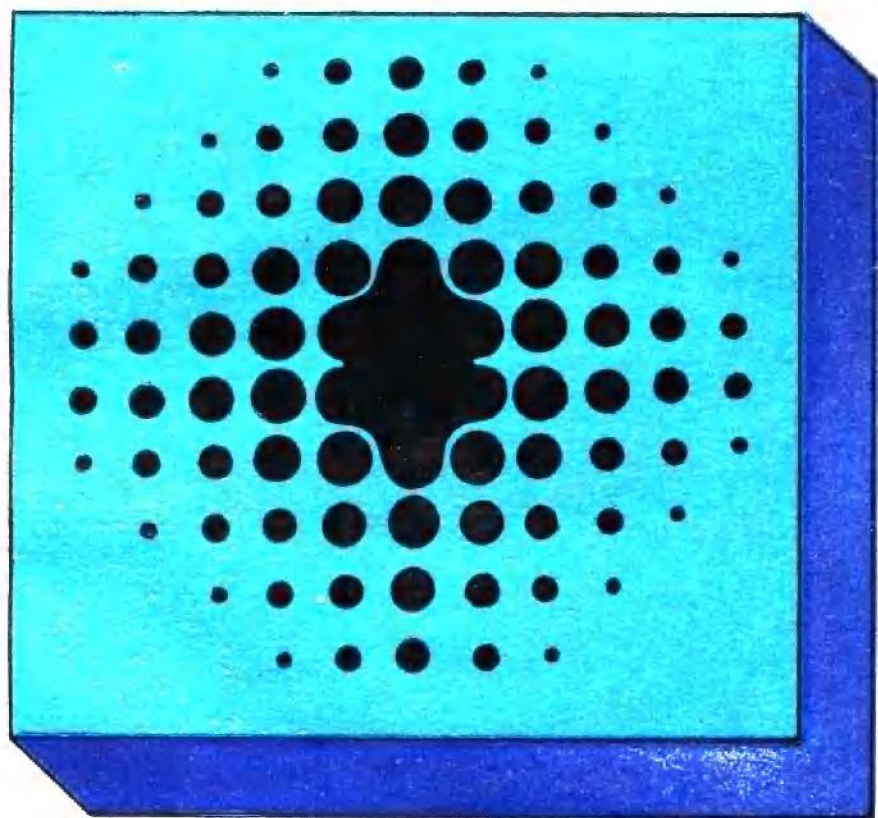


分子力与胶体的 稳定和聚沉

郑忠 李宁 编



高等教育出版社

分子力与胶体的 稳定和聚沉

郑李 忠宁 编

高等教育出版社

(京) 112号

内 容 简 介

本书是介绍胶体科学有关内容的一部专题性读物。它从分子水平定量地讨论了胶体科学中的一个重要问题——胶体的稳定和聚沉。全书共分四章，前两章介绍了胶体稳定和聚沉所依赖的两种力：长程范德华力和产生斥力根源的Zeta-电位；第三章介绍了胶体的三大稳定理论；第四章介绍了胶体的聚沉动力学及各种聚沉机理。

本书的主要读者对象是大学高年级本科生、硕士及博士研究生，以及从事这方面教学、理论研究的教师和科研人员。有关工程技术人员亦可作参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

分子力与胶体的稳定和聚沉/郑忠编.—北京：高等教育出版社，1995
ISBN 7-04-005450-7

I.分… II.郑… III.①分子间力-胶体-性质②胶体-分子动力-性质 IV.①0641.3②0648.12

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第00433号

高等教育出版社出版

新华书店总店北京发行所发行
北京市通县觅子店印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 6.5 字数 160 000
1995 年10月第1版 1995 年10月第1次印刷
印数0001— 922
定价 5.90 元

序

由Ottewill, R. H. 教授和 Rowell, R. L. 教授担任主编的国际胶体科学丛书拟出版一套较高水平的胶体科学专论。初步计划出版十几本, 内容包括: 电动现象, 胶体理论, 界面热力学, 光散射, 流变学, 水溶液体系的吸附, 表面活性剂, 液-液界面热力学, 土壤胶体化学, 薄膜等多个专题, 现正由各国专家分别进行写作。当这一套胶体科学丛书问世后, 无疑将会对胶体科学的发展起到促进作用。但可惜的是胶体科学中的一个重要问题——胶体的稳定和聚沉的专题未在丛书计划中出现。当作者提出这一设想, 希望从分子水平探讨胶体的稳定和聚沉, 并作为丛书的一个专题时, 立刻得到了我的导师 Rowell, R. L. 教授的支持和在具体工作上的指导, 使我得以完成这部专论。

