

高 等 学 校 教 材

胶体与界面化学

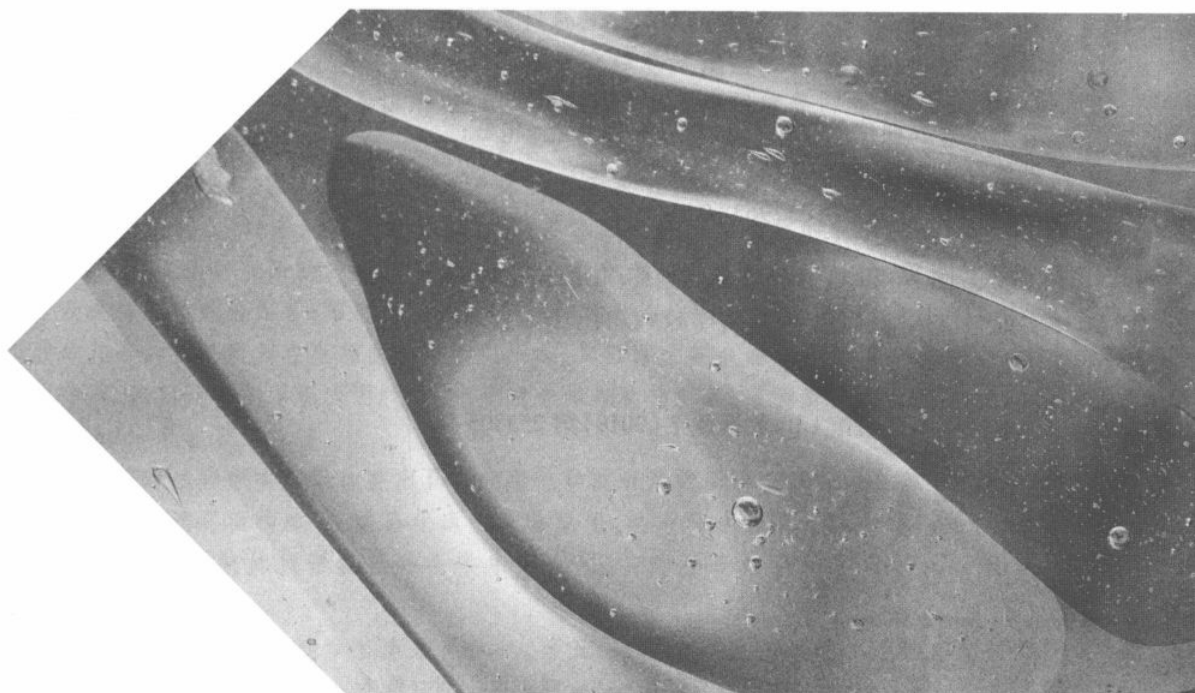


李东祥 赵继宽 编著

高等教育出版社

高 等 学 校 教 材

胶体与界面化学



李东祥 赵继宽 编著

高等教育出版社·北京

内容提要

本书从胶体与界面化学的基本概念出发,从微观到宏观,从性质到应用,充分阐述了胶体与界面化学的重要性。全书共分7章,分别为绪论、液体界面性质、固体界面性质、胶体与分散体系的性质、胶体的制备与应用、表面活性剂、乳状液与泡沫。

本书适合作为化学化工类、环境类、材料类、食品类专业及其他相关专业本科教材,也可作为相关专业研究生的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

胶体与界面化学/李东祥,赵继宽编著.--北京:
高等教育出版社,2019.12

ISBN 978-7-04-052963-0

I. ①胶… II. ①李…②赵… III. ①胶体化学-高等学校-教材②表面化学-高等学校-教材 IV. ①O648
②O647

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 253805 号

Jiaoti Yu Jiemian Huaxue

策划编辑 李颖 责任编辑 李颖 封面设计 李小璐 版式设计 徐艳妮
插图绘制 于博 责任校对 刘丽娟 责任印制 赵义民

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	北京市联华印刷厂		http://www.hepmall.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	14	版 次	2019年12月第1版
字 数	330千字	印 次	2019年12月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	27.60元
咨询电话	400-810-0598		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 52963-00

前 言

胶体与界面化学属于物理化学学科,理论性强,实验方法独特,近几十年来发展迅速,研究领域不断拓展,出现了许多分支学科和交叉学科,对科学研究和生产实践显示出越来越重要的指导作用,其基础理论和方法广泛应用于化工、石油、陶瓷、催化、涂料、建材、造纸、塑料、皮革、农药、环保、纺织、医药、食品、化妆品和染料生产等众多领域。

本书从胶体与界面化学的基本概念出发,主要介绍液体界面现象、固体界面现象、胶体与分散体系的性质、胶体的制备与应用、表面活性剂及乳状液与泡沫等内容;从微观到宏观,从性质到应用,充分阐述胶体与界面化学的重要性。绪论主要介绍胶体分散体系、界面等基本概念和学科发展现状;第一章主要介绍液体的界面张力、毛细现象、溶液表面吸附、润湿、表面热力学和超疏水-超亲水现象及其应用等;第二章主要介绍固体的吸附现象、固体在溶液中的吸附、多孔固体吸附及吸附剂等;第三章主要介绍胶体分散体系特性、胶体的结构与稳定性及胶体性质的应用等;第四章主要介绍胶体的制备和纯化、均分散胶体的制备方法、典型胶体粒子的制备及其在生物医学中的应用等;第五章主要介绍表面活性剂的分类、胶束与增溶作用、表面活性剂界面吸附、有序分子组合体与软物质等;第六章主要介绍乳状液、微乳液、Pickering 乳液及泡沫等。

