

型砂化学

上海工业大学 金文芷 主编

上海科学技术出版社

型 砂 化 学

上海工业大学 金文芷 主编

上 海 科 学 技 术 出 版 社

内 容 提 要

本书系统阐述与铸造型砂有关的胶体化学、硅酸盐化学和高分子化学知识。从化学角度分析粘土砂、油砂、水玻璃砂、树脂砂等各种型砂的粘结机理,介绍它们的性能和应用。书中内容丰富,理论密切联系铸造生产实际,并注意反映国内外有关的新成就。

本书共分七章: (一)胶体; (二)硅砂; (三)粘土; (四)水玻璃; (五)植物油与矿物油; (六)表面活性剂与涂料; (七)有机高分子化合物。

本书可供高等院校铸造专业选作教材, 亦可供有关专业师生和工程技术人员参考。

型 砂 化 学

上海工业大学 金文范 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 11.75 字数 275,000

1985 年 2 月第 1 版 1985 年 2 月第 1 次印刷

印数: 1—6,000

统一书号: 15119·2380 定价: 1.85 元

前 言

随着科学技术和生产的迅速发展,铸造专业与化学的关系愈加密切,对化学知识的要求也愈来愈高。为了满足这方面的需要,我们参照机械工业部 1978 年在长沙召开的铸造专业教学大纲讨论会所制定的教学大纲,并根据多年来的教学经验,编写了这本《型砂化学》。

《型砂化学》是安排在学完《普通化学》、《物理化学》等基础课后,在学习《造型材料》或《型砂》、《合金熔炼》等专业课之前开设,有承上启下作用。内容上密切结合专业实际,力求从化学角度介绍型砂方面的许多新材料和新技术,有一定的深广度。书中各种单位基本上采用国际单位制(SI),但少数章节仍兼用一些惯用单位。

本书可供铸造专业选作教材,授课时数约 40 学时。此外,还可作为有关工程技术人员的参考书。

本书由上海工业大学金文芷主编。各章编写分工如下:

第一章及实验一由湖南大学周慰群执笔;

第二章、第三章及实验二由上海工业大学金文芷执笔;

第四章由上海工业大学罗和平执笔;

第五章、第六章由郑州工学院金人海执笔;

第七章及实验四由上海工业大学刘曼莉执笔;

实验三由郑州工学院张汝廉执笔。

本书由哈尔滨科技大学宋茜萍副教授、吉林工业大学张汝铠副教授、上海交通大学叶其湑副教授主审。

本书在编写和审稿过程中得到了许多兄弟院校的支持和帮助,其中有:哈尔滨科技大学、吉林工业大学、新疆工学院、江西工学院、西安交通大学、天津大学、成都农机学院、哈尔滨工业大学、福州大学、大连工学院、洛阳工学院、江苏工学院、内蒙古工学院、华南工学院、昆明工学院、大连铁道学院、太原工学院、武汉工学院等。他们对本书初稿提出了许多宝贵的修改意见,我们谨在此表示感谢。

限于我们的水平和经验,书中缺点和错误在所难免。敬希批评指正。

编 者

1984 年 3 月

目 录

第一章 胶 体

§ 1-1 胶体的基本概念	1	二、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶	18
一、分散系	1	三、硅酸溶胶	19
二、胶体的分类	1	§ 1-7 胶体的稳定性与聚沉	19
§ 1-2 溶胶的制备与净化	2	一、胶体的稳定性	19
一、分散法	3	二、胶体的破坏——聚沉	21
二、凝聚法	3	§ 1-8 高分子化合物溶液	23
§ 1-3 溶胶的光学性质	4	一、高分子化合物溶液的通性和结构	23
§ 1-4 溶胶的动力学性质	5	二、高分子化合物溶液的聚沉	25
一、布朗运动	5	三、高分子化合物溶液对憎液溶胶的影 响	25
二、扩散和渗透压	6	§ 1-9 凝胶	26
三、沉降和沉降平衡	8	一、凝胶的性质与结构	26
§ 1-5 胶体的电学性质	11	二、凝胶的形成	26
一、动电现象	11	三、凝胶的分类	27
二、双电层理论——热力学电位 (φ) 与 动电位 (ζ)	13	四、凝胶的老化(脱水收缩)	28
三、动电电位的测定	16	思考题及习题	28
§ 1-6 胶团的结构	17	参考文献	29
一、 AgI 溶胶	18		

第二章 硅 砂

§ 2-1 天然硅酸盐的组成	30	§ 2-5 铸造用砂	41
§ 2-2 天然硅酸盐的结构	30	一、对铸造用砂的要求	41
一、结构的一般规律	30	二、天然硅砂	41
二、结构的深入探讨	32	§ 2-6 铸造生产中的一些特殊的化学 问题	42
§ 2-3 天然硅酸盐的形态与物理性质	35	一、化学粘砂	42
一、形态	35	二、冲天炉的造渣	43
二、物理性质	35	三、电炉炼钢中的炉衬蚀损问题	44
§ 2-4 石英(二氧化硅)	36	四、粘土砂中粘土的含量	44
一、同质多晶变体	37	思考题及习题	44
二、主要变体的晶体结构	38	参考文献	45
三、各种变体的转变关系	39		