本书从分子水平讨论了胶体的稳定和聚沉, 书中引入了有关学科领域中的一些先进理论与技术, 如量子力学理论, 统计热力学及高分子溶液, 统计热力学理论, 自洽场理论以及电子计算机技术等, 深刻地探讨了胶体稳定和聚沉的本质, 从而较完整地介绍了胶体稳定和聚沉理论。全书共分四章, 第一、二两章为基础理论, 第三、四章为全书的核心。其中第一章介绍了胶体中的范德华力, 这是胶体聚沉的根源; 第二章介绍了 Zeta-电位, 是胶体稳定的基础; 第三章介绍了胶体稳定的三大理论, 即 DLVO 理论, 空间稳定理论及空缺稳定理论; 第四章介绍了胶体的聚沉动力学及各种聚沉机理。为便于读者进一步阅读, 书末附有参考文献及综合参考书。

本书在编写过程中除得到了 Rowell, R. L. 教授的鼓励和指导外, 还得到陈宗淇教授的帮助, 他在主审本书过程中提出了许

多建设性意见。特别值得一提的是华南理工大学香港校友会副会长，我的大学同学刘家汉先生及其夫人黄宝珠女士对本书的写作和出版自始至终一直给予关心和大力支持，使它能得以问世。在此亦向他们表示衷心的感谢。

本书虽然经过多次修改和使用，但限于作者的水平，疏漏和错误在所难免，尚望读者批评指正。

作者

1994年春节于广州华南理工大学

目 录

第一章 胶体科学中的范德华力	1
§ 1-1 微观粒子的范德华力	2
1. 微观粒子间的相互作用及其指数定律	2
2. 单原子分子及对称多原子分子间的色散力—— Drude振子模型	4
3. 各向异性及不对称分子间的色散力	6
4. 多极子对色散力的影响	9
§ 1-2 宏观物体的范德华力	11
一、色散力的微观理论	11
1. 两个相互平行的长方形粒子的色散力	11
2. 两球形粒子间的色散力	15
3. 平面与球粒之间的色散力	17
4. 影响色散能的因素	20
二、色散力的宏观理论	29
1. 面-面之间的色散力	29
2. 球形粒子之间的色散力	31
§ 1-3 Hamaker常数的计算及范德华力的测定	32
1. Hamaker常数的计算	32
2. 范德华力的测定	34
第二章 胶体科学中的Zeta-电位	44
§ 2-1 双电层结构及其理论	44
1. 平板扩散双电层模型——Gouy-Chapman理论	44
2. Gouy-Chapman理论的校正——Stern理论	49
3. 球面双电层	53
4. 圆柱体双电层	55

§ 2-2 电动理论及Zeta电位的计算	57
1. 电渗	57
2. 流动电位	62
3. 电泳	66
4. 沉降电位	71
§ 2-3 电粘现象及电动参数的测定	72
1. 电粘效应	72
2. 电渗参数的测量	74
3. 电泳参数的测量	79
第三章 胶体的稳定及其稳定理论	85
§ 3-1 胶粒之间的静电相互作用	85
1. 相同胶粒之间的静电相互作用	86
2. 不同胶粒之间的静电相互作用	89
§ 3-2 DLVO理论及其应用	92
1. 位能曲线	92
2. DLVO理论的实验基础	96
3. DLVO理论的应用	99
§ 3-3 吸附高聚物对胶体的稳定——空间稳定理论	106
1. 吸附高聚物分子的构型及吸附层之间相互作用	107
2. 体积限制效应斥力自由能 ΔG_{VR}	110
3. 混合效应斥力自由能 ΔG_M	112
4. 总的相互作用能	115
5. 空间斥力自由能的实验测定	117
§ 3-4 自由聚合物对胶体的稳定——空缺稳定理论	121
1. 空缺稳定的描述	122
2. Feigin-Napper的空缺稳定理论	125
3. Scheutjens-Fleer的新理论	129
4. 空缺稳定的热力学解释	135
第四章 胶体的聚沉与聚沉动力学	138
§ 4-1 经典聚沉动力学理论	138
1. 快速聚沉	138

