

胶体与表面化学

第三版

沈 钟 赵振国 王果庭 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

胶体与表面化学/沈钟, 赵振国, 王果庭编著. —第三版. —北京: 化学工业出版社, 2004. 5
ISBN 7-5025-5576-5

I. 胶… II. ①沈… ②赵… ③王… III. ①胶体化学
②表面化学 IV. ①0648②0647. 11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 045951 号

胶体与表面化学

第三版

沈 钟 赵振国 王果庭 编著

责任编辑: 叶 露

责任校对: 李 林 战河红

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

三河市聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市文通装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 18 字数 484 千字

2004 年 8 月第 3 版 2004 年 8 月北京第 6 次印刷

ISBN 7-5025-5576-5/TQ·1994

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第三版前言

本书于 1991 年首次出版，经修订于 1997 年出版了第二版，曾获 1995 年中国石化总公司直属高校优秀教材二等奖。在出版社的建议和敦促下，即着手修订第三版。考虑到近年来胶体与表面化学在各个方面都有较大的发展，特别是超细粒子、纳米材料、两亲分子有序组合体以及与生物、医学、环境科学等密切相关的问题，更是相互渗透、交叉发展，成为这门学科的重要特点，因此在修订时较多地着眼于增补这方面的内容。此次修订在内容安排上，为更趋于合理，将部分内容作了调整。为避免篇幅增加过多，酌情删减了某些公式（如 BET 公式）的推导，或简化某些问题的阐述。尽管全书字数略有增加，但其适用范围仍为工科院校有关专业本科生的教材或教学参考书。鉴于本课程目前尚无统一教学大纲，因此有关院校在使用时可结合专业特点，选择适当内容，合理编排教程，以满足教学要求。

胶体化学是物理化学的一个分支学科，但对工科院校来说仍重在应用。本书本应安排适量的习题，以便读者加深理解，但受制于种种因素，未能如愿。好在本书所列参考书目中，有的附有习题（如参考书目中 1、3、5、7、13、22 等），读者可自行借鉴。参考书目 35 有较多演算实例和习题，也可供读者选用。

在筹划修订时，南京大学傅献彩教授为本书写了综合推介；华东师范大学陈邦林教授建议在增补的“纳米材料”之后，务望提及“纳米污染”问题；中国科学院化学研究所江龙院士提出第二版中个别数据有误，修订时也均已做了补充、纠正。这些都表明，老专家对本书修订寄予希望并给予关心和帮助，在此一并衷心致谢。

在本版书稿付梓之际，本书的编著者之一王果庭教授不幸病

逝。王教授虽因病重，未能参加第三版的修订工作，但在前两版书稿的编写和修订中，他一丝不苟，精益求精，付出了极大的心血。对本书第三版的修订，王教授也给予了热情的关心。在此，我们对他为编写本书所做的贡献表示深深的缅怀和敬意。

最后应特别感谢化学工业出版社对本书第三版所给予的大力支持。限于编者水平，书中难免有错误或不当之处，恳请同行和读者指正。

编 者

2004 年 1 月

第一版前言

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，作者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。

编写本书时会参考赵国玺的《表面活性剂物理化学》，周祖康、顾惕人、马季铭等的《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。

本书联系出版时会得中国化学会理事、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均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
师表示衷心感谢。

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

编 者

1990 年 10 月

第二版前言

本书初版于 1991 年, 6 年来胶体与表面化学中许多新的技术领域(如超细颗粒、LB 膜技术等)发展迅猛;不少新的理论和观点(如高聚物对胶体稳定的理论、材料科学中微观界面层结构的理论以及与生命科学密切相关的有序分子组合体的研究等)也越来越为人们所重视。这些问题在最近两届(1993 年和 1996 年)的全国胶体与界面化学学术会议论文集中已充分反映出来。

此次修订适当缩减了原书中某些次要或陈旧的内容(如品种繁多的分子筛的特性和应用、影响乳状液类型的理论等),增补了若干近年的新成果。但限于篇幅和工科院校的教学要求,只能从简介绍,借以激发学生的学习积极性和钻研精神。对工科院校学生不作基本要求的内容,书中均用“*”标出,供读者参考。

整个修订大纲由中国科学院感光化学研究所江龙教授审阅。修订前不少同行专家如南京大学的傅献彩教授、华东师范大学的陈邦林教授、华东理工大学的吴树森教授、福州大学的戴闽光教授、北京石油大学的杨继涛教授,以及北京医科大学的何玉英教授、山东建材学院的王正祥教授、华北油田的张孝远高级工程师等提出了许多宝贵意见和建议,特别是江苏石油化工学院材料工程系的林明德教授一直关心着本书的修订和出版,在此一并衷心感谢。

原书参考书目中有一部分是大专院校的讲义,鉴于不少讲义已先后公开出版,本书不再列出。限于编者水平,修订时材料的取舍和概念的阐述等方面仍会有不妥或错误之处,恳请专家和读者指正。

