



交叉科学译丛

Introduction to Soft Matter

Synthetic and Biological
Self-Assembling Materials
(Revised Edition)

软物质导论

——合成和生物自组装材料
(修订版)

■ [英] Ian W. Hamley 著

■ 王维 译



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



交叉科学译丛

Introduction to Soft Matter

Synthetic and Biological
Self-Assembling Materials

(Revised Edition)

软物质导论

——合成和生物自组装材料
(修订版)



高等教育出版社 · 北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图字:01-2008-5184号

Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials

Copyright© 2007

All Rights Reserved. This translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with Higher Education Press and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

图书在版编目(CIP)数据

软物质导论:合成和生物自组装材料/(英)哈姆利(Hamley, I. W.)著;王维译.—1版(修订本).—北京:高等教育出版社,2010.5

书名原文:Introduction to Soft Matter;Synthetic and Biological Self-Assembling Materials

ISBN 978-7-04-028513-0

I. ①软… II. ①哈…②王… III. ①合成材料②生物材料 IV. ①TB324②Q81

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第034389号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	咨询电话	400-810-0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landaco.com
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司		http://www.landaco.com.cn
印 刷	化学工业出版社印刷厂	畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	850×1168 1/20	版 次	2010年5月第1版
印 张	14	印 次	2010年5月第1次印刷
字 数	280 000	定 价	39.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 28513-00

内容简介

本书是软物质科学领域的第一本教科书,核心内容包括了聚合物、胶体、两亲分子、液晶和生物材料的重要知识,也介绍了它们作为软材料的广泛应用。在考虑到这些软材料拥有的结构和动态性质的基础上,本书不仅从化学、物理学和材料科学,也从生物学、生物化学和生物工程汲取了知识,突显了软物质科学跨学科的特点。

本书可作为化学、物理学、材料科学、生物化学、医学和药学等专业的大学高年级学生、研究生及科研人员的教学参考书,也可为本领域各类课题的短训班所采用。同时,在不同学科领域工作的科研和工程人员,可以通过阅读本书了解软物质领域的基本知识,拓宽知识面。

译者前言

对交叉学科的研究是目前科学研究的主要趋势,传统意义上的物理学、化学、材料学和生物学等学科之间的边界正在相互交融,科学研究中涉及的知识面也越来越宽。在这样的大趋势下,逐渐产生了一些新的交叉学科。软物质科学就是一个典型的交叉学科,包括了聚合物、胶体、乳液、两亲分子、表面活性剂、膜、液晶和生物材料等,涵盖了化学与物理学的重要基础知识,有助于化学、物理学和材料学的研究者们了解在研究工作中可能涉及的一些与生物体系有关的现象。

我是在 2002 年阅读了本书的第一版,深感拓宽了自己的知识面,了解到本专业以外的一些知识,对于自己的研究工作很有帮助,就此产生了翻译此书的愿望。最近,国内的一些重要的研究机构已经将软物质列为重点研究方向,国家自然科学基金委也召开了跨学部的软物质战略讨论会。英国皇家化学学会已经发行了 *Soft Matter* 的学术期刊,一些国际著名的学术期刊也设立了与软物质有关的专栏,比如 *Physical Review Letters* 就设立了 *Soft Matter, Biological, and Interdisciplinary Physics* 的栏目。我希望通过翻译此书,能对目前正在或者今后将要在这一领域里从事研究工作的同行们有所帮助。

软物质涉及的应用相当广泛,包括结构和包装材料、泡沫材料、黏合剂、洗涤剂、化妆品、涂料、食品添加剂和生物材料。显然,软材料的广泛应用是这门交叉学科能够蓬勃发展的动力之一。本书的读者群不仅仅是化学和材料学的学生、科研和工程人员,也包括物理学和生物学领域的学生和研究人員。通过阅读本书,具有不同学科背景的科研和工程人员可以从不同的角度理解该领域的基本知识,同时了解具有与自己背景不同的科研和工程人员如何从事软物质研究。相对于市场上该领域的其他书而言,本书是一本教科书,有更广泛的读者群,也更加适合期望拓宽知识面的“初学者”。