2. 慢速聚沉.....	148
3. 特殊聚沉.....	150
§ 4-2 聚沉动力学的进展.....	155
1. 粘性相互作用力的校正.....	155
2. 吸附聚合物聚沉的分子量效应.....	159
3. 位能曲线上同时出现第一最小值和第二最小值时的聚沉.....	162
4. 位能曲线上仅出现第二最小值时的慢速聚沉动力学.....	163
§ 4-3 聚沉.....	167
1. 电解质聚沉.....	167
2. 吸附聚合物聚沉.....	172
3. 自由聚合物聚沉.....	181
参考文献.....	192
参考书.....	198

第一章 胶体科学中的范德华力

范德华力 (van der Waals forces) 是1873年范德华研究为何真实气体不符合理想气体定律时提出来的分子间相互作用力。所以有时又称为分子力。其实,这种力并不限于中性分子。在中性原子、极性分子或其他微粒间也同样存在着这种相互作用力。所以与其称这种力为分子力倒不如称它为范德华力更为确切。这以后人们还发现,它除了在微观态粒子间出现外,还在亚微观粒子(如胶粒)之间及宏观物体(如玻璃片或云母片)之间出现。微观粒子的范德华力虽然与宏观物体(包括亚微观粒子)的范德华力的理论及表示方程式均不相同。前者的作用力范围较短,与它们之间距离的七次方成反比。因此随着微粒间距离的增大,相互作用力则迅速减少到可以忽略不计的程度;而后者的作用力范围较长,与它们之间距离的2~4次方成反比。在较长的距离下,相互作用力仍能存在。因此微观粒子间的范德华力又称为短程范德华力,而宏观粒子之间的范德华力又称为长程范德华力。尽管这样,但它们都是基于同一起来源,由三种力所构成:一是极性分子永久偶极矩之间的相互作用力——定向力,又称Keeson力;二是极性分子与非极性分子之间相互作用力,即永久偶极矩与诱导偶极矩之间的相互作用力——诱导力,又称Debye力;三是非极性分子瞬间偶极矩之间的相互作用力——色散力,又称London力。宏观物体是由许许多多的微观粒子所组成,因此宏观范德华力可以看作是由组成它的微观粒子相互作用力所构成。从一级近似来看,色散能由组成宏观物体的微粒子对的色散能总和求得。当然更精确的计算还必须考虑周围其他粒子会对这一微粒子对的色散能产生影响。

范德华力除了对物质的物理性质，如熔点、沸点、蒸气压、蒸发热等产生很大的影响外，对胶体科学中的许多现象，如物理吸附，表面张力及毛细管现象，液膜的粘附和薄化，胶体及薄膜的稳定性，聚沉和流变性等也都有很大的影响。因此它在胶体科学中起着重要作用。微观粒子的范德华力是以1930年 London 理论为基础。而宏观物体的色散力理论可分为微观理论和宏观理论。前者是以1936年的de Boer理论和1937年的 Hamaker 理论为基础。其特点是：(1)假设宏观物体的色散能为组成它的微观粒子对色散能的总和，即具有加和性；(2)可用微观粒子的性质，如极化率、磁化率等描述色散能。而后者则以1956年的Lifshits理论为基础。之后许多研究工作者应用量子场理论，电动力学理论推导出宏观物体的色散能公式。其特点是：(1)不用假设宏观与微观色散能存在着加和性；(2)以宏观物体的性质，如介电常数等描述色散能。本章除了较详细地介绍色散力的理论外，还介绍了Hamaker常数的计算及测定范德华力的实验方法。

§1-1 微观粒子的范德华力

1. 微观粒子间的相互作用及其指数定律

微观粒子包括中性原子，分子（极性或非极性）以及带电的离子等，它们之间都存在着相互作用力，即具有一定位能。其大小与微粒的性质及它们之间的距离有关。对一粒子对来说，其位能与它们之间的距离的若干指数次方成反比，这就是指数定律（power law）。微粒之间的相互作用能有三种不同的性质：一是带电微粒的静电作用力，又称库仑力。它与距离的 $n(<6)$ 次方成反比。如果两带电微粒的电荷同号，则产生斥力位能，以正号表示；若带相反电荷，则产生吸力位能，以负号表示。二是中性微粒间的范德华吸引能，它们总与距离的 $n(=6)$ 次方成反比，且总为吸引力。三是当微粒靠拢得很近（如 $<0.4\text{nm}$ ），以致电子云发生重叠时，产生巨大的排斥力，称为Boer斥力。它与距离

