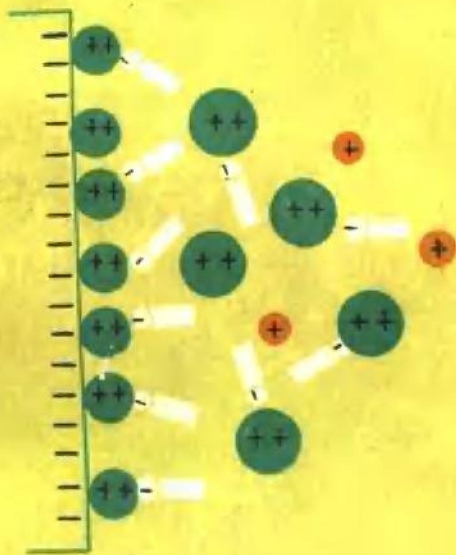


胶体与表面化学

沈 钟 王果庭 编著



化学工业出版社

胶体与表面化学

沈 钟 王果庭 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书共分八章，介绍了胶体与表面化学的基本概念、胶体的制备和性质、凝胶、界面现象和吸附、常用吸附剂的结构性能和改性、表面活性剂、乳状液和高分子溶液。特别是对凝胶、固体表面改性和多孔物物理结构测定方法等问题，密切结合我国生产和科研工作的实际，作了较详细的阐述，这是本书的重要特点之一。全书叙述简明扼要，概念清楚，兼收讲授与自学的特点，适用性较强。

本书可作为工科院校有关专业的胶体与表面化学教材或教学参考书，也可供化工、医药、石油及油田化学、日用化学、选矿、纺织等工程技术和科研人员参考。

胶体与表面化学

沈 钟 王果庭 编著

责任编辑：叶 露

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

东升装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本787×1092^{1/2}印张14^{3/4}字数335千字

1991年9月第1版 1991年9月北京第1次印刷

印 数 1—4,500

ISBN 7-5025-0926-7/TQ·541

定 价7.70元

前 言

本书第一稿于1981年在华东石油学院编成，供炼制系化学师资班使用。1982~1984年供北京医科大学药学系使用。自1985年以来，原教材经适当修改后供江苏化工学院有机化工系各专业学生使用。

鉴于目前国内公开出版的胶体与表面化学教材很少，特别是适用于工科院校的教材还是空白的情况，我们对原教材的内容再次进行了修改、调整，予以公开出版。

目前胶体与表面化学发展很快，这门课程是工科院校基础性的应用科学，因此本教材在重点阐述基本概念的同时还竭力注意它在各个领域中的应用，并在某些方面适当介绍了近年国内所取得的新成果，以引起读者在这个领域中的兴趣。

编写本书时曾参考赵国玺的《表面活性剂物理化学》，周祖康、顾惕人、马季铭的《胶体化学基础》，陈宗淇、戴闽光的《胶体化学》以及许多兄弟院校的胶体化学讲义和有关专著，这里不一一列举，统附于本书之末。27年前我国老一辈已故胶体化学家傅鹰教授说过：“编写课本既非创作，自不得不借助于前人，编者只在安排取舍之间略抒己见而已。若此书中偶有可取，主要应归功于上列诸家；若有错误，点金成铁之咎责在编者。”这段名言永远是我们的座右铭。

本书联系出版时曾得中国化学会理事、华东师范大学陈邦林教授的推荐以及北京大学顾惕人教授和福州大学戴闽光教授的鼓励。特别要提出的是石油大学北京研究生部朱亚杰教授、

南京大学傅献彩教授、江苏化工学院副院长孙载坚教授对本书的出版给予了直接的关怀和帮助。此外，山东大学姚克俊教授、北京医科大学鲁先道副教授、江苏化工学院邵长生和陈丽特副教授、高教研究室郑晓林老师等对本书的出版均给予热情支持。编者谨向上列专家和老师们表示衷心感谢。

本书编写时间仓促，再加编者水平有限，不妥甚至错误之处在所难免，请同志们指正。

编者

1990年10月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 什么是胶体	1
第二节 胶体化学发展简史	3
第三节 胶体化学的研究对象和意义	4
第四节 胶体和表面化学的发展	5
第二章 胶体的制备和性质	8
第一节 溶胶的制备和净化	8
一、溶胶制备的一般条件	8
二、溶胶制备的方法	9
三、凝聚法原理	11
四、溶胶的净化	13
第二节 溶胶的运动性质	16
一、扩散	16
二、布朗运动	18
三、沉降	21
第三节 溶胶的光学性质	30
一、光散射	30
二、超显微镜及其对粒子大小和形状的测定	37
第四节 溶胶的电学性质和胶团结构	40
一、电动现象及其应用	40
二、质点表面电荷的来源	46
三、胶团结构	48
四、双电层结构模型和电动电位 (ζ 电位)	49
五、扩散双电层的数学计算	54

