

何北海 胡 芳 赵丽红 编著

造纸过程的胶体 与界面化学



化学工业出版社

ZAOWHI GUOCHENG
DE JIAOTI
YU JIEMIAN HUAXUE

何北海 胡 芳 赵丽红 编著

造纸过程的胶体 与界面化学



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以胶体和表面化学的基础理论来论述造纸过程中涉及的有关现象和问题,并结合实际探讨解决造纸工程实际问题的思路和方法。分别介绍了:胶体和界面化学基础理论;造纸系统的动电现象;铝盐絮凝剂及其絮凝化学;有机高分子絮凝剂及其絮凝化学;造纸湿部的过滤和留着;纤维表面特性与造纸施胶化学;纤维表面特性与纸页成形性能;造纸粉体的胶体与表面化学;表面活性剂在造纸工业中的应用;造纸过程中树脂和胶黏物的控制;造纸机白水系统的胶体化学环境研究;纸机白水系统的湿部过程控制。

本书既可作为造纸科学与工程研究的本科生、研究生的教材或辅导书,又可作为造纸工业相关领域技术人员、科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

造纸过程的胶体与界面化学/何北海,胡芳,赵丽红
编著. —北京:化学工业出版社,2009.5
ISBN 978-7-122-04949-0

I. 造… II. ①何…②胡…③赵… III. ①造纸-胶体
化学②造纸-表面化学 IV. TS71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 030045 号

责任编辑:刘兴春 陈 丽
责任校对:战河红

文字编辑:向 东
装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16¼ 字数 403 千字 2009 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

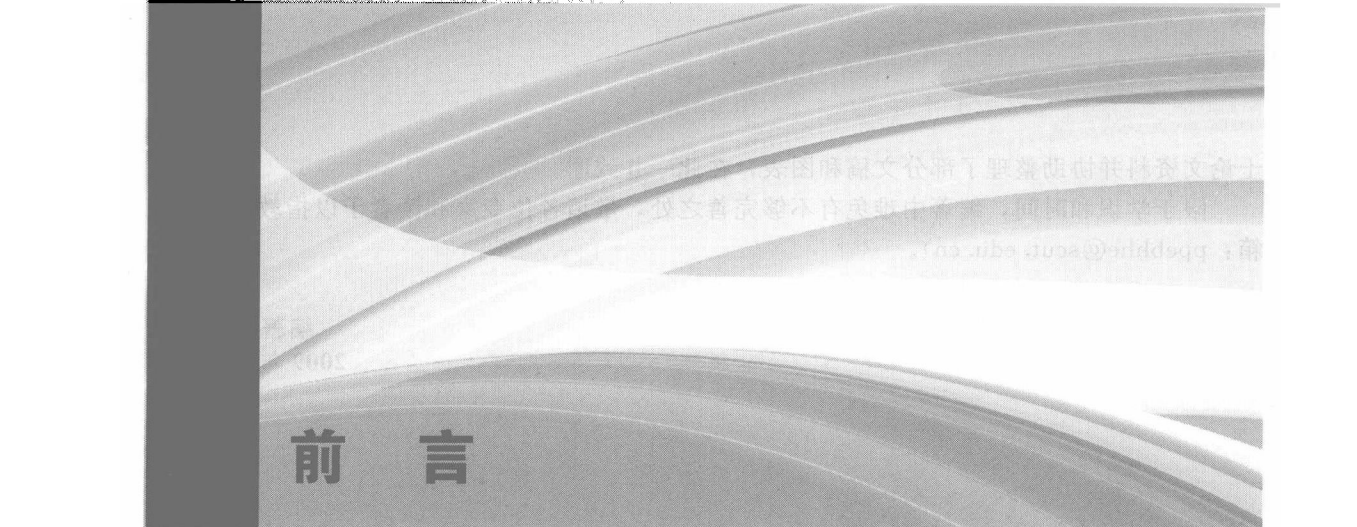
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.80 元

版权所有 违者必究



前言

造纸是我国古代四大发明之一，是中华民族的光荣。在现代社会中，纸既是人们生活必需品也是其他工业的重要基础材料。我国造纸工业作为一个快步走向现代化的传统工业，在高速增长过程中仍存在着资源短缺、能耗较大和污染严重三大问题，这些问题严重制约着我国造纸工业的可持续发展。

解决造纸工业可持续发展关键问题的根本出路在于提升整个造纸产业技术进步和科技创新，而其中一些创新技术的研发和关键技术的解决则需要基础理论的指导，而胶体化学和表面（界面）化学理论正是这样经典基础理论之一。

