



胶体与 表面化学

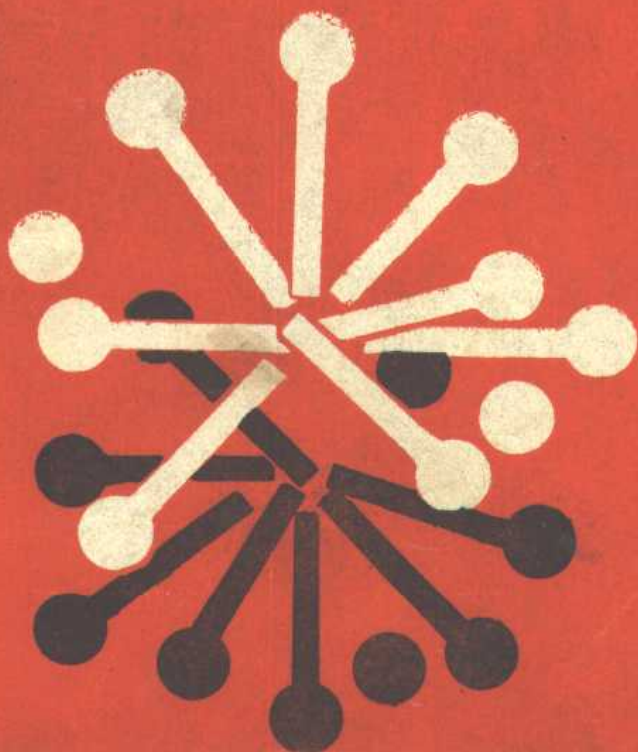
[英]D. J. 肖 著

王 好 平 等译

石 彩 云

张 承 甫 审校

华中理工大学出版社



290.1(3)

胶体与表面化学

(第三版)

[英] D. J. 肖 著

王好平 等译
石彩云

张永甫 审校

华中理工大学出版社

Duncan J. Shaw
INTRODUCTION TO COLLOID
AND SURFACE CHEMISTRY
THIRD EDITION
Butterworths, 1980

胶体与表面化学

[英] D. J. 肖 著

王好平 译

石彩云

张承甫 审校

责任编辑 戴康本

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所经销

华中理工大学出版社印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 8.375 字数: 176 000

1988年9月第一版 1988年9月第一次印刷

印数: 1-3 000

ISBN 7-5609-0199-9/O·28

定价: 1.40元

内 容 简 介

本书系统地总结了胶体与表面化学的基本理论，同时根据有关专业与实践的需要，尽量收集和论述了这方面的最新成就。内容远比一般物理化学教材中的有关章节丰富，但又较专业著作更为精炼。

本书可供高年级大学生或研究生阅读与学习之用，也可供生产、科研人员、教师参考。

40816

译 序

胶体化学往往以最不显眼的地位“列席”于工科大学（非化学专业）的物理化学课程之中。为数不少的学生，在学习时本来就是一知半解，学过之后，更象是过眼云烟，随风而逝。但是这门学科现已脱颖而出，越来越广泛而深入地渗透到诸如石油、采矿、冶金、制药、生物、印染、造纸、环境保护、化学工程、机械工业等部门，以致有关的工程技术人员深感有必要重新学习胶体方面的知识，以及与之密切相关的表面化学方面的基本知识。遗憾的是，当他们好不容易搜集到寥寥几本专著时，却又多半是专供化学专业师生之用的读物，读起来佶屈聱牙，难窥堂奥，找不到一本适合于他们的既有基础理论又有实用价值的参考书。与此同时，工科大学中的上述有关专业希望出版一本通用教材的要求也越来越迫切。D. J. Shaw 所著的“*Introduction to Colloid and Surface Chemistry*”一书正是为了满足以上要求而写的。它的篇幅不大，但是几乎包括了胶体化学和表面化学的各个领域，适当地避开了冗长的数学推导，着重于简明扼要地进行实质性论述，在选材上既照顾到学科的系统性，又尽量收集了胶体化学方面的最新成就。

该书于1966年初版，1970年再版。十多年来，輿情看好，作者受到鼓励，于1980年再次对全书作了精心的修改和补充（特别是在表面化学和胶体稳定性方面），发行了第三版，畅销到1983年已经是第六次印刷。其受欢迎的程度可以用英国《化学教学杂志》的评述来概括：“该书在一本小册子内浓缩了大量

