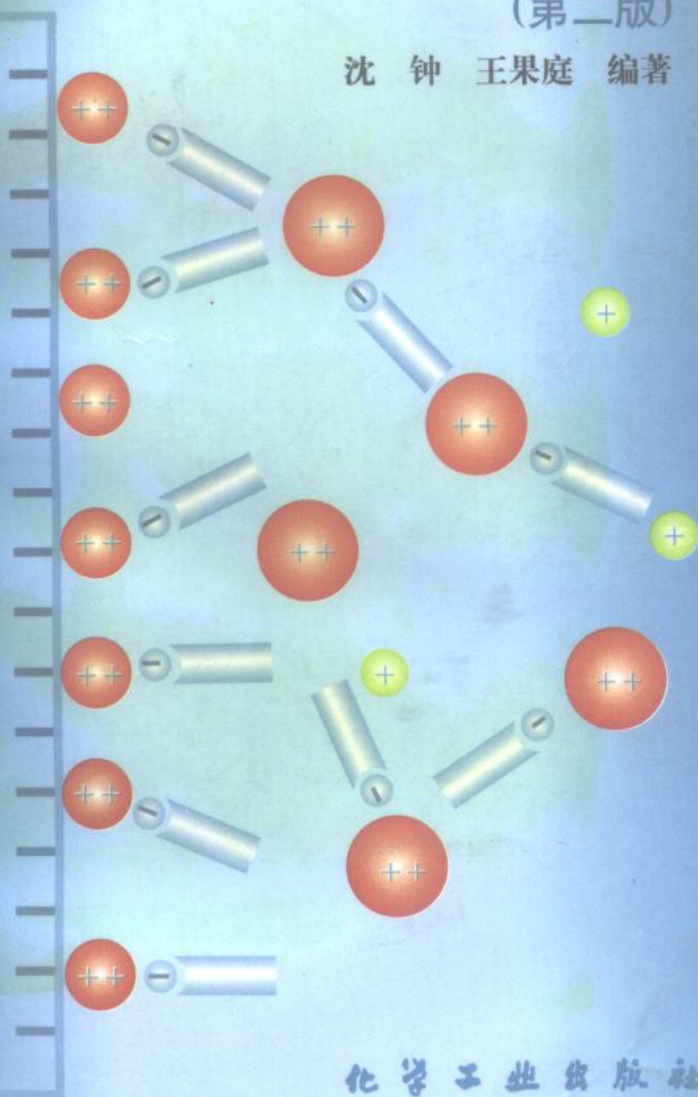


胶体与表面化学

(第二版)

沈 钟 王果庭 编著



化学工业出版社

胶体与表面化学

(第二版)

沈 钟 王果庭 编著

化学工业出版社

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

胶体与表面化学/沈钟, 王果庭编著. -2版. -北京: 化学工业出版社, 1997.7

ISBN 7-5025-1867-3

I. 胶… II. ①沈… ②王… III. ①胶体化学②表面化学 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 09066 号

胶体与表面化学

(第二版)

沈 钟·王果庭·编著

责任编辑:叶 露

封面设计:于 兵

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京昌平百善印制厂印刷

北京昌平百善装订厂装订

*

开本 850×1168 1/32 印张 14 5/8 字数 397 千字

1997 年 9 月第 2 版 1997 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数: 1-5000

ISBN 7-5025-1867-3/TQ·972

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

前 言

本书初版于1991年,6年来胶体与表面化学中许多新的技术领域(如超细颗粒、LB膜技术等)发展迅猛;不少新的理论和观点(如高聚物对胶体稳定的理论、材料科学中微观界面层结构的理论以及与生命科学密切相关的有序分子组合体的研究等)也越来越为人们所重视。这些问题在最近两届(1993年和1996年)的全国胶体与界面化学学术会议论文集中已充分反映出来。

此次修订适当缩减了原书中某些次要或陈旧的内容(如品种繁多的分子筛的特性和应用、影响乳状液类型的理论等),增补了若干近年的新成果。但限于篇幅和工科院校的教学要求,只能从简介绍,借以激发学生的学习积极性和钻研精神。对工科院校学生不作基本要求的内容,书中均用“*”标出,供读者参考。

