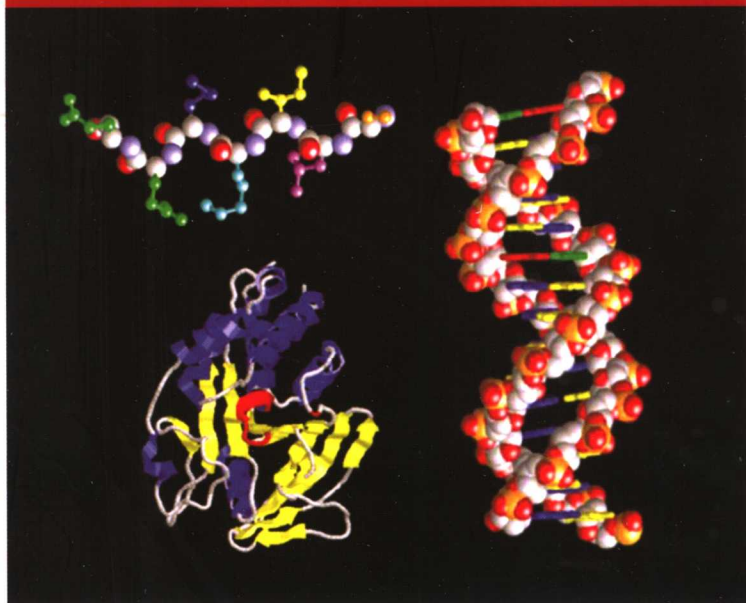


21世纪化学丛书

# 凝胶化学

顾雪蓉 朱育平 编



Chemical Industry Press



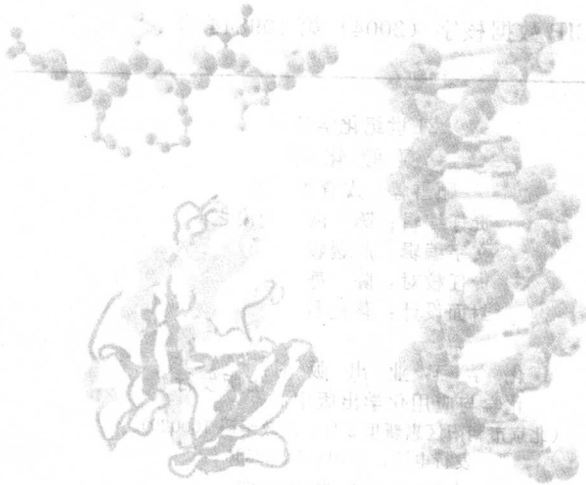
化学工业出版社  
化学与应用化学出版中心

21世纪化学丛书

第 110 号 登 陆 ( 英 )

# 凝胶化学

顾雪蓉 朱育平 编



2005年1月北京第1版 2005年1月北京第1次印刷  
ISBN 7-802-8248-0-73  
元 00.81, 4



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

凝胶化学/顾雪蓉, 朱育平编. —北京: 化学工业出版社, 2004.11  
(21 世纪化学丛书)  
ISBN 7-5025-6243-5

I. 凝… II. ①顾…②朱… III. 凝胶-胶体化学  
IV. 0648.17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 109844 号

---

21 世纪化学丛书

凝胶化学

顾雪蓉 朱育平 编

责任编辑: 陈丽 刘俊之

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 陈静

封面设计: 蒋艳君

\*

化学工业出版社 出版发行  
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 25 $\frac{3}{4}$  字数 458 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6243-5/O·75