造纸过程是一个复杂的物理和化学过程，其中化学科学与造纸化学的相互交融以及这些理论和成果的引入，大大推动了造纸工业的进步和发展。胶体和表面（界面）化学的理论和实践的重要性，已逐渐地被广大造纸工作者所认知，因此在造纸工业蓬勃发展的今天，进一步了解和运用造纸过程涉及的胶体化学和表面（界面）化学原理，有着更加深远的意义。

本书以从事造纸科学与工程研究的大学本科生、研究生和工程技术人员为读者群，尝试运用胶体和表面化学的基础理论来论述造纸过程中所涉及的有关现象和问题，并结合实际探讨解决问题的思路和方法。本书试图以此搭起一座连接造纸工程界与胶体和表面化学界的桥梁，使两者有机地交叉与融合，在基础理论的明确指导下解决造纸工程的实际问题，为中国造纸从传统技艺走向现代科学做出一点努力和贡献。

全书共分 13 章，其中第 1 章、第 8 章、第 11~13 章由华南理工大学何北海教授编著，第 2~5 章、第 7 章和第 10 章由齐齐哈尔大学胡芳副教授编著，第 6 章由胡芳副教授、何北海教授编著，第 9 章由华南理工大学赵丽红博士编著。

书中部分内容汇集了笔者近年来在相关领域的研究成果，这些研究工作得到了国家自然科学基金“基于清洁化工过程的纤维表面化学表征及纸页强度机理研究”（20776054）、教育部科学技术重点项目“造纸清洁生产循环流中非过程元素的富集与调控机制研究”（C1302380）和教育部高等学校博士学科点专项基金“造纸清洁生产过程循环水中胶体物质沉积动力学的研究”（20050561006）、科技部“制浆造纸工程国家重点实验室自主研发课题”以及“制浆造纸工程国家重点实验室开放基金”等项目的资助，在此表示衷心的感谢。

在本书的编著中，还得到了华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室有关师生的大力支持，其中赵丽红博士、赵光磊博士、李军荣博士、王旭博士、石海强博士等提供了有关博

士论文资料并协助整理了部分文稿和图表，在此一并致谢。

限于学识和时间，编著中难免有不够完善之处，敬请各位专家和读者予以指教（电子邮箱：ppebhhe@scut.edu.cn）。

编著者
2009 年 2 月

目 录

1 绪论

1.1 胶体与界面化学研究的对象和意义	1
1.2 造纸过程的胶体与界面化学	6
1.2.1 概述	6
1.2.2 造纸过程中的胶体体系	6
1.2.3 造纸过程的胶体与界面化学现象	8
1.2.4 造纸湿部化学——胶体与表面化学在造纸过程中的应用	10
参考文献	11

2 胶体和界面化学基础理论

2.1 胶体化学	12
2.1.1 胶体体系及其在造纸过程中的表现	12
2.1.2 胶体的电学性质	13
2.1.3 胶体的稳定性	15
2.2 界面化学基础	17
2.2.1 表面张力和表面能	17
2.2.2 内聚功和黏附功	18
2.2.3 弯曲界面两侧压力——毛细管力	19
2.2.4 润湿作用	19
2.2.5 吸附	20
2.2.6 表面活性剂	24
参考文献	26

3 造纸系统的动电现象

3.1 概述	27
3.1.1 造纸系统中电荷的产生	27
3.1.2 纤维素纤维动电特性的影响因素	28
3.2 纤维素纤维表面的吸附特性	29
3.2.1 阳离子聚合电解质在纸浆纤维上吸附时的动态变化	29
3.2.2 阳离子聚合电解质在纸浆纤维上的吸附特性及对纸浆性能的影响	31
3.2.3 聚合电解质在纸浆纤维表面的多层沉积	31

3.3 纸浆纤维带电基团的测定	32
3.3.1 利用电导率滴定法测定不同纸浆中羧基含量	32
3.3.2 利用聚合电解质滴定测定纸浆纤维上的带电基团	33
3.3.3 利用亚甲基蓝吸收法快速测定纸浆纤维中的阴离子基团	34
3.4 造纸过程电荷分析与过程检测	34
3.4.1 利用动电现象测定 Zeta 电位	35
3.4.2 胶体滴定法	35
3.4.3 在线电荷测量	38
3.4.4 电荷分析的意义	39
参考文献	39

