

21世纪化学丛书

胶体化学

冯绪胜 刘洪国 郝京诚 等编著



Chemical Industry Press

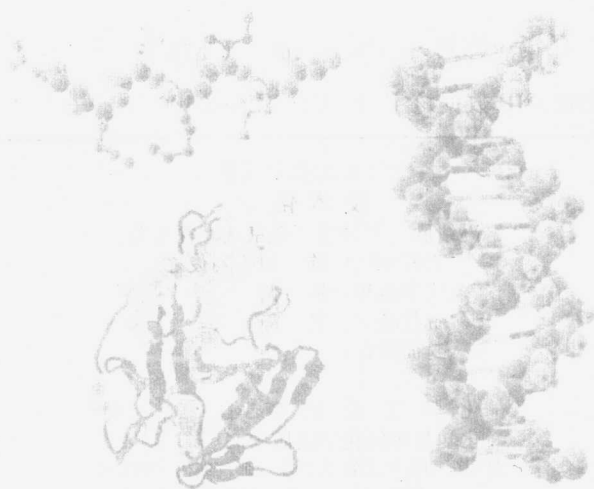


化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

21世纪化学丛书

胶体化学

冯绪胜 刘洪国 郝京诚 等编著



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

胶体化学/冯绪胜, 刘洪国, 郝京诚等编著. —北京:
化学工业出版社, 2005.2
(21 世纪化学丛书)
ISBN 7-5025-6335-0

I. 胶… II. ①冯…②刘…③郝… III. 胶体化学 IV. 0648

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 120400 号

21 世纪化学丛书

胶 体 化 学

冯绪胜 刘洪国 郝京诚 等编著

责任编辑: 陈 丽 刘俊之

文字编辑: 周 倜

责任校对: 吴 静

封面设计: 于剑凝

*

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

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 233 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6335-0/O·80

定 价: 26.00 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、科技兴国发展战略的要求，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

具有悠久历史的胶体化学，是化学学科中的一个重要分支。随着科学的发展和技术的进步，胶体化学这一古老的学科正焕发出青春，处在蓬勃发展的新时期。胶体化学的理论和技术的进步已广泛应用于化工、石油开采、催化、涂料、造纸、农药、纺织、食品、化妆品、染料、医药和环境保护等工业部门和技术领域。

但目前在这些部门中工作的管理者和技术人员缺乏这方面的理论知识，使相关技术问题的解决存在一定的困难。另一方面，在我国高等学校的化学学科的课程设置中，胶体化学是作为物理化学的一部分，因学时所限，讲授内容很少。所以，即使化学学科的本科毕业生，对这门学科的了解也很肤浅。正如美国著名胶体化学家 Paul C Himenz 所说：“学生在取得了化学学位之后，很可能还不知道什么是胶体与界面化学。”在实践中应用胶体化学的知识来解决技术问题有一定的困难。鉴于此，为了适应胶体化学新发展，促进胶体化学的学科发展和技术的进步，满足广大科技工作者和高等学校相关专业师生的需要，本书在重点介绍胶体化学的基本概念和基础理论的同时，又适时地加入了目前胶体化学发展的最新成果，从而具有前沿性、科学性和先进性，以及各学科之间相互交叉、相互渗透，展示其广泛的应用前景。

本书首先介绍胶体化学的基本概念、基本理论和基本知识，特别注重理论和概念的新发展；最后介绍胶体化学新的重要应用领域，注重理论联系实际，特别是联系胶体化学在功能性纳米材料方面的开发研究中的应用，重点阐明应用胶体化学基本原理解决实际问题时的思路和方法。采用大量的最新研究成果，其中包括作者及其合作者的部分研究成果。由于胶体化学所研究的体系和问题处于多学科边缘相互交叉的研究领域，内容十分丰富，涉及面广，限于篇幅，本书只介绍其中重要的热点应用领域，供读者参考。同时本书又是一本科普读物，非化学专业的读者可以从中了解胶体化学的基础知识和应用技术，为相关工作奠定基础。有兴趣从事胶体化学研究的读者，可进一步查阅有关专著和本书的参考文献。

