

第一章 绪 论

1.1 历 史

胶体科学是研究微观不均相体系的科学。凡是在固、液、气相中含有固、液、气微粒的体系(气-气体系除外)均属胶体科学研究的范围,微粒的大小在 1nm (10^{-9}m) 到 100nm 以至 1000nm 之间。由于这些体系具有巨大的界面,离开界面的研究就无法理解胶体的各种现象,因而这门科学又经常被称为界面与胶体科学。界面与胶体科学是一门密切联系生产实际的学科,其研究已成为许多具有重要意义的材料和工程的理论基础,如黏土(土壤、地基)填料、许多复合材料和功能材料、工业悬液与浮液、颜料与涂料,而新能源开发、土壤改良、海水淡化、人工降雨、污染防治、生物膜和血液的研制等无不与这一学科有密切关系。有人认为,世界上有 50% 以上的科学家是在与界面和胶体打交道,有 50% 以上的产品属于胶体体系。因此,发展这一科学对我国的经济建设和其他学科领域的发展都有很大作用。

胶体与界面科学是一门古老的科学,早在 1861 年,Graham 就提出了“胶体”这一名词,人们把这一年作为胶体科学诞生的日子。但是长期以来,由于胶体体系的复杂性,许多规律停留在定性或半定量的描述,那些坚持研究胶体的科学家几乎成了炼金术士。然而近十余年,这门学科有了明显的发展与突破。

以美国为例,1965 年召开的美国第 39 届胶体与表面科学会议,共有文章 44 篇,其中 7 篇来自国外;1975 年的第 49 届会议,共有文章 154 篇,其中 70 篇来自国外;1985 年的第 59 届和第 5 届国际表面和界面科学会议,共有 708 篇文章,其中一半来自国外,有 1000 人参加^[1]。在日本,胶体化学分会是日本化学会下面最大的一个分会,2000 年度过了她的 25 周岁。2000 年的第 10 届国际表面和界面科学会议有 660 人参加。在我国,1983 年召开了第一届胶体和界面化学会议,迄今已开过 8 届。从这些数字可以看出,胶体与表面科学在近 30 年来处于一个蓬勃发展的阶段。

我国著名的胶体化学家傅鹰教授说过:“一种科学的历史是那门科学中最宝贵的一部分,科学只能给我们以知识,而历史却能给我们智慧。”从胶体科学的发展史中,我们可以了解到这门科学所研究的内容,它们是怎样发展起来的以及影响其发展的主要因素。下面列出了胶体科学发展中的大事记,从中我们可以看到影响胶体科学发展的一些主要因素。

胶体科学发展大事记

1809 年 Peucc	黏土电渗和电泳
1829 年英国植物学家 Brown	花粉的运动
1838 年法国 Ascherson	油珠吸附溶液中蛋白质现象,形成皮
1843 年意大利化学家 Selmi	制备了氯化银、硫等在水中的“假溶液”,发现了盐的聚沉作用
1859 年英国 Faraday	红色的金溶胶,维持 70 多年。法拉第-丁铎尔效应

