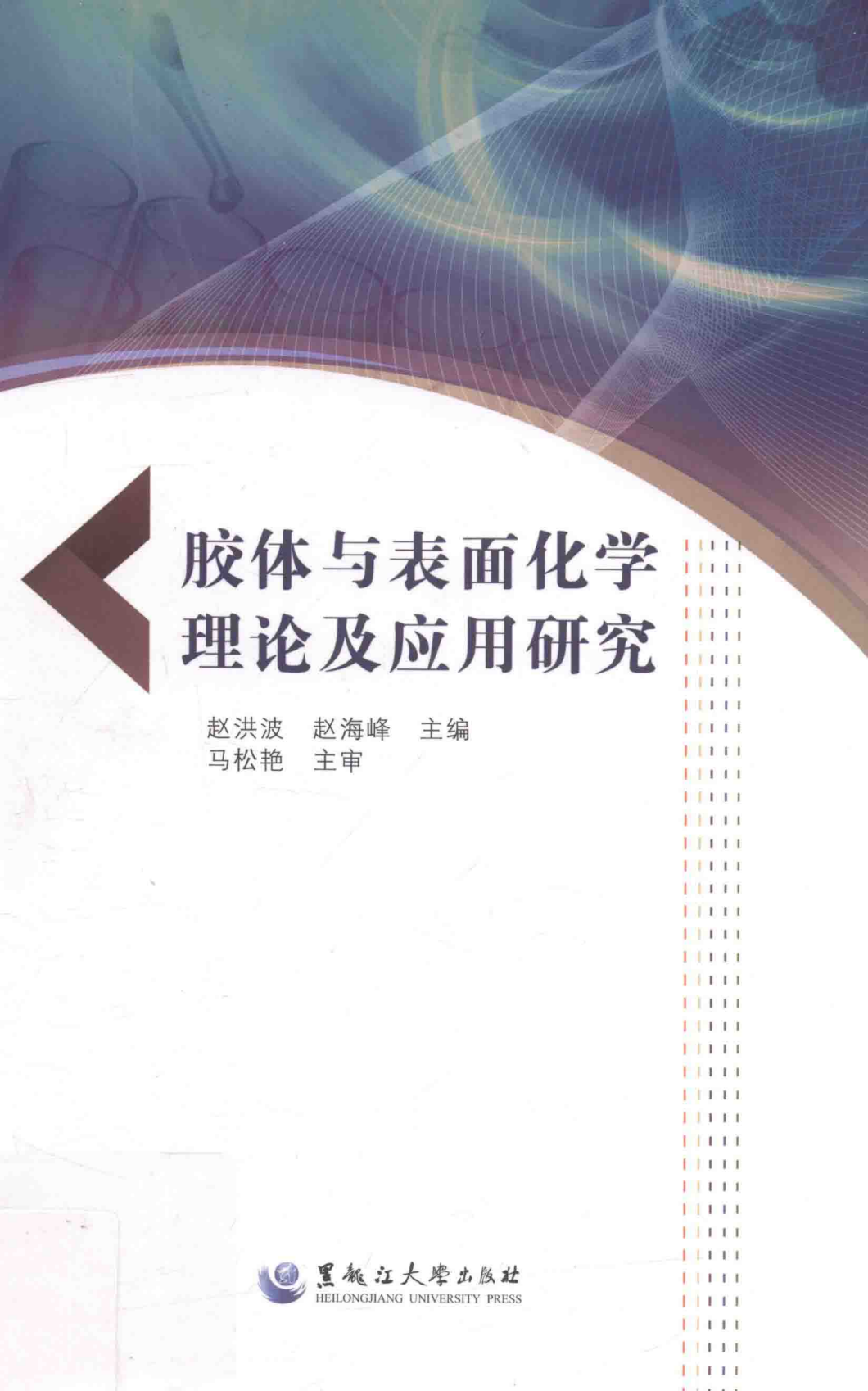


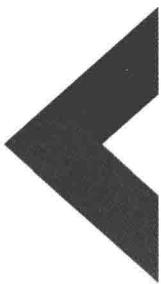


胶体与表面化学 理论及应用研究

赵洪波 赵海峰 主编
马松艳 主审



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS



胶体与表面化学 理论及应用研究

赵洪波 赵海峰 主编
马松艳 主审



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

胶体与表面化学理论及应用研究 / 赵洪波, 赵海峰
主编. — 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2016.3
ISBN 978-7-81129-986-1