本书在编写过程中有意识地突出具有应用性和前沿性的新研究成果及热点,例如,粗糙表面理论与超浸润界面构建、胶体易化运移及其应用、纳米尺寸的消化熟化理论与应用、常见胶体粒子的制备、胶体粒子在生物医学中的应用、有序分子组合体和 Pickering 乳液等内容。

本书绪论、第一章至第四章为李东祥执笔,第五、六章为赵继宽执笔。特别感谢侯万国教授审读全书并提出修改意见,感谢陈夫山、孟阿兰、刘树峰、李春芳、徐洁、全贞兰、宋晓明等为本书提出的宝贵意见,感谢王春雷、张晓芳、薛其豪等研究生同学在本书编写过程中给予的诸多帮助。

由于编者学识和水平有限,难免有理解失误或措辞失准之处,敬请读者不吝赐教。

编 者

2019年6月于青岛

目 录

绪论	1	1.4.3 表面活性	24
0.1 胶体与分散体系	1	1.4.4 溶液表面的吸附现象	24
0.2 胶体化学	5	1.4.5 表面“过剩量”	24
0.3 界面与表面	5	1.4.6 Gibbs 吸附等温式	25
0.4 界面化学	5	1.4.7 Guggenheim 表面热力学	28
0.5 学科发展	6	1.5 液体与固体的界面	29
习题	7	1.5.1 润湿作用	29
参考文献	7	1.5.2 接触角与杨氏方程	30
第一章 液体界面性质	9	1.5.3 接触角的测定	31
1.1 表面能与表面张力	9	1.5.4 动态接触角	34
1.1.1 表面分子受力分析	9	1.5.5 粗糙表面理论	35
1.1.2 表面能	10	1.5.6 超疏水与超亲水表面	36
1.1.3 表面张力	11	1.6 液液界面现象	38
1.1.4 表面张力的影响因素	12	1.6.1 内聚与黏附	38
1.1.5 含界面相的热力学公式	12	1.6.2 液液界面铺展	39
1.2 弯曲液面现象	13	1.6.3 液液界面的研究与应用	39
1.2.1 弯曲液面与附加压力	13	习题	40
1.2.2 毛细现象	15	参考文献	41
1.2.3 弯曲液面的饱和蒸气压	16	第二章 固体界面性质	43
1.2.4 溶解度与溶质表面曲率的关系	18	2.1 固体表面的吸附作用	43
1.2.5 亚稳状态	18	2.1.1 固体的表面能与表面张力	43
1.3 表面张力的测定	19	2.1.2 固体表面的吸附现象	44
1.3.1 毛细管法	19	2.1.3 吸附量与影响因素	45
1.3.2 挂片法与挂环法	19	2.1.4 吸附热	46
1.3.3 气泡最大压差法	20	2.1.5 吸附等温线	46
1.3.4 滴质量(滴体积)法	21	2.2 单分子层吸附理论	48
1.3.5 旋转滴法	22	2.2.1 Langmuir 吸附模型	48
1.4 溶液表面吸附	23	2.2.2 Langmuir 吸附等温方程的应用	49
1.4.1 溶液的表面张力	23	2.2.3 混合吸附的 Langmuir 吸附等温 方程	50
1.4.2 溶液表面热力学	23	2.2.4 Freundlich 吸附等温方程	51
		2.3 多分子层吸附理论	51

2.3.1	BET 二常数公式	52	3.3.2	胶体粒子表面电荷的来源	91
2.3.2	BET 三常数公式	54	3.3.3	胶团结构	92
2.3.3	BET 吸附等温式的应用	55	3.3.4	扩散双电层理论与电动电势	93
2.4	多孔固体的吸附与凝聚	56	3.3.5	影响电动电势的因素	97
2.4.1	毛细管凝聚	56	3.4	胶体的稳定性	98
2.4.2	吸附-脱附等温线的滞后圈	57	3.4.1	胶体稳定性定义	98
2.4.3	吸附剂孔隙结构分析	59	3.4.2	影响胶体稳定性的因素	99
2.5	固体自溶液中吸附	61	3.4.3	胶体稳定性的 DLVO 理论	100
2.5.1	固体自溶液中吸附的一般规律	61	3.4.4	胶体的聚沉现象	103
2.5.2	固体自溶液中吸附的一般公式	63	3.4.5	聚合物的稳定与絮凝作用	104
2.5.3	固体自稀溶液中吸附	64	3.5	分散体系的流变性	106
2.5.4	固体对电解质溶液的吸附	66	3.5.1	牛顿方程	106
2.6	吸附剂	67	3.5.2	液体黏度的测定方法	107
2.6.1	吸附剂的表征参数	68	3.5.3	稀分散体系的黏度	109
2.6.2	多孔材料的孔径	68	3.5.4	浓分散体系的流体类型	111
2.6.3	微孔吸附剂	69	3.5.5	浓分散体系的触变性	113
2.6.4	介孔吸附剂	70	3.6	胶体分散体系在工农业中的 应用	114
2.7	固体的表面改性	71	3.6.1	水处理	114
2.7.1	硅烷偶联剂处理	71	3.6.2	造纸	115
2.7.2	钛酸酯偶联剂处理	72	3.6.3	石油钻井	116
2.7.3	表面化学接枝	72	3.6.4	地下水污染防控和土壤改良	116
2.7.4	物理吸附改性	73	习题	118	
2.8	化学吸附与催化	73	参考文献	118	
2.8.1	吸附位能图	74	第四章	胶体的制备与应用	121
2.8.2	吸附态	74	4.1	胶体制备的一般策略与胶体 纯化	121
2.8.3	化学吸附在催化中的作用	75	4.1.1	胶体制备的一般策略	121
习题		75	4.1.2	化学凝聚法制备胶体的常用 反应	122
参考文献		76	4.1.3	胶体的纯化方法	124
第三章	胶体与分散体系的性质	79	4.1.4	胶体粒子的多分散性	125
3.1	胶体的动力学性质	79	4.2	凝聚法制备溶胶的机理	126
3.1.1	布朗运动	79	4.2.1	胶体粒子的形成机理	126
3.1.2	扩散	80	4.2.2	Ostwald 熟化机理	127
3.1.3	沉降与沉降平衡	81	4.2.3	消化熟化机理	129
3.2	胶体的光学性质	83	4.2.4	LaMer 原理制备均分散胶体	130
3.2.1	Tyndall 效应	83	4.2.5	后处理方法制备均分散胶体	134
3.2.2	光散射理论	84	4.3	典型的胶体粒子	136
3.2.3	溶胶的颜色	85	4.3.1	纳米金属	136
3.2.4	超显微镜原理与应用	86	4.3.2	纳米金属氧化物与氢氧化物	137
3.2.5	动态光散射	87			
3.3	胶体的电性质与胶团结构	88			
3.3.1	电动现象	88			

