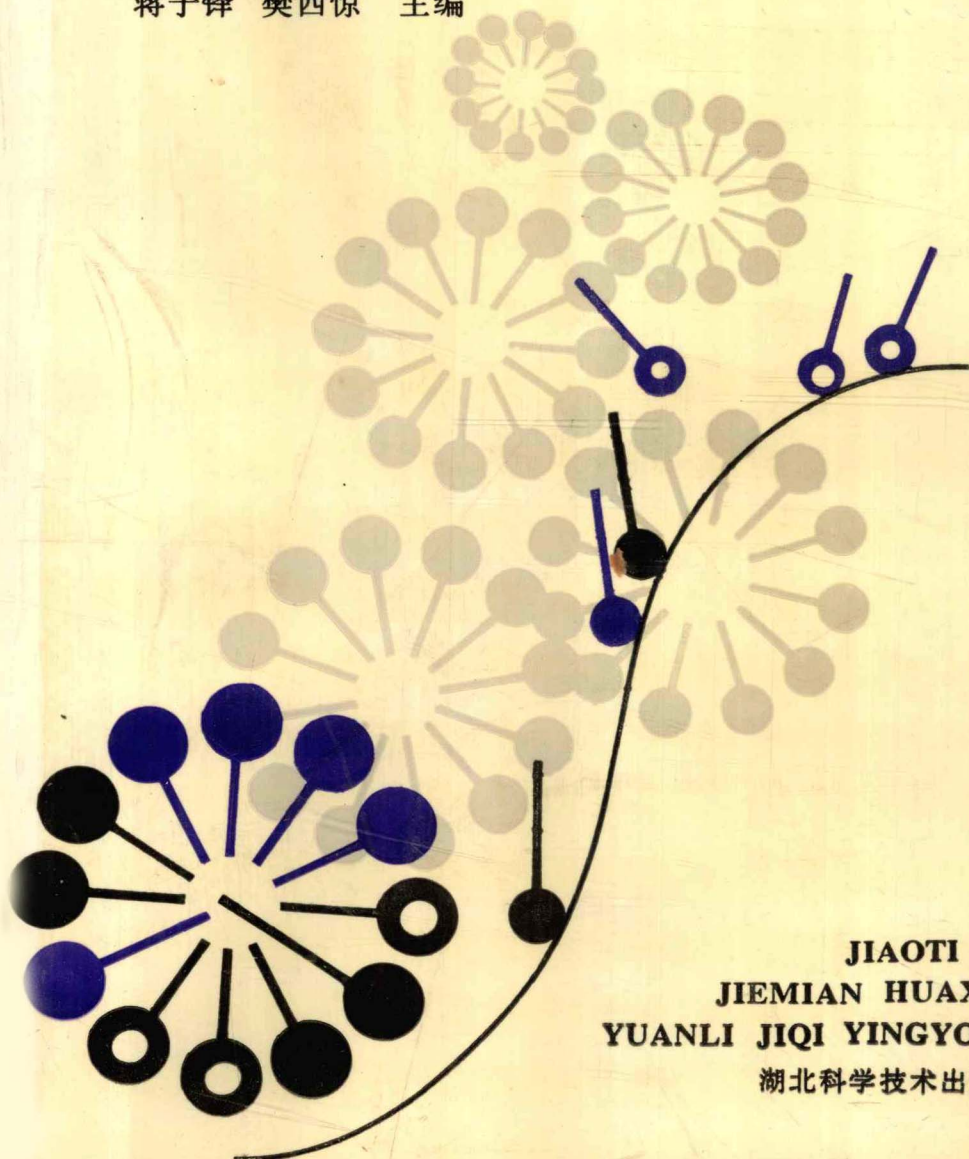


胶体与界面化学 原理及其应用

蒋子铎 樊西惊 主编



JIAOTI YU
JIEMIAN HUAXUE
YUANLI JIQI YINGYONG

湖北科学技术出版社

JIAOTI YU JIEMIAN HUAXUE YUANLI JIQI YINGYONG

胶体与界面化学 原理及其应用

蒋子铎 樊西惊 主 编
刘启哲 吴璧耀
刘安华 张保华
张建民 编 著

鄂新登字 03 号

胶体与界面化学原理及其应用

© 蒋子铎 樊西惊 主编

*

湖北科学技术出版社出版发行 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

850×1168 毫米 32 开本 16.25 印张 1 插页 400 千字

1994 年 6 月第 1 版 1994 年 6 月第 1 次印刷

ISBN7-5352-1535-1/O·16

印数:1-3000 定价:13.50 元

前 言

胶体化学研究的主要对象是胶体分散体系,胶体分散体系具有巨大的比表面积,界面性质对这个体系的性质及其变化规律起着主导作用,因此胶体化学与界面化学紧密相联。胶体与界面化学是内容丰富、实用性很强的一门学科。随着现代科学技术的发展,导致胶体与界面化学在材料科学、能源科学、生命科学及环境科学等高新技术领域的广泛应用和重大成果。为适应化工类有关专业技术人员培养的需要,曾于1986年编写《界面化学原理》作为武汉化工学院精细化工等专业的选修课教材。1992年又与西安石油学院樊西惊等人合作,增加了胶体化学的基本知识以及材料表面改性、油田化学中胶体性质等内容,并结合作者的教学实践与研究工作的,介绍近期的研究成果和实际应用,重新编写成《胶体与界面化学原理及其应用》。

全书共分十章,在阐述胶体基本性质和界面性质的基础上,着重介绍其在精细化工、油田化学、表面改性等方面的应用,其目的是使基本原理与实际应用相结合。第一章介绍胶体与界面化学研究的主要对象、内容以及有关分子间力的基本概念。第二、三章以液体表面张力与界面热力学为基础,讨论液体表面性质、Gibbs等温式、液-液体系的铺展及不溶物表面膜状态。第四章介绍固体表面的特性,阐述固气界面和固液界面的吸附及润湿作用。