I. ①胶… II. ①赵… ②赵… III. ①胶体化学—研究
②表面化学—研究 IV. ①0648 ②0647.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 052422 号

胶体与表面化学理论及应用研究

JIAOTI YU BIAOMIAN HUAXUE LILUN JI YINGYONG YANJIU

赵洪波 赵海峰 主编

责任编辑 高 媛
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720×1000 1/16
印 张 16.75
字 数 225 千
版 次 2016 年 3 月第 1 版
印 次 2016 年 3 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-81129-986-1
定 价 50.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

胶体与表面化学是研究分散系统物理化学性质、制备及表面现象与吸附的科学,在生产、生活和多种学科研究中的应用非常广泛。一般有关胶体与表面化学的著作中对胶体和表面化学基本知识的论述都比较简单、笼统,作者编写了本书力求填补这一空白。书中不仅介绍了界面现象,常见的表面活性剂结构和性能及乳状液的性质和制备方法,胶体、凝胶的基本性质及制备,膜、溶胶的流变性,高分子溶液等内容,还重点介绍了在胶体与表面化学领域较新的有代表性的实际应用及研究成果(如纳米粒子、表面活性剂、毛细现象、表面膜、胶束催化、多重乳状液等)。

本书对我国工农业生产和科研工作中与化工、生命科学、应用化学、材料科学、医药、环境科学、采油、纺织等学科中的胶体及表面化学密切相关的一些问题进行了介绍,适用性和针对性较强,有一定的指导意义。全书共8章,由绥化学院食品与制药工程学院赵洪波撰写第1章~第5章;山东省平度市经济开发区高级中学赵海峰撰写第6章~第8章;绥化学院食品与制药工程学院马松艳主审。

本书是作者在多年从事胶体和表面化学教学与科学研究的基础上编写而成的。在编写本书过程中,作者查阅和参考了大量有关胶体化学和表面化学的著作及相关科技资料,引用了参考文献中的一些内容、图表和数据等,在此特向参考文献的作者们表示诚挚的谢意。

本书可供相关领域的工程技术人员和科技人员参考。

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 胶体与表面化学研究对象与内容	1
1.2 胶体与表面化学的发展和应用	7
参考文献	9
第2章 表面化学简介	11
2.1 比表面能和表面张力	11
2.2 弯曲表面的附加压力和蒸气压	17
2.3 溶液的表面吸附	33
2.4 铺展与润湿	39
2.5 接触角的测定方法及影响因素	44
参考文献	47
第3章 表面活性剂	50
3.1 表面活性剂的结构和分类	50
3.2 胶束理论	60
3.3 表面活性剂的亲水亲油平衡值(HLB)	71
3.4 表面活性剂的作用	77
3.5 表面膜	86
3.6 几种常见的表面活性剂	92
参考文献	101

第 4 章 乳状液	103
4.1 乳状液的类型及鉴别方法	103
4.2 乳状液稳定性的影响因素	110
4.3 乳状液的物理性质和制备	116
4.4 乳化剂的分类与选择	120
4.5 乳状液的破坏	124
4.6 微乳状液	128
参考文献	136
第 5 章 固体表面的吸附	137
5.1 吸附概述	137
5.2 吸附曲线	146
5.3 吸附等温式	151
参考文献	154
第 6 章 胶体分散系统的制备	155
6.1 胶体分散系统的分类	156
6.2 溶胶的制备与净化	159
6.3 均分散溶胶的制备	174
6.4 纳米粒子的制备	179
参考文献	190
第 7 章 胶体分散系统的基本性质	192
7.1 溶胶的动力学性质	192
7.2 溶胶的电学性质	204
7.3 溶胶的流变性质	214
7.4 溶胶的稳定性、聚沉与絮凝	222
7.5 溶胶的光学性质	230

参考文献	236
第 8 章 高分子溶液和凝胶	238
8.1 高分子溶液	238
8.2 溶液中的高分子	244
8.3 高分子电解质溶液的唐南平衡和渗透压	248
8.4 凝胶	251
参考文献	257
主要参考文献	259