整个修订大纲由中国科学院感光化学研究所江龙教授审阅。修订前不少同行专家如南京大学的傅献彩教授、华东师范大学的陈邦林教授、华东理工大学的吴树森教授、福州大学的戴闽光教授、北京石油大学的杨继涛教授,以及北京医科大学的何玉英教授、山东建材学院的王正祥教授、华北油田的张孝远高级工程师等提出了许多宝贵意见和建议,特别是江苏石油化工学院材料工程系的林明德教授一直关心着本书的修订和出版,在此一并衷心感谢。

原书参考书目中有一部分是大专院校的讲义,鉴于不少讲义已先后公开出版,本书不再列出。限于编者水平,修订时材料的取舍和概念的阐述等方面仍会有不妥或错误之处,恳请专家和读者指正。

编 者

1996年10月

第一版 前言

本书第一稿于1981年在华东石油学院编成，供炼制系化学师资班使用，1982~1984年供北京医科大学药学系使用。自1985年以来，原教材经适当修改后供江苏化工学院有机化工系各专业学生使用。

鉴于目前国内公开出版的胶体与表面化学教材很少，特别是适用于工科院校的教材还是空白的情况，作者对原教材的内容再次进行了修改、调整，予以公开出版。

目前胶体与表面化学发展很快，这门课程是工科院校基础性的应用科学，因此本教材在重点阐述基本概念的同时还竭力注意它在各个领域中的应用，并在某些方面适当介绍了近年国内所取得的新成果，以引起读者在这个领域中的兴趣。

编写本书时曾参考赵国玺的《表面活性剂物理化学》，周祖康、顾惕人、马季铭的《胶体化学基础》，陈宗淇、戴闽光的《胶体化学》以及许多兄弟院校的胶体化学讲义和有关专著，这里不一一列举，统附于本书之末。27年前我国老一辈已故胶体化学家傅鹰教授说过：“编写课本既非创作，自不得不借助于前人，编者只在安排取舍之间略抒己见而已。若此书中偶有可取，主要应归功于上列诸家；若有错误，点金成铁之咎责在编者。”这段名言永远是我们的座右铭。

本书联系出版时曾得中国化学会理事、华东师范大学陈邦林教授的推荐以及北京大学顾惕人教授和福州大学戴闽光教授的鼓励。特别要提出的是石油大学北京研究生部朱亚杰教授、南京大学傅献彩教授、江苏化工学院副院长孙载坚教授对本书的出版给予了直接的关怀和帮助。此外，山东大学姚克俊教授、北京医科大学鲁先道副教授、江苏化工学院邵长生和陈丽特副教授、高教研究室郑晓林

老师等对本书的出版均给予热情支持。编者谨向上列专家和老师表示衷心感谢。

本书编写时间仓促，再加编者水平有限，不妥甚至错误之处在所难免，请同志们指正。

编 者

1990年10月

内 容 提 要

本书是在1991年版的基础上修订的。全书共分八章，介绍了胶体与表面化学的基本概念、胶体的制备和性质、凝胶、界面现象和吸附、常用吸附剂的结构性能和改性、表面活性剂、乳状液和高分子溶液。各章均适当增加了新的研究成果，如超细颗粒、分形理论、LB膜、胶束催化、炭分子筛和凹凸棒土等。特别是密切结合我国生产和科研工作的实际，对凝胶、吸附剂、固体表面改性、微乳液和絮凝剂等问题作了较详细阐述，这是本书的重要特点之一。全书叙述简明扼要，概念清楚，兼收讲授与自学的特点，适用性较强。

本书可作为工科院校有关专业的胶体与表面化学教材或教学参考书，也可供化工、医药、石油及油田化学、日用化工、选矿、纺织等工程技术和科研人员参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 什么是胶体	1
第二节 胶体化学发展简史	3
第三节 胶体化学的研究对象和意义	4
第四节 胶体与表面化学的发展	5
第二章 胶体的制备和性质	7
第一节 胶体的制备和净化	7
一、胶体制备的一般条件	7
二、胶体制备的方法	8
三、凝聚法原理	10
四、溶胶的净化	12
五、单分散溶胶	15
六、超细颗粒	19
第二节 溶胶的运动性质	28
一、扩散	28
二、布朗运动	30
三、沉降	32
第三节 溶胶的光学性质	40
一、光散射	40
二、显微镜及其对粒子大小和形状的测定	45
第四节 溶胶的电学性质和胶团结构	54
一、电动现象及其应用	54
二、质点表面电荷的来源	60
三、胶团结构	61
四、双电层结构模型和电动电位(ζ 电位)	62
五、扩散双电层的数学计算	67
六、 ζ 电位的计算	73