在将本书翻译成中文的过程中,得到了高等教育出版社的柳丽丽和其他编辑们的帮助和支持,在此深表感谢。同时,也感谢家人的理解和支持。

王维

2010 年春于南开园

修订版序言

软物质科学仍然是一个令人激动和快速发展的领域。自本书的第一版出版后,一些方面已经取得了新的进展,因而我认为应该更新本书,以反映这些进展。最近,在这个领域也出版了一些相关的书籍(见修订的参考书目),幸运的是大多数书籍与我的书重叠部分不太多!在新的版本里,主要的修改是加入了新的关于生物软物质的一章,大大增加了蛋白质和 DNA 的介绍,同时介绍了一些比较尖端的课题。在第 2 章里,我还补充了先进的聚合物材料的新章节,讨论树枝状大分子、聚电解质、电子和光电聚合物。在第 4 章里也修订了关于胶束化的热力学部分。我感谢我的学生,在过去的几年里,他们曾参加了我的“软物质的物理化学”课程,对第一版提出了批评意见。我感谢 John Wiley & Sons 出版社在我努力修订本书时给予我的支持。

Ian W. Hamley
School of Chemistry,
University of Reading, UK

第一版序言

本书的主要目的是为胶体化学提供一个导论,我使用术语“软物质”来表示一个统一的主题,包括液晶和聚合物科学的知识,而现有的胶体化学教科书中没有包含这些内容。通用的物理化学教科书中或者不包括胶体化学的内容,或者未能给予应有的重视。目前,几乎没有一本高水平的著作能够涵盖软质材料物理化学的广泛议题。基于这样的原因,并考虑到现有的介绍胶体化学的大多课本使用的时间已经较长,所以我认为,如果有一本新书,能够涵盖该领域最新的进展并提供统一的标准,那么,对于学生和研究人员都是十分有价值的。

这本书主要是为学习物理化学课程的本科生而写。在利兹,“凝聚态物理化学”是即将毕业的本科生最后一年里的专业配套读物。我希望物理学和材料学的学生也能有兴趣修读胶体、聚合物、软凝聚态物质或复杂流体的课程。对于在这些领域里的研究人员,本书也是有用的导论和参考资料。

我要感谢 Wiley 的编辑们给我的帮助。

IWH
School of Chemistry,
University of Reading, UK

目 录

第 1 章 绪言	(1)
1.1 前言	(1)
1.2 分子间相互作用	(2)
1.3 结构组织	(6)
1.4 动力学	(8)
1.5 相变	(10)
1.6 序参量	(14)
1.7 标度律	(15)
1.8 多分散性	(15)
1.9 研究软物质的实验技术	(16)
1.9.1 显微镜	(16)
1.9.2 散射方法	(17)
1.9.3 流变方法	(20)
1.9.4 光谱方法	(24)
1.9.5 量热法	(26)
1.9.6 表面结构探针	(26)
1.10 计算机模拟	(27)
1.10.1 蒙特卡罗方法	(27)
1.10.2 分子动力学方法	(28)
1.10.3 布朗动力学方法	(29)
1.10.4 介观方法	(29)
补充读物	(30)
第 2 章 聚合物	(31)
2.1 前言	(31)
2.2 合成	(32)
2.3 高分子链的构象	(35)
2.3.1 异构体	(35)

2.3.2	分子尺寸	(36)
2.3.3	立构规整性	(39)
2.3.4	链构造	(40)
2.4	表征	(41)
2.4.1	摩尔质量及其分布	(41)
2.4.2	化学成分及微观结构	(44)
2.4.3	散射方法	(46)
2.4.4	流变学	(48)
2.5	聚合物溶液	(50)
2.5.1	溶剂性质:良溶剂、不良溶剂和 θ 溶剂	(50)
2.5.2	浓度区域	(51)
2.5.3	溶液中线团尺寸的测量	(52)
2.5.4	线团 - 球转变	(52)
2.5.5	凝胶化	(54)
2.5.6	Flory-Huggins 理论	(54)
2.5.7	临界溶液温度	(57)
2.6	无定形聚合物	(60)
2.6.1	构象	(60)
2.6.2	黏弹性	(61)
2.6.3	动力学	(63)
2.6.4	玻璃化转变	(65)
2.7	结晶聚合物	(68)
2.7.1	熔体和溶液结晶	(68)
2.7.2	结晶聚合物的多层次结构	(68)
2.7.3	研究结晶聚合物和结晶过程的方法	(70)
2.7.4	聚合物晶体的生长	(71)
2.7.5	熔融过程	(71)
2.7.6	结晶动力学	(72)
2.7.7	聚合物结晶的理论	(72)
2.8	塑料	(73)
2.9	橡胶	(74)
2.10	纤维	(77)
2.11	聚合物共混物和嵌段共聚物	(79)
2.12	树枝状和超支化聚合物	(81)
2.13	聚电解质	(82)