4 铝盐絮凝剂及其絮凝化学

4.1 铝离子絮凝化学基础	41
4.1.1 铝离子的配位化学	41
4.1.2 铝的吸附	44
4.2 无机高分子絮凝化学	45
4.2.1 絮凝形态学	46
4.2.2 铝盐絮凝剂的增强作用	49
4.3 分形理论及其在絮凝研究中的应用	52
4.3.1 分形理论概述	53
4.3.2 分形理论在絮凝研究中的应用	53
4.3.3 絮凝体分维的研究方法	56
4.3.4 分形理论在絮凝应用中的展望	56
4.4 无机高分子絮凝剂在造纸湿部化学中的应用	56
4.4.1 中性松香施胶	56
4.4.2 清除阴离子干扰物质和树脂障碍	57
4.4.3 助留助滤	57
4.4.4 作助留助滤剂的微粒子组分	57
4.4.5 造纸水处理	58
4.5 絮凝理论的研究发展趋势	58
4.5.1 絮凝形态学	58
4.5.2 絮凝界面理论模式	59
4.5.3 絮凝动力学及优化操作设计	59
参考文献	59

5 有机高分子絮凝剂及其絮凝化学

5.1 概述	62
5.1.1 有机高分子絮凝剂的种类	62
5.1.2 有机高分子化合物的化学结构	63
5.2 有机高分子化合物的絮凝化学	64
5.2.1 有机高分子絮凝剂电中和/吸附作用	64
5.2.2 有机高分子絮凝剂吸附架桥作用	65
5.2.3 有机高分子的架桥作用与电性作用的比较	66
5.3 有机高分子化合物的稳定作用	66
5.3.1 空间稳定性理论简介	66
5.3.2 空位稳定性理论简介	68

5.4 有机高分子絮凝剂在固体表面的吸附	68
5.4.1 有机高分子絮凝剂在微粒表面的吸附力	68
5.4.2 聚合物吸附的影响因素	68
5.4.3 聚合电解质的吸附	69
5.4.4 聚合物的解吸	69
5.5 有机高分子絮凝剂在造纸中的应用	70
5.5.1 助留助滤剂	70
5.5.2 纤维分散剂	71
5.5.3 阴离子垃圾捕捉剂	71
5.5.4 造纸废水絮凝剂	71
5.6 有机高分子絮凝剂发展趋势	72
5.6.1 超高分子量絮凝剂	72
5.6.2 交联絮凝剂	72
5.6.3 胶丸状絮凝剂	72
5.6.4 低分子量絮凝剂的特殊用途	72
参考文献	72

6 造纸湿部的过滤和留着

6.1 造纸过程的滤水与留着	74
6.1.1 滤水	74
6.1.2 细小组分的留着方式	75
6.1.3 助留剂	76
6.1.4 助留剂的作用机理	76
6.1.5 造纸常用的助留体系	76
6.2 阴离子微粒助留体系	77
6.2.1 阴离子微粒助留体系的机理	77
6.2.2 Compozil 体系	79
6.2.3 Hydrocol 体系	79
6.2.4 三阶段 Compozil 体系	79
6.2.5 Integra 体系	79
6.2.6 硅超微粒体系	80
6.3 阳离子微粒助留体系	80
6.3.1 阳离子微粒助留体系的机理	80
6.3.2 阳离子聚合物/聚铝微粒体系	80
6.3.3 阳离子改性胶体 SiO_2 微粒体系	81
6.3.4 阳离子胶体 Al_2O_3 体系	81
6.3.5 阳离子氢氧化镁铝微粒体系	81
6.3.6 有机阳离子聚合物微粒体系	81
6.4 聚氧化乙烯类助留体系	82
6.4.1 聚氧化乙烯类助留体系的助留机理	82
6.4.2 PEO/CF 双组分助留体系	83
6.5 造纸湿部化学的研究方法	84
6.5.1 纸浆滤水性能的测试	84
6.5.2 纸料首程留着率的测试	85
6.5.3 纸浆滤水性能和留着率的组合测量	87
6.5.4 纸料系统 Zeta 电位仪	87
6.5.5 粒子表面电荷测量	87

6.5.6 浊度的测定	89
6.5.7 絮凝过程及絮体性质的检测	90
6.6 纸机湿部化学现场控制	93
6.6.1 留着率的控制	93
6.6.2 电荷控制	95
6.6.3 Kajaani 湿部控制系统	95
参考文献	96

7 纤维表面特性与造纸施胶化学

7.1 概述	99
7.2 润湿和渗透	100
7.2.1 润湿	100
7.2.2 渗透	103
7.3 松香胶施胶	105
7.3.1 松香胶类施胶剂	106
7.3.2 皂化松香胶施胶	106
7.3.3 阴离子分散松香胶的施胶	107
7.3.4 阳离子分散松香胶的施胶	110
7.4 合成施胶剂	111
7.4.1 AKD 施胶	111
7.4.2 ASA 施胶	115
7.4.3 阳离子聚合物型施胶剂	117
参考文献	118

