

胶态分散体

[美国]E.K.弗歇尔 著

徐日新 等译

中国工业出版社

0648
3582

~~5426~~

583

5426

胶 态 分 散 体

[美国]E.K.弗歇尔 著

徐日新 等译

中国工业出版社

本书是涂料工作者閱讀的理論书。它介紹了固体在液体介质中的分散理論和实践。著者介紹了胶体化学領域中固液相介面的形成及其性质的研究，也介紹了胶态分散体的生成及制取分散体的設備。

本书适合于涂料工业（包括油墨工业）的工程技術人員閱讀，对橡胶制品工业，印染工业，以及陶瓷工业的人員也有参考价值。

本书由徐日新、姚錫福、居滋善等合譯。全书由徐日新同志校訂。

Earl K. Fischer

COLLOIDAL DISPERSIONS

1953年第二版

* * *

胶 态 分 散 体

徐日新 等譯

*

化学工业部图书編輯室編輯（北京安定門外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京修鐵園路丙10号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $12\frac{1}{2}$ ·字数282,000

1965年4月北京第一版·1965年4月北京第一次印刷

印数0001—2,910·定价（科六）1.90元

*

統一书号，15165·3246（化工-293）

序

本书计划作为固体分散在液体介质中的理论和实践的指南。

著者在写作本书过程中，曾时时想到几种产业部门中的读者：即一类是不熟悉本学科工艺情况的物理化学家和胶体化学家；另一类读者是工业中的科学家，他们迫于工作的急需，集中精力于产品的发展，并认为理论的了解是设计新产品最有效的基础；第三类读者是生产管理人员，他们关心于指导其所任操作的科学和工程，但又无暇从广泛分散资料查找这两方面的论文。著者还希望其它方面的读者也将对本书感到兴趣和有用。

形成本书内容的各项论题都是胶体化学广大领域的一部分。著者曾力求对胶态分散体以及其生产方法连贯地进行阐明。研究技术的革新和改进已使得胶态分散体的结构获得新的内容。尤其应提到的是颗粒大小的测定法，试验分散粒子相互作用的实验方法，以及能对某些物理性质提供控制措施的新试剂。当然本书还有未解决的一些问题，并且本学科随着从事的许多重要研究问题而不断地丰富起来。

本书的写作目的在于补充关于表面和胶体化学众所周知而时常遇到的一些论题。资料系来自不同来源。著者力求本书篇幅适中，在题材选择上曾煞费苦心，因为在许多工业和科学部门中总遇到冗长的材料。著者力求将工作编纂适当，使这些主题能根据正确的历史发展顺序加以论述。有时资料不足，著者就加以推理。读者将在本书的各部分看到一些假说。著者希望，差错不会是太常见的，也不致使科学家引入迷途；如果发现事实上和解释上的严重差错，请告知著者，不胜感谢。（下略）

伊尔·克·弗歇尔 (Earl. K. Fischer)

1950年，于华盛顿

目 录

序

第一章 緒言	1
第二章 粒子的大小	3
粒子的概念	4
表示粒子大小的方法	7
粒子大小的量度	16
过大粒子的估算	47
有关各种固体的数据	50
光学性质及粒子大小	63
摘要	65
第三章 固-液界面及湿润	76
界面张力和表面能	76
以接触角为基础的关系	82
液体在固体上的展布	96
界面能的量测	99
第四章 分散固体的状态	108
定义	108
悬浮在空气中的颗粒	109
悬浮在液体中的颗粒	110
颗粒间的力	121
颜料在混合物中的微差分离	140
干燥漆膜中的颜料分布	146
颗粒的絮凝和不透明性	147
摘要	148
第五章 分散体的流变性	155
粘流的概念及其量度	156
旋轉式粘度計	166

各种基本流动类型的分析	180
流变性数据的应用	210
第六章 表面活性剂	236
名词解释	237
表面活性剂的分类	238
原理	239
实验研究	241
实际应用	249
摘要	263
第七章 粉碎过程	272
固体的干磨	272
液体介质中的分散	274
借超声波辐射发生的分散	277
机械分散体中的基本因素	278
第八章 混合	282
低粘度混合	283
换罐式混合机	284
捏合机	285
边辊磨	289
混合的一般情况	290
吸油量	290
第九章 辊筒研磨机	294
单辊筒机	297
多辊筒机	298
双辊筒机	311
第十章 球磨机 and 砾石磨机	322
研磨机的构造	323
研磨介质	325
操作的变数	326
生产实践	342
摘要	344
第十一章 盘磨机、锥形磨机和胶体磨机	347