第1章 绪 论

胶体(colloid)与表面化学是研究分散系统(除小分子分散系统以外的胶体分散系统和一般粗分散系统)和界面现象的物理化学的分支学科。它以胶体系统为研究主体,借助于流体力学、静电学、经典电磁学以及统计力学的理论和各种研究手段,透过系统所表现出的各种物理和化学现象,研究系统的性质。溶胶是多相系统,胶体粒子高度的分散性使得它具有巨大的相界面,胶体与表面化学研究由此产生了各种界面现象。它是近代发展较快的交叉学科。

1.1 胶体与表面化学研究对象与内容

分散系统:把一种或几种物质分散在另一种物质中构成的系统称为分散系统。如 NaCl 溶液,悬浮液等。

将被分散的物质称为分散相,另一种物质称为分散介质。通常有三种分类方法。

1.1.1 分散系统的分类

如果按分散相粒子大小分类(这是 IUPAC,即国际纯粹与应用化学联合会的最新划分),分散系统一般分为三类:

1.1.1.1 分子分散系统

分散介质与分散相以分子或离子形式彼此混溶,是均匀的单相,

没有界面,其中分子直径在 1 nm 以下,即分子直径 $d < 10^{-9}\text{m}$,是单相的真溶液,如硫酸铜溶液,空气等。

凝胶:是固体-气体或固体-液体所形成的一种分散系统,其中分散相粒子相互连接成网状结构,分散介质填充于网状结构中。在凝胶中分散相和分散介质都是连续的,是真溶液。

1.1.1.2 胶体分散系统

分散相粒子的直径在 1 ~ 100 nm 之间,即 $10^{-9} < d < 10^{-6}\text{m}$ (不管其聚集状态是气态、液态还是固态),称为胶体。胶体不是由单个分子而是由无数分子组成的聚集体。目测是均匀的,普通显微镜无法分辨,胶体与其所分散在其中的介质组成分散系统,介质可以是气体、液体和固体,并与胶体颗粒间存在相界面,因此它还是高分散的多相的不均匀的分散系统。有很大的比表面积及很高的表面能,是热力学不稳定系统。所以胶体粒子常有自动聚结的现象发生。也有的将 1 ~ 1 000 nm 之间的粒子归入胶体范畴。如 AgI 溶胶, SiO_2 溶胶,金溶胶等。

1.1.1.3 粗分散系统

当分散相粒子直径大于 1 000 nm,即 $d > 10^{-6}\text{m}$,目测是混浊不均匀系统,因为粒子太大在重力场中极易沉降,故放置后会沉淀或分层。它是多相的热力学不稳定系统。

如:乳状液(emulsion)(牛奶等);悬浮液(suspension)(泥浆等)。

如果分散相液滴的直径小到 100 nm 以下,则乳状液呈透明或半透明状态,称为微乳液。

1.1.2 胶体的分类

由前面介绍可知分散相粒子的直径在 1 ~ 100 nm 之间的分散系统称为胶体分散系统,简称胶体系统或胶体。对胶体的分类方法有很

多,人们常根据胶体分散系统中分散相与分散介质的相互作用将胶体分为三类:亲液胶体(溶胶)、憎液胶体(溶胶)和缔合胶体(溶胶)等。

这种分类方法只适用于分散介质为液体(主要是水)的胶体分散系统。亲液胶体是指分散相与分散介质有较强亲和力的胶体系统;憎液胶体则相反,如大多数无机物的水溶胶;缔合胶体是针对分散相是表面活性物质来说的。具体如下:

1.1.2.1 憎液胶体

简称溶胶,分散相粒子为难溶物,分散在分散介质(常是水)中形成,粒子(直径在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 之间)大小不等,都是由大量的分子或原子构成。系统有很大的相界面,表面吉布斯(Gibbs)自由能也很高,因而不稳定,有自动聚结降低表面能的趋势,极易被破坏而发生聚沉现象,且聚沉之后常常不能恢复原状态,属于热力学中的不稳定和不可逆系统。本书我们主要讨论憎液胶体。

1.1.2.2 亲液胶体

是由分子大小已经达到胶体范围的高分子化合物(如蛋白质)溶解在合适的溶剂中形成的均匀溶液。高分子化合物的溶液常属于亲液胶体。虽然是分子溶液,却因其分子的大小已到达胶体的范围之内,所以具有胶体的一些特性。例如:有丁达尔效应,不能透过半透膜,扩散慢,等等。若设法将高分子化合物溶液的溶剂去除使胶体粒子沉淀,如再重新加入溶剂后高分子化合物又可以自动再分散,形成胶体,没有相界面。因而它属于热力学中稳定、可逆的系统。