8 纤维表面特性与纸页成形性能

8.1 湿纸幅黏附特性与纸浆抄造性能	120
8.1.1 概述	120
8.1.2 湿纸幅及其黏附力的研究概况	121
8.1.3 湿纸幅的黏附	122
8.1.4 湿纸幅的黏附模型	123
8.1.5 湿纸幅黏附力的形成及影响因素	124
8.1.6 湿纸幅黏附力的影响机理初探	126
8.1.7 液膜性质及黏附材料的影响	127
8.1.8 黏附力与湿纸幅强度比	127
8.2 回用纤维表面特性及其品质衰变规律研究	129
8.2.1 概述	129
8.2.2 回用纤维品质及其衰变	129
8.2.3 纤维衰变的影响因素探讨	131
8.2.4 回用纤维的强度损失分析	133
8.2.5 纤维品质衰变的原因	135
8.2.6 纤维衰变程度的参数表征	136
8.3 特种纤维的表面改性	137
8.3.1 概述	137
8.3.2 壳聚糖的溶胶-凝胶法	138
8.3.3 海藻酸及其盐的溶胶-凝胶法	139
参考文献	141

9 造纸粉体的胶体与表面化学

9.1 黏土-水系统胶体化学基础	144
9.1.1 黏土矿物的晶体结构	144
9.1.2 黏土矿物的荷电特征	145
9.1.3 黏土的阳离子交换性质	146
9.1.4 黏土-水系统的特点	146
9.1.5 黏土-水胶体分散体系的电动特性	147
9.2 黏土矿物的分散及改性	148
9.2.1 高岭土颗粒在水溶液中的缔合方式	148
9.2.2 电解质离子对颗粒分散的影响	149
9.2.3 聚电解质的分散作用	150
9.2.4 低温等离子体表面改性	150
9.2.5 机械力化学改性	153
9.3 黏土矿物的层间复合改性	154
9.3.1 膨润土的晶体结构	155
9.3.2 膨润土的无机改性及应用	155
9.3.3 有机膨润土的改性及应用	157
9.3.4 聚合物/膨润土纳米复合材料	159
9.4 黏土矿物在造纸工业的应用前景	160
参考文献	161

10 表面活性剂在造纸工业中的应用

10.1 表面活性剂在废纸脱墨中的应用	164
10.1.1 表面活性剂在脱墨过程中的作用	164
10.1.2 不同脱墨工艺表面活性剂的选择	166
10.1.3 表面活性剂的性能对脱墨的影响	168
10.1.4 脱墨用表面活性剂发展趋势	169
10.2 表面活性剂用作消泡剂	170
10.2.1 除气消泡剂的消泡机理	170
10.2.2 消泡剂的组成、性能和用途	171
10.2.3 复配消泡剂在造纸工业中的应用	171
10.3 表面活性剂用作柔软剂	171
10.3.1 柔软剂的作用机理和分类	172
10.3.2 当前柔软剂使用的技术	172
10.3.3 一些纸用柔软剂及应用实例	173
10.4 施胶乳化剂	173
10.5 表面施胶剂	174
10.5.1 表面施胶机理	174
10.5.2 表面施胶剂的种类	174
10.6 表面活性剂在涂布加工中的应用	175
10.7 表面活性剂在造纸工业中的其他应用	176
参考文献	177

11 造纸过程中树脂和胶黏物的控制

11.1 造纸过程胶体黏结物质的来源	179
--------------------------	-----

11.1.1	原生树脂和树脂障碍	179
11.1.2	再生纤维回用过程中的胶黏物质	180
11.2	树脂和胶黏物的分析检测方法和技术	181
11.2.1	树脂成分的分离与检测方法和技术	181
11.2.2	胶黏物的测试方法	185
11.3	树脂与胶黏物的控制	188
11.3.1	树脂体系的胶体化学特性	188
11.3.2	胶黏物体系的胶体化学特性	191
11.3.3	树脂障碍的影响和控制参数	192
11.3.4	树脂障碍形成的机理	194
11.3.5	树脂障碍的控制方法	196
11.4	再生纤维回用过程的胶体化学控制	198
11.4.1	表面化学钝化法	198
11.4.2	利用温差密度去除胶黏物	200
	参考文献	201

12 造纸机白水系统的胶体化学环境研究

12.1	造纸过程与白水系统	203
12.1.1	水与造纸过程	203
12.1.2	白水系统的物质构成	203
12.1.3	白水系统的主要组分	206
12.2	白水封闭后系统的胶体化学环境影响	207
12.2.1	封闭后白水系统的胶体化学环境影响	207
12.2.2	湿部化学环境变化及其对纸机运行的影响	208
12.2.3	白水封闭对成纸性能的影响	210
12.3	白水封闭系统胶体化学环境的研究方法	213
12.3.1	白水系统中的胶体化学环境与界定参数	213
12.3.2	界定参数的组合选择及其应用	215
12.3.3	界定参数间的相关分析	217
12.3.4	白水系统的溶解和胶体物质	219
12.3.5	溶解和胶体物质的分离和分析方法	219
12.3.6	溶解和胶体物质的来源与分布	220
12.4	白水系统中溶解和胶体物质的积累规律	222
12.4.1	白水系统 DCS 物质的粒径分布	222
12.4.2	白水系统 DCS 物质的积累规律	223
12.4.3	白水封闭系统中胶体化学参数的变化规律	224
	参考文献	225