4.3.3 纳米碳	138	5.5.2 润湿与渗透作用	185
4.3.4 半导体量子点	140	5.5.3 分散与絮凝	187
4.3.5 纳米二氧化硅	143	5.6 有序分子组合体	188
4.3.6 半导体光催化剂	146	5.6.1 基于化学吸附的自组装单层膜	188
4.3.7 纳米不溶性盐	147	5.6.2 气液界面的单分子层膜与 LB膜	189
4.3.8 纳米孔材料	147	5.6.3 胶束、反胶束、蠕虫状胶束	191
4.4 胶体粒子在生物医学中的 应用	149	5.6.4 溶致液晶	191
4.4.1 金属纳米粒子	149	5.6.5 囊泡	194
4.4.2 荧光纳米粒子	151	习题	195
4.4.3 磁性纳米粒子	152	参考文献	195
4.4.4 纳米造影剂	153		
4.4.5 纳米载体	154		
习题	155		
参考文献	155		
第五章 表面活性剂	161	第六章 乳状液与泡沫	197
5.1 表面活性剂的结构与分类	162	6.1 乳状液的基本性质、类型与鉴别 方法	197
5.1.1 表面活性剂的定义与结构	162	6.1.1 乳状液的基本性质	197
5.1.2 表面活性剂的分类	162	6.1.2 乳状液的类型与鉴别方法	197
5.2 表面活性剂的HLB值与溶解 性能	164	6.2 乳状液的稳定性与破乳	199
5.2.1 HLB值的定义	164	6.2.1 乳化剂的选择	199
5.2.2 HLB值的计算	166	6.2.2 乳状液的转型	200
5.2.3 表面活性剂的溶解性	167	6.2.3 破乳	200
5.2.4 表面活性剂的性质与分子 结构	168	6.3 微乳液	201
5.3 表面活性剂在界面上的吸附	169	6.4 Pickering乳液	203
5.3.1 表面活性剂在气液界面上的 吸附	169	6.4.1 Pickering乳液的构建	203
5.3.2 表面活性剂在气液界面上的 吸附状态	170	6.4.2 Pickering乳液稳定性的影响 因素	204
5.3.3 表面活性剂在液固界面上的 吸附	172	6.4.3 Pickering乳液的转型	205
5.4 表面活性剂的胶束理论	174	6.4.4 固体颗粒乳化剂与表面活性物质的 协同稳定作用	205
5.4.1 胶束与临界胶束浓度	174	6.5 泡沫	205
5.4.2 胶束的结构、形状与大小	177	6.5.1 泡沫的分类	205
5.4.3 CMC的影响因素	179	6.5.2 起泡剂	206
5.4.4 CMC的测定	181	6.5.3 泡沫液膜的性能	207
5.5 表面活性剂的重要作用	183	6.5.4 泡沫的稳定性	207
5.5.1 增溶作用	183	6.5.5 消泡与消泡剂	208
		6.6 乳状液、微乳液与泡沫的 应用	208
		6.6.1 乳状液与微乳液的应用	208
		6.6.2 泡沫的应用	211
		习题	212
		参考文献	213

绪 论

胶体与界面化学是研究胶体分散体系和界面物理化学现象的一门科学,与化工能源、材料、生物科学和环境科学等有着密切的关系,并且渗透到国民经济的各个主要领域中,如功能与复合材料、三次采油、浆体管道输运、土壤改良、摩擦润滑和油漆涂料等,与国家安全、能源开发、环境保护和人民生活等都密切相关。

