

应用 胶体化学

- 大学师生
教学用书
 - 科技人员
参考用书
-

编著 郑树亮 黑恩成

华东理工大学出版社

(沪)新登字 208 号

应用胶体化学

郑树亮 黑恩成 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237

新华书店上海发行所发行经销

上海新文印刷厂印刷

开本 850×1168/ 1/32 印张 6.375 字数 171 千字

1996 年 3 月第 1 版 1996 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—1000 册

ISBN 7-5628-0654-3/O · 40 定价 16.00 元

内 容 提 要

本书共分十章,介绍了胶体化学、表面活性剂的基本概念、胶体的制备和性质、乳状液和泡沫。本书特点之一是对表面活性剂有较全面的介绍。全书编写简明扼要。对基本概念的阐述深入浅出,避免了繁琐的数学公式推导,便于读者自学。

本书可供各类高等院校有关专业师生作为教学用书,也可供工程技术人员和科研人员参考。

前 言

本书是为华东理工大学化学工艺类专业三年级学生编写的教科书。同样也适用其他相关专业的师生使用。由于本书主要是供给化工类学生使用的教科书,所以在编排上力求着重介绍胶体化学的基本知识和原理。使学生弄清物理模型及图像,不做冗长公式的推导。在阐述基本原理的基础上,又着重介绍它在各个学科部门的应用,以及近代胶体化学的发展。凡是有推导的公式,也尽量做到步骤详细使自学者不解自明。每一章的后面附有有关习题和问题,便于读者检验自己掌握基本知识的深度。

实际上胶体化学和表面化学是密切相关的,但由于化工工艺类的学生在物理化学课程中学过表面化学一章,因此本书对表面现象不做过多介绍,而较为详细地向读者介绍已得到广泛应用的表面活性剂的知识。

全书共十章,前六章为郑树亮编写,第七、八、九、十章为黑恩成编写。在编写过程中,参考许多兄弟院校编写胶体化学方面的教科书和有关的著作,均附在本书之末。本书的编写得到华东理工大学吴树森教授、邹文樵教授的大力推荐及鼓励;全书又经吴树森先生审定;在此一并表示衷心的感谢。

目 录

1	绪论	1
1.1	胶体化学的研究对象和意义	1
1.2	胶体体系的分类	2
1.3	胶体结构的特征	4
	习 题	6
2	胶体体系的制备与净化	7
2.1	胶体分散体系的形成	7
2.1.1	分散法	7
2.1.2	凝聚法	8
2.2	凝聚法原理	12
2.3	溶胶的净化	14
2.3.1	渗析	14
2.3.2	超过滤	15
3	胶体的动力性质	18
3.1	扩散	18
3.2	扩散系数的测定	20
3.2.1	自由界面法	20
3.2.2	多孔塞法	22
3.2.3	扩散系数 D 的应用	23
3.3	布朗运动	24
3.4	沉降	27
3.4.1	沉降平衡中粒子的分布	27
3.4.2	沉降速度	28
3.4.3	沉降分析法测定粒度分布	30
3.5	超速离心法	33
3.5.1	沉降速度法	34
3.5.2	沉降平衡	36

3.6	渗透压	37
	习 题	41
4	胶体的光学性质	42
4.1	丁达尔效应	42
4.2	雷利散射定律	43
4.3	分散体系对光的吸收	45
4.4	超显微镜在胶体体系中的应用	46
5	胶体的电学性质	49
5.1	电动现象	49
5.2	溶胶粒子表面电荷的由来	50
5.2.1	电离	50
5.2.2	离子吸附	50
5.2.3	晶格取代	51
5.3	电泳与电渗	51
5.4	各种类型的双电层模型	53
5.4.1	平板电容器模型	54
5.4.2	扩散双电层模型	54
5.4.3	扩散双电层的斯特恩模型	55
5.5	扩散双电层近似处理	57
5.6	平板电容器模型和扩散双电层模型的比较	60
5.7	由电泳和电渗求动电位 ζ	61
5.7.1	由电泳速度计算 ζ 电位	61
5.7.2	Kr 较小时的 ζ 电位	62
5.7.3	Kr 较大时的 ζ 电位	63
5.7.4	由电渗速度计算 ζ 电位	65
5.8	胶体粒子的结构	65
	习 题	67
6	胶体的稳定与聚沉	68
6.1	溶胶因电解质的作用而引起的聚沉	68
6.2	引起溶胶聚沉的其他因素	70