第三章 粘 土

§ 3-1 粘土物料的基本概念	46	一、粘土物料的组成	46
-----------------------	----	-----------------	----

二、粘土矿物的命名	46	二、粘土胶团的结构	57
三、我国的铸造用粘土	47	三、泥浆的稀释	59
§ 3-2 粘土矿物的结构	49	四、粘土泥料的可塑性	59
一、概述	49	§ 3-5 粘土砂的粘结机理	60
二、高岭石矿物结构	50	一、粘土物料中颗粒间的粘结力	60
三、蒙脱石矿物结构	51	二、粘土的湿粘结性	61
四、伊利石矿物结构	52	三、粘土型砂的湿态和干态粘结	61
五、混合层矿物结构	53	四、过活化与反活化	63
§ 3-3 离子交换	53	§ 3-6 粘土矿物的化学组成和性质的研究方法	63
一、离子交换的重要性	54	一、粘土化学组成的分析方法	63
二、阳离子交换	54	二、粘土矿物性质的研究方法	64
三、阴离子交换	55	思考题及习题	66
§ 3-4 粘土-水体系	55	参考文献	66
一、粘土颗粒的带电	56		

第四章 水 玻 璃

§ 4-1 水玻璃的组成、性质与制备	67	三、物理硬化与化学硬化的区别	79
一、水玻璃的组成	67	§ 4-4 CO ₂ 硬化	79
二、水玻璃的性质	69	一、硬化	79
三、水玻璃的制备	70	二、高温残留强度产生的原因及改进途径	81
§ 4-2 水玻璃的参数	71	§ 4-5 水玻璃自硬砂	83
一、模数	71	一、液体硬化剂	83
二、比重	71	二、粉末硬化剂	85
三、模数、比重与 Na ₂ O、SiO ₂ 含量的关系	72	§ 4-6 水玻璃在熔模铸造中的应用	87
四、模数、比重对水玻璃粘度和强度的影响	72	一、氯化铵硬化	87
§ 4-3 水玻璃的硬化机理	73	二、聚氯化铝硬化	88
一、物理硬化	73	三、硬化过程的表面物理效应	89
二、化学硬化	73	思考题及习题	90
		参考文献	91

第五章 植物油与矿物油

§ 5-1 油脂	92	§ 5-3 矿物油粘结剂	100
一、油脂的结构和分类	92	一、合脂的组成和硬化机理	100
二、油脂的性质	94	二、渣油粘结剂	102
§ 5-2 植物油粘结剂	96	三、几种其它的矿物油粘结剂	104
一、桐油和亚麻油的组成和结构	96	思考题及习题	105
二、植物油粘结剂的硬化机理	98	参考文献	105
三、几种其它的植物油粘结剂	99		

第六章 表面活性剂与涂料

§ 6-1 溶液表面的吸附现象	106	二、吸附等温方程式	107
一、溶液表面吸附的意义	106	§ 6-2 表面活性剂及其分类	108

一、离子型表面活性剂	108	§ 6-5 铸造涂料	116
二、非离子型表面活性剂	109	一、铸造涂料的作用	116
§ 6-3 表面活性剂的重要作用	109	二、铸造涂料的组成	118
一、起泡作用	110	三、铸造涂料的性能	122
二、润湿作用	112	思考题及习题	124
三、乳化作用	113	参考文献	124
§ 6-4 表面活性剂分子结构与其性质 的关系	115		

第七章 有机高分子化合物

§ 7-1 高分子化合物概述	125	五、老化作用	139
一、高分子化合物的一般概念	125	六、易燃性	139
二、高分子化合物的分子量和分子量分 布	126	§ 7-4 高分子化合物的合成反应	139
三、高分子化合物的分类和命名	127	一、缩聚反应	139
§ 7-2 高分子化合物的结构	128	二、加聚反应	141
一、高分子链的化学结构与构型(一级结 构)	129	§ 7-5 高分子化合物的改性	144
二、高分子链的构象(二级结构)	131	一、物理改性	144
三、高分子的聚集态结构(三级结构)	132	二、化学改性	146
四、线型非晶高聚物的物理状态	133	§ 7-6 高分子材料	147
§ 7-3 高分子化合物的性质	135	一、热塑性高分子化合物	147
一、机械性能	135	二、热固性高分子化合物	154
二、热变形性	135	三、有机硅聚合物	165
三、粘结性	136	思考题及习题	168
四、电绝缘性	138	参考文献	169
实验一 胶体及其制备	170		
实验二 粘土的差热分析	173		
实验三 油类粘结剂碘值的测定	176		
实验四 双酚 A 型低分子量环氧树脂的合成与应用	178		

第一章 胶 体

胶体在自然界普遍存在，它与人类的生产和生活有着极为密切的联系。胶体化学的内容是铸造生产工艺的重要理论基础之一，例如用于造型的粘土砂、水玻璃砂、水泥砂等的粘结机理都是以胶体化学理论为基础的。本章将简要地介绍有关胶体的基本知识。