的 $n(9\sim 15)$ 次方成反比。因此对一微粒对所具有的位能 U 通常可以写作为:

$$U = Sx^{-12} - Cx^{-6} + Ex^{-3} \quad (1-1)$$

式中 S 、 C 和 E 分别为Boer斥力位能常数, London常数和静电常数, x 为微粒对之间的距离。当微粒为中性原子或分子时, 库仑力消失, 方程式(1-1)右边只剩下符号相反的两项。由于一个是斥力位能, 另一个是吸力位能, 因此在位能曲线上必出现一最小值 U_m , 相应的平衡距离为 x_m , 此时微粒处于稳定的平衡态。微分(1-1)方程式, 并令它等于零, 则有

$$dU = -12Sx^{-13} + 6Cx^{-7} = 0$$

$$\therefore x_m = \left(\frac{2S}{C} \right)^{1/6} \quad (1-2)$$

$$U_m = -\frac{C}{2}x_m^{-6} = -Sx_m^{-12} \quad (1-3)$$

将方程式(1-3)代入方程式(1-1), 并考虑到微粒为中性分子, 则得

$$U = -U_m \left[\left(\frac{x}{x_m} \right)^{-12} - \left(\frac{x}{x_m} \right)^{-6} \right] \quad (1-4)$$

这就是Lennard-Jones位能方程。该方程式中的一些常数可以通过凝聚相的压缩系数, 气体的维利系数以及其他方法测定。例如, 测得甲烷的 $S = 6.2 \times 10^{-134} \text{J} \cdot \text{m}^{12}$, 和 $C = 2.3 \times 10^{-77} \text{J} \cdot \text{m}^6$, 通过方程式(1-2)和(1-3)计算后得: $x_m = 0.42 \text{nm}$, $U_m = -2.1 \times 10^{-21} \text{J}$, 若以 $U-x$ 作图, 则得到图1-1的三条曲线。

图中曲线1是斥力位能曲线, 由于它与距离的12次方成反比, 故曲线很陡。只要距离稍增大, 斥力位能就减少到可忽略的程度。曲线2是吸力位能曲线, 由于它与距离的6次方成反比, 故曲线较平缓。曲线3是总位能曲线。它有一个最小值, 这就是稳定的平衡态, 相应的 x 及 U 即为 x_m 及 U_m 值。

范德华力包括定向力、诱导力和色散力三种。在不同的分子

中，它们各自所占有的百分含量并不相同。但是除极性很强的一些分子（如水分子）外，其余一般的分子中色散力都占主要地位，而且它存在于任何分子之中。特别是对于宏观物体来说，色散力比定向力和诱导力要大得多。所以下面主要讨论色散力。

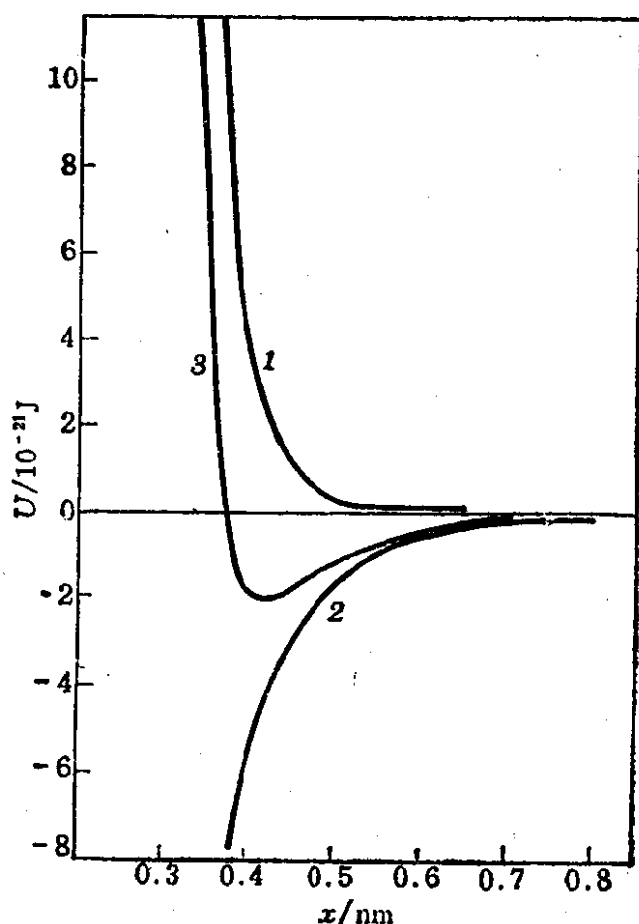


图 1-1 二个甲烷分子位能与它们之间距离的关系
(摘自文献[1])