定价: 48.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 21 世纪化学丛书

主 编：陈洪渊

副主编：郭子建 黄晓华

编 委：（以姓氏笔画为序）

丁维平 王晓蓉 冯绪胜 吉 民 江 波

孙为银 李 惟 李铁津 吴辉煌 陆 云

陈 军 周志华 顾雪蓉 徐进宜 郭纯孝

颜肖慈 薛宽宏

## 序

化学作为一门基础学科，其专业门类日臻完善；学科内、外渗透融合更趋紧密；新型交叉学科层出不穷。当今化学的研究内容不断突破传统化学的范畴，涉及范围日益广泛；方法手段愈加先进。从应用层面看，化学已深入到国民经济和人民生活的各个方面，成为改善产业结构，推动经济发展，提高人民生活质量和满足社会多元化需要的重要因素。与此同时，化学领域的发展和突破使其凸显出核心科学的地位。

为了更好地把握发展机遇，适应科教兴国、科技卫国发展战略的要求，适应我国经济建设的需要，造就具有基础扎实、知识广博、富有创新精神的复合型人才，化学工业出版社计划组织出版一套《21世纪化学丛书》，并专门成立编委会，确定撰写这套丛书的宗旨和选题方向，并负责推荐各书撰写的专家。这套丛书内容包括材料化学、能源化学、催化化学、配位化学、纳米化学、胶体化学、界面化学、光化学、电化学、天然有机化学、药物化学、高分子化学、凝胶化学、计算化学、组合化学、环境化学、生物化学、食品化学等方面，着重介绍化学各分支学科领域的发展前沿，遵循学科继承、发展与创新的原则，突出反映其中的新知识、新成果、新应用和新趋势的“四新”内容，兼收并蓄，不拘一格，旨在体现化学科学的前瞻性、创见性、科学性和代表性以及学科间的交叉与渗透，力图使其成为一套内容丰富、体系完善、结构严谨、取材新颖的系列丛书。本丛书将由化学工业出版社陆续出版。

参与该丛书编撰的作者在各自的分支领域均具有丰富的科研积累与教学经验，他们创新的科学精神和认真的求实态度，将使该丛书各分册特色鲜明，各具风采。该丛书既介绍学科前沿的研究成果和进展，又反映学科的系统性和覆盖面，务使提高与普及兼顾，基础与实用并重。我们期望该丛书成为化学、化工、材料、环境、生命、医药卫生等相关领域的大专院校师生，科研院所的技术人员，政府和企业部门的管理人员以及其他各领域的化学爱好者有实用价值的综合参考书。

我们相信，通过编委和作者的共同努力，在广大科研和教学人员的积极参与和支持下，《21世纪化学丛书》的出版，将成为更多青年步入化学领域的桥

梁和阶梯，给广大读者带来有用的知识和有益的启示，为我国化学事业的发展起积极的推动作用。

由于编者的水平和时间所限，本丛书各册中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正并积极建议，以使后续的分册越出越好。

编委会

2004年2月

## 前 言

虽然,“凝胶”自古有之,但是,对凝胶的结构、功能、应用系统的深入研究却是近三十来年的事。特别是自20世纪70年代末,美国马萨诸塞州理工学院(MIT)的田中豊一教授发现凝胶的体积相变现象,立即引起世界各国学术界的高度重视。人们看到了凝胶巨大的应用前景,纷纷加强对凝胶,特别是智能凝胶的理论和应用研究。其中,日本和美国走在最前列。从1997年日本NTS出版的由200多位从事凝胶理论与应用开发研究的学者专家撰写的1000多万字的“凝胶手册”一书,总结了日本近二三十年来在凝胶方面的研究成果,书中引用文献资料达1900多篇,可见研究工作开展之广泛。迄今,凝胶化学已成为化学领域中一门新兴的学科。凝胶化学获得的许多研究成果大大促进了医药、卫生、食品、化学、电子、建筑、农林等各个领域的技术革新。