六、 ζ 电位的计算	61
第五节 溶胶的稳定性和聚沉	66
一、溶胶的稳定性	66
二、溶胶的聚沉	70
第六节 流变性质	77
一、基本概念和术语	77
二、稀胶体溶液的粘度	81
三、浓分散体系的流变性质	85
第三章 凝胶	92
第一节 概说	92
一、凝胶及其通性	92
二、凝胶的分类	93
第二节 凝胶的形成	94
一、凝胶形成的条件	94
二、凝胶形成的方法	94
第三节 凝胶的结构	97
第四节 胶凝作用及其影响因素	103
一、溶胶 \rightleftharpoons 凝胶转变时的现象	103
二、影响胶凝作用的因素	104
第五节 凝胶的性质	108
一、触变作用	108
二、离浆作用	109
三、膨胀作用	111
四、吸附	118
第六节 凝胶中的扩散和化学反应	121
一、扩散作用	121
二、化学反应	123
第七节 几种重要的凝胶	125
一、硅酸铝凝胶的制备和结构特性	125
二、高吸水性聚合物的合成和性能	130

三、凝胶色谱用凝胶	132
第四章 界面现象和吸附	135
第一节 表面张力和表面能	135
一、净吸力和表面张力的概念	135
二、影响表面张力的因素	137
三、测定液体表面张力的方法	141
四、测定固体表面张力的方法	144
第二节 弯曲界面的一些现象	147
一、曲界面两侧压力差	147
二、曲界面两侧压力差与曲率半径的关系	149
三、毛细管上升和下降现象	151
四、弯曲液面上的饱和蒸气压	152
第三节 润湿和铺展	155
一、润湿现象和润湿角	155
二、铺展	158
三、润湿热	160
第四节 固体表面的吸附作用	162
一、固体表面的特点	162
二、吸附作用和吸附热	164
三、吸附曲线	170
四、吸附量测定的实验方法	173
第五节 吸附等温方程式	178
一、Freundlich吸附等温式	178
二、Langmuir吸附等温式——单分子层吸附理论	179
三、BET吸附等温式——多分子层吸附理论	184
第六节 固体-气体界面吸附的影响因素	192
一、温度	193
二、压力	193
三、吸附剂和吸附质性质	194
第七节 固体-溶液界面吸附	195

一、吸附剂、溶质和溶剂的极性及其他性质	
对吸附量的影响	196
二、混合(物)吸附	199
三、多分子层吸附	201
四、对高分子的吸附	202
五、对表面活性剂的吸附	203
六、对电解质的吸附	205
七、二元液体混合物中的吸附	208
第五章 常用吸附剂的结构、性能和改性	210
第一节 多孔性物质物理结构的测定方法	210
一、密度	210
二、比表面	212
三、孔体积	219
四、平均孔半径	221
五、孔径分布	222
六、粒度	233
第二节 常用吸附剂的结构和性能	239
一、硅胶	239
二、活性氧化铝	253
三、活性炭	260
四、吸附树脂	265
五、粘土	268
六、硅藻土	275
七、分子筛	278
第三节 固体的表面改性	293
一、增强材料和填料的表面改性	293
二、吸附剂的表面改性	299
第六章 表面活性剂	305
第一节 表面活性剂概述	305
一、表面活性剂定义	305

二、表面活性剂的结构特点	307
第二节 表面活性剂的分类和结构特点	310
一、表面活性剂的分类方法	310
二、表面活性剂的结构特点及应用	311
第三节 表面活性剂在界面上的吸附	325
一、Gibbs吸附公式	325
二、Gibbs公式的物理意义和有关注意事项	328
三、吸附层结构	329
四、表面吸附层的状态方程式及表面膜的应用	334
第四节 表面活性剂的体相性质	339
一、各种性质对浓度的转折点	339
二、表面活性剂的溶度	340
第五节 胶束理论	342
一、胶束与临界胶束浓度	342
二、胶束的结构	346
三、临界胶束浓度及其影响因素	348
第六节 表面活性剂的亲水亲油平衡(HLB)问题	356
一、概述	356
二、聚乙二醇类表面活性剂HLB值的计算	359
三、多元醇的脂肪酸酯HLB值的计算	359
四、计算HLB值的基数法	360
五、HLB值的Lin-Marszall计算法	360
六、HLB值的估计法	361
七、质量百分比相加法计算HLB值	361
第七节 表面活性剂的几种重要作用	363
一、增溶作用	363
二、润湿和渗透	369
三、分散和絮凝	373
四、起泡和消泡	375