第五节 胶体稳定性	76
一、溶胶的稳定性	76
二、溶胶的聚沉	80
三、高聚物稳定胶体体系的理论	84
第六节 流变性质	87
一、基本概念和术语	88
二、稀胶体溶液的粘度	91
三、浓分散体系的流变性质	94
第七节 胶体的形貌	99
一、胶粒的形状	99
二、胶粒的平均大小与多分散度	99
三、分形(Fractal)理论	100
第三章 凝胶	105
第一节 概述	105
一、凝胶及其通性	105
二、凝胶的分类	106
第二节 凝胶的形成	106
一、凝胶形成的条件	106
二、凝胶形成的方法	107
第三节 凝胶的结构	109
第四节 胶凝作用及其影响因素	115
一、溶胶 \Rightarrow 凝胶转变时的现象	115
二、影响胶凝作用的因素	116
第五节 凝胶的性质	119
一、触变作用	119
二、离浆作用	121
三、膨胀作用	123
四、吸附	128
第六节 凝胶中的扩散和化学反应	130
一、扩散作用	130
二、化学反应	131
第七节 几种重要的凝胶	133
一、硅酸铝凝胶的制备和结构特性	133

二、高吸水性聚合物的合成和性能	137
三、凝胶色谱用凝胶	140
四、凝胶薄膜	144
第四章 界面现象和吸附	147
第一节 表面张力和表面能	147
一、净吸力和表面张力的概念	147
二、影响表面张力的因素	149
三、测定液体表面张力的方法	152
四、测定固体表面张力的方法	155
第二节 弯曲界面的一些现象	157
一、曲界面两侧压力差	157
二、曲界面两侧压力差与曲率半径的关系	158
三、毛细管上升和下降现象	160
四、弯曲液面上的饱和蒸气压	161
第三节 润湿和铺展	163
一、润湿现象和润湿角	163
二、铺展	167
三、润湿热	168
第四节 固体表面的吸附作用	170
一、固体表面的特点	170
二、吸附作用和吸附热	171
三、吸附曲线	178
四、吸附量测定的实验方法	181
第五节 吸附等温方程式	184
一、Freundlich 吸附等温式	185
二、Langmuir 吸附等温式——单分子层吸附理论	186
三、BET 吸附等温式——多分子层吸附理论	190
第六节 固体—气体界面吸附的影响因素	197
一、温度	197
二、压力	198
三、吸附剂和吸附质性质	198
第七节 固体—溶液界面吸附	199
一、吸附剂、溶质和溶剂的极性及其他性质对吸附量的影响	200

二、混合(物)吸附	203
三、多分子层吸附	205
四、对高分子的吸附	206
五、对表面活性剂的吸附	208
六、对电解质的吸附	212
七、二元液体混合物中的吸附	217
第五章 常用吸附剂的结构、性能和改性	219
第一节 多孔性物质物理结构的测定方法	219
一、密度	219
二、比表面积	221
三、孔体积	226
四、平均孔半径	228
五、孔径分布	229
六、粒度	238
第二节 常用吸附剂的结构和性能	242
一、硅胶	242
二、活性氧化铝	255
三、活性炭	260
四、吸附树脂	266
五、粘土	269
六、硅藻土	275
七、分子筛	278
第三节 固体的表面改性及其应用	290
一、表面改性效果的评定	291
二、表面改性方法和机理	298
三、表面改性的应用	307
第六章 表面活性剂	313
第一节 表面活性剂概述	313
一、表面活性剂定义	313
二、表面活性剂的结构特点	315
第二节 表面活性剂的分类和结构特点	317
一、表面活性剂的分类方法	317
二、表面活性剂的结构特点及应用	318