§ 1-1 胶体的基本概念

一、分散系

把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散体系，简称分散系。分散系中被分散的物质称为分散相（或分散质），在它周围的介质称为分散介质（或分散剂）。按分散相粒子的大小，常把分散系分为分子（或离子）分散系（粒子平均直径 $d < 10^{-9}$ 米）、胶体分散系（粒子平均直径 d 约为 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 米）和粗分散系（粒子平均直径 $d > 10^{-7}$ 米）等几种*。胶体分散系由于分散程度较高，且为多相体系，因此它的一系列性质和其它分散系有所不同。表 1-1 按分散相粒子的大小列出了分散系的类型及其主要特征。

表 1-1 分散系的类型

分散相粒子大小 (平均直径)	类 型	分 散 相	主 要 特 征	举 例
$< 10^{-9}$ 米	分子(离子)分散系(真溶液)	原子、离子或小分子	均相，热力学稳定体系；扩散快，能透过半透膜形成真溶液	蔗糖、氯化钠水溶液等
$10^{-9} \sim 10^{-7}$ 米	胶体分散系	高分子化合物溶液	均相，热力学稳定体系；扩散慢，不能透过半透膜形成真溶液	聚乙烯醇水溶液等
	溶 胶	胶粒（原子或分子的聚集体）	多相，热力学不稳定体系；扩散慢，不能透过半透膜，但能过滤纸，形成胶体	金溶胶、氢氧化铁溶胶等
$> 10^{-7}$ 米	粗分散系（悬浊液）（乳浊液）	粗颗粒	多相，热力学不稳定体系；扩散极慢或不扩散，不能透过半透膜及滤纸，形成悬浮体或乳状液	混浊泥水，豆浆等

二、胶体的分类

通过对胶体溶液稳定性和胶体粒子结构的研究，人们发现胶体体系至少包含了性质颇不相同的两大类，即憎液溶胶和高(大)分子化合物溶液(亲液溶胶)。

1. 憎液溶胶

憎液溶胶是由难溶物分散在分散介质中所形成的胶体，通常简称溶胶。其分散相和分

* 这种分类方法虽然能反映出不同体系的一些特性，但是由于只是片面地从粒子的大小来考虑，忽略了其它许多性质的综合影响，因而不恰当。

散介质之间没有亲和力或只有很弱亲和力,其中的粒子都是由很大数目的分子(各粒子中所含分子的数目并不相同)构成。这种体系具有很大的相界面,极易被破坏而聚沉,聚沉之后往往不能恢复原状,因而是热力学上不稳定、不可逆的体系。

2. 高(大)分子化合物溶液(亲液溶胶)

高分子化合物的溶液,其分子的大小已达到胶体的范围,因而具有胶体的一些特性(例如扩散慢,不能透过半透膜等)。但它却是以分子分散的真溶液。高分子化合物在适当的介质中可以自动溶解而形成均相溶液,添加沉淀剂可使它沉淀,而当除去沉淀剂重加溶剂后,高分子化合物又可以自动再分散,因而它是热力学稳定、可逆的体系。这种体系由于被分散物和分散介质之间的亲和力很强,因而过去曾被称为亲液溶胶;但用“高分子溶液”这个名称更能反映其实际情况,故“亲液溶胶”一词正逐渐被“高分子溶液”一词所代替。当然这种分类并不是截然的,在两者之间还存在一些具有过渡性质的体系,迄今尚未被彻底了解,这也是近代胶体化学所研究的重要课题之一。

胶体体系也可以按分散介质的聚集状态进行分类,如表 1-2 所示。

表 1-2 胶体按分散介质聚集状态的分类

分 散 相	分 散 介 质	名 称	实 例
气 液 固	液	液 溶 胶	泡沫 乳状液 AgI、As ₂ S ₃ 溶胶
气 液 固	固	固 溶 胶	浮石、泡沫塑料 珍珠、硅酸凝胶 某些合金、有色玻璃
液 固	气	气 溶 胶	云雾 烟、NH ₄ Cl 烟幕、尘

在此,我们应注意几个问题:

(1) 任何典型的晶体物质,都可以通过降低其溶解度或选用适当的分散介质而制成溶胶(例如把 NaCl 分散在苯中就可以形成溶胶)。因此胶体只是物质以一定分散程度而存在的状态,它不是一种特殊类型的物质。

(2) 胶体分散系具有一些特性,如特有的分散程度、多相性和聚结不稳定性等。但只有典型的憎液溶胶,才能全面地表现出胶体的特性。溶胶的许多性质,例如扩散作用慢、不能透过半透膜、渗透压低、动力稳定性强、乳光亮度强等虽然都和分散程度密切相关,但溶胶和其它分散体系的差异不仅只是粒子大小的不同,还要考虑到溶胶中粒子构造的复杂性。

§ 1-2 溶胶的制备与净化

制备溶胶的必要条件是其分散相粒子的大小要处于胶体范围($10^{-9} \sim 10^{-7}$ 米)之内。但这样由于颗粒小,体系比表面大,总的表面自由焓高,胶粒很容易聚结而沉淀。要得到稳定的溶胶,必须在制备过程中加入稳定剂(如电解质或表面活性物质)。制备方法原则上有两种:一是使粗固体颗粒变小的分散法;一是使分子(或离子)小颗粒聚结成胶粒的凝聚法。