2. 单原子分子及对称多原子分子间的色散力——Drude 振子模型

Mclachlan, A. D. 于 1963 年^[2] 及 1965 年^[3] 提出一个色散力的普遍理论——磁化率理论。根据这一理论，1、2 两个原子处于介质 0 中且距离为 x 时，它们之间的色散能可表示为：

$$U = -\frac{3\hbar}{\pi x^6} \int_0^\infty \frac{\alpha_1(i\xi)\alpha_2(i\xi)}{\epsilon_0^2(i\xi)} d\xi \quad (1-5)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为plank常数, 其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$; $i\xi$ 为复频率中的一个假想频率; $\alpha_1(i\xi)$ 和 $\alpha_2(i\xi)$ 分别为原子1、2在介质中的极化率; $\epsilon_0(i\xi)$ 为介质0的介电常数。如果两个原子处在真空中, 则 $\epsilon_0 = 1$ 。如果把原子看作为各向同性的谐振子, 则其极化率与其特征角频率 ω_j 有如下关系:

$$\alpha_j(\omega) = \frac{e^2 f_j}{m(\omega_j^2 - \omega^2)} \quad j=1,2 \quad (1-6)$$

式中 $\alpha_j(\omega)$ 是以 ω 表示的极化率; ω 为真实角频率部分; ω_j 为原子特征角频率; m 为谐振子质量; e 为电子的电量; f_j 为电子对极化贡献的有效数值, 也就是振子的强度。如果用假想频率部分 $i\xi$ 代替真实角频率部分 ω , 则同样有:

$$\alpha_j(i\xi) = \frac{e^2 f_j}{m(\omega_j^2 + \xi^2)} \quad j=1,2 \quad (1-7)$$

在静态条件下 (即零频率下), $\omega = i\xi = 0$ 则有:

$$\alpha_j(0) = \frac{e^2 f_j}{m\omega_j^2} \quad j=1,2 \quad (1-8)$$

将方程式 (1-8) 代入方程式 (1-5) 并进行积分, 注意到 $\omega = 2\pi\nu$ (ν 为谐振子的独立特征振动频率), 则获得两个不同原子的色散能 $U_{1,2}$ 为:

$$U_{1,2} = -\frac{3}{2} \frac{\hbar}{x^6} \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1(0) \alpha_2(0) = -\frac{C_{12}}{x^6} \quad (1-9)$$

这就是London方程式。式中 C_{12} 称为不同微粒的 London 常数, 它被定义为:

$$C_{12} = \frac{3}{2} \hbar \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1(0) \alpha_2(0) \quad (1-10)$$

对于相同原子相互作用色散能可写成:

$$U_{11} = -\frac{3}{4} \frac{\hbar}{x^6} \nu_1 \alpha_1^2(0) = -\frac{C_{11}}{x^6} \quad (1-11)$$

式中 C_{11} 为相同微粒的London常数，定义为：

$$C_{11} = \frac{3}{4} h \nu_1 \alpha_1^2(0) \quad (1-12)$$

C 的SI单位为 $J \cdot m^6$ ，其数量级通常在 10^{-77} 左右。

3. 各向异性及不对称分子间的色散力

对双原子分子及大多数的多原子分子来说，它们结构上是不对称的，性质上是各向异性的。复杂分子的极化率可由构成它的化学键或结构基团的极化率之和求得。化学键是有方向性的，当它与极化电场成 θ 角时，其极化率为 α 。它可分解为水平方向(与键轴平行)的极化率 $\alpha_{\parallel}$ 及垂直方向(与键轴垂直)的极化率 $\alpha_{\perp}$ 。它们之间的关系为：

$$\alpha = \alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta \quad (1-13)$$

表1-1列出了一些键在垂直及水平方向上的极化率。根据表1-1的数据可以求出分子在 x 、 y 、 z 轴方向上的极化率及分子总的极化率。例如图1-2表示乙烷 C_2H_6 的分子结构式。根据方程