本书由冯绪胜教授主持完成。第 1~4 章、第 7 章由冯绪胜教授编写；第 5 章、第 6 章由郝京诚教授编写；第 8 章由刘洪国副教授编写；第 9 章由黄锡荣教授编写；研究生张立娟为本书录入了第 1~4 章、第 7 章的文字并绘制了

表和插图。著名胶体化学家杨孔章教授对本书的编写给予了热情的鼓励和支持，对大纲提出了许多有益的意见，并审阅全文，使作者颇受教益，在此表示深切的谢意。限于作者水平，不足之处在所难免，欢迎广大读者批评指正。

编 者

2004 年 7 月于济南

内 容 提 要

全书共分 9 章,第 1~7 章介绍胶体化学的基本概念、基本理论和基本知识,特别注重理论和概念的新发展;第 8 章、第 9 章介绍胶体化学新的重要应用领域,注重理论联系实际,特别是联系胶体化学在功能性纳米材料方面的开发研究中的应用,重点阐明应用胶体化学基本原理解决问题时的思路和方法。同时本书又是一本科普读物,非化学专业的读者可以从中了解胶体化学的基础知识和应用技术,为相关工作奠定基础。

本书可供从事胶体化学研究的科技工作者和高等学校相关专业的师生阅读。

目 录

绪论	1
0.1 胶体化学的历史发展 ^[1]	1
0.2 胶体化学与分散体系	2
0.3 胶体化学的研究内容 ^[5]	4
0.4 胶体化学的发展前景 ^[6]	5
参考文献	8
第1章 纯液体的界面性质	10
1.1 表面张力和表面自由能	10
1.1.1 表面分子的受力状态	10
1.1.2 表面张力	11
1.1.3 表面自由能	11
1.2 表面热力学基础	12
1.2.1 纯液体的表面热力学量	12
1.2.2 吉布斯 (Gibbs) 表面热力学函数	13
1.3 弯曲液体表面的一些现象	14
1.3.1 弯曲液体表面下的附加压力	14
1.3.2 毛细管上升现象	17
1.3.3 弯曲液面上的饱和蒸气压	18
1.4 液体表面张力的测定方法	19
1.4.1 毛细管上升法	19
1.4.2 挂环法	19
1.4.3 滴重法 ^[4]	20
1.4.4 最大泡压法 ^[7,8]	20
1.4.5 吊片法	21
1.5 影响表面张力的因素	22
1.5.1 物质的本性	22
1.5.2 温度	22
1.5.3 压力	23
参考文献	23

第2章 溶液表面性质	24
2.1 溶液的表面张力	24
2.2 溶液表面的吸附	25
2.2.1 溶液表面过剩量的定义	25
2.2.2 Gibbs 吸附公式	26
2.2.3 溶液表面吸附层的结构	28
2.3 液体与固体的界面	29
2.3.1 液体在固体表面的润湿作用	29
2.3.2 接触角的测定及其影响因素	31
参考文献	35
第3章 胶体分散体系的物理化学性质	36
3.1 溶胶的动力学性质	36
3.1.1 布朗运动 ^[1]	36
3.1.2 力场中的沉降作用和沉降分析原理	37
3.1.3 离心力场中的沉降作用 ^[2]	39
3.1.4 扩散	40
3.2 溶胶的光学性质	41
3.2.1 丁达尔效应	41
3.2.2 Rayleigh 散射	42
3.2.3 溶胶的散射现象 ^[3]	46
3.3 电学性质	49
3.3.1 溶胶粒子表面上电荷的来源	49
3.3.2 扩散双电层理论	50
3.3.3 动电现象	57
3.4 胶体的稳定性	63
3.4.1 电解质对溶胶的聚沉作用	63
3.4.2 胶体稳定性理论	65
参考文献	71
第4章 高分子溶液	72
4.1 高分子溶液的形成	72
4.1.1 高分子化合物的溶解规律	72
4.1.2 混合熵和混合焓	73
4.2 高分子化合物的分子量	73
4.2.1 平均分子量和分子量分布	73