1861 年英国 Graham	1 以扩散速度的快慢将物质分为晶体和胶体两类，提出了“胶体”这个名词，今日看来虽然不正确（因为：A. 不同情况下 晶体与胶体可互相转化；B. 胶体中包括有高分子、蛋白质、明胶等 后来认为不是胶体）但确立了一门学科 2 提出了胶体净化的方法——渗析 3 在胶体制备方面作了大量工作 4 提出了胶体的概念，如凝胶（gel）、胶溶（solubilization）、离浆现象（syneresis）等
1870 年 Thompson (Kelvin)	颗粒曲率对其蒸气压的影响
1880 年 Gibbs	界面上化学热力学
1883 年德国化学家 Schulze	胶体稳定性，金溶胶加入极少量的 NaCl 由红变蓝，最后变成灰褐色沉淀；研究了不同价电解质对胶体的聚沉能力，提出了 Schulze-Hardy“价数规则”
1906 年俄国化学家 Weiman	研究了 200 多种物质，发现任何晶体物质只要条件适合均可形成胶体，晶体与胶体为一种物质的两种不同状态，提出了结晶形成动力学公式
1902 年德国 Siedentopf 和 Zsigmondy	发明超显微镜，可测颗粒数及其大小，证明了胶粒的存在并使布朗运动的研究提高到定量的水平，巩固了分子运动说
1902 年德国 Zsigmondy	《胶体化学》一书出版
1907 年德国 Ostwald	第一份胶体化学杂志《胶体化学和工业杂志》出版，因而也有人认为这一年胶体化学正式成为独立学科，组织了胶体化学家学会 提出了分散体系的概念 粗分散、胶体分散和分子分散
1909 年德国 Freundlich	《毛细管化学》一书出版 提出 Freundlich 吸附方程式
1915 年美国 Langmuir	第一个单分子定量吸附理论，表面膜天平
1922 年德国 Staudinger	认为高分子是一个化合物而非聚集体，将高分子从胶体中分出去。其区别为： 胶体——弱作用键结合的小分子聚集体（表面现象，电解质吸附 胶团表面及内部溶剂分子起主要作用）； 高分子——化学键结合的大分子（大小、形状、结构） 高分子溶液黏度与其相对分子质量有简单关系
1920 年美国 Loeb 和 Alair	用渗透压法测定蛋白质相对分子质量
1920~1925 年瑞典 Svedberg	超离心机
1930 年美国 Adam	表面的物理与化学
1933 年德国 Ruska 和 Knoll	电子显微镜电镜研究，可看到胶体的真实颗粒形状
1935 年美国 Langmuir 和 Blodgett	LB 膜
1930~1940 年 Deryagin, Landau, Vervy, Overbeek	DLVO 理论，研究胶体稳定性的理论
1930~1934 年 Von Laue	X 射线测颗粒尺寸和结构
Putzeys, Brosteaux	光散射测相对分子质量
Tiselius	电泳分析
Guinie	小角 X 射线衍射
1940 年 La Mer	单分散溶胶和气溶胶
1950 年 Zimm 等	光散射测颗粒形状

1950年 Truner, Emmett, Teller	BET 多层分子吸附理论
1951年 Rehbindler	流变学, 物理化学力学
1950年 Terenin	表面红外光谱, 表面光谱学
1957年瑞典 Siegbahn	X射线、光电子能谱、俄歇能谱
1962年英国 Turner	UPS
1960年德国 Kuhn	LB膜中的能量传递, 提出分子工程概念
英国 Roberts	LB膜的光电器件概念
1962年日本 Kubo	量子尺寸效应
1965年美国 Feynman	量子电动力学, 纳米技术
1968年美国黎念之	液膜分离技术
1970年 Matijevic	单分散 单形状纳米颗粒形成
1972年 Lsraelachvili	表面力的研究
1980年日本 Kunltake	人工脂质体
1981年 Bining 和 Rohorer	扫描隧道显微镜
1982年 Fendler	膜模拟化学
1982年法国 Lehn	超分子化学
1984年 Gleiter	纳米固体
1986年 Bining 等	原子力显微镜
1989年德国 Henglein	纳米尺度颗粒尺寸量子化效应
1991年法国 De Gennes	液晶 有序分子组合体

我国的胶体科学的发展基本上是从解放后开始的, 在这几十年内, 我国在胶体和界面化学方面开展了一些研究, 其中傅鹰教授的吸附研究、戴安邦教授的硅酸聚合理论的研究等, 都达到了很高的水平。当时北京大学和南京大学所培养的一批学生推动了全国胶体科学的发展。改革开放以来, 愈来愈多的单位和个人参加到这一行列中来, 队伍愈来愈壮大。

世界各国的胶体杂志 (部分)

荷兰	Advance in Colloid and Interface Science Surface Science Colloid and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects) Colloid and Surfaces B. Biointerfaces Surface and Interface Analysis Journal of Dispersion Science and Technology
前苏联 (现俄罗斯)	КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ (Colloid Journal)
美国	Progress in Surface Science Journal of Colloid and Interface Science Langmuir Surface and Coating Technology
日本	表面 Colloid and Surface Chemistry
德国	Colloid & Polymer Science (Kolloid – Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere)

.2 胶体的定义和特点

1.2.1 胶体的定义

在研究胶体科学的开始，必须要弄清楚我们的研究对象。胶体是什么？目前普遍认为，Ostwald 所提出的定义是能最本质地说明胶体特性的。

1.Ostwald 分类^[2],Ostwald 于 1915 年写了一本《被遗忘了尺寸的世界》介绍了胶体化学及其应用，他提出了胶体是一种尺寸在 1~100nm 以至 1000nm 的分散体。它既不是大块固体，又不是分子分散的液体，而是具有两相的微不均匀分散体系（见图 1.1）。