第五、六章讨论溶胶的运动性质、光学性质、电动现象和双电层理论,介绍有关胶体溶液稳定性的DLVO理论、空间稳定理论和空缺稳定理论的基本知识。第七章介绍应用广泛的表面活性剂的特性、表面活性剂溶液的热力学性质和胶团化作用。第八章结合表面改性在材料工业技术上的应用,着重介绍粉体材料、高分子材料和金属材料的表面改性。第九章介绍油

田化学中的胶体体系性质、乳状液、泡沫和凝胶的应用。第十章结合油田化学品、涂料、日用化学品和胶粘剂的应用选编实用配方 200 例。

本书分别由蒋子铎(第一、二、三章)、樊西惊(第四、九章)、吴璧耀(第八章)、刘启哲(第五章)、刘安华(第六章)、张保华(第七章)编写,第十章实用配方由张建民等收集整理。全书由蒋子铎统稿。

本书在编写过程中,曾得到武汉大学屈松生教授、青岛化工学院陈宗淇教授和华中师范大学万洪文教授的鼓励和指导。武汉化工学院和西安石油学院对本书的编写工作给予热情的关心与支持,湖北科学技术出版社汪敏同志为本书的出版进行了卓有成效的工作,全书插图由熊建宏同志描图。在此,作者一并表示衷心的感谢。

限于作者的水平,书中疏漏与错误在所难免,请读者不吝指正。

编者

1993 年 9 月于武汉

目 录

前 言

第一章 绪论	(1)
§ 1-1 胶体与界面化学的研究对象	(1)
§ 1-2 胶体与界面化学的发展简史	(2)
§ 1-3 分散体系	(5)
§ 1-4 分子间引力	(9)
§ 1-5 分子间选择性引力	(18)
参考文献	(21)
第二章 液体的表面性质	(22)
§ 2-1 表面张力与表面自由能	(22)
§ 2-2 液体的压力与表面曲率关系——Laplace 公式	(27)
§ 2-3 毛细现象	(30)
§ 2-4 液体表面张力的测定	(32)
§ 2-5 表面张力与分子间力	(39)
§ 2-6 溶液的表面张力	(46)
参考文献	(51)
第三章 液相界面的热力学	(52)
§ 3-1 界面热力学数量	(52)
§ 3-2 界相的热力学平衡条件	(58)
§ 3-3 蒸气压与液面曲率的关系——Kelvin 公式	(60)
§ 3-4 新相的生成与亚稳状态	(64)
§ 3-5 Gibbs 等温式	(67)
§ 3-6 各种表面过剩量的相互关系	(71)