0.1 胶体与分散体系

人们对物质的研究主要包括宏观研究和微观研究两个领域:宏观研究的对象是体相材料,肉眼看得见或光学显微镜看得见,尺寸大于 $1\ \mu\text{m}$;微观研究的对象是分子、原子等,尺寸小于 $1\ \text{nm}$,通常以实验与理论相结合的方式阐述宏观现象的本质。19世纪以来,人们发现尺寸介于宏观和微观之间的物质具有特殊的性质,因此将 $1\ \text{nm}\sim 1\ \mu\text{m}$ 尺寸范围的研究称为介观研究。介观尺寸的物质具有很大的比表面积。例如,将边长为 $1\times 10^{-2}\ \text{m}$ ($1\ \text{cm}$) 的立方体(体积 $1\ \text{cm}^3$) 逐渐分割成小立方体直到边长为 $1\times 10^{-9}\ \text{m}$ ($1\ \text{nm}$) 时,比表面积也逐渐增长,情况见表 0-1^[1]。当将边长为 $1\ \text{cm}$ 的立方体分割成边长为 $1\ \text{nm}$ 的小立方体时,其比表面积增长了 10^7 倍。这种具有极大比表面积的物质,由于具有很高的表面能,很难独立存在,通常分散到其他物质中。一种物质以一定的尺寸大小分散于另一种物质中,形成的具有高度分散性的多相体系,称为分散体系(dispersed system)。被分散的物质称为分散相,另一种物质称为分散介质。分散相的分散程度常用单位体积(或质量)物质的表面积,即比表面积来表示。分散相的粒子越小,即分散程度越高,比表面积越大,体系的表面能越大,体系也就不稳定。

表 0-1 立方体不断分割时比表面积的变化

边长/m	立方体个数	总表面积/ m^2	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3})$
1×10^{-2}	1	6×10^{-4}	6×10^2
1×10^{-3}	10^3	6×10^{-3}	6×10^3
1×10^{-4}	10^6	6×10^{-2}	6×10^4
1×10^{-5}	10^9	6×10^{-1}	6×10^5

续表

边长/m	立方体个数	总表面积/m ²	比表面积/(m ² ·m ⁻³)
1×10 ⁻⁶	10 ¹²	6×10 ⁰	6×10 ⁶
1×10 ⁻⁷	10 ¹⁵	6×10 ¹	6×10 ⁷
1×10 ⁻⁸	10 ¹⁸	6×10 ²	6×10 ⁸
1×10 ⁻⁹	10 ²¹	6×10 ³	6×10 ⁹

1. 分散体系按分散程度分类

通常可以按分散相的分散程度(即尺寸)将分散体系分成三类:分子分散体系、胶体分散体系和粗分散体系,其特点和举例见表 0-2。

表 0-2 分散体系按分散相粒子尺寸分类

分散体系类型	粒子尺寸/m	特点	举例
分子分散体系 (溶液)	<10 ⁻⁹	热力学稳定的均相体系;扩散快,能透过半透膜;超显微镜下观察不到	氯化钠、蔗糖等的水溶液
胶体分散体系 (溶胶)	10 ⁻⁹ ~10 ⁻⁶	热力学不稳定的多相体系;扩散慢,不能透过半透膜,超显微镜下可观察到	金溶胶、硫黄溶胶等
粗分散体系	>10 ⁻⁶	热力学和动力学都不稳定的多相体系;不扩散,不能透过半透膜,普通显微镜下可观察到	牛奶、豆浆、雾、烟、尘埃等

胶体分散体系简称为胶体(colloid),是一种分散相尺寸在 1 nm~1 μm 的特殊分散体系。当分散相粒子处于胶体尺寸时,其比表面积和表面能很大,体系的表面特性如吸附、双电层效应、化学反应能力等变得非常突出,并且直接影响整个体系的物理化学性质。“胶体”这个名词是英国化学家 T. Graham 于 1861 年提出的^[2],当时他在研究溶液中溶质分子的扩散时发现:有一类物质如无机盐可以透过半透膜且扩散速率很快;当蒸发溶剂时,这类物质易形成晶体析出。另一类物质如明胶、蛋白质、氢氧化铝等扩散速率缓慢,且很难甚至不能透过半透膜;当蒸发溶剂时,这类物质不形成晶体,而是形成黏稠的胶态。因此,Graham 将后一类称为胶体。胶体不是某一类物质固有的特性,而是物质所处的一种分散状态。它的一相或多相以一定尺寸(通常在 1~1 000 nm^[3])分散于另一连续相中,形成高度分散的多相体系。但是,这一尺寸界限不是绝对的。这是因为:一方面,尽管某些相对分子质量较高的分子形成的分散相尺寸能够达到 1 nm 以上,但是仍然属于真溶液。另一方面,还存在一类由几个原子组成的原子簇如金属原子簇、金属羰基配合物原子簇等,尽管这些原子簇的尺寸小于 1 nm,但形成的分散体系的性质与真溶液的相差很大,具有胶体分散体系的特征,属于胶体。此外,某些棒状或片状粒子的尺寸在一维或二维上虽然超过 1 μm,但由于其他维度的尺寸很小,使得粒子的质量很小,其分散体系通常也表现出胶体分散体系的性质,也属于胶体。需要注意的是,高分子溶液中分散相的尺寸处于胶体分散体系的范围,具备胶体分散体系的一些性质,但是高分子溶液属于真溶液,是分子水平分散的单相体系,不存在相界面,与多相体系存在本质区别。

胶体与真溶液的区别包括:

(1) 胶体是热力学不稳定体系,有自发聚沉的倾向。而真溶液是热力学稳定体系。

(2) 胶体是不均匀的多相分散体系,是一相或多相(分散相)分散于另一连续相(分散介质)之中,分散相与分散介质之间存在物理界面。而真溶液是热力学稳定的均匀体系,不存在物理界面。