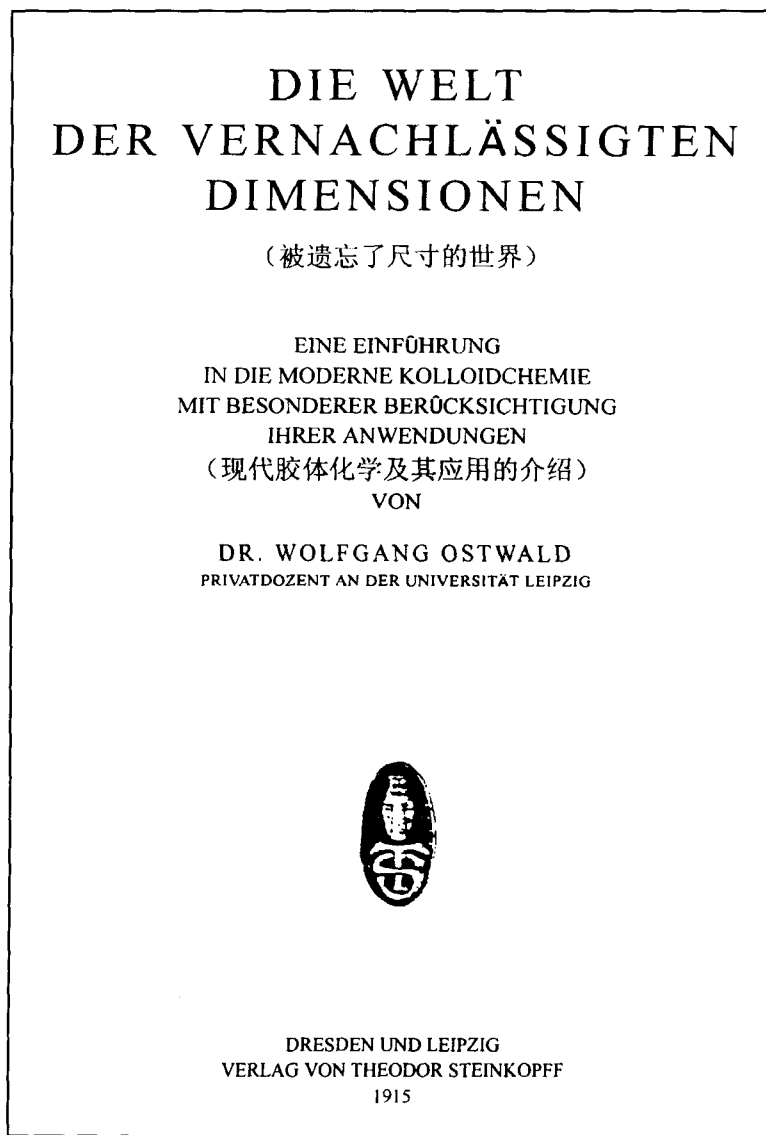


图 1.1 1915 年 Ostwald 写的胶体化学书的封面

表 1.1 不同类型的分散体系

类 型	粒子大小	特 性
粗分散(悬液,乳液)	>100nm	不能穿过滤纸,无扩散能力,不能穿过渗析膜 在显微镜下可见
胶体分散(溶胶,微乳液)	1~100nm	能穿过滤纸,稍有扩散能力,不能穿过渗析膜 在显微镜下不可见,超显微镜下可分辨
分子分散	<1nm	能穿过滤纸,扩散能力强,能穿过渗析膜 在显微镜及超显微镜下均不可见

表 1.2 胶体体系举例

分散相(分散介质)	气 态	液 态	固 态
气 体		云雾	青烟,高空灰尘
液 体	泡沫	牛乳,雪花膏	墨汁,泥浆
固 体	泡沫塑料,浮石	珍珠,某些宝石	合金,有色玻璃

说明：

- (1)粗分散体系(悬液、乳液等)和胶体分散体系(溶胶、微乳液、胶束等)均属胶体体系。
- (2)除去分散相和分散介质外，几乎所有的胶体都包括稳定剂，即界面相或第三相。
- (3)以显微镜下能否看见作为划分胶体分散体的判据是比较客观的。如果这样，那么胶体分散体的尺寸范围应当是1~200nm，因为根据光学原理，在显微镜下能看到的最小尺寸应是200nm左右。