6.2.1	溶胶的相互聚沉	70
6.2.2	溶胶的浓度	70
6.2.3	温度的影响	71
6.2.4	非电解质的作用	71
6.2.5	不规则聚沉	71
6.3	DLVO 理论	71
6.3.1	粒子之间的范德华吸引位能 U_A	72
6.3.2	胶体粒子之间排斥位能 U_R	72
6.3.3	两平面粒子之间的排斥力位能	73
6.3.4	两个球形粒子之间的排斥力位能	75
6.3.5	胶体粒子的位能曲线	75
6.3.6	叔采—哈迪规则与聚沉浓度	79
	习 题	81
7	表面活性剂的结构及分类	82
7.1	表面及表面张力	82
7.2	表面活性与表面活性剂	85
7.3	阴离子型表面活性剂	89
7.3.1	盐类型	89
7.3.2	酯盐类型	91
7.4	阳离子型表面活性剂	92
7.4.1	胺盐型	92
7.4.2	季铵盐型	93
7.4.3	吡啶盐型	93
7.5	非离子型表面活性剂	94
7.5.1	醚型	94
7.5.2	酯型	94
7.5.3	胺型	95
7.5.4	酰胺型	96
7.5.5	聚氧烯烃整体共聚表面活性剂	96
7.6	两性表面活性剂	96

7.7	几种其他类型的表面活性剂	97
7.7.1	高分子型表面活性剂	97
7.7.2	氟表面活性剂	98
7.7.3	含硅表面活性剂	99
	习 题	99
8	表面活性剂溶液	101
8.1	表面活性剂在溶液表面(界面)上的吸附	101
8.2	表面活性剂对溶液性质的影响	102
8.3	胶束与临界胶束浓度	105
8.4	胶束形成的热力学分析	109
8.5	表面活性剂的结构对临界胶束浓度的影响	113
8.5.1	亲油基中碳氢链长的影响	114
8.5.2	亲水基团的影响	115
8.5.3	亲油基团分支结构的影响	115
8.5.4	亲水基团位置的影响	115
8.5.5	非极性基团中其他取代基的影响	117
8.5.6	碳氟链的影响	118
8.6	其他物质对临界胶束浓度的影响	118
8.6.1	含同系物的溶液	118
8.6.2	无机盐类的影响	122
8.6.3	极性有机物质的影响	123
8.7	表面活性剂的增溶作用	124
8.7.1	增溶作用及其特点	124
8.7.2	增溶作用的不同方式	125
8.7.3	影响增溶作用的一些因素	126
8.7.4	增溶作用的应用	129
8.8	临界胶束浓度的几种测定方法	130
8.8.1	表面张力法	130
8.8.2	电导法	131
8.8.3	染料变色法	131

8.8.4	光散射法	132
8.9	表面活性剂的两亲平衡	132
	习 题	138
9	表面活性剂在固—液界面上的吸附及其应用	140
9.1	引言	140
9.2	表面活性剂在固—液界面上的吸附	141
9.2.1	离子对吸附	141
9.2.2	离子交换吸附	142
9.2.3	形成氢键的吸附	142
9.2.4	π 电子极化吸附	142
9.2.5	色散力产生的吸附	142
9.3	影响表面活性剂在固—液界面吸附的因素	145
9.3.1	温度的影响	145
9.3.2	表面活性剂碳氢链长的影响	146
9.3.3	吸附剂的表面性质影响	148
9.3.4	溶液的酸碱性和无机盐的影响	148
9.4	表面活性剂的润湿和渗透作用	148
9.5	润湿和渗透作用的一些应用	150
9.5.1	矿物的泡沫浮选	150
9.5.2	提高农药的使用效果	152
9.5.3	残油开采	152
9.5.4	渗透作用	152
9.5.5	反润湿的实例	153
9.6	表面活性剂的洗涤作用	153
	习 题	156
10	乳状液和泡沫	157
10.1	概述	157
10.2	乳状液的类型及其物理性质	158
10.2.1	乳状液的类型	158
10.2.2	乳状液的物理性质	160