2.14 电子和光电聚合物	(82)
补充读物	(84)
问题	(84)
第3章 胶体	(88)
3.1 前言	(88)
3.2 胶体的类型	(89)
3.3 胶体粒子之间的力	(90)
3.3.1 范德华力	(90)
3.3.2 双电层力	(91)
3.4 胶体的表征	(93)
3.4.1 流变学	(93)
3.4.2 粒子的形状和尺寸	(93)
3.4.3 电动效应	(96)
3.5 电荷稳定化作用	(99)
3.5.1 带电胶体	(99)
3.5.2 DLVO 理论	(100)
3.5.3 临界凝结浓度	(102)
3.6 空间稳定化作用	(103)
3.7 聚合物对胶体稳定性的影响	(106)
3.8 动理学性质	(107)
3.9 溶胶	(107)
3.10 凝胶	(108)
3.11 黏土	(109)
3.12 泡沫	(111)
3.13 乳液	(113)
3.13.1 乳液	(114)
3.13.2 微乳液	(117)
3.14 食品胶体	(119)
3.14.1 牛奶	(119)
3.14.2 食品中的蛋白质	(121)
3.14.3 食品中的表面活性剂	(121)
3.14.4 乳化剂和稳定剂	(121)
3.14.5 泡沫	(122)
3.14.6 冰淇淋	(123)

3.14.7 明胶	(124)
3.15 浓胶体分散体	(124)
补充读物	(126)
问题	(126)
第4章 两亲分子	(128)
4.1 前言	(128)
4.2 两亲分子的类型	(130)
4.3 表面活性	(134)
4.3.1 表面张力	(134)
4.3.2 界面张力	(137)
4.4 表面活性剂的单分子层膜和朗缪尔-布洛杰特膜	(138)
4.5 在固体界面的吸附	(142)
4.5.1 润湿和接触角	(142)
4.5.2 朗缪尔吸附方程	(143)
4.6 胶束化和临界胶束浓度	(144)
4.6.1 临界胶束浓度的定义	(144)
4.6.2 表面张力和 CMC	(146)
4.6.3 吉布斯吸附方程	(147)
4.6.4 克拉夫特 (Krafft) 温度	(150)
4.6.5 胶束化的模型	(151)
4.6.6 温度、表面活性剂的类型、链长以及添加盐对 CMC 和 缔合数目的影响	(154)
4.7 洗净作用	(156)
4.8 在胶束里的增溶效应	(158)
4.9 界面曲率及其与分子结构的关系	(160)
4.10 在高浓度下形成的液晶相	(164)
4.10.1 相规则	(164)
4.10.2 相图	(164)
4.10.3 鉴别溶致液晶相	(169)
4.11 膜	(170)
4.11.1 层状相的形成	(170)
4.11.2 层状相的弹性	(170)
4.11.3 细胞膜	(171)
4.11.4 囊泡	(171)

