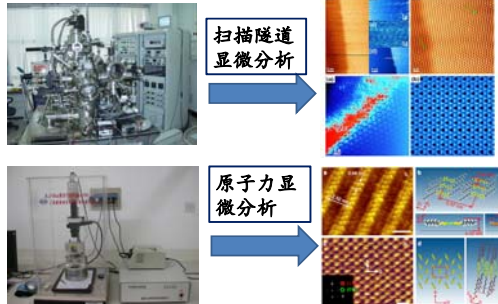
## 测定固体表面成分和结构的方法



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

47

## 测定固体表面成分和结构的方法



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

48