有关资料，不仅对大学生是一本理想的教科书，而且对从事胶体与表面化学的技术人员也是一本有用的参考书。”

除此之外，对于那些已经精读过许多胶体化学与表面化学的鸿篇巨制，然而却留下一些“不识庐山真面目，只缘身在此山中”的遗憾的人们来说，若以此书置于明窗净几之处，披卷而读，他们是否也会有所收获呢？我们想，那收获将会象是坐在一架凌空高度恰到好处的直升飞机上来欣赏庐山一样：引目环顾，则庐山风光，尽收眼底；凝眸细察，则又能看到许多具有适当清晰度的绚丽景点。无疑，这些景点的各自位向以及它们之间的相互关系，只有在这个恰当的高度上才能看得一清二楚。但愿这将成为我们大家对这本书的特点的共同印象；但愿译者的有限水平不至于破坏这种印象。

本书由王好平（抚顺石油学院）和石彩云（华中理工大学）合译，并由石彩云统稿。

抚顺石油学院韩庆祥老师曾翻译本书第二版的第一至第三章，吕九琢老师曾翻译第二版的第四章，李健鹰老师曾翻译第二版的第九、十两章。

最后，我们诚恳地向为翻译本书提出过指导性意见的著名胶体化学家陈宗琪教授和陈廷蕤教授致谢，还向为本书的译本提出过有益意见的施文赵教授致谢。

译者

1987年9月于武汉

原 序

本书所提供的是关于胶体化学和表面化学的一般性与概括性内容，目的在于填补下列两类文献之间的空白：一类是常见于物理化学教科书中的有关章节，其内容过于简略；另一类是各种有关的专著，其内容过于浩繁。

本书主要献给：攻读学位的大学或专科学生，开始接触课题的研究生，企业中的科学工作者（他们可能在某一任务中需要较广泛的基础，而在学校时恰恰忽略了这方面的训练），以及对某些自然科学分支感兴趣的读者（对于他们来说，掌握一些胶体与表面化学方面的基本知识有时是必不可少的）。

一般来讲，本书是从基本知识的角度进行阐述的。读者应在对物理化学的基本原理有所了解的基础上阅读此书。同时，书中也尽可能地介绍了一些有关实际应用的内容。此外，书末还提供了一些习题及其答案，并附有进一步深入钻研所需的参考文献。

第三版的概貌虽与第二版基本相似，但全书都作了一些小的修改，加进了新的内容，尤其是对有关界面的两章（第四章与第六章）和胶体稳定性的一章（第八章），充实并增补了新的内容。

谨向我的同事们，特别是向给我提出过很多有益建议的 A. L. 史密斯 (Smith) 博士和为我准备书稿及校对书样的妻子安恩 (Ann) 致谢。

D. J. 肖

于利物浦

目 录

第一章 胶体状态	(1)
§1-1 引言.....	(1)
§1-2 胶体体系分类.....	(3)
§1-3 结构特征.....	(6)
§1-4 胶体体系的制备与纯化.....	(9)
第二章 动力学性质	(19)
§2-1 液体介质中质点的运动.....	(19)
§2-2 布朗运动与平移扩散.....	(22)
§2-3 超速离心法.....	(28)
§2-4 渗透压.....	(34)
§2-5 旋转的布朗运动.....	(39)
第三章 光学性质	(41)
§3-1 光散射.....	(41)
§3-2 光学和电子显微技术.....	(48)
第四章 液-气界面和液-液界面	(56)
§4-1 表面与界面张力.....	(56)
§4-2 界面吸附和取向.....	(66)
§4-3 缔合胶体——胶团形成.....	(74)
§4-4 铺展.....	(83)
§4-5 单分子层表面膜.....	(85)
第五章 固-气界面	(104)
§5-1 固体对气体与蒸气的吸附.....	(104)
第六章 固-液界面	(122)
§6-1 接触角和润湿.....	(122)

§6-2	矿物浮选	(131)
§6-3	洗涤作用	(133)
§6-4	自溶液中吸附	(138)
第七章	带电界面	(143)
§7-1	双电层	(143)
§7-2	电动现象	(157)
§7-3	电动理论	(166)
第八章	胶体稳定性	(176)
§8-1	憎液溶胶	(176)
§8-2	含亲液物质的体系	(199)
第九章	流变学	(206)
§9-1	引言	(206)
§9-2	粘度	(207)
§9-3	非牛顿流体	(214)
§9-4	粘弹性	(218)
第十章	乳状液与泡沫	(224)
§10-1	水包油和油包水乳状液	(224)
§10-2	泡沫	(231)
总练习题		(237)
习题答案		(245)
参考文献		(249)