§ 3-7	Gibbs 公式的应用	(74)
§ 3-8	溶液表面吸附量与浓度的关系	(78)
§ 3-9	液-液体系的铺展	(82)
§ 3-10	不溶物的表面膜	(87)
§ 3-11	单分子膜的物理状态	(92)
§ 3-12	单分子表面膜的应用	(97)
	参考文献	(101)
第四章	固体表面的吸附与润湿	(102)
§ 4-1	固体表面对气体的吸附	(103)
§ 4-2	固体自溶液中吸附	(131)
§ 4-3	润湿作用	(146)
	参考文献	(170)
第五章	胶体的基本性质	(172)
§ 5-1	溶胶的制备	(172)
§ 5-2	溶胶的运动性质	(178)
§ 5-3	溶胶的光学性质	(187)
§ 5-4	电动现象	(192)
§ 5-5	Gouy—chapman 扩散双电层模型	(194)
§ 5-6	双电层的 Stern 理论	(202)
§ 5-7	电泳	(207)
	参考文献	(218)
第六章	胶体的稳定性理论	(219)
§ 6-1	电解质的聚沉作用	(219)
§ 6-2	DLVO 理论	(225)
§ 6-3	溶胶的聚结动力学	(240)
§ 6-4	聚合物的空间稳定效应	(246)
§ 6-5	空缺稳定理论	(258)
	参考文献	(264)
第七章	表面活性剂	(265)

§ 7-1	表面活性剂的结构和分类	(265)
§ 7-2	表面活性剂在溶液表面上的吸附状态	(273)
§ 7-3	表面活性剂在溶液表面上的吸附速度	(277)
§ 7-4	表面活性剂溶液的性质	(279)
§ 7-5	胶团化作用	(283)
§ 7-6	临界胶团浓度(CMC)及测定方法	(288)
§ 7-7	胶团热力学	(293)
§ 7-8	加溶作用	(297)
§ 7-9	微乳状液	(299)
§ 7-10	表面活性剂的一些其他性质	(305)
	参考文献	(309)
第八章	材料的表面改性	(310)
§ 8-1	粉体材料的表面改性	(311)
§ 8-2	高分子材料的表面改性	(328)
§ 8-3	金属材料的表面改性	(347)
	参考文献	(366)
第九章	油田化学中的胶体体系	(368)
§ 9-1	油田化学的特点	(368)
§ 9-2	粘土——水分散体系	(370)
§ 9-3	乳状液	(404)
§ 9-4	泡沫	(425)
§ 9-5	凝胶	(433)
	参考文献	(446)
第十章	实用配方	(448)
§ 10-1	油田化学品典型配方	(448)
§ 10-2	涂料典型配方	(459)
§ 10-3	日用化学品典型配方	(476)
§ 10-4	胶粘剂典型配方	(508)

第一章 绪 论

§ 1-1 胶体与界面化学的研究对象

Wilhelm Ostwald(1914年)曾用“被忽略了尺寸大小的世界”的说法来描述那些大小在分子和宏观物体之间的区域,其中包括大部分胶体粒子,即线度为 $1\sim 10^3\text{nm}$ 之间的颗粒和大分子。简言之,胶体是指高度分散的分散体。因此,用“微多相”来描述大多数胶体体系是比较恰当的。

与胶体密切相关的是界面现象。所谓界面是指接触两相之间的界面区域,是物理界面而不是二维的几何平面。因此,界面是一个准三维的区域,其广度可视为无限,而厚度至少在一个分子线度以上。故也可称此区域为界面相(Interphase Region)或界面层(Interfacial Layer)。