13 纸机白水系统的湿部过程控制

13.1	白水系统过程控制的技术策略	226
13.1.1	纸机白水系统控制的技术策略	226
13.1.2	纸机白水系统的湿部过程控制	226
13.2	含机木浆白水封闭系统的化学控制	227
13.2.1	含机木浆系统的特点	227
13.2.2	典型的含机木浆系统——新闻纸湿部系统	228
13.2.3	含机木浆系统（WC）的湿部化学环境	228

13.2.4	含机木浆系统的白水封闭循环	229
13.2.5	含机木浆系统的“自清洁”机制及其调控	230
13.2.6	PEO/CF 二元助留体系	230
13.2.7	PEO/CF 体系的助留机理研究	231
13.2.8	PEO/CF 二元助留体系在封闭系统中的应用	233
13.3	造纸白水系统湿部过程控制的化学品	234
13.3.1	湿部过程控制的化学品概述	234
13.3.2	化学品的湿部过程控制效率	235
13.3.3	以去除 DCS 物质为目标的湿部过程控制	237
13.4	造纸白水系统的后过程控制	238
13.4.1	白水系统的后过程控制方案	238
13.4.2	白水回用的高效净化技术	239
13.4.3	溶气气浮技术	240
13.4.4	膜分离技术	241
13.4.5	蒸发净化技术	242
13.4.6	膜生物反应器技术	243
	参考文献	244

1

绪论

胶体与表面化学由于其研究对象和内容的特殊性，目前已经发展成为一门独立的学科体系。胶体和表面化学的迅速发展，一方面是由于胶体和表面现象的特殊性引起了科学工作者的高度关注，另一方面是胶体和表面化学现象与人们的生产和生活实际密切和重要的关系推动了这一领域研究的广泛和深入。

造纸是中国古代的四大发明之一，是一个历史悠久的传统产业，也是一个不断发展创新的现代化产业。从表面上看与经典的胶体与界面化学毫不相干；但是通过仔细观察你会发现，在造纸生产实践中也存在着许多与胶体和界面化学相关的现象和问题，需要我们去探索 and 解决。然而有时限于我们的专业背景，在造纸工学的体系中较难找出问题的根源和解决的方法；而借助胶体和界面化学的理论基础和知识工具，我们有可能探明这一未知的世界，从而达到一个自由认知和不断改造世界的境界，用以指导和成就我们在造纸工学领域的探索和实践。

1.1 胶体与界面化学研究的对象和意义

(1) 胶体的定义和分类 在开始研究胶体化学时，有必要先弄清胶体化学的研究对象。胶体化学是研究微观非均相体系的科学，凡是在固、液、气三相中含有三相微粒的体系（气-气体系除外）均属胶体化学研究的范围。由于这些体系具有巨大的表（界）面，离开表（界）面就无法理解胶体的各种现象，因而这门科学又经常被称为胶体与表面（界面）化学。

胶体的分类有多种方法，其中主要是按照胶体粒子的尺度分类（见表 1-1）。著名胶体化学家 Ostwald 在 1915 年出版的《被遗忘了尺寸的世界》中提出，按物质颗粒的直径计，胶体通常是指一种尺度在 $1\sim 100\text{nm}$ 的分散体，有时可将粒径范围扩展至 1000nm ^[1,2]。由于一些大于 100nm 的分散体系也具有胶体体系的特性，这种扩展对许多工程实际问题的研究有很好的适应性。

胶体既不是大块固体，也不是分子分散的液体，而是具有两相的微不均匀分散体系。小于 1nm 的体系为分子或离子分散体系，大于 100nm 的称为粗分散体系，而在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间的则称为胶体分散体。有研究者建议用显微镜是否能够看见作为胶体分散体系的划分标准，因为根据光学原理，在显微镜下可观察到的最小尺度为 200nm 左右，因此认为胶体分散体系的尺寸范围应为 $1\sim 200\text{nm}$ 。根据上述的胶体定义，粗分散体系和胶体分散体系均属于胶体体系。胶体体系的分类如表 1-2 所列。