第一章 胶体状态

§1-1 引 言

胶体科学研究的对象主要是某些大分子或小质点体系。该体系中至少有一种组分的一个线度在 $1\sim 10^3\text{nm}$ 之间。所以，用“微多相”这个词来描述大多数胶体体系是比较恰当的。然而，在胶体和非胶体体系之间有时并没有明确的界限。

在实际应用中，重要的胶体体系非常之多；在自然现象中，包含胶体与表面化学的过程也不少。下面是属于（至少在某些方面符合于）胶体体系的例子：

气溶胶	食品	药物和化妆品
混凝土	除草剂	塑料
染料	墨水	橡胶
乳状液	油漆	土壤
纺织品	纸	
发泡剂	杀虫剂	

以及与胶体和表面现象的利用密切相关的过程：

粘附	多相催化	污水处理
色层分离法	离子交换	土壤改良
洗涤作用	润滑作用	食糖精制
电泳沉积	油井钻探	水的净化
乳液聚合	矿物浮选	水蒸发控制
食品加工	沉淀作用	防水

研磨

路面处理

润湿

从以上两例中可以看出，物质处于胶体状态及其过程，有时对我们是有利的，有时则是不利的。因此，掌握有关形成和破坏胶体的知识是相当重要的。胶体科学是一门名符其实的跨学科的学问，尽管在某些方面与物理和物理化学的关系最为密切。由于胶体体系的复杂性，对这门学科常常不容易象上述学科那样作出严谨的处理。也正是由于缺乏严谨性，而不是本学科不重要，使得胶体科学在过去大学的课程中受到了不应有的忽视。

直到近几十年，胶体科学本身仍或多或少是一门叙述性的学科，似乎不适于纳入物理和化学的一般形式。加之过去实验所采用的物质组分不恒定，实验结果难以重现和解释，也是造成上述情况的部分原因。现在的趋势是尽可能利用十分明确的体系（例如单分散体系、纯表面活性剂、组成明确的聚合材料）作为模式，既研究其本身的规律，也为研究实际存在的其他体系提供基础。这样做尽管常涉及不少的变量，但这种性质的研究结合着物理和化学基本原理的发展，使得我们能够形成一些与胶体行为有关的清晰的（虽不一定是综合的）理论。由于胶体科学既应该在现象上又应该在理论上为人们所理解，因此，这个学科所研究的包括从相对单纯的叙述性内容直到极端复杂的理论。

描写物质行为的整体状态和分子状态的物理和化学的自然规律，当然也适用于胶体状态。胶体科学的典型特征，在于把所研究的体系的物理化学性质放在相对重要的位置上；例如，下列因素通常是影响胶体性质的重要因素：

质点大小^{[10]⁻[10]}；

质点形状和柔顺性；

表面性质（包括电学性质）；
质点-质点之间的相互作用；
质点-溶剂之间的相互作用。

§1-2 胶体体系分类

胶体体系一般可分为三种类型。

(1) 胶体分散体系：这类体系的表面自由能很高，在热力学上是不稳定的，也是不可逆的，其组成相一旦发生分离，就不易再恢复原状。

(2) 高分子物质的真溶液（天然的或合成的）：这类体系在热力学上是稳定的和可逆的，溶质从溶剂中分离后容易恢复原状。

(3) 缔合胶体（有时称为胶体电解质）：它们在热力学上是稳定的（见第四章）。

一、分散体系

当体系中的质点足够大，它与分散介质之间有明确的界面存在时，称为胶体分散体系。因此，简单的胶体分散体系是两相的，分别称为分散相（形成质点的相）和分散介质（分散质点的相），见表 1-1。分散体系的物理性质取决于其组分相在体系中的各自作用。例如，水包油（O/W）乳状液和油包水（W/O）乳状液，尽管可能有大致相同的组分，但它们的物理性质却有明显的差别（见第十章）。

胶体分散体系中最重要的是溶胶和乳状液两种，溶胶这个名词适用于胶体悬浮液（以区别于粗悬浮液。当然，两者之间也没有明确的界线）。当悬浮介质是水时，我们经常用水溶胶这个名词。泡沫则有所不同，其分散介质本身就具有胶体的线度。