第三节	表面活性剂在界面上的吸附	329
一、	Gibbs 吸附公式	329
二、	Gibbs 公式的物理意义和有关注意事项	332
三、	吸附层结构	333
四、	表面吸附层的状态方程式及单分子层表面膜的应用	337
五、	LB 膜	340
第四节	表面活性剂的体相性质	344
一、	各种性质对浓度的转折点	344
二、	表面活性剂的溶度	345
第五节	胶束理论	347
一、	胶束与临界胶束浓度	347
二、	胶束的结构	350
三、	临界胶束浓度及其影响因素	351
第六节	表面活性剂的亲水亲油平衡(HLB)问题	358
一、	概述	358
二、	求算 HLB 值的方法	361
三、	关于 HLB 值的几个问题	363
第七节	表面活性剂的作用及应用	366
一、	增溶作用	366
二、	润湿和渗透	371
三、	分散和絮凝	374
四、	起泡和消泡	376
五、	去污作用	377
六、	胶束催化	379
第七章	乳状液	383
第一节	概述	383
第二节	乳状液的制备和物理性质	384
一、	混合方式	384
二、	乳化剂的加入方式	385
三、	影响分散度的因素	386
四、	乳状液的物理性质	387
第三节	乳状液类型的鉴别	389
一、	稀释法	389

二、染色法	389
三、导电法	389
第四节 影响乳状液稳定性的因素	389
一、乳状液是热力学不稳定体系	389
二、油-水间界面的形成	390
三、界面电荷	391
四、乳状液的粘度	392
五、液滴大小及其分布	392
六、粉末乳化剂的稳定作用	392
第五节 乳化剂的选择	394
一、乳化剂的分类	394
二、乳化剂的 <i>H₁LB</i> 值及其应用	394
三、转相温度(<i>PIT</i>)	396
第六节 乳状液的变型和破乳	397
一、乳状液的变型	397
二、影响乳状液变型的因素	398
三、乳状液的破坏	399
第七节 微乳状液	402
一、微乳状液的微观结构	402
二、助表面活性剂的作用	403
三、微乳状液的形成机理	403
四、微乳状液的制备	407
五、微乳状液相图	408
六、微乳状液的性质	409
七、微乳状液的应用前景	412
第八节 乳状液的应用	413
一、控制反应	413
二、农药乳剂	413
三、沥青乳状液	413
四、稠油的乳化降粘	413
五、纺织工业	414
六、制革工业	414
七、乳化食品和医药用乳剂	414

第九节 液膜分离	415
一、基本情况	415
二、液膜分离机理	415
三、液膜分离实例	417
第八章 高分子溶液	419
第一节 聚合物的分子量和分子量分布	420
第二节 高聚物的溶解、溶胀及其在溶液中的形态	422
第三节 溶液中高分子的大小	424
一、均方根末端距	425
二、均方回转半径	425
第四节 高分子溶液的运动性质	425
一、扩散与超离心力场下的高分子沉降速度	426
二、高分子溶液的粘度	426
第五节 高分子溶液的平衡性质	429
一、高分子溶液的渗透压	429
二、Donnan 平衡	431
三、聚电解质的渗透压	433
第六节 高分子溶液的光散射	434
一、静态光散射——弹性光散射	435
二、动态光散射——准弹性光散射(QELS)	439
第七节 聚电解质	443
一、解离平衡	445
二、粘度	446
三、聚电解质应用举例——絮凝剂	447
参考文献	454

第一章 绪 论

胶体化学(colloid chemistry)是胶体体系的科学。随着胶体化学的迅速发展,它已成为一门独立的学科。这是因为一方面由于胶体现象很复杂,有它自己独特的规律性;更重要的是因为它与生产、生活实际有着紧密的联系,无论是在工农业还是在衣、食、住、行等各个方面,都会遇到与胶体化学有关的各种问题。

胶体体系的重要特点之一,是具有很大的表面积。任何表面,在通常情况下实际上都是界面。在任何两相界面上都可以发生复杂的物理或化学现象,总称为表面现象。表面化学(surface chemistry)就是研究表面现象的一门学科。从历史角度看,表面化学是胶体化学的一个重要分支,也是其中最兴旺的一个部门,二者密切相关。现今表面化学已独立成“科学”,“表面现象”或“胶体与表面现象”的专著在国内外已出了不少版本。

第一节 什么是胶体

将一把泥土放入水中,大粒的泥沙很快下沉,浑浊的细小土粒因受重力影响最后也沉降于容器底部,而土中的盐类则溶解成真溶液。但是,混杂在真溶液中还有一些极为微小的土壤粒子,它们既不下沉,也不溶解,人们把这些即使在显微镜下也观察不到的微小颗粒称为胶体颗粒,含有胶体颗粒的体系称为胶体体系。胶体化学,狭义地说,就是研究这些微小颗粒分散体系的科学。

通常规定胶体颗粒的大小为(1~100) nm^①(按胶体颗粒的直径计)。小于1 nm的为分子或离子分散体系,大于100 nm的为粗分散体系。既然胶体体系的重要特征之一是以分散相粒子的大小为依据