表 1-1 不同类型的分散体系

类 型	粒子尺度	特 性
粗分散(悬浮液,乳液)	>100nm	不能穿过滤纸,无扩散能力;不能穿过渗析膜,在显微镜下可见
胶体分散(溶胶,微乳液)	1~100nm	能穿过滤纸,稍有扩散能力,不能穿过渗析膜;在显微镜下不可见,超显微镜下可分辨
分子分散	<100nm	能穿过滤纸,扩散能力强,能穿过渗析膜;在显微镜及超显微镜下均不可见

表 1-2 胶体体系的分类举例

分散相	介质	名 称	举 例
固体	气体	烟雾	烟雾、被污染的空气
气体	固体	泡沫、被分散的气体	纸料中的空气、浮选脱墨
液体	液体	乳浊液	喷墨油墨、废水、胶料、黑液
固体	液体	溶胶	涂料、印刷油墨、过程水、废水
液体	固体	多孔性物质	木材纤维、沸石
固体	固体	混合物	加填纸、涂布纸
聚合物	液体	凝胶	聚合物复合物
表面活性剂	液体	溶液中的聚合物	过程水、废水、黑液
两亲性化合物	液体	胶束、感胶离子、液晶、微乳液	分散剂、乳化剂、清洁剂、施胶剂、塔尔油

由于单位体积胶体的面积很大，因此界面和胶体是密切相关的。所以，界面现象在很大程度上决定了胶体系统的性质。

根据胶体的亲液性，可将胶体分为亲液胶体（Lyophilic colloid）和憎液胶体（Lyophobic colloid）。其主要性质的区别见表 1-3。水溶性高分子和聚电解质均属于亲液胶体。

表 1-3 胶体体系的亲液和憎液性质

性 质	憎液胶体	亲液胶体	性 质	憎液胶体	亲液胶体
电解质的存在	必要的稳定因素	非必要的稳定因素	黏度	与溶剂差别小	比溶剂大许多
对电解质的稳定性	低	很高	渗透压	小	显著
聚沉的可逆性	不可逆	可逆	粒子的电荷性	固定,不易变	电荷随 pH 值而变
电泳下可见性	可见	不可见			

根据胶体的热力学性质，还可将胶体分为热力学稳定与不稳定两类（见表 1-4）。狭义胶体分散体系是热力学不稳定体系，缔合胶体是热力学稳定体系，是一种真正的亲液胶体。

表 1-4 胶体的热力学性质

胶体体系	热力学性质	聚结过程	典 型 体 系
狭义胶体体系 纳米分散体系	不稳定	不可逆	溶胶,泡沫,悬浮液,乳状液,气溶胶
缔合胶体	稳定	可逆	胶束,微乳液,脂质体等
高分子溶液	稳定	可逆	淀粉/水,明胶/水等

当一种物质与一种溶剂混合时会自动形成胶体。这样的系统包括以下两种。

缔合胶体：其中的小分子（如表面活性剂）在足够高的浓度下自发地形成更大的、可溶性聚集体（胶束）。

聚合物溶液：合成的、天然的聚合物和聚合电解质，如聚糖、蛋白质等。这些胶体是热力学稳定的，是由于大分子或胶束与溶剂间的亲和力大于它们彼此之间的亲和力而形成的。

胶体颗粒也可以在它们不溶的介质中分散，具体有以下两种方法。

分散法：把物质粉碎成胶体尺寸的颗粒。这需要专门的研磨设备，也常常需要添加吸附在颗粒表面上的物质，这些物质有助于分散和控制最终溶胶的稳定性，被称作润湿剂、分散剂和稳定剂。例如利用聚丙烯酸盐帮助碳酸钙的分散，利用聚乙烯醇稳定涂料。分散法常导致颗粒尺寸分布广泛并且平均颗粒尺寸居于胶体范围上限。

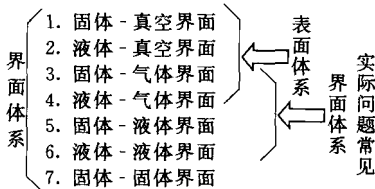
凝聚法：通过小分子或原子的聚集而形成胶体。这种方法在本质上是沉淀作用，但由于界面现象，沉淀颗粒达到胶体范围的尺寸时会停止。当一种溶质的溶解度忽然降低或由于化学反应而产生不溶化合物时，会以这种方式形成胶束。例如生产沉淀碳酸钙、通过乳液聚合合成胶乳等。以这种方式形成的胶体通常十分稳定，难以通过聚集作用分离，比用分散法制得的颗粒要小，并且颗粒尺寸分布较窄，更加均匀。