VI

石磨机	347
錐形磨机	355
鉄磨机	355
胶体磨机	355
特种实验室的设计型式	363
第十二章 相轉移分散法——冲洗法	366
理論	367
处理过程中的变数	368
冲洗色料的性质	376
工业上的应用	379
中英名詞对照表	383

第一章 緒 言

研磨和用顏色塗裝的藝術是人類最古老的成就之一。這些成就經過許多世紀傳到我們手里，只有很緩慢的變化，但是當機器發明的飛躍前進和已能充分利用廉價的機械力和電力之後，我們機器的精巧程度和我們的技能便有了無可估量的進展。今天，我們生產的機器雖然和最早由手工製造的和用手工運轉的設備在原理上是相同的，但卻已經利用了所有工程上的革新。我們生產的材料，同樣也已經利用了純粹科學和應用了科學方面所有的成就。

這本專論的主題，是關於碎分固體在液體介質中的分散，它在工業上具有很大的重要性。單就美國而論，依靠這種基本方法的工業生產，每年的積累產值，已達好幾十億美元之多。塗料，包括它的所有品種，主要是一種顏料的混合物在液體中的分散體，這種液體最後把這些顆粒粘結成為一層緊密而耐磨的薄膜。印刷油墨，在重要性方面與油漆近似，它有著在極薄的塗膜中賦予高度遮蓋力的特殊任務。織物染料需要同纖維穩固地結合在一起，使在洗滌與摩擦時不致嚴重地影響印染織物的耐久性。陶瓷工業借配製成一種瓷土和釉采物質的水分散物，使成型的物件能保持着它的形狀，直到用火把它永久定形為止。炭黑的橡膠分散體，形成各種我們應用的輪胎，使輪胎的壽命能和汽車機械的壽命相抗衡，而這些輪胎具有的顯著耐久性，乃由於分散極細的炭黑顆粒對橡膠碳氫化合物發生增強作用的結果。以上所舉的僅僅是與膠體分散有關的許多產品中的幾個範例而已。

本專題主要是對於固液相界面的形成及其性質的研究。在這個題目內，固體進入液體與液體接觸後的整個物體的物理性質，大部分是明了的，但界面內部的各種力之大小和本性，目前還只

是部分的了解。有关这个范围的研究，是表面化学与胶体化学中极有诱惑力的部分。为了进一步的了解，我们必须检验各种测定颗粒大小的方法，考虑揭示有关固体浸潤的試驗和理論，以及尽最大可能来分析这些分散固体的状况等等。这些就是第二章到第五章的主题。胶态分散体的生成則包括在第六章到第十二章里。实际上，这部分的内容組成了这本专論的第二部分，其中也包括操作和机械方面的詳細叙述。用以制取分散体的設備是从下列几个观点出发来考虑的：設計与結構、能力、操作的方法和实际效果等。

貫穿这个討論有一个中心思想：市售的粉碎固体是由較小顆粒組成的聚集体。把它們变成为在液体中的分散体需要作机械功，而通过液体加在聚集体上的作用力与应力，則使它們破碎成較小的单元。此时，液体悬浮介质就与每个顆粒相接触。顆粒一旦被分散后，就在它們新的环境中进行自由的活动，并形成新的結合，但在一些重要性能方面与它們原来的聚集体有所不同。这些分散体的流动性有助于表征它們的特性，并且許多特种产品的配方在很大程度上只和这种性质有关联。用某种間接的办法，我們也可以利用研究分散体在流动时获得的結果来解释碎分固体的状况。

在所有阶段中必需考虑到分散顆粒的大小。在大多数的情况下，我們所考虑的大小都在胶体的范围之内。胶体顆粒的界限，曾經有着各种各样的叙述，但介于一微米（micron）到一毫微米（millimicron）的大小是一般的极限范围，在本論著中所涉及的物质，大部分是在这个范围以內的。为了便于参考，特将几种常用的单位表列如后。

	吋 inch	厘米 cm	毫米 mm	微 米 μ	毫 微 米 $m\mu$	埃 $\text{\AA}$
吋 inch	1	2.54	25.4	2.54×10^4	2.54×10^7	2.54×10^8
厘米 cm	0.393	1	10	10^4	10^7	10^8
毫米 mm	3.93×10^{-2}	10^{-1}	1	10^3	10^6	10^7
微米 μ	3.93×10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	1	10^3	10^4
毫微米 $m\mu$	3.93×10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-3}	1	10
埃 $\text{\AA}$	3.93×10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-4}	10^{-1}	1