4.12 模板结构	(172)
补充读物	(175)
问题	(175)
第5章 液晶	(177)
5.1 前言	(177)
5.2 液晶的类型	(178)
5.2.1 分类	(178)
5.2.2 热致液晶相	(178)
5.2.3 溶致液晶相	(187)
5.3 液晶相的表征	(187)
5.3.1 有序度	(187)
5.3.2 性质的各向异性	(188)
5.4 液晶相的识别	(190)
5.4.1 织构	(190)
5.4.2 光散射	(193)
5.4.3 X射线和中子衍射	(193)
5.4.4 光谱技术	(195)
5.4.5 差示扫描量热法(DSC)	(195)
5.5 取向有序	(195)
5.5.1 取向有序参量的定义	(196)
5.5.2 取向有序的理论	(198)
5.6 弹性性质	(201)
5.7 液晶里的相变	(203)
5.7.1 向列相-近晶相的相变	(203)
5.7.2 近晶A相-近晶C相间的相变	(204)
5.7.3 NAC点	(204)
5.7.4 挫折近晶相	(205)
5.7.5 近晶A相-近晶B相的相变	(205)
5.7.6 柱状相的相变	(206)
5.8 液晶的应用	(206)
5.8.1 向列相液晶显示器	(206)
5.8.2 扭曲向列(TN)和超扭曲向列(STN)液晶显示器	(207)
5.8.3 薄膜晶体管(TFT)液晶显示器	(210)
5.8.4 铁电液晶显示器	(210)

5.8.5 聚合物分散液晶(PDLC)显示器	(211)
5.8.6 其他的应用	(213)
补充读物	(214)
问题	(214)
第6章 生物软物质	(217)
6.1 前言	(217)
6.2 脂质膜	(218)
6.2.1 细胞膜	(218)
6.2.2 脂质筏	(219)
6.2.3 膜融合	(220)
6.2.4 膜的不稳定性	(222)
6.3 DNA	(224)
6.3.1 DNA 结构	(224)
6.3.2 DNA 凝聚	(226)
6.3.3 反离子凝聚的曼宁模型	(228)
6.4 蛋白质	(230)
6.4.1 蛋白质的结构	(230)
6.4.2 蛋白质折叠	(233)
6.4.3 蛋白质结晶	(234)
6.4.4 多肽和蛋白质的纤维化	(235)
6.4.5 一维自组装模型	(238)
6.5 多糖和糖蛋白	(240)
6.6 大分子的组装	(243)
补充读物	(245)
问题	(245)
问题答案	(247)
索引	(250)

第1章 绪 言

1.1 前言

人类自起源以来就已经在工艺技术上利用物质了。在过去的数千年时间里,我们依靠像木材或者金属这样的材料,通过最低限度的加工来获得有用的物品。仅仅在人类进化时钟的非常短暂的一个时段内,我们就能够在分子水平上理解材料进而有目的地加工材料。如果以物质能够在可以控制的方法下加工为前提,19世纪可以说是钢铁时代。20世纪里,发展了众多新的工程材料。值得一提的是**聚合物 (polymer)**,主要以塑料的形式得到广泛应用,取代了许多传统的“硬”材料(**hard materials**)。20世纪下半叶,出现了一类重要的无机材料——**半导体 (semiconductor)**。半导体是信息技术的核心材料,导致了第二次工业革命。到目前为止,我们也许已经在相当程度上理解了**硬物质 (hard matter)**的性质,但是对**软物质 (soft matter)**的研究才刚刚开始。例如,受自然界的启发,我们才刚刚开始能够利用**生物聚合物 (biopolymer)**来构造复杂的结构,或者尝试通过**聚合物自组织 (self-organization)**过程的纳米技术来制备器件。在新世纪里,我们可以预见**软材料 (soft materials)**的持续重要性,更重要的是利用我们目前为止能够想到的方法来加工它们。

仅在最近人们才广泛有了将不同学科内容统一在“软材料”范畴内的想法。这是一个交叉学科问题,包含了物理学、化学和材料科学的知识,也涉及生物化学以及化学工程和机械工程。多学科交叉的结果是,软物质学科关心的问题在物理学、物理化学及材料科学的教科书中均被忽略。即使提及,陈述的方法也不适当。本书的目的是通过简略地总结当代软物质的热力学和动力学来填平这个“壕沟”。在每个章节中,首先涉及基本的物理化学知识,然后勾画出应用的轮廓。内容是本书核心,而方程的数目已经减到最少,但仍然能够说明重要的关系。为说明热力学或者统计力学的原理,保留了某些方程的推导过程。第2.5.6节中的**弗洛里-哈金斯理论 (Flory-Huggins theory)**和第4.6.5节中推导胶束的平衡热力学都是很好的例子。软材料的重要性体现在它们在日常生活中的