一、分散法

常用的分散法有研磨法、超声波分散法、胶溶法和电弧法等。

1. 研磨法

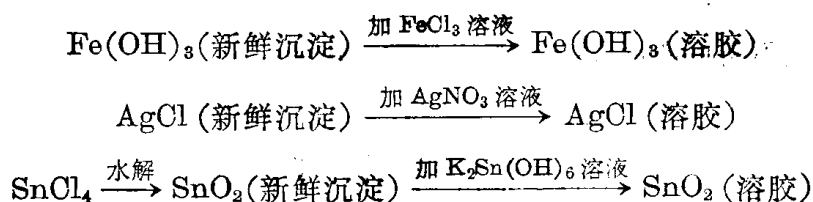
研磨法即机械粉碎的方法，通常适用于脆而易碎的物质，对于韧性物质必须先硬化(例如用液态空气处理)后再分散。胶体磨的形式很多，其分散能力因构造和转速的不同而异。如采用由坚硬耐磨的钨钢制成的、高速转动(5000~10000 转/分)的胶体磨，可把粗颗粒的固体磨细。在研磨的同时要加入稳定剂(如丹宁或明胶等)，使磨细的颗粒表面吸附稳定剂而不易聚结。

2. 超声波分散法

超声波分散法一般是用超声波(频率大于 16000 赫)发生器，产生高频机械波传递给被分散系，使它周期性地受到很大的机械振动作用，产生很高的压力使分散相均匀地分散，形成胶体分散系。此法多用于制备乳状液。

3. 胶溶法

胶溶法也称为解胶法。它不是使粗粒分散成溶胶，而只是使暂时凝集起来的分散相又重新分散。许多新鲜的沉淀经洗涤除去过多的电解质，再加少量的稳定剂(此处又称胶溶剂，胶溶剂的选择取决于胶核表面所能吸附的离子)后，又可以制成溶胶，这种作用称为胶溶作用，例如：



4. 电弧法

电弧法用金属如 Au、Pt、Ag 等为电极，浸在不断冷却的水中，水中加有少量 NaOH，外加 20~100 伏的直流电压，调节两电极的距离使之放电，即形成金属溶胶。此法实际上包括了分散和凝聚两个过程，即在放电时金属原子因高温而蒸发，随即又被溶液冷却而凝集。NaOH 是稳定剂，用以使溶胶稳定。这种方法主要用于制备金属的水溶胶。

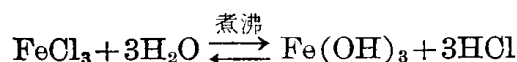
二、凝聚法

凝聚法的特点是先制成难溶物的分子(或离子)的过饱和溶液，再使之互相凝聚成胶体粒子而得到溶胶。凝聚方式很多，有化学反应法、改换溶剂法等，应用也比分散法广。

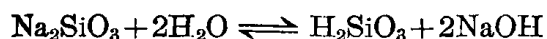
1. 化学反应法

所有水解、复分解以及氧化还原等反应，若能生成难溶物，则适当控制反应条件(如反应物浓度、溶剂、温度、pH 值、搅拌等)即可制成溶胶。

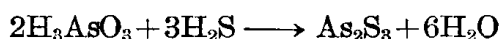
(1) 水解法 通过水解反应制成溶胶的方法称为水解法。例如把三氯化铁溶液逐滴加入沸水中会发生水解反应，结果就生成红棕色氢氧化铁溶胶：



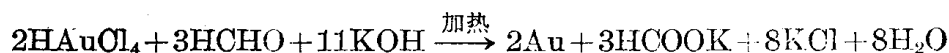
又如，使硅酸碱金属盐类进行水解即可得硅酸溶胶，这是水玻璃作粘结剂的基本原理。其水解反应可简单表示如下：



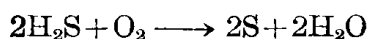
(2) 复分解法 通过复分解反应制取溶胶的方法称为复分解法。例如把 H_2S 气体通入稀的亚砷酸溶液中, 即可制得三硫化二砷溶胶:



(3) 氧化还原法 通过氧化还原反应制取溶胶的方法称为氧化还原法。例如用少量碱性甲醛作还原剂, 可把金氯酸稀溶液还原成金溶胶:



又如把氧气通入 H_2S 水溶液中, 则 H_2S 被氧化而得到硫溶胶:



2. 改换溶剂法

改换溶剂法是利用一种物质在不同溶剂中溶解度相差悬殊的特性而制备溶胶。如将松香的酒精溶液滴入水中, 由于松香在水中溶解度很低, 溶质以胶粒大小析出, 形成松香的水溶胶。

无论采用上述哪种方法, 制得的溶胶往往含有很多电解质或其它杂质。适量的电解质可与胶粒表面吸附离子保持平衡, 具有稳定溶胶的作用, 但过量的电解质反而会影响溶胶的稳定性, 因此需要净化。最常用的方法是渗析法, 将溶胶装在半透膜袋内, 浸入水中, 由于半透膜只允许离子和小分子通过而不让胶粒通过, 结果就达到净化的目的。为了提高渗析速度, 可稍稍加热或不断更换水, 还可采取电渗析等措施。

§ 1-3 溶胶的光学性质

溶胶的光学性质是其高度分散性和不均匀性特点的反映。研究溶胶的光学性质, 不仅对解释溶胶体系的一些光学现象, 而且对观察胶体粒子的运动, 研究它们的大小和形状也具有重要的意义。