在实际应用及自然现象中,许多物理过程、化学过程乃至生命过程都与胶体和界面现象息息相关。如乳状液、粘附、多相催化及蛋白质等等。许多生产部门如化工、石油、涂料、轻纺、印染、土壤、食品、造纸、橡胶、材料、冶金、选矿、医药、能源以及环境保护等都广泛地应用胶体与界面化学的原理和技术,并促进了生产和科学技术的迅速发展。

胶体与界面化学的主要研究对象是多相体系,各相之间必然存在着界面。胶体的一个重要特征是分散的颗粒与其介质之间有很大的相界面,因此界面性质及其变化规律的研究早就成为胶体化学的重要内容。随着胶体化学研究的深入和发展,界面性质研究的范围日益扩大,凡是与界面有关联的体系与过程皆成为其研究对象,很难想

象离开界面现象来深入研究胶体化学。由此可见,胶体化学与界面现象是紧密联系在一起。

胶体化学侧重于研究将细分割的物质当成一群颗粒构成的分散体系。这种分散体系一般可分为三类:

(1)胶体分散体系 这类体系在热力学上是不稳定的,也是不可逆的。如金溶胶,其稳定性是暂时的,迟早要沉淀,且不能自发地再分散为溶胶。因此,又把这类胶体称为“憎液胶体”。

(2)高分子溶液 这类体系在热力学上是稳定的和可逆的,其分散体系实际上是分子水平的,因此,这类体系称之为“亲液胶体”。

(3)缔合胶体 缔合胶体是热力学稳定体系。如表面活性剂分子具有两亲结构,能在界面上形成吸附,同时在溶液内部形成胶团。表面活性剂不仅是胶体化学的研究对象,也是界面化学的研究对象。

界面化学侧重于研究物质的界面特性,是研究界面的物理化学规律的一门学科。界面一般可分为五种类型:气-液界面(G/L);液-液界面(L/L);气-固界面(G/S);液-固界面(L/S);固-固(S/S)界面。习惯上将含有气相的界面称为表面,而把固液、液液和固固界面称为界面。严格来说,除物体暴露于真空中外,都是界面。因此,可将表面与界面通用,无需区分。

胶体与界面化学尽管在某些方面与物理和物理化学的关系最为密切,但与许多技术学科密切相关,是诸学科交叉的边缘学科。

§ 1-2 胶体与界面化学的发展简史

学科的发展历史是本学科的宝贵财富之一。科学可以给人们传授知识,而其发展历史能赋予人们智慧,启迪人们的思维,对未来远景的憧憬。无论哪门科学都是许多人共同研究的结果,作为科学的继承者应当知道前辈的成就。前辈的成就是后辈的榜样,也是后人奋斗的路标。

科学的起源大致有两种情况。有些学科是依据在相应的时代背

景和实践基础上的偶然发现,经人们进一步探索其奥秘而逐渐发展起来的,如放射、光电现象等等。更多的学科是实践技术的继续。自古以来劳动者累积了无数的生产技能和经验知识,后来经科学家的整理、推广和系统化而逐步形成一门科学。化学,尤其是胶体与界面化学就属于这种情况。

虽然在更早的时期已有一些化学家和物理学家对胶体作过零星的研究,但通常认为胶体与界面化学起始于1861年。当时近代的分子运动论刚刚成立,其应用限于气体。1861年英国科学家 Thomas Graham 首先将分子运动理论应用于液体体系的研究,提出了胶体和晶体的概念,并指出胶体可能由许多微小晶体聚集而成,这已被后来的研究所证实。

关于胶体与界面现象的观察和应用,几乎与人类的文明一样悠久。在我国,远古祖先就会制作陶器;夏朝就有了酿酒;汉朝已有了天然纤维素造出的纸,继而又有了墨;还有悠久的制漆。在古埃及的历史中有湿木裂石的记载;中古的炼丹家已知道用微金粒悬浮于水中来制备金汁;文艺复兴时代,液体在毛细管中上升的现象就引起许多科学家的注意。率先建立毛细现象的理论基础的是18世纪法国科学家 Laplace,他自经典力学出发得出分子间引力的有效范围极短的结论,该结论至今仍被科学界公认。