1.1.2.3 缔合胶体

由表面活性物质缔合形成的胶束分散在介质中得到的外观均匀的溶液或由缔合表面活性物质保护的一种微小液滴均匀分散在另一种液体介质中形成的微乳状液都称为缔合胶体。胶束或微液滴的直径大小也为 $1 \sim 100 \text{ nm}$,这种胶束溶液和微乳状液在热力学上属于稳

定系统。

胶体在生物界和非生物界都普遍存在,同时在实际生产和生活中也占有非常重要的地位。

人们对客观世界的认识不断朝着宏观和微观两个层次深入发展,所谓宏观是指研究对象的体积很大,上限是无限大的,而其下限是指人的肉眼可以观察到的最小物体(一般半径大于1微米);而所谓微观是指上限为肉眼看不到的原子、分子,其下限则是一个无下限的时空。介观世界是指在宏观世界与微观世界之间的那个领域。在这个领域中,三维尺寸都很小的细小系统出现了既不同于宏观世界,又不同于微观世界的奇异现象,是研究介于纳米和微米尺度之间结构的科学,如固体颗粒小到纳米($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)尺度的超微粒子(也称为纳米粉)和晶粒尺寸小到纳米量级的固体和薄膜即纳米材料就属于这个范围。

在胶体和表面化学中所涉及的超细微粒,其直径大小均在 $1 \sim 100\text{ nm}$ 之间,可以基本上归属于介观世界。

1.1.3 表面与界面

1.1.3.1 表面与界面的定义

界面:密切接触的两相之间的过渡区(约几个分子的厚度)称为界面,据形成界面的物质的聚集状态可将界面分为常见的五类界面:固-气(s-g),固-液(s-l),固-固(s-s),液-液(l-l),液-气(l-g),不存在气-气界面。

若其中一相为气体,则这种界面也通称为表面。如s-g、l-g界面可称为表面。

严格讲,表面应是固体或液体与其饱和蒸气之间的界面,但人们习惯上常把固体或液体与空气的界面称为固体或液体的表面。同时严格讲,物质相对于真空才是界面,在我们之后的内容里,除特别声明

外,表面与界面的含义相同。

有了上述分类后,我们可以总结一下,与界面有关的一些现象。

(1) $s-g$: 气体吸附于固体间的化学反应,如升华,尘,烟,催化等。

(2) $s-l$: 固体在溶液中的吸附和溶解,如电极过程,焊接,选矿等。

(3) s_1-s_2 : 固相间的反应,如摩擦,润滑,黏附等。

(4) $l-g$: 如蒸发,精馏,泡沫,云雾等。

(5) l_1-l_2 : 如乳状液等。

系统表面层分子与内部分子相比它们所处的环境是不相同的。

最简单的例子是液体与其蒸气组成的表面,液体表面分子与其内部分子受力情况不同。液体内部分子所受的力合力为零,可以彼此抵消,移动时不需做功,能量没有变化。但表面分子受到气相分子的拉力小(因为气相密度低),受到体相分子的拉力大,分子作用力合力指向液体内部。所以表面分子受到被拉入体相内部的作用力,液体表面都有自动缩成最小的趋势。而这种不平衡的力使系统表面层显示出一些独特的性质,从而导致各种表面现象的产生。这就是一定体积的液滴在不受外力的作用下,为什么总是呈现球形的原因——因为这样是最稳定的。对于单组分系统,这种特性主要来自于同一物质在不同相中的密度不同;对于多组分系统,这种特性则来自于界面层的组成与任一相的组成均不相同。

表面现象随处可见,如:水在毛细管中上升,汞在毛细管中下降,毛细管凝聚现象(硅胶作为干燥剂等)。

在前边的宏观体系的讨论中,由于界面的物质的量和体相比较,微乎其微,所以表面性质的差异对整个体系性质的影响也微不足道,可以不予考虑。但对于一个高度分散的系统,其表面性质对整个系统性质的影响就不容忽视了。表面积越大,表面现象越显著。如:干燥的面粉车间、煤矿等容易爆炸;1克水制成水滴的表面积与分散成 10^{-9} m的小液滴的总面积有巨大差别,这些小液滴的表面能(表面分