五、去污作用	377
第七章 乳状液	380
第一节 概述	380
第二节 乳状液的制备和物理性质	381
一、混合方式	381
二、乳化剂的加入方式	382
三、影响分散度的因素	383
四、乳状液的物理性质	385
第三节 影响乳状液类型的因素和乳状液类型的鉴别	387
一、相体积与乳状液的类型	387
二、定向楔理论	388
三、乳化剂的溶解度——Bancroft规则	390
四、器壁性质	390
五、乳状液类型的鉴别	391
第四节 影响乳状液稳定性的因素	391
一、乳状液是热力学不稳定体系	391
二、油-水间界面的形成	392
三、界面电荷	393
四、乳状液的粘度	394
五、液滴大小及其分布	394
六、粉末乳化剂的稳定作用	394
第五节 乳化剂的选择	396
一、乳化剂的分类	396
二、乳化剂的HLB值及其应用	397
三、相转变温度(PIT)	399
第六节 乳状液的变型和破乳	401
一、乳状液的变型	401
二、影响乳状液变型的因素	402
三、乳状液的破坏	404
第七节 微乳状液	407

一、微乳状液的形成和形成机理	408
二、微乳状液的性质	412
三、微乳状液的应用前景	414
第八节 乳状液的应用	415
一、控制反应	415
二、农药乳剂	415
三、沥青乳状液	415
四、稠油的乳化降粘	415
五、纺织工业	416
六、制革工业	416
七、乳化食品	417
第九节 液膜分离	417
一、含酚污水脱酚	417
二、含氨污水中脱氨	418
三、从工业污水中脱 Cr^{6+}	418
第八章 高分子溶液	420
第一节 聚合物的分子量和分子量分布	422
第二节 高聚物的溶解、溶胀及其在溶液中的形态	424
第三节 溶液中高分子的大小	428
一、均方根末端距	428
二、均方回转半径	429
第四节 高分子溶液的运动性质	429
一、扩散现象	429
二、超离心力场下的高分子沉降速度	430
三、高分子溶液的粘度	432
第五节 高分子溶液的平衡性质	435
一、高分子溶液的渗透压	435
二、Donnan平衡	437
三、聚电解质的渗透压	439
四、高分子溶液的沉降平衡	441

第六节 高分子溶液的光散射	442
第七节 聚电解质	448
一、解离平衡	451
二、粘度	452
三、聚电解质应用举例——絮凝剂	454
参考书目	456

第一章 绪 论

胶体化学 (Colloid Chemistry) 是胶体体系的物理化学。随着胶体化学的迅速发展, 它已成为一门独立的学科。这是因为一方面由于胶体现象很复杂, 有它自己独特的规律性, 更重要的是因为它与生产实际有着紧密的联系, 无论在工农业或衣、食、住、行等各个方面, 都会遇到和胶体化学有关的各种问题。

胶体体系的重要特点之一, 是具有很大的表面积。任何表面, 在通常情况下实际上都是界面。在任何两相界面上可以发生复杂的物理或化学现象, 总称为表面现象。表面化学 (Surface Chemistry) 就是研究表面现象的一门学科。从历史角度看, 表面化学是胶体化学的一个重要分支, 也是其中最兴旺的一个部门, 二者密切相关。现今表面化学已独立成“科”, “表面现象”或“胶体与表面现象”的专著在国外也出了不少版本。

第一节 什么是胶体

将一把泥土放入水中, 大粒的泥沙很快下沉, 混浊的细小土粒因受重力影响最后也沉降于容器底部, 而土中的盐类则溶解成真溶液。但是, 混杂在真溶液中还有一些极为微小的土壤粒子, 它们既不下沉, 也不溶解, 人们把这些即使在显微镜下也观察不到的微小颗粒称为胶体颗粒, 含有胶体颗粒的体系称为胶体体系。所谓胶体化学, 狭义地说, 就是研究这些微小颗

粒分散体系的科学。

通常规定胶体颗粒的大小为 $1\sim 100\text{nm}$ ^①（按胶体颗粒的直径计）。小于 1nm 的为分子或离子分散体系，大于 100nm 的为粗分散体系。既然胶体体系的重要特征之一，是以分散相粒子的大小为依据的，显然，不同聚集状态的分散相，只要其颗粒大小在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间，则在不同状态的分散介质中均可形成胶体体系。例如，除了分散相与分散介质都是气体而不能形成胶体体系外，其余的8种分散体系均可形成胶体体系（表1-1）。