① 也有人主张胶体颗粒的范围为(1~1000) nm。

的,显然,只要不同聚集状态分散相的颗粒大小在(1~100) nm 之间,则在不同状态的分散介质中均可形成胶体体系。例如,除了分散相与分散介质都是气本而不能形成胶体体系外,其余的 8 种分散体系均可形成胶体体系(表 1-1)。

表 1-1 按聚集状态分类的胶体体系

分散介质	分散相		
	气态	液态	固态
气态	—	云雾	青烟、高空灰尘
液态	泡沫	乳状液 (牛奶、乳化原油)	金溶胶、墨汁、牙膏
固态	泡沫塑料 沸石 冰淇淋	珍珠、水凝胶	红宝石、合金

习惯上,把分散介质为液体的胶体体系称为液溶胶或溶胶(sol),如介质为水的称为水溶胶。当介质为固体时,称为固溶胶。

由此可见,胶体体系是多种多样的。胶体是物质存在的一种特殊状态,而不是一种特殊的物质,不是物质的本性。任何一种物质在一定条件下可以晶体的形态存在,而在另一种条件下却可以胶体的形态存在。例如氯化钠是典型的晶体,它在水中溶解成为真溶液,若用适当方法使其分散于苯或醚中,则形成胶体溶液。同样,硫磺分散在乙醇中为真溶液,若分散在水中则为硫磺水溶胶。

由于胶体体系首先是以分散相颗粒有一定的大小为其特征的,故胶粒本身与分散介质之间必有一明显的物理分散面。这意味着胶体体系必然是两相或多相的不均匀分散体系。

另外有一大类物质(如纤维素、蛋白质、橡胶以及许多合成高聚物)在适当的溶剂中溶解虽可形成真溶液,但它们的分子量很大(常在一万或几十万以上,故称为高分子物质),因此表现在许多性质(如溶液的依数性、粘度、电导等)上与低分子真溶液有所不同,而在某些方面(例如分子大小)却有类似于胶体的性质,所以在历史上高分子溶液一直被纳入胶体化学进行讨论。近 30 多年来,由于科学迅速地发

展，它实际上已成为一个新的科学分支——高分子物理化学，所以近年来在胶体表面专著(特别是有关刊物)中，一般不再过多地讨论这方面的内容。作为基础知识，按传统习惯，本书仍适当介绍一些关于高分子溶液的物理化学性质。

第二节 胶体化学发展简史^①

我国著名胶体化学家傅鹰教授说过：“一种科学的历史是那门科学的最宝贵的一部分，科学只能给我们知识，而历史却能给我们智慧”。

胶体化学是一门古老而又年轻的科学。有史以前，我们的祖先就会制造陶器；汉朝已能利用纤维造纸；后汉时又发明了墨；其他像做豆腐、面食以及药物的制剂等等在我国都有悠久的历史，这些成品及其制作过程都与胶体化学密切相关。古埃及人很早就知道利用木材浸水膨胀来破裂山岩；瑞典化学家 Scheele 早在 1777 年就做过用木炭吸附气体的试验；1809 年俄国化学家 Реїсс 发现了土粒的电泳现象；1829 年英国植物学家 Brown 观察到花粉的布朗运动。此后，许多人相继制备了各种溶胶，并研究了它们的性质。

胶体化学作为一门学科来说，它的历史比较一致的看法是从 1861 年开始的，创始人是英国科学家 Thomas Graham，他系统研究过许多物质的扩散速度，并首先提出晶体和胶体(colloid)的概念，制定了许多名词用来形容他所发现的事实。现今我们所用到的一些名词，如溶胶(sol)、凝胶(gel)、胶溶(peptization)、渗析(dialysis)、离浆(syneresis)等都是 Graham 提出的。尽管在这一时期人们积累了大量的经验和知识，但胶体化学真正为人们所重视并获得较大的发展是从 1903 年开始的。这时 Zsigmondy (德)发明了超显微镜，肯定了溶胶的一个根本问题——体系的多相性，从而明确了胶体化学是界面化学。1907 年德国化学家 Ostwald 创办了第一个胶体化学的专门刊物——《胶体化学和工业杂志》，因而许多人把这一年视为胶体化学正

^① 傅鹰. 胶体科学(讲义). 北京: 北京大学, 1957