子的能量)也很大。相同体积的纳米粒子都具有较大的表面积,具有与普通粒子不同的表面性质。

1.1.3.2 表面积

分散体系的分散程度的量度,既可用分散相的粒子大小 d 表示,又可以用 $1/d$,即分散度 D 表示,还有一种方法就是用比表面积 A_{sp} 表示。为了比较不同物质的表面性质,引进一个比表面积的概念。单位质量物质或单位体积物质所具有的表面积 A_s 表示物质的分散程度称比表面积,比表面积常用 A_{sp} 表示,单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 或 m^{-1} 。

$$A_{sp} = \frac{A_s}{m} A_{sp} = \frac{A_s}{V}$$

正方体和球体的 A_{sp} 表达式最简单。

正方体: $A_{sp} = A/V = 6l^2/l^3 = 6/l$ 或 $A_{sp} = 6/\rho l$

球体: $A_{sp} = A/V = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R}$ 或 $A_{sp} = 6/\rho R$

式中, l 为正方体的边长; R 为球体的半径; ρ 是物质的密度。

分散系统的分类原则是按分散相的尺寸直径 d 的大小划分。若分散相粒子直径 d 小于 10^{-9} m, 称为分子分散系统; 若直径 d 大于 10^{-6} m, 称为粗分散系统; 那些分散相粒子 d 处于 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ m 的分散系统称为胶体分散系统。由于大相对分子质量物质也处在胶体分散相尺寸范围内, 故聚合物也是胶体。

我们知道, 相同质量的物质, 液滴分散愈细, 比表面积愈大, 表面效应也就愈突出。例如: 制剂学上常用增加药物分散度的方法即利用表面效应来改善药物的性质; 纳米粒子可作为药物载体等, 使药效提高。表面现象就是相与相之间界面上发生的特殊现象。分散系统是具有巨大相界面的系统。

本书研究的主要是具有巨大表面积系统的各种界面现象, 如: 表面吸附、表面张力、毛细现象、过饱和溶液等。

1.2 胶体与表面化学的发展和应用

对于胶体和表面化学的研究和应用,我们可以追溯到远古时代。如:中国史前时期陶器的制造;4000 年以前巴比伦楔形文字碑文中有关油膜(不溶单分子膜)的记载;肥皂以及皂角一类天然表面活性剂(洗涤剂)的应用;毛细现象的研究;等等。但作为一门有本身特色的科学,胶体和表面化学直到 20 世纪才得到迅速发展。

1.2.1 胶体化学的发展简史

早在 19 世纪 40 年代,意大利科学家 Francesco Selmi 就注意到有些溶液,如蛋清溶液、天然纤维素溶液、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶液等,与一般所说的溶液(即真溶液或分子分散系统,如一般的无机酸、碱、盐溶液)在性质上存在明显不同。例如,这种溶液强烈地散射光,加入少量不会与系统发生化学反应的电解质会引起物质的沉淀(其实就是絮凝现象)等。他把这种溶液称为假溶液(pseudosolution),并总结出这类假溶液的特殊性质。而胶体一词的提出,来自 1861 年英国科学家 Thomas Graham(T. 格雷姆)研究物质在水中扩散的论文《应用于分析的液体扩散》。当时发现有些物质(如某些无机盐、糖和甘油等)在水中扩散很快,容易透过一些羊皮纸(即半透膜),蒸发后留下晶体颗粒;而另一些物质,如蛋白质(蛋清溶液)、明胶和硅胶类水合氧化物[如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶液]等不能通过羊皮纸,则扩散很慢或不扩散。前者容易形成晶态,称为晶质;后者不易形成晶态,多呈胶态,则称为胶体。Thomas Graham 首次认识到物质的胶体性质但此种分类并未说明胶体的本质,因为胶状的胶体在适当条件下可以形成晶态,而晶质也可以形成胶态。如 NaCl 水溶液能透过羊皮纸,而在有机介质(如苯)中的“溶液”就不能透过羊皮纸形成胶体,那么 NaCl 是晶质,还是胶体?他把物质分为晶质和胶体是不正确的。后来人们逐渐认识到胶体只是物质按一定