第二章 粒子的大小

在日常生活中常会遇到各种不同粒子大小的細碎物质，而且包括的范围极为广泛。如果从易被肉眼察見的砂粒开始，按其大小递减的次序加以排列，則有尘埃、单細胞生物、乳浊液（例如牛奶）、顏料、烟灰、病原体直到相当于分子大小的微粒。这些細碎的物质，即使取其很少量，就有着数不尽的粒子，而从研究者的观点出发，更为重要的还在于粒子的不同大小及其形状。事实上具有均一大小和形状的系统或“单分散”的物质是罕見的。相反，它們虽然可能呈相似的外形，也常常有着不同大小的分布。因此，就需要进行統計分析的方法，俾使任何測得粒子大小的結果，都能賦予一定的意义。

缺乏各种細碎物质大小方面的足够数据，曾是不能得到可靠結果的原因。但我們知道，长期以来，顏料及其他粉状物质的制造商們曾相当成功地用粗略的經驗方法获得了与商品性质要求頗相一致的結果。当应用可見光时，光学显微鏡对于大于 0.2 微米 (μ) 的粒子极为适宜，而紫外輻射綫則用在約其一半大小的粒子，但在此限度以下的各种物质的結晶习性及其比表面的正确数据是不能得到的。例如炭黑和有机染料的微粒就未能成功地加以观测。大約从 1930 年以后，由于电子显微鏡的出現，測定表面积的吸附技术的改进，以及基于沉降平衡方法的应用，使以前对其大小及形状只能估猜的微粒，也有了比較正确的了解。当然，期望对許多細碎物质的大小特性获得比初步分析更为可靠的結果，为时尚属过早，尤其是想用这些結果來說明悬浮体的流变性 (rheological property) 和光学性质的相互关系时更是如此，但通过今后的研究工作，无疑将能提供目前尚属缺少的数据。

有关粒子大小的文献很多；其中由达拉伐拉 (Dalla Valle)[1] 所写的一篇很有价值的专論，涉及許多工业的范围，并特別強調工程方面的应用。关于大小分布的命名方法，在波洛德 (Perrott) 与金納 (Kinney)[2]，格林 (Green)[3] 及馬丁 (Martin)[4] 的論文里，都有詳細清楚的敘述。

瓦尔克 (Work)[5] 和薛威尔 (Schweyer)[6] 批判地評述了 0.2 至 75 微米范围内的数据及所用的方法之后，曾对各种测量粒子大小的方法加以討論。1941 年，美国物质檢驗学会 (A.S.T.M.) 曾举行了一次有关測定方法的討論会，并以論文集的形式进行出版[7]。1947 年哈尔維 (Harvey)[8] 討論了这些方法在顏料研究上的应用，并提供了 30 余种顏料品种的新数据。

粒子的概念

关于粒子这一名詞具有很多的概念，而所有这些概念只在表示相对細度的观念时，才彼此互相一致。下述的討論需要对于粒子在各种技术上的含义，給予比較清楚的概念。从細度最小的质点开始，粒子可以看作是一种单一的小結晶，例如，在反应时沉淀出来的不溶物质。这种結晶可以小至不能在光学显微镜里看到的細度，但这是确实存在着的实体；另一方面，結晶也可以大到好几磅重。与通常所指的微小这个概念联系起来看，大結晶很难認為是粒子，但如果将此大結晶研成很細的碎块，則可以恰如其份地称这些碎块为粒子。我們也可以将这些碎块經部分熔融形成多孔的物质，然后进行粉碎，則它們将再一次变成粒子，但这些粒子在結構上与那些由結晶体直接磨成的粒子完全不同。除了借熔融方法将碎粉形成聚集体之外，也可以用任何一种粘合剂將它們互相粘結起来。

工业上有用的分散体所組成的固体物，如油漆，瓷釉或路面灰浆等，常常是种天然产物而經過处理以分出其某种所需的組份。在进行顏料或矿石的处理过程中，第一步为压碎（在搗碎机中），然后进行細磨（在球磨机中）。所得的产物极其复杂；其中大多