编者近十多年来一直从事凝胶方面的科研工作,收集了大量国内外有关凝胶的基础理论和应用研究方面的资料。应陈洪渊院士和化学工业出版社的特约,编写了这本“凝胶化学”。参照前述“凝胶手册”内容安排,本书也包括了凝胶的基础理论、凝胶的功能和凝胶的应用三部分内容。共分5章,第1章绪论简介了凝胶的定义、分类、特性和发展史;第2章介绍凝胶的制备方法及凝胶点和溶胶平衡的定义和测定法;第3章阐述凝胶的结构和解析方法;第4章叙述凝胶的功能;第5章则为凝胶在各领域中的应用。每章所占篇幅依序增加,第5章所占篇幅最大。虽然,开发应用是建立在凝胶化学的基础理论,特别是凝胶功能的基础之上,但是,读者不一定要先读完前几章后才看第5章。第5章以实例介绍各类凝胶在各领域中的应用开发状况和前景,对每一应用都简单阐明应用某类凝胶的原理,并配较多图像。相信该章对非化学专业,特别是上述各个领域的技术人员的技术革新工作有所启迪。因而,本书不但适合化学专业的科技人员参阅,同时,对从事医药、卫生、食品、日用品、电子电器、农林园艺、建筑、军事、体育器械等领域的广大工程技术人员和决策者们也是一本有用的参考书。

本书编写过程得到南京大学化学化工学院领导支持、帮助,蒋锡群教授、沈群东副教授、朱丹和陈葳博士协助搜集文献资料,并做了大量文字工作,保

证了编写工作进行顺利，在此表示衷心感谢。由于编者水平有限，书中错误在所难免，恳盼广大读者指正。

编者  
2004年7月



## 内 容 提 要

本书是 21 世纪化学丛书之一。凝胶是一种特殊的分散体系，其中胶体颗粒或高聚物分子互相联结，形成空间网状结构，在网状结构的孔隙中充满了液体（在干凝胶中的分散介质也可以是气体）。本书对凝胶的定义、类型、特性、制备方法、结构和解析方法、功能及应用进行了详实的论述。

全书理论充实先进，层次清晰，理论与实用相结合。

本书适合相关专业的大专院校师生，科研院所的科研和技术人员，以及其他各领域的化学爱好者参考使用。

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 凝胶的定义 .....	1
1.2 凝胶的类型 .....	2
1.2.1 依据来源分类 .....	2
1.2.2 依据交联方式分类 .....	2
1.2.3 依据凝胶的交联结构及其尺寸分类 .....	3
1.2.4 依据凝胶尺寸分类 .....	4
1.2.5 依据介质类型分类 .....	5
1.3 凝胶的特性 .....	5
1.4 凝胶化学发展简史 .....	6
1.4.1 溶胶-凝胶转化理论的发展 .....	6
1.4.2 凝胶工业的发展与展望 .....	7
参考文献 .....	12
<b>第 2 章 凝胶的制备方法、凝胶点和溶胀平衡</b> .....	14
2.1 凝胶的制备方法 .....	14
2.1.1 化学凝胶的制法 .....	14
2.1.2 物理凝胶的制备方法 .....	20
2.2 凝胶点与凝胶点测定方法 .....	24
2.2.1 凝胶点的定义与理论预测 .....	24
2.2.2 凝胶点的测定方法 .....	28
2.3 溶胀的基础理论和溶胀平衡 .....	36
2.3.1 溶胀的基础理论 .....	36
2.3.2 溶胀平衡 .....	41
2.3.3 体积相变 .....	42
2.4 溶胀速度理论 .....	46
2.4.1 凝胶网络的溶胀速度理论 .....	46
2.4.2 临界松弛和相分离 .....	51
2.4.3 速度理论的应用与实例 .....	51
参考文献 .....	54