从上面的介绍可知，胶体体系是多种多样的。这里需要指出的是，胶体是物质存在的一种特殊状态，而不是一种特殊的物质，不是物质的本质。同时由于胶体体系首先是以分散相颗粒具有一定的尺度为特征的，因此胶粒与分散介质之间必有一明显的物理分界面。这意味着胶体体系必然是两相或多相的不均匀分散体系，因此在任何两相或多相界面上都可以发生复杂的物理和化学现象。研究这一现象的科学称为界面化学。界面化学是胶体化学的一个重要分支，也是胶体化学最活跃的研究领域之一，因此一般提到胶体化学时，总要涉及胶体和界面化学两方面的问题。虽然如今界面化学已经发展成为一门独立的科学，但是其与胶体化学的历史渊源和现实联系还是密不可分的。因此本书探讨的“胶体化学”已经包括了胶体与界面化学两方面的问题。

(2) 界面化学的定义与概念 在现实的物理社会中，位于两个不同的、可以辨识的物质之间存在着一个区域。在可以忽略各相的本质特征前提下，只关注体系作为一个整体从一相转变为另一相的过渡区域时，则可将这一模糊的区域称之为“表面”或“界面”。也正是由于上述区域的模糊性，一个“表面”或“界面”的准确构成常常是不清晰的，因此“表面”和“界面”这两个术语通常是可以互换的。而研究这种“表面”或“界面”现象的科学，则被称为表面或界面化学。

通常来说，一般用“表面”来描述凝聚相（液相或固相）和气相（或真空）之间的区域，而“界面”则用于包含两个凝聚相的体系。因此“界面”定义的包容要大一些，所以现在更趋向用“界面”一词来阐述这类科学问题。基于这一点，本书从现在起开始用“界面化学”一词来代替“表面化学”进行阐述。

如果依照这样的约定，则界面的体系可以包括以下所示的 7 类：



依照上面的定义，在上述前 4 类中，由于描述的是凝聚相和气体（或真空）间的区域，因此属于传统“表面”体系的范畴。在实际物理世界中，较少涉及上述前两种（固体-真空和液体-真空）界面。因此一般工程问题的讨论，主要集中在第 3~6 类，即固-气、液-气、固-液和液-液界面现象。

本书之所以将胶体和界面化学问题放在一起讨论，是因为“胶体”和“界面”现象通常是相互联系、密不可分的。通俗地说，“胶体”是物质的子类状态，其包含的基本单元粒子的尺度，可以在分子溶液到粗悬浮体之间变化；而“界面现象”则是涉及一个本体相与另一

相（或真空）在接触区域的相互作用，并在此发生从一相到另一相的转变。

事实上，胶体和界面现象不但密切相关，而且是无处不在的。

(3) 胶体与界面化学的历史和发展^[3] 胶体与界面化学是一门既古老又年轻的科学。如果从胶体与界面化学的实际应用来说，可谓源远流长。在史前我们的祖先就会制造陶器，汉朝已经能够利用植物纤维造纸，后汉时期又发明了墨……其他像做豆腐、面食以及药物等在我国都有悠久的历史。上述这些工艺过程都与胶体化学有着密切的关系，然而发现这些胶体化学现象并将其凝练成为一门科学，则是 19 世纪中叶以后的事情。

1861 年，胶体化学的创始人英国科学家 Thomas Graham 提出了“胶体”这一名词，人们后来把这一年作为胶体科学诞生的日子。Graham 系统研究了许多物质的扩散速度，首先提出晶体和胶体（Colloid）的概念，并制定了许多术语来表述所发现的事实。如目前我们在胶体化学领域常用的溶胶（Sol）、凝胶（Gel）、胶溶（Peptization）、渗析（Dialysis）等，都是由 Thomas Graham 所提出的。这一时期，人们积累了初步和大量的胶体化学知识和经验。

胶体化学真正为人们所重视并获得较大的发展应该从 1903 年算起。这时由于德国科学家 Zsigmondy 发明了超微显微镜，肯定了体系的多相性这一溶胶的根本问题。1907 年德国化学家 Ostwald 创办了世界上第一个胶体化学的专业学术刊物——《胶体化学和工业》杂志，这标志着胶体化学已经成为一门独立的学科。

由于胶体体系的复杂性，长期以来胶体化学的研究多停留在定性或半定量的描述上。这门学科真正得到明显的发展和突破，应该说是近几十年的事情。随着超离心机、光散射、X 射线、多种电子显微镜、扫描隧道显微镜和原子力显微镜等重要实验工具和实验技术的不断发展，使胶体和界面化学在微观研究中又跃进了一大步。关于胶体与界面化学的全面发展历程，一些胶体与界面化学的专著中有专门的论述，本书节录了一些胶体和界面科学发展过程中的大事记，列在本书的附录中以供读者参考。