数是由于受到破碎而得到的各种物质的粒子；另外一些則原来就是很小的細粒，而只是將它們从束縛的填质（matrix）中分离出来。經過粉碎得到的粒子一般都在所謂篩分的范围之内，具有約大于40微米的任何尺寸。欲得小于篩分范围的較細物质，則需要經過进一步的處理。分离的方法决定于粒子的大小、它們的化学和物理性质以及这些級分物质的用途。

大多数我們所遇到的物质，欲使其获得一定要求的細度，最經濟的方法只有借化学反应的过程才有可能达到，这些反应包括从水溶液中的沉淀法和采用在特殊情况下例如由火焰中制取炭黑的沉积法。这样沉积出来的粒子称为原級粒子（primary particle）。它們的大小范围約在0.005至1微米之間，比篩分的极限小得多。当每一个沉淀固体的原級粒子在水介质中各自保持独立的状态时，只能很慢地逐漸下沉。这样，對它們的處理就有相当的困难：例如用傾注法进行洗滌的时间很长，过滤就更不可能进行。因此應該使它們进行聚集或絮凝作用，以便增加粒子的有效尺寸。这种結果只要加入电解质以改变悬浮液的pH值或添加表面活性剂，就常常可以达到目的。由之形成的胶結体好像使粒子的大小增加好几倍，同时因为粒子間的聚集并不十分紧密，得到的干燥滤餅比較疏松，因之也就比較容易粉碎。

沉淀物质的水悬浮液几乎常常含有在洗滌时沒有完全除尽的可溶性盐类。另外，用于輔助操作的添加剂或賦予生成的粉状产物某种所需性质的化学剂，也仍然残留在滤餅中。在干燥过程中，这些杂质具有使粒子互相粘結的傾向。例如工业用鉻黃顏料常常含有多至3%的可溶性盐类。当有机染料的酸性浆液借稀释法进行沉淀时以及將天然物质和人造顏料如群青等进行湿磨时，存留着能使粒子粘合的可溶性盐类，也是一样可能的。对于某些其他的物质，則在干燥滤餅过程中发生熔流（sintering）的現象；加有相当量易融松脂酸金属盐的立索尔色原（Lithol toners），就是这类的例子。在这种情况下，粒子將形成聚集体。

粒子的粘合程度可借以后干物质的粉碎过程而有所降低，但

粘合力极强的聚集体，則始終保持不变。使聚集作用达到某一一定的控制范围并不是完全不需要的，相反，这种作用可以帮助粉状物质的分离与以后的处理和包装。紧密細粉末的优点是很显然的：飞尘和炭黑可以作为典型的例子，这些物质是如此的疏松，很小的重量就占有极大的体积，而且即使微小的空气流就容易将这些物质带走。近来炭黑常以小珠或小球状的形式出售，因为这种形式对于包装运输和貯藏来講，既經濟又干淨。

由于所有的粉状物质除了包含原級粒子的聚集体之外，还含有其他种粒子，这些粒子或是在制取过程中由于偶然的机会而进入，或是从原料中带来的杂质而存于物质中，因之需要选择适当的分散方法以便将聚集体破碎到某种容許的最低尺寸。粉状物质在液体中的分散操作，其主要的任务就是要将聚集体加以分离。如果在悬浮体中存有任何大于容許最低尺寸的粒子，則系統所显示的物理性质，不是属于原級粒子而是属于較粗聚集体的性质。經過分散处理后仍未破碎的物质称为“硬聚集体”、“集块”或“硬粒”，常常需要进行长时间的压磨操作，使最大的聚集体达到一定的限度后，才能得到滿意的結果。顏料及染料制造者曾經做了很多的努力，以求制出“軟磨”性的产品。为了达到这个目的所采取的措施是多种多样的：借离心分离法除去过大的粒子；加入某种化学試剂使每个粒子都复以保护层以避免彼此間的相互粘合；应用互不混溶的溶剂和絮凝剂使在干燥过程中产生极易粉碎的块状物。此外，对于容易生成硬块的顏料和染料，曾經应用直接将它們从水分散体加入展色剂的一种組成中，借以免去分別进行干燥和粉碎的操作过程。这些方法将在第六章及第十二章中詳細叙述。

关于一种已知的分散方法究能使聚集体变成原級粒子达到怎样的程度，还是一个沒有完全解答的問題。显然，只有很少的几种物质才能获得完全的粉碎；但是在商品分散体中聚集体的尺寸相当小，已能符合所有实际应用的标准。为了滿足定义的要求，使理想与实际分散体之間的差別加以合理化，提出了“終极工作