(3) 胶体粒子由大量原子、分子或离子聚集形成。这种聚集体的相对分子质量可以是几千、几万甚至几百万。在一个胶体体系中,胶体粒子的大小是不完全相同的,每个粒子的相对分子质量也不同,呈现一定的分布。而真溶液中同一种溶质有固定大小及相对分子质量。

(4) 胶体粒子的组成和结构往往不同。每个胶体粒子的形状、表面结构及包含的分子数很难相同,受温度或外来添加物等因素的影响很大,且一个胶体粒子破碎分裂后形成的多个胶体粒子在化学组成上仍保持原来的性质。而真溶液中的溶质分子都有固定的组成和结构,不能再分裂。

由此可见,热力学不稳定性、多相不均匀性、多分散性、粒子组成和结构的不同一性均为胶体的特性。

2. 胶体按分散相和分散介质的相容性分类

20世纪初,人们按分散相和分散介质的相容性,将胶体分为两类:憎液胶体(lyophobic colloid)和亲液胶体(lyophilic colloid)。

憎液胶体通常指固体分散相与液体分散介质没有亲和力或只有很弱亲和力的胶体,分散相本质上不溶于分散介质(溶剂),必须经过适当处理后才能分散于分散介质中形成分散体系。憎液胶体有时候又简称为胶体或溶胶(sol),如金溶胶、氢氧化铝溶胶、硫黄溶胶等。如果分散介质是水,则称为水溶胶。憎液胶体的固体粒子分散在液体介质中,必须使用稳定剂保护胶体粒子才能存在。憎液胶体有很大的相界面,性质比较不稳定,易聚沉,遇到微量电解质就会凝聚而生成沉淀,并且一般不能重新分散,是热力学不稳定体系。憎液胶体的分散介质一旦蒸发掉,即使再加入分散介质也难以再形成溶胶,如氢氧化铁溶胶、碘化银溶胶等。

亲液胶体一般指与分散介质(溶剂)有较强亲和力的分散相形成的胶体分散体系。蛋白质或亲水性高分子化合物经过水化后,通常以分子状态分散于水中,就形成亲水胶体(hydrophilic sol)^[1]。例如,动物胶质(阿胶、鹿角胶、明胶及骨胶等)、酶的水溶液(胃蛋白酶、胰蛋白酶、溶菌酶、尿激酶等)及其他含蛋白质的生化制剂,植物中纤维素衍生物、天然多糖类、黏液质及树胶,人工合成的右旋糖酐、聚乙烯吡咯烷酮等遇水后所形成的分散体系,由于分散相尺寸在胶体分散体系的尺寸范围内,称为亲水胶体,也称为高分子水溶液,属于热力学稳定体系。随着高分子化合物中非极性基团数目的增多,高分子化合物的亲水性降低,而对半极性溶剂及非极性溶剂的亲和力增加。高分子化合物分散在这些半极性溶剂及非极性溶剂中形成的溶液称为亲液胶体溶液或高分子非水溶液,如玉米朊乙醇溶液或丙酮溶液。

近二十年来,利用表面活性剂等双亲分子组装作用可以形成尺寸在胶体分散体系的尺寸范围内的组装体^[4],如胶束、囊泡、胶囊等。这种组装体的粒子由于是通过双亲分子间的缔合作用得到的,故称为缔合胶体(associated colloid)。缔合胶体也属于热力学稳定体系,但

与蛋白质或亲水性高分子化合物分散体系明显不同^[2]。例如,向水中加入一定量的表面活性剂时,由于表面活性剂分子之间疏水端与亲水端的亲水性差别,疏水端与疏水端之间会相互缔合,形成一种双亲分子的组装体,称为胶束。通常以水作为分散介质,胶束中表面活性剂的疏水基团向里,亲水基团向外,围成球形、椭球形等。由于胶束的形成减少了疏水基团与水的接触面积,从而使体系稳定,分散相与分散介质之间有很好的亲和性,故属于热力学稳定体系^[5]。

3. 胶体按分散相和分散介质的聚集状态分类

胶体可以按分散相和分散介质的聚集状态来分类,见表 0-3。若按分散介质的聚集状态进行分类,胶体可以分为液溶胶、固溶胶和气溶胶。

表 0-3 胶体按分散相和分散介质的聚集状态分类

分散介质	分散相	名称	举例
液	气	泡沫	洗衣泡沫、灭火泡沫
	液	乳状液	牛奶、豆浆
	固	固液溶胶、悬浮液	金溶胶、油漆、牙膏
固	气	气凝胶(固态泡沫)	泡沫塑料、面包
	液	固态乳状液(液固溶胶)	珍珠
	固	固态溶胶	合金、有色玻璃
气	液	液气溶胶	雾
	固	固气溶胶	烟、含尘空气

将液体作为分散介质所形成的胶体称为液溶胶。不同状态的分散相形成不同的液溶胶。例如,由固态的 AgI 颗粒分散到水中形成的溶胶,称为固液溶胶;如牛奶、石油原油等由液体分散到液体形成的分散体系称为液液溶胶,通常也称为乳状液(emulsion),当液滴粒径小于 100 nm 时称为微乳液(microemulsion);如泡沫等由气体分散到液体的分散体系称为气液溶胶。

将固体作为分散介质所形成的胶体称为固溶胶。根据分散相的不同又分为固固溶胶(如有色玻璃、不完全互溶的合金)、液固溶胶(如珍珠)、气固溶胶(如泡沫塑料、沸石分子筛)。例如,制备玻璃时添加极少量的氯金酸和氯化亚锡,则在玻璃形成过程中氯金酸被还原成金纳米粒子,得到宝石红色的玻璃,用于制备玻璃工艺品;将聚合物或二氧化硅保护的金属纳米粒子充分分散于有机硅橡胶高分子预聚体中,然后固化得到纳米金属复合硅橡胶材料,这种复合材料不但能保持金属纳米粒子原本的表面等离子体共振吸收特性和颜色^[6,7],而且还具有非线性光学性质和光限幅性能^[8-12]。