10.3 乳化剂的选择.....	162
10.3.1 乳化剂的分类.....	162
10.3.2 乳化剂的选择.....	163
10.4 影响乳状液类型的因素及乳状液稳定的原因.....	166
10.4.1 影响乳状液类型的因素.....	166
10.4.2 乳状液稳定的原因.....	169
10.5 乳状液的类型转化和破坏.....	172
10.5.1 乳状液的类型转化.....	172
10.5.2 乳状液的破坏.....	173
10.6 微乳状液.....	175
10.7 泡沫的生成.....	177
10.7.1 表面活性剂类.....	177
10.7.2 蛋白质类.....	178
10.7.3 固体粉末.....	178
10.7.4 其它.....	178
10.8 泡沫的稳定原因和消泡.....	179
10.8.1 泡沫的稳定因素.....	179
10.8.2 消泡.....	180
习 题	181
附表.....	183

1 绪 论

1.1 胶体化学的研究对象和意义

胶体化学是物理化学的一个重要的部分。由于胶体化学的迅速发展,在本世纪初已经成为一门独立的学科。它与化学工业中的塑料、橡胶、食品、造纸、油漆等工业有着密切关系。另外它也是生物化学、医药学、农业科学、材料科学、环境科学等学科的重要理论基础。

“胶体化学”研究多相分散体系,即一相或多相以一定大小分散于另一连续相中的“多相体系”,通常规定胶体粒子的大小为 $1\sim 100\text{nm}$ (按颗粒直径计)。小于 1nm 的称为分子或离子分散体系,大于 100nm 的为粗分散体系。必须指出:上面所规定的胶体粒子大小的界限,完全是人为的大致划分。往往在此界限以外的物系,例如,有一些属于粗分散系统泡沫、乳浊液、悬浮液也具有许多与胶体共同的性质,也作为胶体系统来研究。

胶体系统具备如下特点。它与真溶液不同,它在热力学上是不稳定系统,有自动聚结的倾向。它又是多相不均匀系统,分散相与分散介质之间存在着物理界面。胶体粒子是由大量的原子或分子组成的,胶团量可以是几万到几百万。同一胶体系统胶粒大小存在着千差万别,因此我们只能用平均胶团量来描述,虽然胶体的胶团化学组成是不变的,但制备条件极大地影响着它的结构和组成。

胶体是物质存在的一种特殊状态,而不是一种特殊的物质。任何一种物质在一定的条件下可以制备成真溶液,而在另一条件下又可以制备成胶体溶液。例如晶体氯化钠它在水中溶解成为真溶液。若用适当的方法使它分散于苯或醚中,则形成胶体溶液。同样,

硫磺分散在乙醇中为真溶液,若分散在水中则成为硫磺水溶液。

高分子化合物溶液中的溶质分子大小已属于胶体范围,高分子化合物溶液与一般胶体溶液有着许多共同的特征。它们粒子的大小具有相同的数量级,它 also 具有多分散性组成不确定性,以及由此所得到的许多共同性质。但它们之间也存在着本质的区别,高分子溶液都是热力学规定的均相体系,而胶体溶液和悬浮体都是热力学不稳定体系。

胶体普遍存在于自然界之中,与人类的生活密切相关。利用胶体化学的基本原理为工农业生产服务,这是人类征服自然界一个重要的手段,可以列举如下的实例:(1)分析化学中的吸附指示剂、离子交换、色谱等;(2)物理化学中的成核作用、过饱和及液晶等;(3)生物化学中的电泳、膜现象、蛋白质和核酸等;(4)化学制造中气溶胶、泡沫、污水处理等;(5)材料科学中的陶瓷制品、水泥、纤维、塑料等;(6)石油化学中的油品回收、乳化等;(7)日用品中的牛奶、啤酒、面包的生产等等。因此在本书中将胶体化学的实际应用也列为主要内容。

1.2 胶体体系的分类

胶体是一种或几种物质以一定分散程度分散在另一种物质中所形成的体系,又称为分散体系。被分散的物质称为分散相。另一种物质称为分散介质。因此分散体系的含义较之胶体更为广泛。最简单的分散体系总是由两相组成,例如大气层中的尘埃、水滴称为分散相,空气称为分散介质;又如工业废水中的杂质、泥砂等是分散相,水是分散介质。由此可见,分散相是不连续相,分散介质是连续相。