4.2.2	溶液的黏度和高分子的大小·····	75
4.2.3	分子量的测定方法·····	76
4.3	溶液中的高分子化合物·····	77
4.3.1	溶液中的高分子形态·····	77
4.3.2	溶液中高分子的大小和链节的分布·····	78
4.4	高分子溶液的渗透压·····	80
4.4.1	渗透现象和渗透压·····	80
4.4.2	聚电解质的渗透压——唐南 (Donnan) 平衡 ·····	82
4.4.3	渗透压的测量·····	84
	参考文献 ·····	85
第 5 章	表面活性剂 ·····	86
5.1	表面活性剂的结构和分类 ^[1,2,3] ·····	86
5.1.1	表面活性和表面活性剂的定义·····	86
5.1.2	表面活性剂的结构特征·····	88
5.1.3	表面活性剂的分类·····	88
5.2	表面活性剂的 HLB 值 ^[5] ·····	91
5.3	表面活性剂有序聚集体溶液 ^[1,2] ·····	94
5.3.1	表面活性剂在溶液表面上的吸附·····	94
5.3.2	表面活性剂溶液中的初级聚集体——胶束的形成与临界 胶束浓度 ^[1,2,3] ·····	96
5.3.3	囊泡 ^[12] ·····	98
5.3.4	溶致液晶 ·····	100
5.3.5	海绵相 (L ₃ -相) ^[16] ·····	101
5.4	表面活性剂的几种重要作用 ^[1,2] ·····	102
5.4.1	增溶作用 ·····	102
5.4.2	润湿作用 ·····	103
5.4.3	分散作用 ·····	104
5.4.4	乳化作用 ·····	105
5.4.5	起泡作用 ·····	106
	参考文献·····	108
第 6 章	乳状液、微乳液 ·····	109
6.1	乳状液的制备与性质 ·····	109
6.1.1	乳状液的制备 ^[1] ·····	109
6.1.2	乳状液性质的测定 ^[2] ·····	110

6.1.3	乳状液稳定性的测定	111
6.2	表面活性剂在化妆品中的应用	113
6.2.1	表面活性剂在化妆品中的乳化及增溶作用 ^[3]	113
6.2.2	液晶类化妆品 ^[4]	114
6.3	生物膜与表面活性剂	115
6.3.1	生物膜中的表面活性剂	115
6.3.2	模拟生物膜	116
6.4	食品用表面活性剂	117
6.5	乳液聚合	117
6.5.1	乳液聚合过程的四个阶段	118
6.5.2	乳液聚合用乳化剂	119
6.5.3	乳化剂对聚合反应的影响	119
6.5.4	聚合物乳液的稳定性	120
6.6	洗涤用品	121
6.6.1	洗涤机理	122
6.6.2	洗涤用表面活性剂	123
6.6.3	增效助表面活性剂	124
6.7	农药微乳剂	124
6.7.1	高的稳定性	125
6.7.2	高的传递效率	125
6.7.3	促进向动植物组织内部的渗透	125
	参考文献	126
第7章	分散体系的流变性质	127
7.1	流变性质的基本概念与规律	127
7.1.1	基本概念	127
7.1.2	稀分散体系的黏度	128
7.2	浓分散体系的流变类型	130
7.2.1	塑性流体	131
7.2.2	假塑性流体	132
7.2.3	胀性流体	132
7.2.4	触变性流体	133
7.3	流变参数的测定	134
7.3.1	毛细管黏度计	135
7.3.2	同轴转筒型黏度计	135