将气体作为分散介质所形成的胶体称为气溶胶。当分散相为固体时形成固气溶胶(如烟、含尘空气);当分散相是液体时形成液气溶胶(如雾)。霾是指空气中悬浮大量的烟、尘等微粒而形成的气溶胶,由于颗粒的尺寸较大,通常引起空气的浑浊。霾中含有数百种大气化学颗粒物质,它们在人们毫无防范的时候侵入人体呼吸道中,容易引起各种疾病。

虽然胶体分散体系的种类很多,但是有的体系在胶体化学中很少研究,研究最多的是溶胶、乳状液、微乳液和缔合胶体等。

0.2 胶体化学

胶体化学主要是采取各种化学或物理化学方法合成胶体分散体系,并结合微观和宏观检测技术研究其动力学、光学和电学等性质,并研究胶体的稳定和聚沉行为及其理论的一门科学。

高分子溶液与胶体分散体系有许多共同的特征^[1]。高分子粒子大小与胶体粒子大小有着相同的数量级,也具有多分散性和组成不确定性,这导致它们有许多共同性质。高分子化合物还能强烈影响胶体的稳定、絮凝及流变性等。因此,胶体化学常将高分子溶液作为研究内容之一。由于高分子合成工业的发展,高分子溶液理论的内容越来越丰富,尤其是近年来分子生物学研究中,运用胶体化学的理论和研究方法研究蛋白质、核糖核酸等的性质取得了很大的成功,使得对高分子溶液的研究逐渐发展成为一门独立的学科分支。悬浮液、乳状液和泡沫属于粗分散体系,其分散相粒子大于 $1\ \mu\text{m}$,不在胶体范畴,但它们具有许多与胶体相同或相似的性质,通常也作为一种分散体系在胶体化学中进行研究。

0.3 界面与表面

胶体化学与界面现象密切相关。所谓界面是指相互接触的两个不同的相的边界。根据物质具有的气体(gas)、液体(liquid)和固体(solid)三种状态,界面可分为气液(g-l)界面、气固(g-s)界面、液液(l-l)界面、液固(l-s)界面和固固(s-s)界面,如图0-1所示。气体与气体能够均匀混合,没有相界面。相互接触的两相中,如果其中一相是气相、蒸气相或真空,这种界面通常称为表面。

由于胶体分散体系具有巨大的比表面积,因而界面相的性质对整个体系的性质起着主导作用。所以对界面现象的研究就成为胶体化学的主要内容之一。由于胶体分散体系的性质除受到分散相和分散介质本身性质的影响外,还受粒子大小、形状、表面性质、粒子间相互作用及粒子与溶剂间相互作用等因素的影响,因而通常不能像物理化学的某些分支那样精确地去处理胶体现象。所以,过去只是以胶体现象的描述和定性解释为主;随着一些研究方法的发展,特别是激光技术的发展,结合应用物理、化学的基本原理,现在可以用模型、公式做定量或半定量的研究,尽管这些模型和公式还有一定的局限性,但是它们已经大大推进了胶体化学的发展,使胶体化学学科远远超出了化学的范畴。

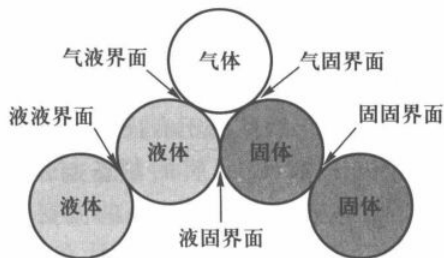


图 0-1 物质的三种相态
与界面的分类

0.4 界面化学

界面化学是研究多相体系中物质的界面或表面的特征和所发生的物理和化学过程(现

象)及其规律的科学。界面化学不仅研究化学过程和规律,而且对界面体系的特征、物理过程和规律也进行研究。由于胶体分散体系中存在很大的相界面,胶体分散体系的基本性质和特征、界面上的物理和化学过程及其规律是界面化学研究的重要内容,胶体分散体系成为界面化学研究的最重要的实际体系,因此胶体化学与界面化学密不可分^[13],时常合并为胶体与界面化学。

多相体系研究中,界面化学的另一个重要应用领域是多相催化(或称为异相催化)^[14,15],反应物在催化剂表面的化学吸附、表面化学反应及产物从催化剂表面的脱附是催化反应过程的关键步骤。催化剂的吸附中心通常就是催化活性中心,反应物在催化剂表面的吸附活化改变了反应途径,从而改变了反应所需要的活化能。因此,催化剂表面的反应物吸附、产物脱附与多相催化反应紧密联系在一起。近年来纳米催化技术的发展和表面反应原位表征技术的进步,为研究表面催化反应机理和设计高性能催化剂奠定了基础。