习惯上，把分散介质为液体的胶体体系称为液溶胶或溶胶（Sol），如介质为水，称为水溶胶。当介质为固体时，称为固溶胶。

由此可见，胶体体系是多种多样的，胶体是物质存在的一种特殊状态，而不是一种特殊的物质，不是物质的本性。任何一种物质，在一定条件下可以晶体的形态存在，而在另一种条件下，却可以胶体的形态存在。例如氯化钠是典型的晶体，它在水中溶解成为真溶液，若用适当方法使其分散于苯或醚中，则形成胶体溶液。同样，硫磺分散在乙醇中为真溶液，若分散在水中则为硫磺水溶胶。

由于胶体体系首先是以分散相颗粒有一定的大小为其特征的，故胶粒本身与分散介质之间必有一明显的物理分散面。这意味着胶体体系必然是两相或多相的不均匀分散体系。

另外有一大类物质，如纤维素、蛋白质、橡胶以及许多合成高聚物，它们在适当的溶剂中溶解虽可形成真溶液，但它们的分子量很大（常在一万或几十万以上，故称为高分子物质），因此表现在许多性质上（如溶液的依数性、粘度、电导等）与

● 也有人主张胶体颗粒的范围为 $1\sim 1000\text{nm}$ 。

表 1-1 按聚集状态分类的胶体体系

分散相 分散介质	气 态	液 态	固 态
气 态	—	云雾	青烟、高空灰尘
液 态	泡沫	乳状液 (牛奶、乳化原油)	金溶胶、墨汁、牙膏
固 态	泡沫塑料 沸石 冰淇淋	珍珠、水凝胶	红宝石、合金

低分子真溶液有所不同，而在某些方面（例如分子大小）却有类似于胶体的性质，所以在历史上高分子溶液一直纳入胶体化学进行讨论。近30多年来，由于科学迅速地发展，它实际上已成为一个新的科学分支——高分子物理化学，所以近年来在胶体表面专著（特别是有关刊物）中，一般不再过多地讨论这方面的内容。作为基础知识，按传统习惯，本书仍适当介绍一些关于高分子溶液的物理化学性质。

第二节 胶体化学发展简史^①

我国著名胶体化学家付鹰教授说过：“一种科学的历史是那门科学的最宝贵的一部分，科学只能给我们知识，而历史却能给我们智慧”。

胶体化学是一门古老而又年青的科学。有史以前，我们的祖先就会制造陶器；汉朝已能利用纤维造纸，后汉时又发明了墨。其它象做豆腐、面食以及药物的制剂等等，在我国都有悠久的历史。这些成品及其制作过程都与胶体化学密切相关。古

● 傅鹰，《胶体科学》(讲义)，北京大学，1957年。

埃及人很早就知道利用木材浸水膨胀来破裂山岩；瑞典化学家 Scheele 早在 1777 年就做过用木炭吸附气体的试验；1809 年俄国化学家 Ре́йсс 发现了土粒的电泳现象；1829 年英国植物学家 Brown 观察到花粉的布朗运动。此后，许多人相继制备了各种溶胶，并研究了它们的性质。

胶体化学作为一门学科来说，它的历史比较一致的看法是从 1861 年开始的，创始人是英国科学家 Thomas Graham，他系统研究过许多物质的扩散速度，并首先提出晶体和胶体 (Colloid) 的概念，制定了许多名词用来形容他所发现的事实。现今我们所用的一些名词，如溶胶 (Sol)、凝胶 (Gel)、胶溶 (Peptization)、渗析 (Dialysis)、离浆 (Syneresis) 等都是 Graham 提出的。尽管在这一时期人们积累了大量的经验和知识，但胶体化学真正为人们所重视并获得较大的发展是从 1903 年开始的。这时 Zsigmondy (德) 发明了显微镜，肯定了溶胶的一个根本问题——体系的多相性，从而明确了胶体化学是界面化学。1907 年德国化学家 Ostwald 创办了第一个胶体化学的专门刊物——《胶体化学和工业杂志》，因而许多人把这一年视为胶体化学正式成为一门独立学科的一年。接着 Freundlich 和 Zsigmondy 先后出版了他们的名著《毛细管化学》(1909) 和《胶体化学》(1902)。近几十年来，由于实验技术的不断进展（象超离心机、光散射，X 射线、电子显微镜、红外以及各种能谱等等的应用），又使胶体和表面化学在微观研究中跃进了一大步。

第三节 胶体化学的研究对象和意义

传统的胶体化学研究的对象是溶胶和高分子真溶液。近年，Shaw 还把在表面活性剂中讨论的以肥皂为代表的皂类，