在暗室中, 如果让一束聚集的光线通过溶胶, 则从侧面就可以看到一个发光的圆锥体, 这种现象称为丁铎尔 (Tyndall) 效应。其它分散系也会产生这种现象, 但远不如溶胶显著, 因此丁铎尔效应实际上已成为判别溶胶和真溶液的简便方法。

当光线射入分散系时可能发生下述两种情况。(1) 若分散相粒子的直径大于入射光的波长, 则体系就发生光的反射或折射现象。例如粗分散系粒子的直径一般在 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 米, 比可见光的波长 $(4 \sim 7.6) \times 10^{-7}$ 米要大得多, 因此主要只能看到反射光。(2) 若分散相粒子的直径小于入射光的波长, 光波可以绕过粒子而向各方向传播(波长不发生变化), 则体系就发生散射现象, 散射出来的光称为乳光或散射光。溶胶分散相粒子的直径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 米之间, 比可见光的波长要小得多。因此对于胶体来说, 丁铎尔效应以散射现象为主。

雷利 (Rayleigh) 研究了光的散射现象, 得到了散射光强度 (I) 和入射光强度 (I_0)、入射光波长 (λ)、分散系粒子浓度 (ν)、粒子体积 (v) 以及分散相和分散介质的折射率 n_1 及 n_2 的相互关系如下:

$$I = \frac{24\pi^3 \nu v^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right) I_0 \quad (1-1)$$

从雷利公式可以得出下列结论:

(1) 散射光强度(即乳光强度)与粒子体积的平方成正比,即与分散度有关。低分子真溶液的分子体积很小,虽有乳光,但很微弱。悬浮体的粒子直径大于可见光波长,故没有乳光,只有反射光。因此,丁铎尔效应可用于判别溶胶、低分子真溶液和悬浮体。

(2) 乳光强度与入射光的波长的四次方成反比,故入射光的波长愈短,散射光愈强。例如照射在溶胶上的如果是白光,则其中蓝光和紫光将发生较大的散射作用。故白光照射溶胶时,侧面的散射光呈现淡蓝色,而透过光呈现橙红色。疏溶胶和乳香胶等在白光照射下,丁铎尔圆锥呈现淡蓝色。

(3) 光在分散相和分散介质中的折射率相差愈大,粒子的散射光愈强。憎液溶胶的分散相和分散介质之间有明显界限,光在两者中的折射率相差很大,乳光很强,丁铎尔效应特别明显。而亲液溶胶的分散相和分散介质之间有亲和力,胶粒被一层溶剂分子裹住,使光在分散相和分散介质中的折射率相差不大,乳光也就很弱。因此根据乳光强弱可区别憎液溶胶和亲液溶胶。

对于纯液体(或气体)来说,因 $n_1 = n_2$, 应该没有散射现象发生,但实验证明它们都有微弱的乳光。纯液体(或纯气体)产生乳光现象是由于密度的涨落或波动所致,这可从统计热力学来加以说明:在平衡状态时,整个体系中密度的平均分布是最可能的但不是绝对的,即在平衡体系中密度常发生或大或小的瞬时变动,因而光的折射率也发生相应变化,这就产生了微弱的乳光现象。例如天空呈蔚蓝色,主要是由于大气层密度的起伏引起散射作用,加上乳光层特别厚,散射光易于被觉察到的缘故。

(4) 乳光强度和单位容积内胶体粒子数 ν 成正比。乳光强度又称为浊度,浊度计就是利用这种性质,测定两个分散度相等而浓度不同的溶胶的乳光强度,当其中一种溶胶的浓度已知时,即可计算另一种溶胶的浓度。

§ 1-4 溶胶的动力学性质

动力学性质主要是指溶胶中粒子的不规则运动,以及由此而产生的扩散、渗透压和在重力场下浓度随高度的分布平衡等性质。从溶胶的布朗运动及分子运动观点不难理解,溶胶和稀溶液有某些形式上的相似之处,因此可以用处理稀溶液中类似问题的方法来讨论溶胶的动力学性质。

一、布朗运动

胶体粒子处在不断的无规则运动之中,这种现象称为布朗(Brown)运动。布朗运动的发生是由于介质分子处于热运动状态,它们不断撞击胶粒而引起的。胶粒由于总是处在不停的无规则的布朗运动之中,故能反抗地心引力的作用而不发生沉降。溶胶的这种性质称为溶胶的动力学稳定性。溶胶的最大特征是具有巨大的表面自由能,这是因为溶胶的比表面非常大。例如,胶粒直径为 10^{-5} 米的溶胶,其比表面可达 600000 米²/千克,表面自由能达到相当可观的数值。根据最小自由能原理,储存着大量自由能的体系是一个不稳定的体系。对于溶胶来说,小粒子会自动聚结为大粒子,这一过程会导致表面积和表面自由能减小,最后使溶胶转变为悬浮体,结果胶体体系完全破坏。溶胶的这种性质称为热力学不稳定性或聚结不稳定性。

溶胶虽然是一个热力学不稳定体系，但事实上仍然相当稳定，这一问题后面将详细讨论。

布朗运动是远较分子为大的质点所进行的热运动。从运动的性质来看，胶体溶液和真溶液之间并无原则上的差别，所不同的是真溶液中是单个分子的热运动，而胶体溶液中胶粒的热运动是受来自各方的液体分子的不平衡撞击所引起的。