7.3.3 锥板型黏度计	136
7.4 黏弹性	136
7.4.1 基本概念	136
7.4.2 黏弹性的力学模型	137
7.4.3 Weissenberg 效应	140
7.4.4 Toms 效应	140
参考文献	141
第8章 微乳液法制备功能纳米粒子	143
8.1 纳米粒子概述	143
8.1.1 纳米粒子的性质与功能	143
8.1.2 纳米粒子的分类	144
8.1.3 纳米粒子的制备方法	144
8.2 纳米粒子大小和形态的控制	145
8.2.1 胶束微乳液法制备纳米粒子的一般原理	145
8.2.2 反胶束微乳液法合成纳米粒子时粒子形状和大小的控制	146
8.2.3 纳米粒子的分离	159
8.3 新型反胶束微乳液法及与其他方法的结合	159
8.3.1 新型反胶束微乳液法	159
8.3.2 微乳液法与其他方法的结合	164
8.4 金属和化合物纳米粒子的制备	166
8.4.1 金属纳米粒子	167
8.4.2 氧化物纳米粒子	167
8.4.3 硫化物、硒化物、碲化物纳米粒子	167
8.4.4 卤化物纳米粒子	167
8.4.5 含氧酸盐纳米粒子	167
8.4.6 复合氧化物纳米粒子	168
8.4.7 水溶性盐的固体纳米粒子	168
8.5 复合无机纳米粒子的制备	169
8.5.1 具有均匀结构的复合氧化物纳米粒子	169
8.5.2 具有核/壳结构的无机复合物	171
8.5.3 发光无机复合结构	173
8.6 无机/聚合物复合纳米粒子的制备	175
8.6.1 原位聚合复合法	175
8.6.2 原位形成无机粒子复合法	176

8.7 小结	178
参考文献	178
第9章 反胶束在生物技术领域中的应用	183
9.1 反胶束中酶催化反应研究	183
9.1.1 反胶束性质与微型反应器	183
9.1.2 酶在反胶束体系中的定位	183
9.1.3 酶在反胶束体系中的催化活性与选择性	184
9.1.4 反胶束体系中酶分子的构象	187
9.1.5 反胶束中酶的稳定性	188
9.1.6 反胶束体系中酶催化反应的动力学模型	188
9.1.7 反胶束酶在生物合成与转化中的应用	191
9.2 微乳液凝胶及其固定化酶	192
9.2.1 微乳液凝胶	192
9.2.2 微乳液凝胶固定化脂肪酶	194
9.3 反胶束萃取蛋白质	196
9.3.1 基本原理	197
9.3.2 表面活性剂的影响	197
9.3.3 亲和反胶束萃取技术	198
9.4 反胶束介质中生物分析	199
9.4.1 酶法分析	199
9.4.2 酶免疫分析	200
9.4.3 蛋白质波谱分析	200
参考文献	200

绪 论

0.1 胶体化学的历史发展^[1]

1861年,英国化学家 T. Graham 首次提出了“胶体”这个名词。在研究溶液中溶质分子的扩散速率时,他做了这样的实验:将一块羊皮纸缚在一玻璃筒下端,筒内装有要研究的溶质的水溶液,然后将筒浸入水中。经过一段时间后,测定水中溶质的浓度,求得了溶质透过羊皮纸的扩散速率。通过实验,他发现有些物质如无机盐、白糖等,可以透过羊皮纸,并且扩散速率很快;另一类物质如明胶、单宁、蛋白质、氢氧化铝等,扩散速率缓慢,而且极难甚至不能透过羊皮纸。当溶剂蒸发时,前一类物质易生成晶体析出,后一类物质则不形成晶体,而形成黏稠的胶状物质。根据这些现象,他把物质分为两类:称前者为类晶质 (crystalloid),后者为胶体 (colloid)。“胶体”这一名称是从希腊文 $\kappa ο λ λ α$ 而来。后来随着科学的发展,经过多次实验的证实,发现这样的分类并不合适。因为许多晶体物质在适当的介质中,也能形成具有胶体特征的体系。例如,把氯化钠分散在酒精中,就具有扩散缓慢、不能透过半透膜等性质。因此,应当把胶体看作是处在一定分散范围的物质的一种存在状态,而不是某一类物质固有的特性。所以,现在“胶体”是指那些具有高度分散的体系。