表 1-1 某些键的水平及垂直极化率

极 化 率 键 的 类 型	$\alpha_{\parallel}/10^{-31}m^3$	$\alpha_{\perp}/10^{-31}m^3$
C—C 脂肪烃	18.8	0.2
C—C 芳香烃	22.5	4.8
C=C	28.6	10.6
C≡C	35.4	12.7
C—H 脂肪烃	7.9	5.8
C—Cl	36.7	20.8
C—Br	50.4	28.8
C=O 羰基	19.9	7.5
C=O(CO ₂)	20.5	9.6
C=S(CS ₂)	75.7	27.7
C≡N(HCN)	31	14
N—H(NH ₃)	5.8	8.4
S—H(H ₂ S)	23.0	17.2

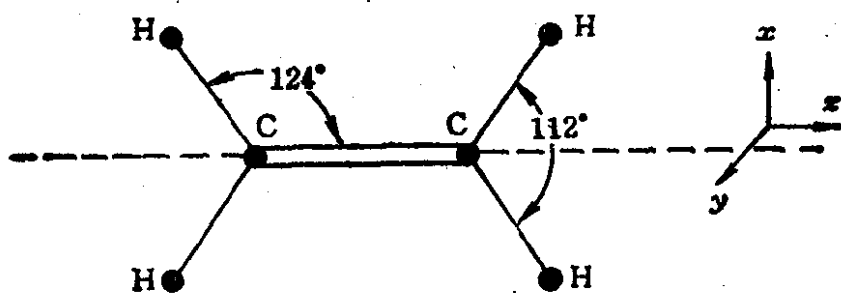


图 1-2 乙烷(C_2H_6)分子的结构式

式(1-13)及表1-1数据,可以求得该分子在 zz 轴方向上的极化率 a_{zz} 为:

$$\begin{aligned} a_{zz} &= (a_{\parallel})_{C=C} + 4(a_{\parallel})_{C-H} \cos^2 56 + 4(a_{\perp})_{C-H} \sin^2 56 \\ &= 54.4 \times 10^{-31} \text{m}^3 \end{aligned}$$

在 yy 轴方向上的极化率 a_{yy} 为:

$$a_{yy} = (a_{\perp})_{C=C} + 4(a_{\perp})_{C-H} = 33.8 \times 10^{-31} \text{m}^3$$

在 xx 轴方向上的极化率 a_{xx} 为:

$$\begin{aligned} a_{xx} &= (a_{\perp})_{C=C} + 4(a_{\parallel})_{C-H} \cos^2 34 + 4(a_{\perp})_{C-H} \sin^2 34 \\ &= 39.6 \times 10^{-31} \text{m}^3 \end{aligned}$$

故乙烷分子总极化率为:

$$\alpha = \frac{1}{3} (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}) = 42.6 \times 10^{-31} \text{m}^3$$

对于对称分子来说,三个轴方向的极化率相等,且等于该分子的极化率;对于不对称分子,这些值是不相同的,且平行对称轴的极化率最大。

两个不对称分子1,2沿着它们的主轴相互作用(如图1-3所示)时的色散能已由Imura和Okano^[5]推导出来:

$$U = -\frac{1}{2\pi\epsilon_0^2} \int_0^{\infty} \frac{a_{1x}(i\xi)a_{2x}(i\xi) + a_{1y}(i\xi)a_{2y}(i\xi) + 4a_{1z}(i\xi)a_{2z}(i\xi)}{\epsilon_0^2(i\xi)} d\xi \quad (1-14)$$