在 1905 年和 1906 年，爱因斯坦 (Einstein) 和斯莫鲁霍夫斯基 (Smoluchowsky) 分别创立了布朗运动的理论，他们假定胶粒运动和分子运动相类似，并由几率的规律推导出如下的基本公式：

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT}{N_0} \frac{t}{3\pi\eta r}} \quad (1-2)$$

式中： $\bar{X}$ —— t 时间内粒子沿 X 轴方向的平均位移；

R ——气体常数；

T ——绝对温度；

N_0 ——阿伏伽德罗常数；

η ——分散介质的粘度；

r ——胶粒的半径。

上式已得到各种实验的验证。例如曾有人在已知球形粒子半径 r 的情况下，用这一公式实验测定阿伏伽德罗常数值，得到了满意的结果。布朗运动是胶体体系具有动力学稳定性的一个原因，但事物总是一分为二的，布朗运动同时又有可能使胶粒因相互碰撞而聚沉。关于如何克服这不利的一面，将在下节胶体电学性质中讨论。

二、扩散和渗透压

溶胶和稀溶液一样，具有热运动，因此也同样具有扩散作用和渗透压。但溶胶的粒子远比低分子大，而且不稳定，不能制成较高的浓度。胶体溶液由于粒子数目较少，因而其扩散作用和渗透压表现得很不显著，甚至观察不到。但对于高分子溶液或胶体电解质溶液，由于它们的溶解度大，可以配制相当高浓度的溶液，因此渗透压可以测定，而且实际上也广泛地用于测定高分子物质的分子量。

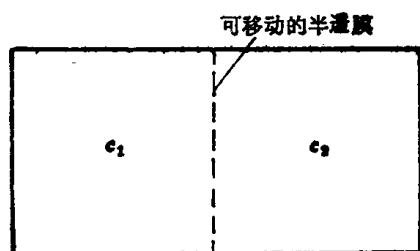


图 1-1 扩散作用与渗透压力

爱因斯坦首先指出扩散作用和渗透压力间有着密切的联系。如图 1-1 的装置，把浓度不同的溶胶 ($c_1 < c_2$) 用可以移动的半透膜 (面积为 A) 分开，则溶剂分子将通过半透膜从低浓度进入高浓度一方。此时使溶剂分子从左向右移动的力起源于渗透压力之差，即 $A d\pi$ ($d\pi$ 为半透膜两边溶液渗透压之差)。溶剂渗透的同时，膜也向左移动，直到浓度均匀为止。

如上述体系在开始时就不用半透膜，则溶质分子必将从右向左扩散 ($\because c_2 > c_1$)，直到浓度均匀为止。爱因斯坦指出，使溶质分子扩散的扩散力和使溶剂分子穿过半透膜的渗透力大小相等，但方向相反。1905 年爱因斯坦又假设分散相的粒子为球形而导出了扩散系数 D (即单位浓度梯度时粒子通过单位截面积的扩散速度) 的表达式：

$$D = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (1-3)$$

联合式 (1-3) 和式 (1-2) 得：

$$D = \frac{\bar{X}^2}{2t} \quad (1-4)$$

由式(1-4)即可根据布朗运动的实验值来计算扩散系数 D 。求出 D 后, 可以按式(1-3)计算粒子的半径 r , 也可根据粒子的密度再求出摩尔胶团的质量 M :

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_0 \quad (1-5)$$

式中: r ——粒子半径;

ρ ——粒子的密度。

如果体系的介质为水, 在 293 K 时水的粘度 η 为 0.001 帕·秒, R 为 8.314 焦耳/(开·摩尔), N_0 为 6.02×10^{23} 将式(1-5)代入式(1-3)可得扩散系数和粒子半径成反比的公式:

$$D = 2.147 \times 10^{-19} \frac{1}{r} \text{ (米}^2\text{/秒)}$$

习惯上往往用分子量 M (或胶团量) 表示分子大小, 即:

$$\frac{M \bar{v}}{N_0} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

将此式代入式(1-3)得:

$$D = \frac{RT}{N_0 \cdot 6\pi\eta} \cdot \sqrt[3]{\frac{4\pi N_0}{3M\bar{v}}} \quad (1-6)$$

式中, $\bar{v}$ 表示粒子的比容(千克溶质在溶液中的体积)。式(1-6)给出了球形粒子扩散系数和粒子的分子量(或胶团量)之间的关系, 因此知道粒子的分子量(或胶团量)即可由此式求出扩散系数。

例 298 K 时, 液体介质水的粘度为 0.0008937 帕·秒, 球形粒子的分子量(或胶团量)为 10000, 比容为 7.3×10^{-4} 米³/千克, 试计算其扩散系数。

解 将已知数据代入式(1-6):

$$D = \frac{8.314 \times 298}{6.02 \times 10^{23} \times 6 \times 3.1416 \times 0.0008937} \sqrt[3]{\frac{4 \times 3.1416 \times 6.02 \times 10^{23}}{3 \times 10^4 \times 10^{-3} \times 7.3 \times 10^{-4}}} \\ = 1.71 \times 10^{-10} \text{ (米}^2\text{/秒)}$$