2. Perin 和 Freundlich 分类法^[3] 将胶体分为憎液胶体和亲液胶体 来源于 Graham 的定义。而在以后的分类中，将这里所定义的亲液胶体归类为水溶性高分子或聚电解质。

性质	憎液胶体	亲液胶体
电解质的存在	必要的稳定因素	非必要的稳定因素
对电解质的稳定性	低	很高
聚沉的可逆性	不可逆	可逆
电镜下可见性	可见	不可见
黏度	与溶剂差别小	比溶剂大许多
渗透压	小	显著
粒子具有的电荷	固定,不易变	电荷随 pH 而变

3. 胶体研究对象的热力学分类^[4]，在这里，强调了胶体是聚集体。其中分热力学稳定与不稳定两类。狭义胶体分散体系是热力学不稳定体系，缔合胶体是热力学稳定体系，是一种真正的亲液胶体（见表 1.3）。

表 1.3 胶体体系的热力学分类法

	热力学	聚结过程	典型体系
狭义胶体体系纳米分散体系	不稳定	不可逆	溶胶,泡沫,悬浮液,乳状液,气溶胶
缔合胶体	稳定	可逆	胶束,微乳液,脂质体等
高分子溶液	稳定	可逆	淀粉/水,明胶/水,橡胶/己烷等

1.2.2 胶体的特点

1. 最大比表面，界面现象重要

一般情况下，比表面指单位体积物体所具有的表面积，即 1cm^3 物体分散后所具有的面积 m^2/cm^3 。有时比表面指单位质量物体所具有的表面积即 m^2/g 。边长为 1m 的立方体的比表面为 $6\text{m}^2/\text{m}^3$ 。但当边长为 $1 \times 10^9\text{m}$ 时其比表面为 $6 \times 10^9\text{m}^2/\text{m}^3$ 。

当颗粒变细时，表面上原子所占比例变大。表 1.4 列出某种超细粉的原子数与表面上原子所占比例。

表 1.4 某种超细粉的原子数与表面上原子所占比例

粒径/nm	原子数	$n(=\frac{\text{表面上的原子数}}{\text{总的原子数}})/\%$
20	2.5×10^5	10
10	3×10^4	20
5	4×10^3	40
2	250	80
1	30	99

这种巨大的表面和表面能使胶体体系具有很强的吸附能力，可用以制造各种吸附剂和催化剂同时使体系具有缩小表面的趋势具有很强的吸附能力。

2. 最强烈的尺寸效应

这种效应是和胶体的尺寸大小而不是与其表面有关的。如光散射、电磁特性、力学特性等。

Henglein 在一篇文章^[5]中明确地提出了在纳米颗粒中尺寸在 $1 \sim 10\text{nm}$ 的那一部分即 Ostwald 所指的被遗忘了尺寸的下限，具有与物质本体不同的性质，可称之为 Q 颗粒。Q 代表量子力学效应，或称为尺寸量子化效应。他在文章中列出一个硫化镉颗粒的尺寸量子化效应图（见图 1.2a）他认为当尺寸变小时其能障会增大其价带逐步移向低能量，而导带则明显地移至高能量。根据他的说法和图 1.2a 我们可画出硫化镉的能级和颗粒尺寸的示意图（见图 1.2b）。

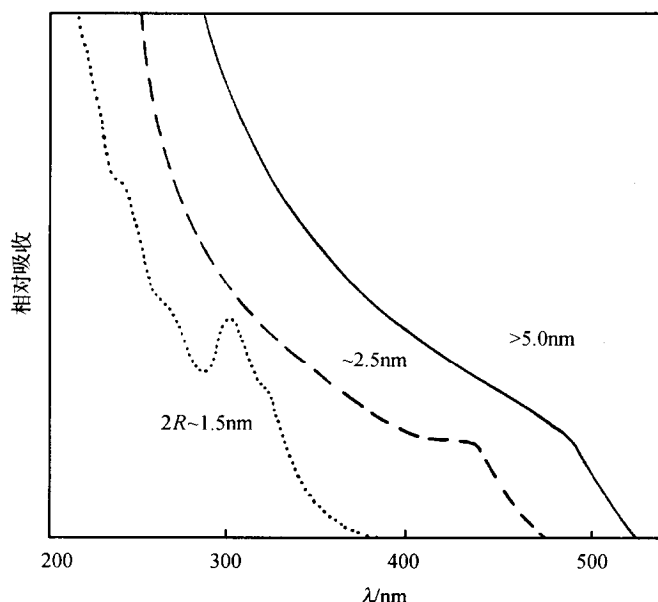
H. Gleiter 提出了纳米材料的概念^[6]。他将 6nm 的 Fe 粒子压成纳米材料，发现了一系列特殊性能。