20 世纪初,人们把胶体区分为两类:亲液胶体 (lyophilic colloid) 和憎液胶体 (lyophobic colloid)。容易与水作用的蛋白质、明胶等与水形成的胶体溶液叫做亲液胶体。而那些本质上不溶于水的物质,必须经过适当处理后,才可以将它分散在水中,这样形成的体系则叫做憎液胶体。例如金溶胶、硫化砷溶胶等,都是典型的憎液胶体。

亲液胶体和憎液胶体有着本质上的区别。前者属于热力学稳定体系,后者是热力学不稳定体系。至于在扩散等性质上的相同,仅仅是表观上的类似,不能因此而混淆两者的本质区别。所以从 20 世纪 50 年代起,就开始把亲液胶体改为大分子 (或高分子) 溶液,把憎液胶体称为胶体分散体系或溶胶。

高分子溶液中溶质分子与胶体分散体系中的粒子的粒度具有相同的数量级,也具有分散性和组成不确定性,这就导致它们有许多共同的物理性质。特

别是近年来发现高分子化合物能强烈影响胶体的稳定和絮凝以及流变性等，还可以与表面活性剂相互作用，开拓了新的应用领域。因此高分子溶液也应当作为胶体化学重要内容之一。把胶体体系分为以下三大类比较确切。

① 分散体系，包括粗分散体系和胶体分散体系。由于体系有很高的表面自由能，是属于热力学不稳定体系。

② 高分子（或大分子）溶液，因为没有界面，体系无界面能存在，所以是热力学稳定体系，与上述分散体系不同，能自动形成大分子溶液。

③ 缔合胶体，即胶体电解质。它也是热力学稳定体系。现在工业上用得很多的表面活性剂，就属于缔合胶体。

胶体化学从 19 世纪下半叶到 20 世纪 40 年代发展迅速，有关胶体的界面性质、动力性质、光学性质、电性质、流变性以及稳定性的基本规律相继得以揭示^[2]，这对解决溶胶、乳状液、小乳状液、微乳状液、泡沫及凝胶的形成、稳定及破坏等有重要的指导作用。胶体化学是研究胶体分散体系的物理化学性质的一门科学。它不仅和工农业生产有着密切的关系，而且和生命科学紧密相关。在研究动植物的生命现象时，随处都会遇到胶体体系。从胶体化学的观点来说，人体就是典型的胶体体系，因为细胞、血液、淋巴液、肌肉、脏器、软骨、皮肤、毛发等都属于胶体体系。因此，生物体内发生的许多生理变化和病理变化与胶体的性质有联系。另外，许多药物、消毒剂、杀虫剂等也是以胶体形式生产和使用。因而对于医学工作者来说，学习一些胶体体系的基本知识是很有必要的。

0.2 胶体化学与分散体系

(1) 分散体系^[3,4]

自然界中存在的绝大多数实际体系，都不是纯物质，而是一种或几种物质以某种程度分散在另一种物质中形成的体系，称之为分散体系。在分散体系中，以粒子状态存在的不连续相称为分散相，而粒子所处的介质称为分散介质，即连续相。例如食盐水溶液，食盐是分散相，水则是分散介质。分散体系又分为均相分散系和多相分散系。低分子溶液与高分子溶液为均相分散系。溶胶与粗分散系为多相分散系。粒子被分散得越小，即分散程度越高，体系内的界面面积也就越大。从热力学观点来看，此类体系也就越不稳定。这表明粒子的大小直接影响体系的物理化学性质。若以 1cm^3 的水为例，在三维方向上各切割一次，小立方体就变成了 8 块，总表面积从 6cm^2 增加到 12cm^2 。水的表面积每增加 1m^2 ，需对其做功 72.8mJ ，那么这一次切割将使体系的表面能增加 0.044mJ 。如果不断地切割下去，其表面积和表面能的变化就如表 0.1