物质的分散程度是用单位体积(或重量)物体的表面积来表示该物质的分散程度,也称为比表面积。如以 V 代表总体积(或以 W 代表总重量),以 S 代表总表面积,以 S_0 代表比表面,则:

$$S_0 = S/V \text{ 或 } S_0 = S/W$$

对于一个立方体,若每边长为 L ,其体积为 L^3 ,表面积为 $6L^2$,所以比表面为:

$$S_0 = S/V = 6L^2/L^3 = 6/L$$

因此, L 愈短则 S_0 愈大,分割得愈细,则总表面积愈大,表面能也愈高。粒子有自动趋于聚结而下沉的倾向。总之高度分散的多相性,动力稳定性和热力学不稳定性是胶体体系的三大特性,也是胶体的其他特性的依据。当我们研究胶体的形成、稳定和破坏,都是从这些基本特性出发的。粒子的大小、粒子的形状和表面性质等对胶体性质影响最大。按分散程度的不同把分散体系分成三类见表(1-1)。

分散体系也可按分散相和分散介质的聚集状态不同来分类,如表(1-2)所列的各种溶胶。

从表中的实例,我们可以看出学习胶体化学的实际意义。在有些场合我们希望得到稳定的分散体,例如油漆、牙膏、喷雾型药剂形成一定大小的液珠,食品和化妆品也要求制成稳定的乳状液,但在另一种场合则希望破坏分散体的稳定性,例如沉淀的分离、天空大雾,原油在炼制前必须有效地破乳,以除去其中的水分,在减压蒸馏操作中出现大量泡沫,则必须加以消除。

本世纪初,人们把胶体区分为两类:亲液胶体和憎液胶体。如蛋白质、明胶等容易与水形成胶体的溶液叫作亲液胶体,而那些本质上不溶于介质的物质,必须经过适当处理后,才可以将它分散在

表 1-1 按分散相粒子大小对分散体系的分类

名 称	粒 子 大 小	特 性	举 例
粗分散体系	大于 $0.1\mu\text{m}$ (大于 $1 \times 10^{-7}\text{m}$)	热力学不稳定的,动力学也不稳定的多相系统,不扩散不渗析,在显微镜下可以看见	泥砂悬浮液大气层中的尘埃和水滴
胶体分散体系 (溶胶、乳状液 泡沫和气溶胶)	$10^{-9} \sim 10^{-7}\text{m}$	热力学不稳定,但动力学稳定的多相系统,扩散慢,粒子能透过滤纸,在超显微镜下可以看见	金溶液、牛奶豆浆、雾、烟等
分子分散体系 (溶液)	小于 10^{-9}m	热力学稳定的均相体系,扩散快,能透过半透膜,在超显微镜下也看不见	氯化钠、蔗糖等水溶液

某种介质中的,叫作憎液胶体。例如金溶胶、硫砷溶胶等等,都是典型的憎液胶体。

表 1-2 按分散相和分散介质的聚集状态对溶胶的分类

分 散 相	分 散 介 质	名 称	实 例
气 液 固	液	泡 沫 乳状液 溶胶、悬浮体	洗衣、灭火泡沫 牛 奶 金溶胶、油漆、牙膏
气 液 固	固	凝胶固态泡沫 凝胶(固态乳状液) 固溶液	面包泡沫塑料 珍 珠 合金有色玻璃
液 固	气	气液溶胶 气固溶胶	水雾、油雾 烟、尘

1.3 胶体结构的特征

质点不对称性对胶体的性质有举足轻重的作用。一般来说,胶体质点按其形状可分为球型、片状和线性等(见图 1-1 所示)。

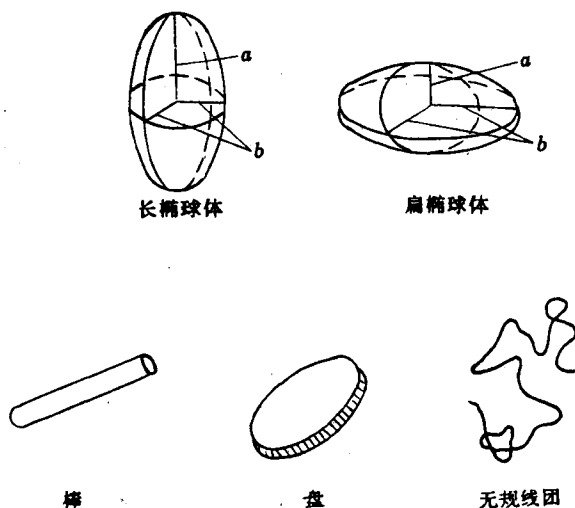


图 1-1 胶粒的几何模型

实际上胶体质点的形状很复杂,在理论处理时,往往把它们视为简单形状。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。氧化铁胶粒是片状或板状的典型例子。