<b>第 3 章 凝胶的结构与结构解析方法</b> .....	57
3.1 凝胶结构 .....	57
3.1.1 静态结构 .....	58
3.1.2 动态结构 .....	67
3.2 测定凝胶结构的方法 .....	72
3.2.1 红外分光 .....	72
3.2.2 X 射线和中子散射 .....	80
3.2.3 核磁共振 .....	88
3.2.4 显微镜 .....	101
参考文献 .....	117
<b>第 4 章 凝胶的功能</b> .....	120
4.1 凝胶的特性与功能 .....	120
4.2 吸水性 (吸湿性、保水性) .....	121
4.2.1 高吸水性树脂 .....	121
4.2.2 面向卫生材料的高吸水化 .....	125
4.2.3 用于其他领域的吸水性树脂的高吸水化 .....	126
4.3 缓释性与 DDS .....	127
4.3.1 水凝胶在 DDS 中的应用 .....	127
4.3.2 高分子凝胶的溶胀和收缩行为 .....	128
4.3.3 凝胶溶胀变化和对药物释放的功效 .....	134
4.3.4 利用凝胶的结构变化控制药物释放 .....	139
4.4 吸附与分离性 .....	144
4.4.1 吸附性 .....	144
4.4.2 凝胶浓缩溶剂的特性和溶剂混合液通过凝胶膜分离的特性 .....	148
4.4.3 凝胶与生物物质的相互作用 .....	158
4.5 输送和渗透性 (物质扩散性) .....	168
4.5.1 物质在 高分子凝胶中扩散的理论 .....	169
4.5.2 扩散系数的测定方法 .....	170
4.5.3 研究实例 .....	172
4.6 附载性与吸油性 .....	179
4.6.1 固定化 .....	179
4.6.2 油凝胶化剂 .....	186
4.7 光学性质 .....	195
4.7.1 光透射性 .....	195

4.7.2 替代玻璃体的材料 .....	199
4.8 能量转换性 .....	203
4.8.1 化学力学高分子凝胶 .....	203
4.8.2 信息变换性 .....	215
4.9 电性能和形状记忆特性 .....	222
4.9.1 凝胶的电性能 .....	222
4.9.2 形状记忆性 .....	227
4.10 微凝胶的流变性和水凝胶的生物相容性 .....	232
4.10.1 微凝胶 .....	232
4.10.2 水凝胶的生物相容性 .....	236
参考文献 .....	244
<b>第5章 凝胶的应用</b> .....	<b>250</b>
5.1 卫生用品 .....	250
5.1.1 纸尿裤 .....	250
5.1.2 卫生巾 .....	255
5.2 生活日用品 .....	259
5.2.1 化妆品 .....	259
5.2.2 芳香除臭剂 .....	270
5.2.3 宠物用品 .....	273
5.2.4 一次性怀炉 .....	275
5.2.5 家庭废油处理剂 .....	277
5.3 食品包装 .....	278
5.3.1 食品保鲜用吸水片 .....	278
5.3.2 食品保鲜用的多功能包装材料 .....	283
5.3.3 用于食品运输的保冷剂 .....	285
5.3.4 食品加工用的接触除水片 .....	287
5.4 医药和医疗 .....	290
5.4.1 培养细胞的凝胶 .....	290
5.4.2 凝胶在整形外科中的应用 .....	292
5.4.3 软质隐形眼镜 .....	297
5.4.4 医疗用的吸收性水凝胶 .....	302
5.4.5 生物黏附性凝胶及其应用 .....	305
5.4.6 皮肤粘贴剂和抗炎症的软膏剂 .....	309
5.4.7 用凝胶控制药物释放 .....	311

5.4.8	医疗传感器 .....	316
5.4.9	活细胞封入水凝胶 .....	318
5.5	农业与园艺 .....	324
5.5.1	混合 SAP 的土壤特性 .....	324
5.5.2	在干燥地区应用 SAP 经营农业的例子 .....	329
5.6	土木工程 .....	330
5.6.1	水溶胀橡胶 .....	330
5.6.2	防结露 .....	333
5.6.3	耐火材料 .....	337
5.7	化学工业 .....	340
5.7.1	凝胶作为分离介质的利用 .....	340
5.7.2	吸油性凝胶及其应用 .....	344
5.7.3	高吸水凝胶在油水分离方面的应用 .....	347
5.7.4	凝胶用作潜热蓄热材料 .....	348
5.7.5	电泳中的应用 .....	351
5.8	电子、电机工业 .....	355
5.8.1	通讯电缆 .....	355
5.8.2	电池 .....	361
5.8.3	传感器 .....	375
5.9	体育和娱乐产业 .....	386
5.9.1	凝胶在体育用品中的应用 .....	386
5.9.2	人造雪 .....	388
	参考文献 .....	392