即扩散系数为 1.71×10^{-10} (米²/秒)。

表 1-3 列出在水中不同分散度粒子的半径和扩散系数的关系。由表可见, 通过测定某一体系的扩散系数, 可以间接地推测其是否形成胶体。这种推测是我们在生产、科研中分析、解决问题的重要手段。

表 1-3 粒子半径和扩散系数的关系

粒子半径 (米)	扩散系数 D (米 ² /秒)	体系类型
1×10^{-5}	2.147×10^{-14}	} 悬 浊 液
1×10^{-6}	2.147×10^{-13}	
1×10^{-7}	2.147×10^{-12}	
1×10^{-8}	2.147×10^{-11}	} 胶 体
1×10^{-9}	2.147×10^{-10}	
1×10^{-10}	2.147×10^{-9}	
		溶 液

胶体溶液同样具有蒸气压下降、沸点上升等依数性, 但比真溶液要小得多。实际上, 除渗透压外, 胶体溶液的蒸气压、沸点、凝固点等, 几乎都和纯分散剂相同。例如对于分子量为

二万的高分子物质来说, 每立方米含有 10 公斤该物质的水溶液, 其凝固点的下降值只有 0.001 K, 沸点上升 0.00025 K, 但却具有 1255 巴 (128 毫米水柱) 的渗透压, 这显然是可在实验中准确测定的。

在溶液经典理论中, 渗透压占有重要的地位。但对于低分子溶液, 很难找到理想的半透膜, 难以进行实验; 对于高分子溶液, 则情况完全不同, 渗透压已广泛地用来测定高分子的分子量和研究溶液中高分子和溶剂分子间的相互作用。

对高分子溶液来说, 虽然其渗透压 (π) 并不完全符合范特霍夫 (Van't Hoff) 方程式, 但仍可借用稀溶液的公式来作近似计算, 即:

$$\pi = \frac{n}{v} RT \quad (1-7)$$

对于非理想溶液, 渗透压 π 与浓度和溶质分子量之间的关系可用下式表示:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (1-8)$$

式中: A_2 、 A_3 等是实验常数, 称为维利系数, 其值和高分子-溶剂间的作用力有关。对一般高分子稀溶液来说, 可略去括号内二次方以上的项, 而以下列线性方程式表示:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + A_2 c \quad (1-9)$$

当 $c \rightarrow 0$ 时, 得:

$$\left(\frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT}{M} \quad (1-10)$$

式中: π ——渗透压;

T ——实验温度;

M ——分子量 (千分之一) (高分子溶液为数均分子量);

A_2 ——维利系数;

c ——溶胶浓度。

实验时, 在一定温度下测得几种浓度下的渗透

压 π , 然后以 $\frac{\pi}{c}$ 对 c 作图, 得一直线, 外推至 $c \rightarrow 0$

时, 其截距即为 $\frac{RT}{M}$, 从而计算其分子量。利用该直线斜率还可求得 A_2 维利系数。表 1-4

和图 1-2 分别示出了 298 K 时聚异丁烯分别溶在苯和环己烷溶剂中测得的渗透压数据及由此作图求得的分子量。在这两种溶剂的条件下作图外推到 $c \rightarrow 0$ 时求得的 $\frac{\pi}{c}$ 值均为 0.097,

因此该聚异丁烯样品的平均分子量为:

$$M = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{RT}{\frac{\pi}{c}} = \frac{0.082 \times 298}{0.097} = 250$$

此处求得的 M 值为分子量的千分之一, 因而聚异丁烯样品的平均分子量为 250000。

三、沉降和沉降平衡

粗分散系 (如泥沙的悬浊液) 中的粒子由于重力作用很容易沉降下来。高度分散系则情

表 1-4 298 K 聚异丁烯馏分的渗透压实验数据

浓 度 (公斤/升)	π (大气压)		$\frac{\pi}{c}$ (大气压·升/公斤)	
	苯 溶 剂	环 己 烷 溶 剂	苯 溶 剂	环 己 烷 溶 剂
0.0200	0.00208	0.0117	0.104	0.585
0.0150	0.00152	0.0066	0.101	0.44
0.0100	0.00099	0.0030	0.099	0.30
0.0075		0.00173		0.23
0.0050	0.00049	0.00090	0.098	0.18
0.0025		0.00035		0.14

况不同,一方面粒子受到重力作用而下降;另一方面由于布朗运动引起的扩散作用和沉降的方向相反,因而扩散成为阻碍沉降的因素。当这两种作用相反的力相等时,粒子的分布达到平衡,此时粒子的浓度梯度维持不变。这种状态称为沉降平衡。

贝林 (Perrin) 以沉降平衡为基础,导出胶体粒子的高度分布定律的公式(参见图 1-3):

$$n_2 = n_1 e^{-\frac{N_A}{RT} \frac{4}{3} \pi r^2 (\rho - \rho_0)(h_2 - h_1)g} \quad (1-11)$$

式中: n_1 ——在 h_1 高度处截面内的粒子浓度;

n_2 ——在 h_2 高度处截面内的粒子浓度;

ρ ——胶粒密度;