0.5 学科发展

我国胶体与界面化学的发展基本上是20世纪50年代开始的。著名化学家傅鹰院士是我国胶体与界面化学的主要奠基人,其在界面吸附方面的研究在国际上达到了很高的水平,推动了我国界面化学的发展^[16];戴安邦院士在硅酸聚合作用胶凝理论和硅溶胶研究方面作出了突出的贡献^[17]。其后,赵国玺在表面活性剂物理化学的研究和实际应用特别是混合表面活性剂体系的研究方面^[18],周祖康在表面活性剂胶束形成、转变及胶体分散体系的流变性质方面,顾锡人在表面活性剂界面吸附和表面膜方面,马季铭在分散体系的流变学性质及基于有序分子组合体模板的生物矿化材料制备方面^[19],杨孔章在功能性Langmuir-Blodgett膜的制备与应用方面^[20],王果庭在分散体系稳定性和油田化学品方面^[21],陈宗淇在分散体系的流变性及其稳定性方面^[1],李干佐在表面活性剂三次采油和油田开发方面^[22],陈邦林在界面化学吸附及其河口化学理论方面均作出了突出的贡献。

改革开放以来,我国胶体与界面化学学科得到长足发展,特别是随着许多青年学者的加入,我国胶体与界面化学学科的科学和技术应用在国际上的影响越来越大,担任本领域权威期刊如Journal of Colloid and Interface Science、Langmuir、Advances in Colloid Interface Science、Current Opinion in Colloid and Interface Science、ACS Applied Materials & Interfaces、Colloids and Surfaces、Applied Surface Science、Small、Surface Science Reports、Soft Matter、Progress in Surface Science等编委顾问和编辑的中国学者不断增多。这表明我国在胶体与界面化学领域的研究得到国际同行的关注和认可。目前,胶体与界面化学研究蓬勃发展,特别是在中国科学院相关研究所及多所高校均设有专门的研究机构。

胶体与界面化学学科不仅与实际应用紧密结合,广泛应用于工、农业生产,而且其研究内容不断深入和创新,自身发展过程中繁衍出一些新学科并丰富了其他学科的内容。可以预期,各种新方法、新手段和新技术在胶体与界面化学研究中的应用,将促进胶体与界面化学原理和方法的快速发展,并将使其更广泛地应用于各行各业的科学研究和技术开发,推动社会经济的发展。同时,在工、农业生产实践中所产生的问题也会推动胶体与界面化学学科

理论的发展。



绪论教学课件



习题

1. 为什么说胶体分散体系的分散相尺寸界限不是绝对的?
2. 简要阐述分散体系、分散相和分散介质的概念。
3. 胶体分散体系按分散相和分散介质的相容性如何分类? 按聚集状态如何分类?
4. 列举几种生活中与胶体相关的现象。
5. 你认为胶体化学与界面化学之间有哪些联系?

— 参考文献 —

- [1] 陈宗洪,王光信,徐桂英.胶体与界面化学[M].北京:高等教育出版社,2001.
- [2] 江龙.胶体化学概论[M].北京:科学出版社,2002.
- [3] Ostwald W.An introduction to theoretical and applied colloid chemistry:the world of neglected dimensions [M].New York:John Wiley and Sons,Inc.,1917.
- [4] 崔正刚.表面活性剂、胶体与界面化学基础[M].北京:化学工业出版社,2013.
- [5] 侯万国,孙德军,张春光.应用胶体化学[M].北京:科学出版社,1998.
- [6] Li C F,Qi Y H,Hao X W,et al.Gold nanorods-silicone hybrid material films and their optical limiting property [J].Applied Physics A:Materials Science and Processing,2015,121:11-15.
- [7] Yan L,Li J H,Liu N,et al.Thermostable gold nanoparticle-doped silicone elastomer for optical materials [J].Colloids and Surfaces A:Physicochemistry Engineering Aspects,2017,518:151-157.
- [8] Li C F,Qiu C L,Zhang Y J,et al.Self-assembly of PEGylated gold nanorods and its optical limiting property [J].Materials Letters,2015,140:184-186.
- [9] Li C F,Peng X,Liu M,et al.Optical limiting property of gold nanorods/silicone hybrid materials to tunable laser [J].Journal of Luminescence,2016,177:88-92.
- [10] Li C F,Qi Y H,Peng X,et al.Optical limiting of flexible gold nanorods/organosilicon hybrid materials [J].Journal of Luminescence,2016,169:191-195.
- [11] Li C F,Liu M,Jiang N K,et al.Silver nanoprisms/silicone hybrid rubber materials and their optical limiting property to femtosecond laser [J].Applied Physics A:Material Science & Processing,2017,123:549.
- [12] Li C F,Liu M,Yan L,et al.Silver nanoparticles/polydimethylsiloxane hybrid materials and their optical limiting property [J].Journal of Luminescence,2017,190:1-5.

- [13] 赵振国.应用胶体与界面化学[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [14] 刘旦初.多相催化原理[M].上海:复旦大学出版社,1997.
- [15] Ross J R H.Heterogeneous catalysis——fundamentals and applications [M].Amsterdam: Elsevier B V,2012.
- [16] 郭荣.我国胶体与界面化学的发展[J].化学通报,2012,75:6-14.
- [17] 戴安邦.硅酸聚合作用的一个理论[J].南京大学学报(化学),1963,1:1-8.
- [18] 赵国玺.表面活性剂物理化学[M].北京:北京大学出版社,1984.
- [19] 周祖康,顾锡人,马季铭.胶体化学基础[M].北京:北京大学出版社,1991.
- [20] Chen X, Xue Q B, Yang K Z, et al.Monolayers and Langmuir-Blodgett films of a liquid-crystalline polysiloxane with a Schiff base mesogenic unit in the side chain [J].Langmuir, 1995,11:4082-4088.
- [21] 沈钟,王果庭.胶体与表面化学[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [22] 李干佐,郑利强,徐桂英.石油开采中的胶体化学[M].北京:化学工业出版社,2007.