熔点变化： 12nm 的 TiO_2 在室温下就已熔合，其他纳米颗粒的烧结温度见表 1.5。

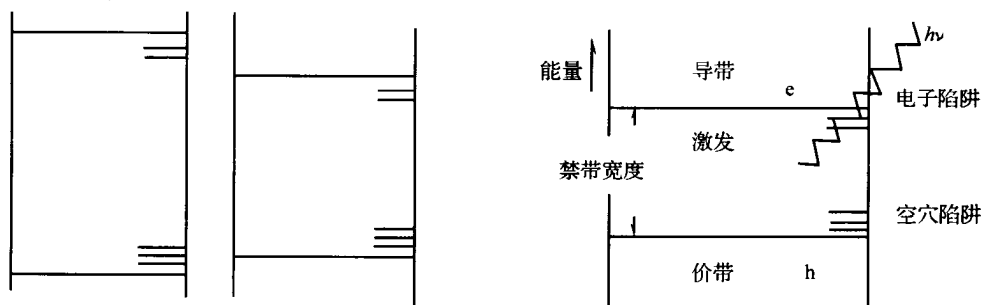
表 1.5 纳米颗粒的烧结温度

类别	粒径/nm	起始烧结温度/℃
Cu	50	200(1083)
Fe	50	200~300(1536)
Ag	20	60~80(960)
Ni	20	200(1453)

力学性能：500 时所得硬度相当于粗晶块材在 1100 烧结所得。



a. CdS胶体的吸收峰



b. CdS 胶体颗粒的能级图

图 1.2 CdS 纳米颗粒的尺寸效应

电学性质：Kubo^[7]指出，很难从小于 10nm 的金属粒子中取去或注入电子。这种粒子具有保持电学中性的趋势，对比热容、磁化、超导电性都有重要影响——Kubo 效应。

$$\delta = \frac{1}{2} \times \frac{E_f}{N}$$

式中 δ 为能级间距, E_f 为费米能级, N 为总电子数。

如纳米级铝粉的超导临界温度 T_c 远高于普通铝的。

隧道效应 颗粒间距小于 5nm 时，电子可穿过颗粒间势垒而传递。Kuhn 等^[8]利用中间隔有不同链长脂肪酸的两层染料的 LB 膜，证明了染料间电子传递的隧道效应。

在纳米材料的研制中，存在着大量的界面与胶体问题，纳米材料的发展将推动胶体科学的发展。

1.3 研究内容及应用领域

1.3.1 胶体科学的研究内容

胶体科学是研究胶体体系形成、稳定和破坏的科学。最新的热点是纳米颗粒和分子有序组合体的形成、稳定与破坏。现代胶体科学的研究内容大体可用表 1.6 列出。

表 1.6 现代胶体科学的研究内容

	研究内容	体 系	理 论
分散体系	分散体系的形成与稳定	气溶胶 憎液溶胶 亲液溶胶 粗分散体系(乳状液、悬液)	气溶胶理论 成核理论 DLVO 与 HVO 稳定理论 高聚物溶液理论 胶束理论
	光学性能 流变性能 纳米材料	智能流体 电、磁流变体 单分散、单一形状颗粒的形成 纳米颗粒的有序排列	光吸收与光散射理论 理论与现象流变学 颗粒相互作用力理论
界面现象	润湿、摩擦、黏附	气/固界面 液/固界面 气/液界面 液/液界面 液/固界面	表面力理论，表面层结构，分子定向理论 各种吸附理论
	界面电现象 界面层结构		双电层理论 界面光谱学与显微术能谱，扫描探针显微镜，激光拉曼等方法研究，界面分子定向，界面化学反应，界面力的研究
有序组合体	溶液中有序分子组合体	胶束、微乳液、泡囊等	分子间相互作用力（氢键，范德华力、分子形状、弯曲能、相图）
	生物膜与仿生膜 有机无机混合膜 有序组合体中的物理化学反应	BLM 膜，LB 膜，脂质体，液晶、分型体等 夹心结构、sol-gel 膜等	液晶理论，类脂体与蛋白质的相互作用、分型理论 增溶现象、胶团催化、定向合成