# 第1章 绪 论

## 1.1 凝胶的定义

凝胶是什么？可能很多人回答不出。但是，人们对于豆腐、果胶、肉、眼球、隐形眼镜、高吸水树脂等并不陌生。其实这些物质都是凝胶。对于凝胶，迄今还没有一个完全令人满意的定义，在一般高分子化学教科书中，通常这样定义凝胶：“交联的体型聚合物网络中包含溶剂或者单体、低聚物时为凝胶状态，称作凝胶”<sup>[1]</sup>。或者“体型缩聚反应进行到一定程度，反应体系的黏度突然增加，并且出现具有弹性的凝胶，这种现象称作凝胶化，此时，体系中包含了两部分，一部分是凝胶，是巨型网络结构，不溶于一切溶剂；另一部分是溶胶，其分子量较小，被笼罩在凝胶的网络结构中”<sup>[2]</sup>。因而，凝胶无流动性，但是，由于包含大量低分子而大大降低了体型聚合物的强度。也就是说，交联的具三维网络结构的高分子，在溶剂中，吸收一定量的溶剂而使高分子网络溶胀，但不溶解。随交联高分子的化学组成、交联密度和各种外界因素的影响，凝胶的形态可以在黏稠液体状到具有一定硬度的固体之间变化，即凝胶是介于固体和液体之间的一种物质状态。在一些物理化学教材中，将凝胶归入胶体范畴，认为凝胶是胶体的一种存在形式，指出：“凝胶是一种特殊的分散体系，其中胶体颗粒或高聚物分子互相联结，形成空间网状结构，在网状结构的孔隙中充满了液体（在干凝胶中的分散介质也可以是气体）”<sup>[3]</sup>。

交联高分子的交联键不一定是化学的共价键，也可以通过诸如氢键等次价键，或者链段相互互穿、缠结等方式形成交联结构。我们用图 1-1 图示高分子交联结构、溶解与溶胀、固体与液体及凝胶的概念。

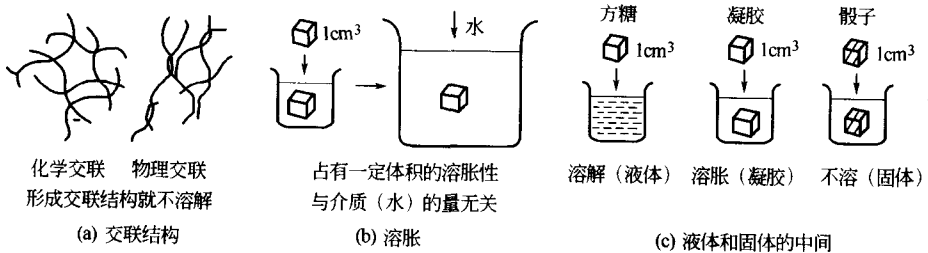


图 1-1 溶液、凝胶、固体概念示意

## 1.2 凝胶的类型

凝胶是由三维网络结构的高分子和充塞在三维网络链段间隙中的介质构成，介质可以是气体，但一般情况下介质皆为液体，因此，可将凝胶看作是高分子三维网络包含了液体（溶剂）的膨润体。凝胶种类繁多，可以依据凝胶的来源、构成其的高分子网络的交联方式、形态和尺寸、溶剂类型等进行分类。

### 1.2.1 依据来源分类

依来源可分为天然凝胶和合成凝胶两大类。天然凝胶由生物体制备，例如，琼脂、魔芋、肌肉、蛋白质等都是凝胶；合成凝胶是通过人工合成出交联高分子，同时或再令吸收溶剂而成的凝胶，例如，隐形眼镜、高吸水性树脂、芳香剂等。无论天然的还是合成的凝胶都有单组分与多组分之分。