编 者

1996 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 胶体与表面化学的发展	6
第二章 胶体的制备和性质	9
第一节 胶体的制备和净化	9
一、胶体制备的一般条件	9
二、胶体制备的方法	10
三、凝聚法原理	12
四、溶胶的净化	14
五、单分散溶胶	19
六、超细颗粒	24
七、纳米材料	38
第二节 溶胶的运动性质	50
一、扩散	51
二、布朗运动	53
三、沉降	55
第三节 溶胶的光学性质	63
一、光散射	63
二、超显微镜及其对粒子大小和形状的测定	68
第四节 溶胶的电学性质和胶团结构	70
一、电动现象及其应用	70
二、质点表面电荷的来源	77
三、胶团结构	78
四、双电层结构模型和电动电位 (ζ 电位)	79

五、扩散双电层的数学计算	84
六、非水介质中的双电层理论	90
七、 ζ 电位的计算	91
第五节 胶体稳定性	94
一、溶胶的稳定性与 DLVO 理论	94
二、溶胶的聚沉	100
三、高聚物稳定胶体体系的理论	104
第六节 流变性质	107
一、基本概念和术语	108
二、稀胶体溶液的黏度	111
三、浓分散体系的流变性质	114
四、生物体液与血液的流变性	119
第七节 胶体粒子的大小与形貌	123
一、电子显微镜的种类和原理	123
二、胶粒的形状	129
三、胶粒的平均大小与多分散度	130
四、分形理论	132
第三章 凝胶	135
第一节 概述	135
一、凝胶及其通性	135
二、凝胶的分类	136
第二节 凝胶的形成	137
一、凝胶形成的条件	137
二、凝胶形成的方法	137
第三节 凝胶的结构	139
第四节 胶凝作用及其影响因素	144
一、溶胶 $\longrightarrow$ 凝胶转变时的现象	144
二、影响胶凝作用的因素	146
第五节 凝胶的性质	149
一、触变作用	149
二、离浆作用	151
三、膨胀作用	153
四、吸附	159

第六节 凝胶中的扩散和化学反应	161
一、扩散作用	161
二、化学反应	162
三、应用——利用凝胶网络法制备超细颗粒	163
第七节 几种主要的凝胶	164
一、硅酸铝凝胶的制备和结构特性	165
二、高吸水性聚合物的制备和性能	169
三、高吸油性凝胶的制备和性能	172
四、凝胶色谱用凝胶	177
五、凝胶薄膜	181
六、气凝胶	188
第四章 界面现象和吸附	193
第一节 表面张力和表面能	193
一、净吸力和表面张力的概念	193
二、影响表面张力的因素	195
三、测定液体表面张力的方法	198
四、测定固体表面张力的方法	200
第二节 弯曲界面的一些现象	203
一、曲界面两侧压力差	203
二、曲界面两侧压力差与曲率半径的关系	204
三、毛细管上升和下降现象	206
四、弯曲液面上的饱和蒸气压	207
第三节 润湿和铺展	209
一、润湿现象和润湿角	209
二、铺展	212
三、润湿热	214
第四节 固体表面的吸附作用	215
一、固体表面的特点	215
二、吸附作用和吸附热	217
三、吸附曲线	224
四、吸附量测定的实验方法	227
第五节 吸附等温方程式	231
一、Freundlich 吸附等温式	231

二、Langmuir 吸附等温式——单分子层吸附理论	232
三、BET 吸附等温式——多分子层吸附理论	237
第六节 固-气界面吸附的影响因素	242
一、温度	242
二、压力	242
三、吸附剂和吸附质性质	243
第七节 固体-溶液界面吸附	244
一、吸附剂、溶质和溶剂的极性及其他性质对吸附量的影响	245
二、混合(物)吸附	248
三、多分子层吸附	250
四、对高分子的吸附	251
五、对表面活性剂的吸附	253
六、对电解质的吸附	258
七、二元液体混合物中的吸附	262
八、生命过程中某些化学物质的吸附	264
第八节 吸附作用的一些应用	270
一、变温吸附与变压吸附	270
二、用吸附法测定固体表面的分形维数	272
三、水和废水的处理	277
第五章 常用吸附剂的结构、性能和改性	282
第一节 多孔性物质物理结构的测定方法	282
一、密度	282
二、比表面积	284
三、孔体积	290
四、平均孔半径	292
五、孔径分布	292
六、粒度	303
第二节 常用吸附剂的结构和性能	307
一、硅胶	307
二、活性氧化铝	319
三、活性炭	324
四、吸附树脂	331
五、黏土	336