近年来物理和生物科学的新成就，给胶体科学的研究增加了许多新内容。例如，物理学的发展，指出了纳米颗粒的量子尺寸效应。愈来愈多的事实表明，超细颗粒在各种尖端材料中起着十分重要的作用。因此，如何获得超细颗粒，如何使超细颗粒避免聚集，如何使颗粒具有特定的形状与结构，如何使颗粒能最紧密地堆积以及如何运输等，都变成了热门课题。在这些研究中都要求研究固体的表面张力、固体的润湿性与膨胀性能、吸附层厚度对浓分散体系稳定性与流变性能的影响，这些要求大大推动了胶体化学本身向更深入更微观的方向发展。又如生物学的发展，对细胞膜的深入了解和人类基因组的解读计划的成功，使基因诊断和基因治疗从梦想变为事实。在这些研究中都要求研究生物功能分子

是如何组装的，组装结构与组合体功能之间的关系等，使胶体的分子和颗粒的组装规律又找到了十分重要的新应用。

在这些课题中，有两个根本的问题始终是胶体和界面科学工作者研究的中心。一是相互作用力的问题，即分子间力和界面力的性质问题，主要是弱作用力的作用。这是一种可控制、可自动形成、可修复的键。在分散体系中，分散相的相互作用、分散相与分散介质的相互作用，分散相与吸附物的相互作用，分散介质与吸附物的相互作用，以及吸附层中吸附物的相互作用等，都受到这种力的控制。在表面力场中的分子具有许多不同于自由状态下的性质，例如一些分子在有固体微粒存在下其激光拉曼讯号能增强 10^6 即所谓表面增强激光拉曼。又如分散体系的稳定性与流变性能取决于表面双电层或吸附层的厚度。这方面的代表理论有 DLVO 和 HVO 理论等。在实验上，许多光学和能谱学的仪器可以利用，这种表面结合力的性质，即各种性质的表面键的研究已成为当前界面化学研究的一个十分活跃的方面。

另一个问题是研究和控制分子集合体的堆积与排列，用现代化的语言来说，是研究二级结构以至三级结构的科学，或称为超分子结构的科学。传统的化学家们往往注重于研究分子本身的结构，即原子与原子间的排列组合，但却很少注意研究分子与分子间的排列与结构（二级结构），不注意它们形成二聚体、三聚体的规律和性能，不注意这些聚集体之间的相互作用的规律、排列和结构（三级结构）。而这些结构对物质的性能却起着十分重要的作用。众所周知，固体的强度不是由它的化学键而是由固体中的位错和缺陷来决定的。例如磁带是由磁粉组成的，但是如果不是规整排列的话，就不具有记录信息的功能；又如人们惊异地发现，人的脑细胞是以高度规整的方式排列的，因而赋予人脑以极大的信息容量。再如建筑上大量使用的水泥，无需改变其化学成分，只要加以细磨并使之紧密堆积，就能使其抗压强度增加 100~200kg。所有这些事实告诉我们，对于具有一定性能的材料，颗粒单元间的相互作用力和排列方式在许多场合下比物质本身的化学成分更为重要。正如造房子，只有好的砖瓦而没有好的设计是不能造出好房子的。所以，有组织的分子群的设计与排列，将是人类在探讨自然奥秘中的一个十分重要的方面。目前在制备多层结构、固定形状结构和单分散度的微分散相方面的研究有了很大的进展。

近代科学的一个主要趋势就是用“由小到大”取代“由大到小”的方法来制备各种尖端材料乃至计算机元件。纳米技术、有序分子组合体、超分子化学、分子层次以上的化学等学科应运而生，而胶体科学的理论宝库中有许多这方面的知识。

更重要的是，人们已愈来愈认识到这种结构具有我们前所未有的功能，例如纳米复合材料、药物缓释材料等。单分子膜的有目的的设计与建构，将会产生最新一代的生物电子器件。

从胶体科学发展的历史中，我们可以看到仪器发展的重要性。“工欲善其事，必先利其器”，这些仪器使人们能够在分子和原子分子水平上来研究各种表面现象和表面化学反应，从而对表面化学成分、表面覆盖度、化学键合以及表面上原子与分子的状态等的认识提到一个新的高度，使表面科学的研究得以不断地发展和深入。因此发展和应用这些实验技术本身已经成为界面科学研究中的一个重要组成部分。