液体界面性质

多相体系中相互接触的两相之间的边界称为界面(interface)。如果在接触的两相中有一相为气相,另一相为凝聚相,这种界面通常称为表面(surface),即气液界面或气固界面常称为液体或固体的表面。两种液体的界面是指不相混溶的两种液体之间的相界面。发生在界面上的特殊现象称为界面现象(interface phenomenon)^[1]。

1.1 表面能与表面张力

实际上,体系的界面并不是没有厚度的简单几何平面,而是一个从一相到另一相的“过渡”层。如图 1-1 所示,从 α 相变化到 β 相,体系的性质不是跃迁式的,而是连续变化的。这个过渡层约有几个分子的厚度,称为界面层或界面相(通常用 σ 或 γ 表示)。与界面相连接的两相称为体相。界面相的性质与体相不同,但是密切相关。在界面上发生的各种物理、化学作用均与构成界面的物质组成、化学结构、界面结构与基团、界面面积的大小等因素有关。气液两相的界面层可称为液体的表面层,气固两相的界面层可称为固体的表面层。

1.1.1 表面分子受力分析

界面层的分子与体相的分子受力存在差别。以气液界面(即液体表面)为例,如图 1-2 所示,体相内分子 A 受到四面八方分子的吸引力,但是所受合力为零。液体表面层的分子 B 在水平方向上受力可以抵消,但是由于上方为气相,分子密度很低,受上方分子的引力小,而下方为体相,受下方分子的引力大。因此,垂直方向上所受合力不为零,且合力指向液体内部,称为净吸力。

因此,从力的角度分析,液体表面层的分子在净吸力的作用下,趋向进入体相内部,使液体表面积缩小。这种缩小表面积的趋势看起来似乎是表面处处有一种紧缩力存在,使表面积自动缩小。因此,液体的表面显示出许多独特的性质,如汞液滴和荷叶上的水珠都呈球形、溶液表面存在吸附现象及弯曲液面有附加压力等。

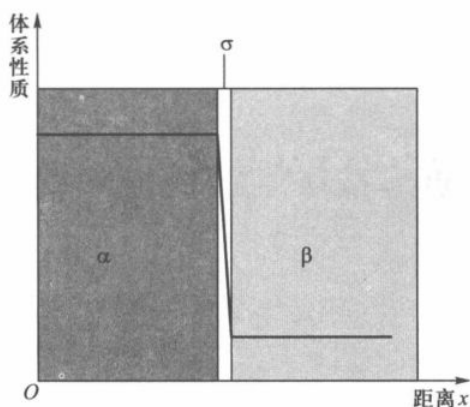


图 1-1 体系性质在界面相处的变化示意图

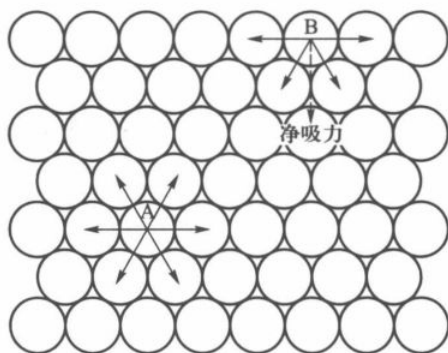


图 1-2 液体的表面层分子和体相分子的受力分析

1.1.2 表面能

从能量的角度看,由于净吸力的存在,若将液体体相分子 A 移动到表面层分子 B 的位置,则必须克服净吸力,这就需要外界环境对分子 A 做非体积功 $\delta W'$ 才能实现。也就是说,处于表面层的分子 B 比处于体相的分子 A 具有额外的势能。这一额外的势能称为表面能 (surface energy)。因此,分子 B 处于一种能量较高的状态,较不稳定,有进入体相内部以降低自身能量的趋势。为了使体系处于更稳定的状态,液体的表面积总是要尽可能地减小,所以对于液滴来说,在不受外力的情况下,它的形状总是选取球形这种表面积最小的稳定状态。

从热力学角度看,对于纯液体,在恒温恒压下,可逆地增加体系的表面积 dA_s ,则环境必须消耗的非体积功 $\delta W'$ 正比于表面积的增量。设比例系数为 σ ,则

$$\delta W' = \sigma dA_s \quad (1-1)$$

$$\sigma = \delta W' / dA_s \quad (1-2)$$

式中, σ 为增加单位面积时环境消耗的非体积功,称为比表面功,简称表面功,单位为 J/m^2 。

根据热力学理论,在恒温恒压及组成恒定下,环境对体系做的可逆非体积功等于体系 Gibbs 自由能增加值。所以体系表面扩展时,体系得到的表面功应等于 Gibbs 自由能增加值。故有

$$\sigma = \delta W' / dA_s = dG / dA_s \quad (1-3)$$

因此, σ 又称为比表面 Gibbs 自由能,简称比表面自由能或表面能,单位为 J/m^2 。可见, σ 既是恒温恒压下可逆地增加单位表面积所引起的体系 Gibbs 自由能增加值,又是单位面积的表面层分子比等量体相分子额外多出的能量,是能量的相对过剩量(势能量)。其产生的根源是表面层分子受力不平衡。

对于两种液体之间的界面、液体与固体之间的界面及两种固体之间的界面来说,处于界面层的分子同样存在受力不平衡的现象,界面层的分子同样具有额外的能量,称为界面能 (interface energy)。同样地,当界面面积扩大时,也需要界面功。