表 1-1 胶体分散体系的分类

分散相	分散介质	名 称	实 例
液	气	液体气溶胶	雾、喷雾液
固	气	固体气溶胶	烟、尘
气	液	泡沫	洗衣泡沫、灭火泡沫
液	液	乳状液	牛奶、蛋黄酱
固	液	溶胶, 悬浮体, 糊状物	金溶胶, 碘化银溶胶, 牙膏
气	固	固态泡沫	泡沫塑料
液	固	固态乳状液	乳色玻璃、珍珠
固	固	固态悬浮体	有色塑料

二、界面的重要性

质点的表面积与体积之比值较大, 这是胶体分散体系的特点。分散相和分散介质的界面上具有典型明显的表面性质。例如, 吸附和双电层的影响, 它们在决定整个体系的物理性质方面起着重要作用。在界面中大约也就是 1 个分子层厚度的物质对质点-质点、质点-分散介质之间的相互作用产生的影响最大。

尽管胶体分散体系的质点表面积与体积之比很大, 但在典型的胶体分散体系中, 形成一个明显的分子覆盖层并改变其界面性质所需的物质的量却可以是很少的, 如只要加入少量合适的添加剂就能十分显著的改变胶体的整体性质。例如, 在油井钻探泥浆中加入少量的钙离子(增稠)或磷酸盐离子(增稀)^[10], 都能明显地改变其硬度。

因此, 表面科学与胶体科学密切相关, 事实上胶体科学必

然是表面科学的一部分，但反过来说则不一定对。对胶体体系（如乳状液和泡沫）中的表面或界面现象的研究，常常是通过在人工制造的平面上进行实验研究，而不是对胶体体系本身，这种研究方法为解决各种有关问题提供了一个最为有用的间接手段。

三、亲液和憎液体系

“亲液”和“憎液”这两个名词，常用来表示一个表面或官能团的润湿或溶剂化程度。若溶液介质是水时，则用“亲水”和“憎水”这两个名词来表达。

亲液表面能变成憎液表面，反之亦然。例如清洁的玻璃表面是亲水的，但涂上石蜡后可变为憎水的；相反，在水包油乳状液中的碳氢键油滴是憎水的，但若将蛋白质加入乳状液中，使其分子吸附在油滴表面上，则可使油滴变为亲水的。

在研究表面活性时，这种术语（亲水和亲油）特别有用。因为表面活性物质的分子含有亲水区 and 亲油区两个部分，所以它们在界面上具有很强的亲和力。

在描述胶体体系时，常用“亲液”和“憎液”这两个词是不太严谨的。“憎液”一词的本意是指憎液的固体或液体质点通过机械方法或化学作用分散于液体之中，然而这种所谓憎液溶胶（例如，刚玉粉和石英粉分散在水中的分散体系）在质点与分散介质之间有很高的亲和力，实际上这些质点是亲液的。如果“憎液”这个词是用来表示质点与分散介质间没有亲和力（一种想当然的情况），那么，这些质点应当不能被润湿，也就是不能形成分散体系。“亲液”本来是用来描述可溶性高分子物质的一种性质，然而在这种物质中经常有憎液部分存在。例如，蛋白质分子一部分是憎水的（碳氢区），而另一部分是亲水的（肽链、氨基和羧基基团）。

§1-3 结构特征

一、质点形状

质点的不对称性在决定胶体体系的各种性质（特别是力学性质）上均非常重要。一般说来，胶体质点按其形状可分为球形、片状和线性等（见图 3-6 的电子显微图例）。虽然实际形状很复杂，但理论处理时，往往把它们视为简单形状（如图 1-1 所示）。