广泛应用,例如,清洁剂、涂料、塑料、食品、黏土和凝胶等。本书从头至尾都用实例说明软材料的这些应用。

本书中所讨论的软质材料包括聚合物(第2章)、胶体(**colloid**)(第3章)、两亲分子(**amphiphile**)(第4章)、液晶(**liquid crystal**)(第5章)和生物软物质(**biological soft matter**)(第6章)。这些体系之间的差异并不太大。例如,有些胶体化学的书籍也常常介绍两亲分子的溶液行为和聚合物科学的某些知识。然而,考虑到这些软物质在技术上的重要性,本书对它们分别作详细介绍。例如,有关液晶的一章中集中介绍了与热驱动导致的相变密切相关的热致液晶(**thermotropic liquid crystal**)材料。而两亲分子形成的液晶相是浓度相关的,称之为溶致液晶(**lyotropic liquid crystal**)。这部分内容将在第4章中进行讨论。

有几本教科书也涉及本书的某些议题。例如由 Evans、Wennerström、Hunter、Larson 和 Shaw 编写的教科书(见本章末的补充读物)。在每章最后的补充读物部分,介绍了与每章内容有关的教科书。第2章以特别的形式介绍了聚合物科学。首先是介绍基础理论,然后注重聚合物的应用。本书有较大的篇幅涉及胶体,但胶体中较多的内容不太适合出现在本科生的教科书中。为此,第3章首先切合时宜地介绍了基本物理化学的知识,然后强调胶体的应用,以及日常生活中(比如在食品中)接触到的胶体。第4章归纳了以表面活性剂(**surfactant**)和脂质(**lipid**)为主的两亲分子自组装的重要结果。同时,重点介绍了清洁剂中表面活性剂的作用和脂质在细胞膜中的重要性。第5章涉及热致液晶。第6章重点介绍生物软材料的自组装(**self-assembly**)知识。每个章节的结尾列出了相关背景知识的推荐读物。

本章首先在第1.2节中介绍导致自组装发生的分子间相互作用力。第1.3节描述软材料中结构有序化(**structural ordering**)的特征。第1.4节涉及大分子和胶体动力学的基本问题。第1.5节关注相变(**phase transition**)和相关的理论处理。第1.6节介绍一些序参量(**order parameter**)的定义。第1.7节概述标度律(**scaling law**)。第1.8节说明软材料的重要特征——粒子尺寸的多分散性(**polydispersity**)。第1.9节介绍软物质研究中常用的实验手段。最后,在第1.10节中概述计算机模拟方法的基本特点。

1.2 分子间相互作用

“软”物质一词源于材料的宏观力学性能。本书中提到的软物质指

胶体、表面活性剂、液晶和聚合物。在适当的条件下,大多数软材料在外力作用下会流动。这种弱的有序性源于缺乏晶体具有的三维原子**长程有序 (long-range order)** 结构。然而,软材料总应该有某种程度的**局域有序度 (degree of local order)**,至少应该与水的有序度相同。从动能的观点来看,可以用分子动能来粗略地区分“软”和“硬”材料:在室温条件下前者的分子动能接近 $k_B T$, 后者的分子动能远小于 $k_B T$ 。在这里,我们考虑引起软材料有序性的**分子间力 (intermolecular force)**。我们的目的不是要提供一个详细的描述,因为许多物理化学教科书已经有了更加全面的阐述 (Atkins, 2006)。在这里,我们仅简单介绍一下必要的结果,尤其是有关软物质的自组装,这是本书的重点。

分子间的力是**短程排斥作用 (repulsive interaction)** 和**长程吸引作用 (attractive interaction)** 的平衡。图 1.1 中所示为势能作为分子间距离函数的曲线,说明了分子间的力与两类作用的关系。我们将首先考虑排斥力和吸引力的起因。由于在胶体和表面活性剂的溶液中存在着离子,带电体间的相互作用占主导。为此,我们也介绍离子间的**库仑力 (Coulombic force)**。