六、硅藻土	343
七、分子筛	347
第三节 固体的表面改性及其应用	361
一、表面改性效果的评定	362
二、表面改性方法和机理	370
三、表面改性的应用	381
第六章 表面活性剂	387
第一节 表面活性剂概述	387
一、表面活性剂定义	387
二、表面活性剂的结构特点	389
第二节 表面活性剂的分类、结构特点和应用	391
一、表面活性剂的分类方法	391
二、各类表面活性剂的结构特点及应用	393
第三节 表面活性剂在界面上的吸附	405
一、Gibbs 吸附公式	405
二、Gibbs 公式的物理意义和有关注意事项	408
三、表面活性剂在气-液界面的吸附层结构	409
四、表面吸附层的状态方程式及单分子层表面膜的应用	413
五、LB 膜	417
六、吸附胶束和吸附增溶	421
第四节 表面活性剂溶液的体相性质	424
一、各种性质对浓度的转折点	424
二、表面活性剂的溶解度	426
第五节 胶束理论	428
一、胶束与临界胶束浓度	428
二、胶束的结构	431
三、临界胶束浓度及其影响因素	433
四、反胶束和囊泡	439
第六节 表面活性剂的亲水亲油平衡问题	443
一、概述	443
二、求算 HLB 值的方法	446
三、关于 HLB 值的几个问题	448
第七节 表面活性剂的作用及应用	452

一、增溶作用	452
二、润湿和渗透	457
三、分散和絮凝	460
四、起泡和消泡	462
五、去污作用	463
六、在微粉制备及复杂形态无机材料合成中的应用	465
七、胶束催化和吸附胶束催化	469
第七章 乳状液	478
第一节 概述	478
第二节 乳状液的制备和物理性质	479
一、混合方式	479
二、乳化剂的加入方式	480
三、影响分散度的因素	481
四、乳状液的物理性质	483
第三节 乳状液类型的鉴别和影响类型的因素	484
一、乳状液类型的鉴别	484
二、决定和影响乳状液类型的因素	485
第四节 影响乳状液稳定性的因素	486
一、乳状液是热力学不稳定体系	486
二、油-水间界面的形成	486
三、界面电荷	487
四、乳状液的黏度	488
五、液滴大小及其分布	488
六、粉末乳化剂的稳定作用	488
第五节 乳化剂的分类与选择	489
一、乳化剂的分类	489
二、乳化剂的选择	490
第六节 乳状液的变型和破乳	494
一、乳状液的变型	494
二、影响乳状液变型的因素	495
三、乳状液的破坏	496
第七节 微乳状液	499
一、微乳状液的微观结构	499

二、助表面活性剂的作用	500
三、微乳状液形成机理	501
四、微乳状液的制备	503
五、微乳状液相图	505
六、微乳状液的性质	507
七、微乳状液的应用前景	508
第八节 乳状液的应用	510
一、控制反应	510
二、农药乳剂	511
三、沥青乳状液	511
四、稠油的乳化降黏	511
五、纺织工业	511
六、制革工业	512
七、乳化食品和医药用乳剂	512
八、微粉制备	513
第九节 多重乳状液和液膜分离	513
一、多重乳状液	513
二、液膜分离	514
第八章 高分子溶液	519
第一节 聚合物的分子量和分子量分布	520
第二节 高聚物的溶解、溶胀及其在溶液中的形态	522
第三节 溶液中高分子大小的表征	524
一、均方根末端距	525
二、均方回转半径	525
第四节 高分子溶液的运动性质	525
一、扩散与超离心力场下的高分子沉降速度	525
二、高分子溶液的黏度	526
第五节 高分子溶液的平衡性质	529
一、高分子溶液的渗透压	529
二、Donnan 平衡	531
三、聚电解质的渗透压	533
第六节 高分子溶液的光散射	535
一、静态光散射——弹性光散射	536

二、动态光散射——准弹性光散射 (QELS)	540
第七节 聚电解质	543
一、聚电解质在溶液中的解离平衡	546
二、聚电解质溶液的黏度	547
三、聚电解质应用举例——絮凝剂	548
主要参考书目	555

第一章 绪 论

胶体化学 (colloid chemistry) 是胶体体系的科学。随着胶体化学的迅速发展, 它已成为一门独立的学科。这是因为胶体现象很复杂, 且有它自己独特的规律性; 而更重要的是因为它与生产、生活实际有着紧密的联系, 无论是在工农业生产, 还是在日常生活的衣、食、住、行等各个方面, 都会遇到与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。在任何两相界面上都可以发生复杂的物理现象或化学现象, 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学科, 二者密切相关。现今表面化学已独立成为“科学”, 有关“表面现象”或“胶体与表面现象”的专著在国内外已出了不少版本。

第一节 什么是胶体

为了回答什么是胶体这一问题, 我们做如下实验: 将一把泥土放入水中, 大粒的泥沙很快下沉, 浑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。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

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

计)。小于 1nm 的胶体颗粒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，只要不同聚集状态分散相的颗粒大小在 $1\sim 100\text{nm}$ 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）。

表 1-1 按聚集状态分类的胶体体系

分散介质	分 散 相		
	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

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)，如介质为水的称为水溶胶；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界面。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）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 1 万或几十万以上，故称为高分子物质），因此表现出的许多性质（如溶液的依数性、黏度、电导等）与低分子真溶液有所不同，而在某些方面（如分子大小）却有类似于胶体的性质，所以