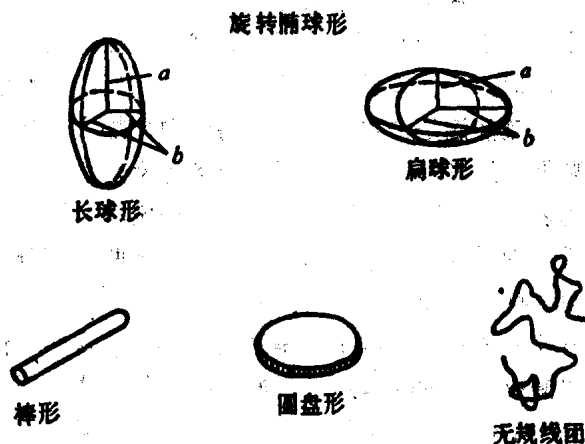


图1-1 非球形质点模型图示

进行理论性处理的最简单的模型是球形。事实上许多胶体体系都含有球形或接近球形的质点，如乳状液、乳胶（例如橡胶与塑料的聚合物在水中的分散）和液体气溶胶等都含有球形质点。某些蛋白质分子也近似于球形。在分散体系中的雏晶粒（如金溶胶的雏晶粒）是十分对称的，其性质与球形一样。

偏离球形的微粒，理论上常按旋转的椭球形处理，许多蛋

白质分子就近似于这种形状。旋转的椭球形是用它们的轴比（即单半轴长 a 与旋转半轴 b 之比）来表示。长椭球（橄榄球形）的轴比大于 1，而扁椭球（铁饼形）的轴比小于 1。

三氧化二铁和粘土悬浮液是含有片状质点的例子。

高聚物分子常以长的线形直链或支链的形式存在。由于聚合物链的相互吸引或交联（共价键、氢键或范德华（van der waals）引力），及链的缠绕，常使这些物质显示出相当大的机械强度和耐久性，而微粒状或片状的质点则不可能。

在自然界，线状聚合物在组织结构上起着重要的作用。植物生命主要是由纤维素构成的，动物生命则是由线形蛋白质构成的。例如，皮肤、肌腱与骨骼中的胶原，肌肉中的肌球蛋白与指甲、头发里的角蛋白。在体液中循环的所谓球蛋白，也就是由这种缠绕在一起的线形多肽链折叠起来所组成的球状微粒。

当质点相互聚集时，能形成许多不同的形状，它们不一定与质点的原形相符合。

二、分子的柔顺性

线形高聚合物分子由于环绕碳-碳键和其他键的旋转而显示出一定程度的柔顺性，在溶液中，这些分子的形状受热运动的影响，也在不断地发生变化，所以不能把它们看成是硬棒模型。在理论上，较好的处理方法是将它们作为无规线团看待，即使这样的模型也不是完全准确的。因为环绕着键的旋转不容许有完全的柔顺性，加之空间和体积的排它效应*也阻碍了真正无规线团的形成，所以从这些方面来看，溶解的线形聚合物分子的延伸程度将超过无规线团。聚合物-聚合物之间以及聚合物-溶剂之间作用力的相对大小也必须考虑。如果聚合物链段相互粘连，

*分子的占有体积可看作一种分子间的斥力，只有当这种斥力与分子间引力抵消时，才能将聚合物看作是理想的无规线团——译者注。

它就会比无规线团紧密，并有可能产生沉淀；相反，当聚合物链段因为强烈的溶剂化作用和（或）静力排斥作用而彼此离开时，则形成一个较松弛的无规线团。

三、溶剂化作用

胶体质点一般是溶剂化的，其厚度常约为1个分子层左右，这种与质点紧密相连的溶剂应该当作质点的一部分来看待。

有时，大量的溶剂由于质点聚集过程中的机械包裹而被固定，当大量絮状氢氧化物沉淀形成时就会发生这种现象。在长线形分子的溶液中，这个聚合物链可以发生物理或化学的交联，甚至形成机械的缠绕而成为一个连续的三维网络。如果所有溶剂均被机械性地包裹并且被固定在这种网络内，这时，体系从总体来说就成为固体状的，并且被称为凝胶。

四、多分散性和平均分子量

相对分子质量*和质点大小这两个名词仅当所研究的体系是单分散的时候，也就是当分子或质点都完全相似时，它们才有明确的意义。胶体体系通常是多分散性的，就是说，质点在特定样品中，其大小是不等的。要详细地决定相对分子量和质点大小的分布常常是不现实的，所以，我们只能采用一个并不十分完善的实验方法来获得它们的平均值。平均值这个名词的意义，与我们所测定的体系中各种分子或质点对体系性质所起的相对作用的大小有关。

渗透压具有依数性，它仅取决于溶质分子数目，用渗透压法测得的平均相对分子质量是

$$M_r(\text{数均}) = \frac{\sum n_i M_{r,i}}{\sum n_i} \quad (1.1)$$

*以前称分子重量。