作为一门独立的科学，胶体与界面化学的学术期刊一直长期在国外出版发行。美国、前苏联、英国、德国、日本、荷兰和瑞典等国均设立了许多胶体与界面化学的研究机构。每两年世界上还召开胶体与界面化学的国际会议，与会的人数和会上宣读的学术论文逐年增多。2006 年在我国北京举行了第 12 届国际表面和胶体科学会议（12th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science），说明我国的胶体化学和界面化学的研究正在与国际接轨^[1]。

我国胶体化学的奠基人——傅鹰教授



傅鹰（1902—1979），著名物理化学家和化学教育家，我国胶体科学的主要奠基人。他献身科学和教育事业长达半个多世纪，对发展表面化学基础理论和培养化学人才做出了贡献。他倡导在高等院校开展科学研究，创建了我国胶体化学第一个教研室，并培养了第一批研究生。傅鹰是我国少数有突出贡献的物理化学家之一，尤其在胶体和表面化学的研究上有着很深的造诣。他潜心研究，勇于探索，取得了系统而有开创性的丰硕成果，在国际学术界享有很高的声誉。

我国胶体化学的发展基本上是从建国后开始的。几十年来，我国在胶体和界面化学方面也取得了积极的进展和成就。其中傅鹰教授的吸附研究和戴安邦教授的硅藻土聚合理论的研究，都达到了很高的水平。当年北京

大学和南京大学等院校培养的一批学生，成为当时推动全国胶体与表面化学发展的骨干。改革开放后，愈来愈多的研究机构和人员加入到这一队伍中来，使其愈来愈壮大。在我国，从1983年召开的第一届胶体和界面化学会议以来，迄今已经召开过10届。由此可见，国内外的胶体与界面化学研究，在近30年来处于一个新的蓬勃发展的历史阶段。

(4) 胶体与界面化学的研究内容和体系 胶体化学是研究胶体体系形成、稳定和破坏(失稳)的基础科学。现代胶体化学的体系主要包括对分散体系、界面现象和有序组合体三方面的研究(详见表1-5)。

表 1-5 现代胶体化学的研究内容和体系

项 目	研究内容	研究体系	基础理论
分散体系	分散体系的形成与稳定	气溶胶 憎液溶胶 亲液溶胶 粗分散体系 (乳状液、悬浮液)	气溶胶理论 成核理论,DLVO 与 HVO 稳定理论 高聚物溶液理论,胶束理论
	光学性能 流变性能 纳米材料	智能流体,电、磁流变体 单分散、单一形状颗粒的形成 纳米颗粒的有序排列	光吸收与光散射理论 理论与现象流变学 颗粒相互作用力理论
界面现象	润湿、摩擦和黏附	气-固界面 液-固界面 气-液界面 液-液界面 液-固界面	表面力理论,表面层结构,分子定向理论
	吸附现象 界面电现象 界面层结构		双电层理论 界面光谱学与显微术能谱,扫描探针显微镜,激光拉曼等方法研究,界面分子定向,界面化学反应,界面力的研究
有序组合体	溶液中的有序分子组合体	胶束、微乳液、泡囊等	分子间相互作用力(氢键、范德华力、分子形状、弯曲能、相图)
	生物膜与仿生膜	BLM 膜、LB 膜、脂质体、液晶、分型体等	液晶理论,类质体与蛋白质的相互作用,分型理论
	有机无机混合膜	夹心结构,sol-gel 膜等	
	有机组合体的物理化学反应		增溶现象,胶团催化,定向合成

随着近年来物理学和生物科学的发展，也使胶体化学的研究体系增加了许多新的内容。根据第70届美国胶体与界面科学学术大会(70th Colloid and Surface Science Symposium, 1996)的资料显示，胶体与界面化学的研究动态可以概括为以下四个方面，即：①纳米粒子和原子簇的研究兴起；②乳状液、微乳状液和泡沫的研究再度活跃；③表面活性分子有序组合成为新的热点领域；④胶体化学与生命、材料、能源以及环境等学科相互渗透和交叉。

在上述的研究趋势中，最引人注目的研究热点是纳米颗粒和分子有序组合体的形成、稳定和破坏。在上述课题中，有两个根本问题一直是胶体和界面化学工作者的研究中心：第一个是相互作用力的问题，即分子间力和界面力的性质问题；第二个是分子集合体堆积与排列的控制，即超分子结构的科学问题。

(5) 胶体与界面化学的应用领域和发展前景 胶体与界面化学不但是一门理论性很强的基础学科，同时也是一门应用性很广的应用学科。近百年来，其发展的速度总体同步于工农业生产的发展，并在某些领域有超前的进展。目前，胶体与界面化学的理论和方法已经应用