单元” (*ultimate working unit*)[9] 的名詞。这种单元乃指这样的原級或独立粒子或原級粒子的聚集体，它們經過分散操作和以后的使用过程中，仍能保持其固有的結構。

表示粒子大小的方法

曾經采用許多方便的方法来表示粒子的因次。当然，借显微镜觀測或显微照相得到的結果，只是一种定性的描述，而比較定量的方法才具有統計的基础。以下的討論乃叙述表示粒子大小的各种方法。

大小的分布

粒子的大小数据常以某尺寸重复遇到的次数（頻率）与該量度因次的关系曲綫表示之。例如，根据得到的粒子大小的数目，其分布情况就可用一系列的小面积或粒子团的大小因次来表示，如将各小面积的頂点連接起来，則一般常能画出如图 1 所示的光滑曲綫。

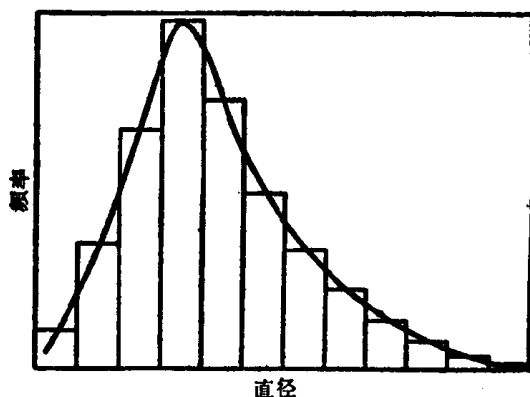


图 1 根据粒子大小的計数得到的典型大小分布曲綫图

大多数粒子大小的分布数值并不是互相对称的，而是逐漸向着較大直径的方向傾斜。这种分布称为“右歪斜”，以区别于对称或“左歪斜”的分布，其关系表示在图 2 中。如将小于某一定尺寸的所有粒子总和起来并将其結果加以描绘，則得到如图 3 所

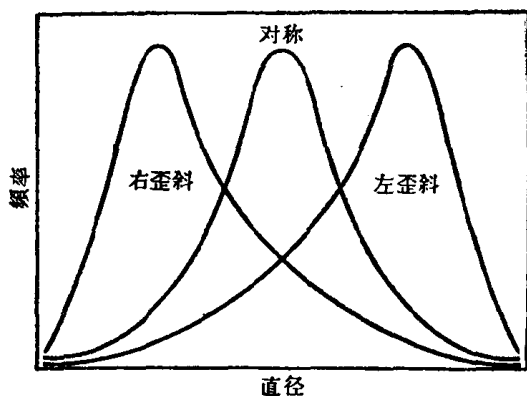


图 2 大小分布曲线的一般形态（粉状物质始终不变地得出右歪斜的大小分布曲线）

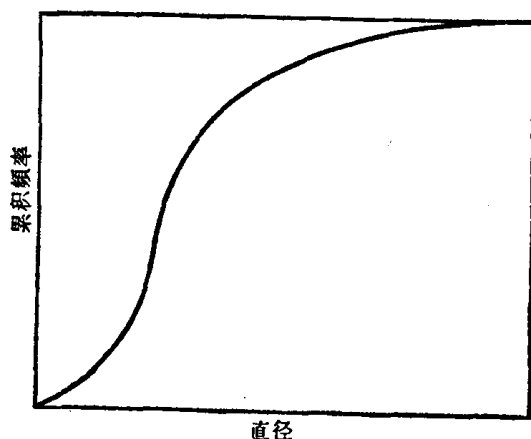


图 3 由右歪斜大小分布曲线得到的典型累积频率曲线

示的累积频率曲线（cumulative frequency curve）。

粒子直径（简称粒径）

频率分布是分析粒子大小的第一步。但是，我们还必须确定究竟以怎样的因次进行量度，因为在一般的粉状物质中，粒子并不具有如圆形或正方形等规则的几何外形。相反，所得的样品常常是由各种不同的晶体（完整的或残缺的）以及原级粒子群（可能有规则的外形）和碎片等组成的混合物。谈到粒子的“直径”或