ρ_0 ——分散介质的密度;

r ——粒子半径;

g ——重力加速度。

由式 (1-11) 可知, 粒子浓度 n 随高度而变化的状态是和粒子半径及粒子与介质的密度差 $\rho - \rho_0$ 有关; 粒子的质量愈大, 则其平衡浓度随高度的降低幅度亦愈大。表 1-5 列出几种分散系中粒子浓度随高度变化的数据。

从表中数据可看出, 粒子分散程度属于同一数量级的金溶胶和藤黄溶胶, 分布高度相差达 150 倍, 这是由于它们的比重相差悬殊所致。

对于实际的胶体, 通常含有大小不同的粒子, 这称为多级分散系。当这类体系达到平衡时, 体系上部粒子的平均尺寸要比底部粒子为小。

如果外加的力场很大, 或者分散粒子本身比较大, 以致布朗运动不足以克服重力的影响, 则粒子就会以一定的速度沉降到容器的底部, 在重力场中的粗分散系即属于这种情况。在足够强的超离心力场中, 某些胶体分散系也同样如此。通过沉降速度的测定, 可以求得粒子的大小, 也可以求得一定大小的粒子的沉降时间及高度等。这在铸造生产中无论对环境保护还是生产工艺, 都具有重大的意义。现以半径为 r 的球形粒子在重力场中的沉降为例。粒子受重力 (F_1) 的作用而下降, 在下降过程中又受到分散介质的阻力 (F_2), 当所受重力和阻力相等时, 粒子以恒速下降, 即:

$$F_1 = F_2$$

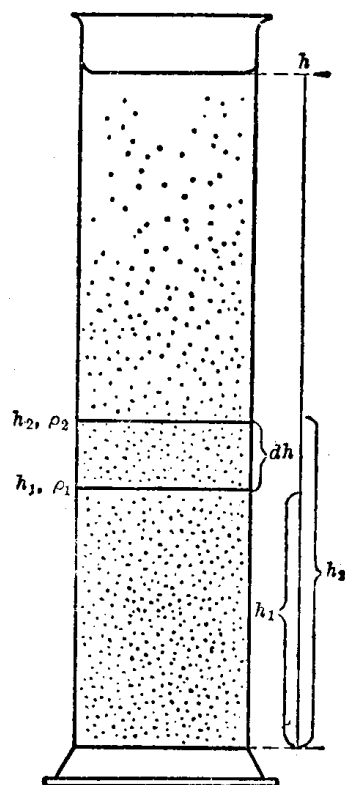


图 1-3 胶粒高度分布定律示意图

表 1-5 不同分散系中粒子浓度随高度的变化

分 散 系	粒 子 直 径 (米)	粒子浓度降低一半时的高度 (米)
氧	2.7×10^{-10}	5000
高度分散的金溶胶	1.86×10^{-9}	2.15
超微金溶胶	8.35×10^{-9}	2.5×10^{-2}
粗分散金溶胶	1.86×10^{-7}	2×10^{-7}
藤黄的悬浮体	2.30×10^{-7}	3×10^{-5}

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$$

$$F_2 = 6\pi\eta r \frac{dh}{dt} \quad [\text{据斯托克斯(Stokes)定律}]$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6\pi\eta r \frac{dh}{dt}$$

$$\therefore \frac{dh}{dt} = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho - \rho_0) g \quad (1-12)$$

或

$$r = \frac{9}{2} \sqrt{\frac{\eta \frac{dh}{dt}}{(\rho - \rho_0) g}} \quad (1-13)$$

式中: $\frac{dh}{dt}$ ——粒子沉降速度(米/秒);

η ——分散介质的粘度(帕·秒);

r ——粒子半径(米);

ρ ——粒子密度(千克/米³);

ρ_0 ——介质密度(千克/米³);

g ——重力加速度(米/秒²)。

这就是球形粒子在溶液中沉降的计算式。根据式(1-13),若已知密度和粘度,则就可以从测定粒子沉降速度来计算粒子的半径;反之,若已知粒子的大小和粘度,则可以计算沉降速度及沉降时间等。

例 已知石英密度为 2.63×10^3 公斤/米³,求直径为 1 微米的石英微粒从高度 1.7 米处(人的呼吸带附近)降落到地面需要多少时间。

解 根据已知条件并查出室温时干燥空气密度(ρ_0)为 1.2928 公斤/米³,空气粘度系数(η)为 1.81×10^{-5} 帕·秒,重力加速度 g 为 9.80 米/秒²,利用式(1-12)得粒子以恒速沉降时:

$$t = \frac{9s\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)g} = \frac{9 \times 1.7 \times 1.81 \times 10^{-5}}{2 \times (5 \times 10^{-7})^2 (2.63 \times 10^3 - 1.2928) \times 9.8}$$

$$= 21499.7 \text{ (秒)} \approx 6 \text{ (小时)}$$

即石英微粒降落到地面约需要 6 小时。

由式(1-12)还可以看出,沉降速度和粒子半径的平方成正比,因此粒子的大小对沉降速度有很大的影响。表 1-6 中列出不同粘土粒子在水中沉降速度的实验值,可以看出,粒子愈小在水中愈不易沉降。

表 1-7 示出了石英球状微粒在静止空气中的沉降速度。从表中数据可以看出,高度分