大致说来，在 1960 年以前，人们对表面的理解大部分只能用间接的、宏观的方法，在 1970 后，人们才能用实验方法直接测出表面组成以及表面键合性质。目前在气-固方面

的表面分析技术是比较成熟的^[9]，在界面化学研究中最有用的能谱仪有低能电子衍射谱(LEED)、光电子能谱(PES)(包括X光电子谱(XPS)和紫外电子谱(UPS))、振动光谱(包括反射和吸收红外光谱(RALRS))、电子能量损失谱(EELS)和高分辨力电子显微镜(HREM)等。这些研究能提供表面物体的性质、表面过程机理、化学组分、电子结构和吸附物质的键合特性等信息。

以CO在金属表面上的吸附为例。经典的吸附研究是根据吸附前后被吸附物质的浓度差来决定被吸附的物质的量，而对表面上的细节是不知道的。现在利用光电子能谱就能得知CO是以碳端而不是氧端与金属表面接触的，还可以知道在不同温度下碳是以何种形式(C或CO)存在于金属表面的。

人们通过表面分析工具，还可以了解到微量杂质在固体中的分布。例如利用离子散射能谱可以研究铅杂质在溴化银单晶中的分布。在溴化银晶体中掺杂了10 μ g/g的铅，从离子散射谱中可以看到绝大部分的铅集中在表面上，只是在10~20层分子以后，银才逐步地接近于化学当量的计算值。由于离子散射谱能够一层一层地观察表面，因而能观察到样品化学组成的深度分布。

扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy)和原子力显微镜(atomic force microscopy)是近年来发展极快的两个测量表面的重要工具^[10]。其基本原理是利用量子理论中的隧道原理，可以测出表面上0.1~0.2nm的高低差别。其量级为10⁻¹²~10⁻³N。由此测出表面形态，从而解决了样品必须是导电的难题，扩大了扫描隧道显微镜的应用范围^[11]。表1.7比较了当前一些显微技术的分辨能力。

表 1.7 高分辨率显微技术比较

	扫描电子显微镜 (SEM)	透射电子显微镜 (TEM)	场发射显微镜 (FEM)	扫描隧道显微镜 (STM)	原子力显微镜 (AFM)
最佳侧向分辨率/ $\text{\AA}$	40	1	1~2	1~2	2
最佳深度分辨率/ $\text{\AA}$	1000	100	*	0.01	1
样品制备难易	易	难	难	易	易
最大样品尺寸/cm	20	0.2	0.01	2	2
最大影像尺寸/cm	10 000	100	0.1	10	10
样品是否必须导电	是	是	是	是	非
是否需要真空	是	是	是	非	非

* 场发射显微镜 FEM 和场离子显微镜 FIM 是 Müller 分别在 1936 年和 1951 年发明的。其发射电子的阴极金属尖端就是要观察的样品。

这里必须提一下电子计算机。它的出现大大缩短了数据的处理时间，从而推动了这门学科的发展。例如测定悬浮液的颗粒分布，过去需要花很长时间取样、统计和计算，而利用配有计算机的图像分析仪，很快就能得到所必需的数据。另一个简单的例子就是用椭圆偏振仪测量多分子吸附层的厚度，这种测量过去是一种极长的操作，有时甚至要花费一两个月的时间，而现在通过计算机只需要一两天就够了。

1.3.2 胶体科学的应用

胶体科学是一门实用性很强的科学，它的生存与发展离不开社会的需要，而社会的需要又推动了这门学科的基础研究。胶体科学的应用领域很广，下面我们仅举能源、信息、

环境和医药四方面的例子来说明这个问题。

1. 能源

我国油少煤多，因而提高油的利用率，发展以煤代油，意义十分重大。近年来这方面的研究有了一些进展。比如柴油、汽油加水，利用微乳状液技术，柴油和汽油可加水至 9% 以上仍形成透明的稳定体系，燃烧性能良好，这就可以为国家节约大量的汽油和柴油。