分散程度存在的一种状态,而不是一种特殊类型的物质的固有状态。直到 20 世纪初超显微镜的发明以及后来电子显微镜的应用,对胶体才逐渐有较清楚的了解。人们在观察到了胶体粒子分散特性的同时也认识到了胶体中存在相界面的重大意义。

1.2.2 表面化学的发展简史

胶体(多相)分散系统中,由于质点很小,相与相间的界面面积大,故有很高的界面自由能,系统易于向降低界面自由能的方向发生变化。根据界面热力学,大面积的系统最易发生吸附,物质分子在界面上的富集必然导致界面自由能的降低,使吸附现象得以产生。因此,活性炭、硅胶、活性氧化铝、白土、分子筛等就成了广义的胶体系统(虽然这些系统与原来胶体的定义并不相符)。基于同一原因,前述的粗分散系统,如泡沫、乳状液、泥浆、水煤浆等等也成为胶体化学的研究对象。物质世界中,界面是无所不在的,上述体系有着大的表面积或界面积,表面或界面上发生变化必然影响整个体系的性质。因此研究表(界)面性质科学的表面化学,是胶体化学中极其重要和不可分割的一部分,二者常被联系在一起,被命名为胶体与表面化学。

表面化学促进了许多生产工业和技术的发展,如海水淡化、农药的分散和乳化及其应用、矿物浮选、能源开发(包括石油开采、太阳能利用、煤流态化即水煤浆和油煤混合物)、催化、胶片生产、印染、色谱、液膜分离、“轻水”泡沫灭火剂以及人工降雨等。

1.2.3 胶体与表面化学的应用

胶体与表面化学也与物质世界中的生命现象密切相关,可以说生物体就是一种高级的极其复杂的胶体系统,其中存在着各式各样的胶体(亲液胶体、缔合胶体、乳状液以及凝胶等)和各种界面(生物膜-体液界面是其中重要的一种)。所以胶体化学和表面化学的规律在生

命现象中有重要的作用,而研究胶体化学和表面化学的许多方法和原理也常用来研究生命科学。生物膜的研究就是一种典型的例子。胶体与表面化学中关于表面吸附膜、胶束、单(双)分子膜以及生物膜的研究,就是对细胞膜很好的模拟(或半模拟),由此可以了解成膜分子在膜中的定向排列,以及膜在传质、传能过程中所起的作用,进而探索生命的奥秘。生物体中存在的表面活性物质,如胆盐及其与磷脂的混合物,以及肺表面活性剂等,可以称为生物表面活性剂。它们在生物体内所起的作用和发生的变化过程,在许多方面实际上就是典型的胶体与表面化学的作用和过程。

在物质世界中,无处不存在分散系统,表面和界面也无所不在,因此胶体与表面化学和其他学科以及生产生活有着广泛而密切的联系。小至细胞,大至宇宙、天文、气象、地理,皆有胶体和界面或表面的存在;在所有工、农业生产中,几乎很难找到与胶体和表面化学无关的现象。

本书第一章到第四章属于表面化学部分;第五章到第七章属于胶体化学部分。

参考文献

- [1](德)L. 普朗特. 流体力学概论[M]. 郭永怀,等,译. 北京:科学出版社,1966。
- [2]Camazine S, Sneyd J. A Model of Collective Nectar Source Selection by Honey Bees: Self - Organization through Simple Rules[J]. Journal of Theoretical Biology,1991,149 (4): 547 - 571.
- [3]Levine. Physical Chemistry:5th ed. [M]. Boston: McGraw - Hill, 2002.
- [4]孙继红,范文浩,吴东,等. 溶胶 - 凝胶(Sol - gel)化学及其应用[J]. 材料导报,2000,14(4):25 - 29.
- [5]赵洪梅. 渗透作用实验的新材料[J]. 生物学教学,2001,26 (5):16 - 17.

- [6] Siegel R W. 介观物理学—广阔的纳米结构新世界[J]. 物理通报, 1994(7):1-5.
- [7] 赵剑曦. 新一代表面活性剂: Geminis[J]. 化学进展, 1999, 11(4): 348-357.
- [8] 姚骏恩. 我国超显微镜的研制与发展[J]. 电子显微学报, 1996, 15(2-4): 353-370.
- [9] 岳同涛. 生物膜-膜蛋白相互作用及纳米粒子跨膜运输的粗粒化模拟研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [10] 陈竺. 医学遗传学[M]. 2版. 北京: 人民卫生出版社, 2010.