从方程式(1-14)可见:不对称分子的色散能由三部分所构成,即由垂直连结二个原子轴的 x 和 y 方向极化率以及平行于轴

线的 z 方向极化率所组成。而且平行色散力比垂直色散力大四倍。

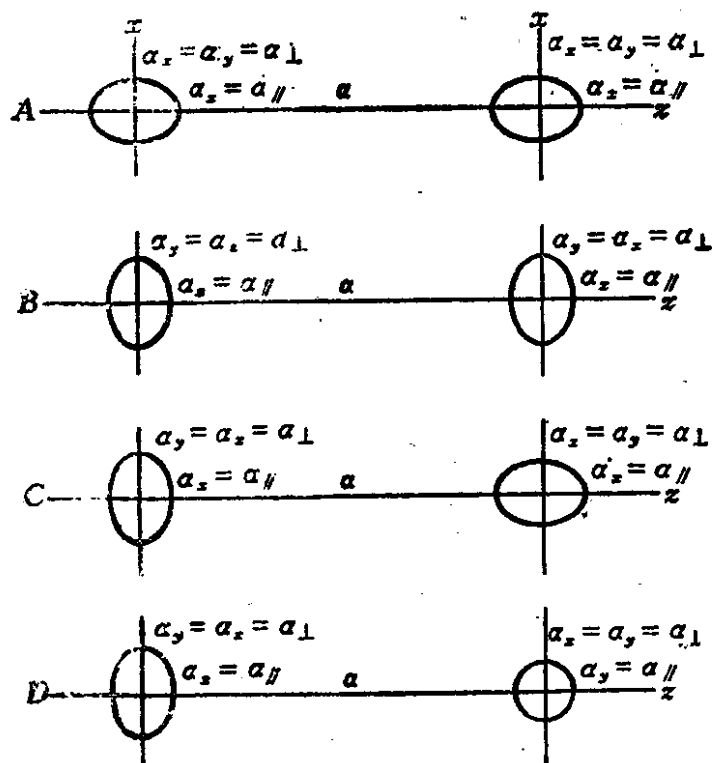


图 1-3 二个相同的各向异性分子在真空中沿对称轴排列的形式
(摘自文献[6])

图1-3描述了两个相同的不对称分子沿对称轴排列的四种形式。若它们处在真空中，则 $\epsilon_3=1$ 。对于每种排列形式，都可以应用方程式(1-14)求出相应的色散能 U_A 、 U_B 、 U_C 和 U_D 。如果每个分子在上述各个位置上出现的几率相等，那么对A情况来说，两个分子只能沿 z 轴相对排列，故只有一种排列方式；对B情况来说，分子可以沿 x 、 y 轴取向，而形成两种排列方式；对C情况来说，右边分子可以沿 z 、 y 轴取向，而左边分子可以沿 x 、 y 轴取向，故形成四种排列方式；对D情况来说，只有左边分子沿 x 、 y 轴取向而形成两种排列方式。考虑到所有这些排列方式并取其平均值，则得两个相同不对称分子平均色散能：

$$\begin{aligned}
\overline{U} &= \frac{1}{9} (U_A + 2U_B + 4U_C + 2U_D) \\
&= -\frac{\hbar e f^{\frac{1}{2}}}{8m^{\frac{1}{2}} x^6} \left[\frac{2}{3} a_{\parallel}^{\frac{3}{2}}(0) + \frac{8}{3} a_{\perp}^{\frac{3}{2}}(0) \right. \\
&\quad \left. + \frac{16a_{\parallel}(0)a_{\perp}(0)}{3(a_{\parallel}^{\frac{1}{2}}(0) + a_{\perp}^{\frac{1}{2}}(0))} \right] \quad (1-15)
\end{aligned}$$

当分子为对称分子时, 则 $a_{\parallel}(0) = a_{\perp}(0) = a_1(0)$, 上式可以简化为:

$$U = -\frac{3e\hbar f^{\frac{1}{2}} a_1^{\frac{3}{2}}(0)}{4m^{\frac{1}{2}} x^6} \quad (1-16)$$

另外, 从各种情况的色散能可以看到: 若 $a_{\parallel} > a_{\perp}$, 即色散能主要由平行极化率贡献时, 则 U_A 值最大, 即 A 态排列最稳定; 若 $a_{\perp} > a_{\parallel}$, 即色散能由垂直极化率控制时, 则 U_B 值最大, 即 B 态排列最稳定。这里所列出的是最典型的排列情况, 实际上它们可以以任何方式排列, 此时的色散能计算可参阅文献[7]。

4. 多极子对色散力的影响

上面讨论色散能时只涉及到偶极子的作用。因为在一般情况下, 分子间距离远大于分子本身的尺寸, 所以分子呈现出以偶极子为主。但随着距离的缩短, 四极子、八极子或更高的多极子也相继出现。在任何分子或原子中都可能出现这种波动的多极子, 特别是在复杂的分子结构中。它们一旦出现, 就会对邻近的分子或原子产生极化, 并发生相互作用而导致色散能增大。因此除了考虑正常偶极子相互作用产生色散能以外, 还要考虑到偶极子-四极子、四极子-四极子或更高层次的极子相互作用的色散能。此时其色散能应写作为:

$$U = -\frac{C_1}{x^6} - \frac{C_2}{x^8} - \frac{C_3}{x^{10}} - \dots \quad (1-17)$$