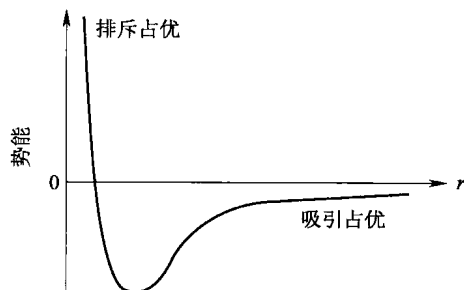


图 1.1 典型的势能和分子或者原子间距离的曲线。在短距离时排斥作用占优,在较大的距离时吸引力处于支配地位

当分子间的距离非常接近时,原子的电子云会重叠,排斥作用占主导地位。分子互相接近时,势能会急速上升,这部分源于电子间的排斥作用,也与**泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle)** 预示的量子力学相关的力有关。相互排斥作用对应于**空间位阻 (steric)** 或者**排除体积 (excluded volume)** 的相互作用。由于一个分子不能接触到其他的分子,它就要拒绝这些分子进入这个体积之内。**硬球模型 (hard sphere model)** 是最简单的描述排除体积相互作用的模型。这种模型已经用来处理立体稳定胶体分散体的问题(见第 3.6 节)。作为一个参考体系,这个模型也用于模拟简单流体行为。硬球的势能, $V(r)$, 有一个特别简单的数学描

述形式

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{当 } r \leq d \\ 0 & \text{当 } r > d \end{cases} \quad (1.1)$$

式中, d 是硬球直径。硬球的有序结构的形成仅仅与体积分数有关。通过立体稳定胶体粒子的实验和相关的计算机模拟已经得到了硬球有序结构与体积分数的相图(见第 3.6 节)。

硬球模型建立在球形粒子的排除体积之上。假设液晶分子是类似于硬棒物体,已经发展了相应的排除体积理论(**excluded volume theory**)来说明液晶分子的取向有序化过程。这是第 5.5.2 节中将叙述的翁萨格理论(**Onsager theory**)和由此发展出来的相关理论。排除体积相互作用也影响聚合物的链构象(**chain conformation**)。可以用无规行走模型(**random walk model**)描述理想链的构象。在这种理想情况下,链的一部分可以被另一部分越过,也就是说不存在排除体积。在某种条件下,聚合物链的行为仿佛跟理想链一样(见第 2.3.2 节)。可是,排除体积相互作用导致的自回避行走(**self-avoiding walk**),链构象也就更加扩展。

由于势能中没有包含相互吸引作用,硬球模型也就不能正确地描述分子间的力。更加合理的势能项中应该同时包含吸附和排斥的贡献。吸附作用对势能的贡献通常表述为 $-1/r^6$ 。排斥作用导致势能随距离变化的规律为 $1/r^n$, 式中, $n > 6$ 以保证在短距离时的主要作用是排斥作用,常常假设 $n = 12$ 。结合吸附和排斥项就得到了伦纳德-琼斯(**12,6**) 势能 [**Lennard-Jones(12,6) potential**] 关系

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.2)$$

式中, ε 是势能最小值的深度, $2^{1/6}r_0$ 是在势能最小值时分子间的距离。这个方程描述势能与距离的关系基本上与图 1.1 中所示结果一致。这个公式常常用在分子间相互作用模拟中的起始点。例如,在计算机模拟中采用它作为分子间势垒(见第 1.10 节)。这个表达式并不是最理想的,因为 $1/r^{12}$ 不能真实地表达排斥势垒(**repulsive potential**)。指数表达式 $\exp(-r/r_0)$ 也许更好,因为在大的距离时原子轨道按照指数形式衰减,而且,轨道的重叠产生了排斥作用。

不带电分子的吸附作用来自于偶极相互作用引起的范德华力(**van der Waals force**)。如果一个分子包含大小为 q 的相反电荷,它们之间的距离是 r ,那么这个分子的偶极矩为 $\mu = qr$ 。小分子的偶极矩(**dipole moment**)通常为大约 1D ($1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)。由于氧原子的电负性,