俄国化学家 Веймарн 在本世纪初,通过200多种物质的试验,证明了任何物质既可制成晶态也可制成胶态。所以,晶体与胶体不是两类不同的物质,而是物质的两种不同的存在状态。

19世纪 Tomab Young 和 Gibbs 创立了界面化学的基本概念。Gibbs 首先应用数学推理的方法指出了在界面区域内的物质浓度一般不同于各本体相中的浓度。从而使此学科一开始就建立在稳定的理论上,由此建立的表面热力学基础,至今仍是吸附、浮选及膜平衡等的理论基础。

在分子力学方面的表面现象研究,19世纪末的科学家 Pockels 发现有些物质(如樟脑粉)能在干净的水面上旋转不休地“跳舞”,由

此经过许多科学家的努力,知道了分子在界面内的详情,开辟了二维空间新天地——表面膜研究的新领域,对许多重大的研究课题如生理现象、催化作用等起着重大的作用。在工业应用中,这类研究在很大程度上解决了高速切削、浮选、润滑作用、石油开采、油漆质量、去垢剂的机理及表面活性剂的性能等问题。美国科学家 Langmuir 于 1913~1942 年期间在界面化学领域内取得重要的发现和杰出的发明,尤其是对蒸发、凝聚、吸附、单分子膜等界面现象的研究,为此获 1932 年诺贝尔奖。

在本世纪的前 40 年内,胶体与界面化学得到迅速的发展,大量的研究成果被广泛应用于各生产部门,并对工农业生产的技术改造起了巨大的作用。但是在本世纪的 50 年代,胶体与界面化学的发展相对于其他化学领域内的学科较为缓慢。各种光谱技术和微观测试技术的出现,使化学领域中的许多研究工作能够深入到微观水平,即从基本的分子结构来探讨化学过程的机理。但这些技术还不能直接用于界面化学的研究。因为多数的微观测试技术都采用电磁辐射的原理来研究分子结构,一般适用于气态或固态,而界面现象的研究则要求在厚度仅为几个分子层的准三维区域内进行,被扫描的面积太小,往往不能满足这些测试技术的要求。50 年代后,由于新的表面测试技术的发展和超高真空设备的不断完善,使界面化学得到新的发展。例如,目前真空度可达 10^{-10} Pa,可制备足够清洁的表面和复制表面。新的表面测试技术,如低能电子衍射 (LEED), Auger 电子能谱 (AES), 场发射显微镜 (FEM) 等测试手段,仅在很小的表面积 (1cm^2) 进行测试便能得到可鉴别的讯号。60 年代末、70 年代初,由于利用许多现代测试方法和应用现代物理及化学理论来研究界面化学,从而可以在微观水平上来认识界面现象,使界面化学得到飞速的发展,致使界面化学作为一门独立的学科而被世人所公认。

50 年代的物理化学书籍设有胶体化学一章。近 20 年来一般改为胶体化学和界面化学(表面化学)两章,或改称为界面化学而含胶体化学的内容或者用界面化学的观点来解释胶体状态的诸现象。因

此,可以说胶体化学是界面化学的先驱,界面化学是胶体化学发展的新的分支。胶体化学与界面化学的研究很难明确地分开。

在此应该指出,界面化学的理论研究在实际应用中有两项突出的成就。一是由表面张力(界面张力)的理论研究发现和发明了一系列的表面活性剂,在自然科学的各个领域的研究和实际生产中得到了广泛的应用。一是固体表面的吸附现象和催化作用,这些在工农业生产中引起了巨大的技术革命。此外,近年来超细微粒作为一种新型材料已经引起国内外科学界的高度重视。用合成超细微粒制出的新型材料在磁性、催化、烧结、光学以及低温等方面具有独特的优势性能。可以预言,超微粒子在化学、物理、生物、材料等学科方面将具有广泛的应用前景。