“大小”，这是数学定义中一个困难的问题。因此我们常倾向于将不规则的物体变成某种容易想像的形状。这种形状最常用的是圆形或正方形，但当外形的复杂性逐渐增加时，则最好取平行六面体作为内心中想像的简化产物。因此当确定一种单一的大小因次时必然只是个近似值。如果我们设想一个外形为平行六面体的粒子，并令长度因次为 l ，高度为 h ，宽度为 w ，这样就能计算出各种因次值。例如 $(l+h+w) \div 3$ 为统计平均值； $(l \times h)^{1/2}$ 为面积等于物体一个表面的方形边长； $(l \times h \times w)^{1/3}$ 为体积与粒子相应的正方体的一边。这些因次都能很容易地加以想像。调和平均直径则由各个因次的倒数计算得之。

当然，企图量测每个粒子的三个因次并不是一件容易事，因而通常每个粒子只进行一次量测。例如按一定的方向观察显微照片中的粒子，并量测每个粒子的大小（不管粒子的位置如何），于是就得 $(l+h+w) \div 3$ 近似总和的平均值。这个方法被认为是比较方便的。

因为样品中存在的一切粒子，并不都是具有相同的大小，这就需要进一步考虑将选定的尺寸进行平均的办法。此中最显然的方法是先选定某一种长度尺寸，并将所有粒子的各该尺寸相加起来，然后除以粒子总数；于是 $d_{\text{平均}} = nd/n$ 。虽然，这种平均相当于通常的算术平均值，但具有严重的缺点。此时，小粒子占有过分的的重要性；例如当样品中含有大量的极细粒子时，即使这种小粒子的重量很小就能大大地降低算得的平均值。由于这个缘故，有些研究者在工业问题中尽量少用算术平均值。

上述这些考虑表明，在进行粒子的尺寸分析时，不论在用语言方面或是计算方面都有一定的困难。“直径”一语在最一般的意义上乃指通过物体内部的某一个长度因次，而并不含有规则几何形状的意义。在粒子的尺寸分析中就是以这种意义而被应用的。对于不均称的粒子可以计算出几种“平均”直径，因此必须指明实际应用的究竟是那一种平均直径。关于粒子尺寸分析的資料很难掌握，因为平均粒径常常没有给予确切的定义就加以应用；我

們姑且假設所指的是算术平均值，但在計算中也可能包含某些其他平均直径的意义。

格林 (Green)^[3] 曾提出了平均粒径的一般定义如下：平均粒径乃指用特殊方法表示一种全粒子性质的一个假想粒子的直径。在計算一种已知样品的平均粒子尺寸时，其所得的实际数值与各种粒子在总粒子中的相对重要性、某种直径因次、表面积、容积及重量等有关。直径的命名方法仍然繼續在变动，但許多研究者已經采用如本章中所建立的系統（見表 1）。

表 1 有效平均直径

符 号	名 称	算 式
d_m 或 d_{mod}	模型直径	从頻率曲綫最高点得之。
d_{med}	中介直径	从累积頻率曲綫得之
$d_1, d_{me},$ 或 d_{av}	中均直径	$d_1 = \frac{\sum nd}{\sum n}$
d_2 或 d_l	中均长度或平均直径长度	$d_2 = \frac{\sum nd^2}{\sum nd}$
$d_3, d_{vs},$ 或 d_s	中均容积表面或平均表面直径	$d_3 = \frac{\sum nd^3}{\sum nd^2}$
		$d_3 = \frac{6}{\text{密度} \times \text{比表面}}$
d_4 或 d_w	中均重量直径	$d_4 = \frac{\sum nd^4}{\sum nd^3}$
Δ 或 d_s	中均表面直径	$\Delta = \sqrt{\frac{\sum nd^2}{\sum n}} = \sqrt{d_1 \times d_2}$
D 或 d_v	中均容积直径	$D = \sqrt[3]{\frac{\sum nd^3}{\sum n}}$ $= \sqrt[3]{d_1 \times d_2 \times d_3}$

定性分級 (Qualitative rating) 当将顏料分散体置于玻片上进行观测时，如果在显微镜的目鏡上装有校正标尺而且描绘的放大倍数又足够大的話，这样由各个視野所获得的相当多的数据，就有可能将大多数一定大小范围的粒子进行鑑定，并将其結果表示成如下的形式：“大多数粒子在 a 与 b 微米之間，少数（或很多）粒子在 c 与 d 微米之間，最大粒子为 f 微米，少数粒子小于 a 微米”。当各种試样用这种方法进行研究之后，就可得