天然凝胶包含的种类繁多，人类食品很多都是凝胶，人体本身除骨头和牙齿等硬组织外，都大量的水，例如肌肉、血管、角膜、晶状体、玻璃体、神经轴索等都是凝胶。因此，广义地说包括人类在内的生物体是由凝胶构成的也并非言过其实。为提高合成凝胶的生物适应性，常将合成物与生物成分配合起来，使具有特殊的生物功能，称为杂化凝胶。杂化凝胶可以作为能与生物组织融合的填补材料和人造内脏器材，例如，人造皮肤<sup>[4]</sup>、人造角膜<sup>[5]</sup>等医用材料，因而受到极大重视。

### 1.2.2 依据交联方式分类

依据构成凝胶的交联高分子的交联方式可分为化学交联和物理交联两大类。化学交联是高分子链段间以共价键交联起来，这种交联键很牢固，使高分子只发生溶胀，而不能熔融更不会溶解。大多合成凝胶属这一类型。通常在合成高分子时加入交联剂进行聚合，或者通过线型或支化型高分子链中官能团相互反应而形成这种共价交联键。物理交联包括由氢键、库仑力、配位键及物理缠结等形成的线型分子间的交联。准确说，物理缠结不能称为交联，但它能构成凝胶。大多数天然凝胶是依靠高分子链段相互间可形成氢键而成为交联结构的，例如蛋白质凝胶，这种氢键会因加热等而被破坏，使凝胶变成溶胶；库仑力交联是带不同电荷的高分子电解质相互间形为多离子络合物，或者加钙等多价离子到高分子电解质中生成离子键而造成的，这种交联在交变 pH 或离子强度等破坏库仑力的条件下，都能使凝胶转变成溶胶；配位键交联是由高分子上的极性基团与配位物质相互间形成的交联，也会因外界条件变化而受破坏，使凝胶变成溶胶；由于高分子分子量巨大或者支化严重而使高分子相互缠结构成的凝胶不同于上述其他物理交联凝胶，它的交联点是不定的，结合力极弱，凝胶形态极不稳定，随时间推延，高分子会逐渐分散到溶剂中成为溶液。

### 1.2.3 依据凝胶的交联结构及其尺寸分类

交联的高分子因与不同溶剂的相互作用不同，成凝胶时，如图 1-2 所示，高分子链段能以比较舒展的状态存在，也可以收缩成线圈状，甚至球状存在。依据交联点分布情况可分为交联点均匀分布的均质凝胶和交联点疏密很不均匀的非均质凝胶。

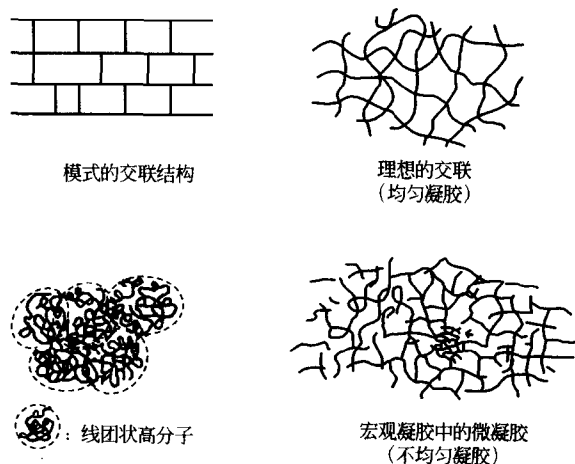


图 1-2 交联点分布状况示意

凝胶中高分子网络的尺寸大小常以交联点间的平均距离，即平均相邻两交联点间链段（称有效链）的平均分子量 $\overline{M}_c$ 表示。也有用测定溶剂中的水或者其他物质通过情况来计算网络实际空间尺寸的。前者 $\overline{M}_c$ 可通过测定交联高分子的溶胀度，再按 Flory 公式计算出：

$$\frac{\overline{M}_c \frac{1}{2} - \chi_1}{\rho_2 V_1} = Q^{5/3} \quad (1-1)$$

式中， $\chi_1$  为 Huggins 参数； $\rho_2$  为高分子密度； $V_1$  为溶剂的摩尔体积； $Q$  为平衡溶胀比，即交联高分子溶胀平衡后的体积与溶胀前的体积之比。此外还可用动态弹性率等方法来求 $\overline{M}_c$ 。