§ 1-3 分散体系

在自然界以及生产实践中常常遇到一种或几种物质分散在另一种物质中的分散体系。例如,水珠分散在空气中形成云雾;颜料分散在油料中形成油漆或油墨等等。最简单的分散体系由两相组成,被分散的物质(形成粒子的相)称为分散相(或分散质、分散内相),它是不连续相。分散粒子所处的介质称为分散介质,它是连续相。分散相的粒子愈小,则分散程度愈高,体系内的界面积就愈大,体系的热力学稳定性就愈差。可见,粒子的大小直接影响到分散体系的物理化学性质。

通常以单位体积(或重量)的物体的表面积来表示该物质的分散程度,称为比表面或比面积。设 V 代表物质的总体积(或以 W 表示总重量),以 A 表示总表面积,则比表面 A_0 为:

$$A_0 = \frac{A}{V} \quad \text{或} \quad A_0 = \frac{A}{W} \quad (1-1)$$

对立方体形状,若每边长为 l ,其体积 $V=l^3$,表面积为 $A=6l^2$,则其比表面(即分散度):

$$A_0 = \frac{A}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} \quad (1-2)$$

因此, l 愈小则 A_0 愈大, 分散度就愈高。

设一球形水珠, 半径为 1cm , 水的密度为 $1.0\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 表面能为 $72\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 体积 $V=4.19\text{cm}^3$, 重量 $W=4.19\text{g}=0.233\text{mol} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将此水珠不断分割, 则体系总表面能变化如表 1-1 所列。

表 1-1 球形水珠在分割时表面积的变化

半径 r (cm)	分割后的 水珠数目	总表面积 A (cm^2)	分散度 A_0 (cm^{-1})	总表面能 (J)
1	1	1.26×10^1	3.01	9.07×10^{-5}
5×10^{-1}	8	2.51×10^1	5.99	1.81×10^{-4}
2.5×10^{-1}	6.4×10^1	5.03×10^1	1.20×10^1	3.63×10^{-4}
1.25×10^{-1}	5.12×10^2	1.01×10^2	2.39×10^1	7.26×10^{-4}
6.25×10^{-2}	4.1×10^3	2.01×10^2	4.81×10^1	1.45×10^{-3}
3.13×10^{-2}	3.28×10^4	4.02×10^2	9.6×10^1	2.90×10^{-3}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
10^{-4}	10^{12}	1.26×10^5	3×10^4	9.07×10^{-1}
10^{-5}	10^{15}	1.26×10^6	3×10^5	9.07
10^{-6}	10^{18}	1.26×10^7	3×10^6	9.07×10
10^{-7}	10^{21}	1.26×10^8	3×10^7	9.07×10^2

由表 1-1 得知, 水珠分割, 半径变小, 其总的表面能增加。水珠分散到半径为 $10^{-4} \sim 10^{-7}\text{cm}$ 时, 总表面能由 9.07×10^{-5} 增加到 $9.07 \times 10^{-1} \sim 9.07 \times 10^2\text{J}$, 则总表面能增加了 1 万倍至千万倍。显然, 界面的物理化学性质变化就十分突出了。

按不同的依据和需要可将分散体系划分为不同的类别。

1 按分散程度分类

根据前面的分析,表明分散程度的大小是表征分散体系特性的重要依据。通常按分散度的不同把分散体系分为粗分散体系、胶体分散体系和分子分散体系三类。它们的特性如表 1-2 所列。

表 1-2 分散体系按分散度大小的分类

类 型	粒子大小	主要特性
粗分散体系 (悬浮液、乳状液)	$>1 \times 10^{-7} \text{m}$	粒子不能透过滤纸,不扩散,不渗析,在显微镜下可以看见
胶体分散体系 (溶胶)	$1 \times 10^{-7} \sim 10^{-9} \text{m}$	粒子能通过滤纸,扩散极慢,不能渗析,普通显微镜下看不见,在超显微镜下可以看见
分子(离子) 分散体系	$<1 \times 10^{-9} \text{m}$	粒子能通过滤纸,扩散很快,能渗析,在超显微镜下也看不见