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。

线型直链或支链的高聚物分子,由于围绕 C—C 链旋转及它们之间的相互吸引或交联,常使这些物质显示出相当大的机械强度和耐久性。在分散介质中由于分子的热运动的影响,这些分子的形状在不断地改变着,确定某一个固定形状是不合适的。较好的处理方法是将它们看成无规线团,即使这样的模型也不是完全准确。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构型的形成。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,它会比无规线团紧密,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。

胶体的质点通常是溶剂化的,溶剂化的厚度约为一个分子的大小。这种与质点紧密相连的溶剂化层可视为质点一部分来处理。胶体的体系是多分散性的,胶体的质点在体系中大小是不等的。要精确地决定粒子的质量和质点的大小分布是不可能的。因此,用实验的方法只能获得它们的平均值。凡是利用溶液的依数性,如沸点上升、蒸气压下降、冰点下降及渗透压等测得的溶质(分散相)平均分子量都称为数均分子量,其定义为:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i f_i M_i$$

式中 n_i ——摩尔质量为 M_i 的分子数，

f_i ——摩尔质量为 M_i 的分子所占百分数或摩尔分数。

凡是利用与粒子或分子的质量有关的实验方法，如光散射和沉降速度等方法测得的，都称为质均分子量，其定义为：

$$\bar{M}_m = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i}$$

式中 m_i ——摩尔质量为 M_i 的分子质量。

凡是利用粒子在 Z 轴（指向重力场或离心力场的方向）运动有关的实验方法，如沉降平衡法或超离心沉降平衡法测得的分子量都称为 Z 均分子量。其定义为

$$\bar{M}_z = \frac{\sum (m_i M_i) M_i}{\sum m_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

通常还使用另一个物理量胶团量来描述胶体粒子的大小。胶团量是指有 6.023×10^{23} 个胶粒子时所具有的质量。但必须指明，只有胶体系统是单分散系统时，才有物理意义。

习 题

1-1 胶体溶液的三个基本特性是什么？

1-2 若将一个立方体分成 1000 个小立方体，问：(a) 小立方体的面积比原来立方体小几倍？(b) 细分的小立方体的总面积比原来大多少倍？

1-3 当金溶胶粒子都是半径为 $0.02 \mu\text{m}$ 的球，密度为 19.3 时，问 (a) 0.1 克金能生成多少个胶体粒子？(b) 试求胶体粒子的表面积 (c) 是 0.1 克的颗粒子表面积的多少倍？

1-4 某分散物系含有摩尔质量为 $100000 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ 占有 50% ，含有摩尔质量为 $40000 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ 占有 30% ，含有摩尔质量为 $10000 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ 占有 20% ，试计算该物系 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_m$ 。

2 胶体体系的制备与净化

2.1 胶体分散体系的形成

胶体颗粒的大小规定在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间,原则上可采用由分子或离子凝聚而成胶体,当然也可由大块物质的粉碎分散成胶体。

溶胶分散体系的主要性质是热力学不稳定性。在相界面上有大量表面自由能存在。因此,这种体系中分散相粒子会自发粘结——聚沉。

为了使粒子具有抗拒聚集能力,必须在粒子表面上建立保护层,双电层能产生静排斥作用。例如制造白色油漆,是将白色颜料(TiO_2)等在油料(分散介质)中研磨,同时加入金属皂类作稳定剂建立双电层来完成的。溶剂化层和吸附溶剂化层也是保护层,溶剂化层以其自身特有的机械结构性能,可以阻挠粒子之间相互接触和粘结。

2.1.1 分散法

用分散法制备溶胶一般比较简单,粗粒子通过适当的方法使其粉碎便可获得胶体。例如胶体磨有两片靠得很近的磨盘或磨刀,是用很坚硬耐磨钨合金制成,当磨盘或磨刀以高速反向转动时(转速一般为 $5000\sim 10000\text{r/min}$),粗颗粒的固体就在其间磨细。胶体磨广泛应用于工业生产上,它可用来研磨颜料、药物、大豆、干血浆等。我国低铂重整催化剂载体 Al_2O_3 在成球前,必须用胶体磨将氢氧化铝滤饼磨成胶浆,且颗粒愈细愈好。为获得 $1\mu\text{m}$ 以下的超细粉末,目前已经使用气流粉碎机来粉碎药物、化工原料和各种填料等。