后者关系到膜渗透和缓释性等应用，具有实用意义。通常都是将交联高分子材料制成膜状，测定已知大小的溶质，如细胞、酶、特定蛋白质或染料等透过膜的速度或者加压下水的透过性，而求出网络（孔径）大小。

用射线辐照聚乙烯醇水溶液，发生自由基交联反应而生成比较均匀的网络结构凝胶膜。用溶胀法和测透水率法获得的凝胶中网络大小示于表 1-1。可见



由透水性求得的尺寸比由溶胀率求算出的小了一个数量级。这是因为测透水性，水通过的是成线圈状的，并且水合了的高分子网络的实质性细孔径，而由溶胀率求算出的是交联点间的平均链段分子量再折算出的长度，与实际孔径相差甚远。

表 1-1 交联聚乙烯醇网络的尺寸

溶 胀 比	由透水性测定计算的细孔半径	由溶胀率计算出的相邻交联点间平均距离
8.77	1.7	18
11.9	1.9	27
15.3	2.5	36
17.8	2.7	43

### 1.2.4 依据凝胶尺寸分类

依凝胶尺寸分为微凝胶和宏观凝胶两类。微凝胶是极其微小的，由线型分子内交联构成的网络，或者几根分子间发生交联的网络与所含溶剂组成。通常在分子稀溶液中，高分子相互间距离较远，不易发生分子间交联，而易发生同一根分子链段间的交联作用，成为分子内交联；稀溶液中或者乳液聚合的微小乳胶粒子中也会发生分子间的交联，但只能是几根分子间的交联。这种微交联网络形成很小的微凝胶，微凝胶随交联反应的进行，与溶剂相容性下降而成极细微的粒子沉淀下来。也有不沉淀的，但毕竟微凝胶是各根高分子自身交联或几根分子交联的凝胶，与不具交联结构的高分子在溶剂中以分子状态均匀分散的高分子溶液是完全不同的。这种微凝胶分散在溶剂中，形成的“溶液”黏度低，容易涂布，干燥后粒子黏附成牢固的膜，因而是涂料的很有用的基料。

宏观凝胶成块状，极端情况下所有高分子都交联起来成为一个巨大分子的溶胀体，通常就称为凝胶。为区别微凝胶而称为宏观凝胶。宏观凝胶内部交联点的分布通常是不均匀的。这是因为合成凝胶中的交联聚合物时，最常用的方法是将单体与交联剂混合一起进行聚合反应，由于单体和交联剂的反应活性往往不同，使交联反应可能优先发生，或者最后发生，使交联点在聚合物中集中于某些特定部位，使所成宏观凝胶为非均质凝胶（见图 1-2），这些交联点

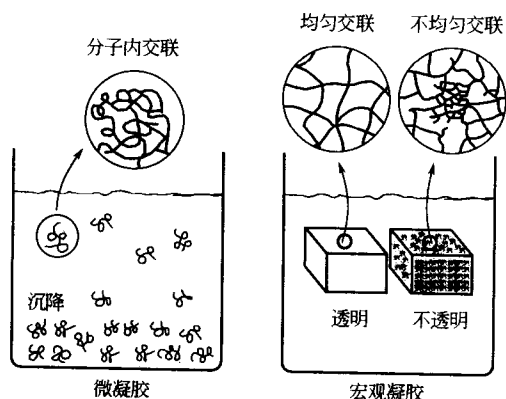


图 1-3 微凝胶与交联点分布不同的宏观凝胶