胶体粒子直径在 $0.1 \mu\text{m}$ 至 1nm 之间。按国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)的胶体定义:“物体的三维至少有一维的线度在 $1 \text{nm} \sim 1000 \text{nm}$ 之间的物质。”许多大分子化合物的溶液虽是分子分散体系,但按其分子的大小却在胶体粒子的范围,因此许多物理化学性质与胶体溶液相似,也属胶体研究的范畴。

这种分类方法在讨论体系粒子大小时颇为方便,但对实际体系的状态描述较为含糊。此外,将真溶液作为分子分散体系来处理也不尽合理,因为它们并没有界面存在,与胶体体系有着本质的差别,它是热力学稳定体系。

2 按分散相和分散介质的聚集态分类

这是一种最常用的分类方法,见表 1-3。

这种分类法包括的范围极广,在九大类中,混合气体不属胶体范畴,有些类型也很少讨论,研究最多的是乳状液和溶胶两类。

表 1-3 按分散相与分散介质的聚集态分类

分散相	分散介质	体系名称	实 例
气	气	混合气体	空 气
液	气	气液溶胶	雾
固	气	气固溶胶	烟 尘
气	液	泡	肥皂泡沫
液	液	乳状液	牛 奶
固	液	溶胶、悬浮液	金溶胶、油漆
气	固	凝胶(固态泡)	面包、泡沫塑料
液	固	凝胶(固态乳状液)	珍 珠
固	固	凝胶(固态悬浮体)	合金、有色玻璃

3 根据分散相与分散介质的亲合度分类

依据这种方法可将以液体为分散介质的胶体分为两类。一类是分散相可以在介质中自发分散,形成长期稳定的胶体溶液,例如明胶-水体系;另一类则分散相不能在介质中自发分散,必须用其他外加的方法并加入稳定剂,即便如此,形成的溶胶也不能长期稳定,迟早要自动析出而分离。由此可见,这两类胶体的分散相与分散介质间的亲合性差异极大。前一类称为亲液胶体,后一类称为憎液胶体。如果将明胶水溶液中的水分蒸干,再将固体放回水中,它又会自发形成胶体溶液。故又称亲液胶体为可逆胶体。憎液胶体例如 AgI 溶胶,蒸干后无论如何加水也不能再得到原来的胶体溶液,故又称为不可逆胶体。

实际上,亲液胶体是大分子溶液即分子分散体系,是热力学稳定

的均相体系。因此它可以自发形成并能可逆复原。憎液胶体是不溶的分散质以胶体粒子分散在液体之中,体系的相界面积很大,是热力学不稳定的多相体系。

§ 1-4 分子间引力

从微观角度来看,大量事实表明,产生界面(表面)现象的根本原因是界面区域分子间引力的不平衡。相对于化学键来说,分子间的作用力较弱,其结合能仅为每摩尔几十个千焦,比化学键能小一二个数量级,作用范围不超过几个分子直径,约 $3\sim 5\text{Å}$,但是在界面区域已显示巨大的威力。气体分子凝聚成液体和固体主要依靠分子间作用力。由于在实际气体的“范德华方程式”中第一次提出这种力,故分子间作用力又称为范德华引力。在此仅讨论分子间引力,斥力则在后面相应章节中讨论。

在界面区域内除范德华力外,还有作用范围更大的所谓长程力,其实质仍为范德华力,是两相间范德华力通过某些方式加和或传递而产生的。有关长程力将在界面电性和吸附理论中介绍。

1 范德华引力

范德华引力主要由静电力(库仑力)、诱导力(德拜力)和色散力(伦敦力),为叙述方便,表达式皆以相应的能量表示。

(1) 静电力

静电力是偶极相互作用力。极性分子有永久偶极矩,偶极矩间可以产生静电吸引作用,使能量降低,如图 1-1 所示。理论计算得到这种静电作用的平均能量为:

$$E_k = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTR^6} \quad (1-3)$$

式中 μ_1, μ_2 是两个相互作用分子的偶极矩, R 是分子重心间的距离, k 为波茨曼常数, T 为绝对温度,负值代表能量降低。由此式可见分