又如代油煤浆（油煤浆和水煤浆）。它是一种高度分散在油或水中的煤粉，流动性能很好，可以经喷嘴射入炉内燃烧，并能用管道运输，是一种极有前途的新型代用能源。在国内外均已进入工业中试阶段。如果能成功地替代燃烧用的渣油与重油，每年将能为国家节约上千万吨的油，创造十余亿元的财富。一般的煤粉，在含水量为 40% ~ 50% 时即已不能流动，而要做成能代油燃烧的煤浆，必须使其含水量降到 30% 以下，而且还要具有很好的流动性，这就涉及到高浓度悬浮液的制备与流变性能的研究，涉及到颗粒的堆积与排列以及相互之间的作用。

再如三次采油。直接采油和注水采油（即二次采油）只能采收 30% ~ 40% 的石油储量，也就是说近 2/3 的石油埋在地下拿不出来，原因是岩石缝隙中的油不易被水所驱出。三次采油是进行化学驱油，利用聚合物、表面活性剂和碱水使石油乳化。我国许多油田在注水采油中，出油的含水量愈来愈大，目前采出的液体，平均含水量为 60%，个别的甚至达到 90%。提高采油率已成为迫在眉睫的问题，因此三次采油的研究已被列为我国许多部门的重要攻关项目。

以上这几个与能源有关的问题，就涉及到微乳液和悬浊液的形成与稳定性研究，涉及到分散体系流变性质的研究。

2. 信息材料

提起信息，人们首先就会想到计算机。然而随着计算机的发展，原有芯片的信息容量已经不能满足使用的要求。下面的图表列出了科学家对未来计算机芯片的一些设想。

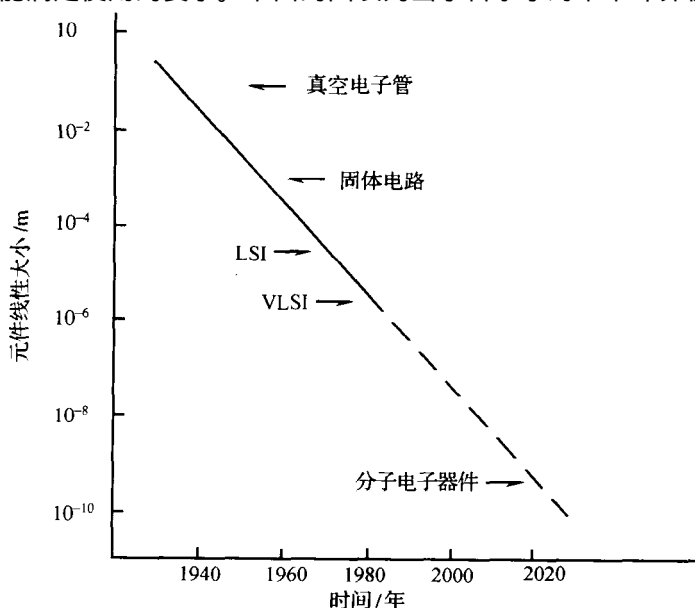


图 1.3 电子元件线性大小随时间的变化 [12]

(注 摘自 G. G. Roberts(FRS Mol. Ele. 主编)Advances in Physics, 1985, Vol. 34(4)475^[12])

F. L. Carter^[13]是分子电子学的创始人之一。在他的著作中，讲述了传统电子元件制造工艺中所遇到的困难，如下表所示。

平板印刷系统	分辨率/ μm		1940 年真空电子二极管
	现在	1990 年	1947 年晶体管
可见光	1.5	0.75	光学法 1000 线/mm(即 $1\mu\text{m}$ 分辨率)
紫外光	0.5	0.25	电子, 离子 2000~10 000 线/mm(即 $0.1\mu\text{m}$ 分辨率)
X 射线	0.1	0.01	再细很困难
电子束扫描	0.1	0.005	相应 40 000K/mm

传统电子元件制造工艺中所遇到的困难主要是：

- (1) 导线细 热量大 元件之间的绝缘度大 成品率低等。
- (2) 高温操作，无法制备生物电路。
- (3) 不能做成仿视觉级并行数据处理系统。

因此，人们必须要完全抛弃现有的光刻工艺，另创新路。以分子或纳米尺寸单元组装的方法来取代传统的“切割”工艺。在这些思想的推动下，诞生了分子电子学和纳米电子学。其核心思想就是用‘由小到大’来取代‘由大到小’的方法来制备计算机元件。这就要研究如何去制备纳米颗粒，如何去组装分子。而胶体科学中的 LB 膜技术、吸附理论、溶液中有序分子组合体学说都是十分有用的。图 1.4 表示了这种‘由小到大’来制备各种器件的思想。

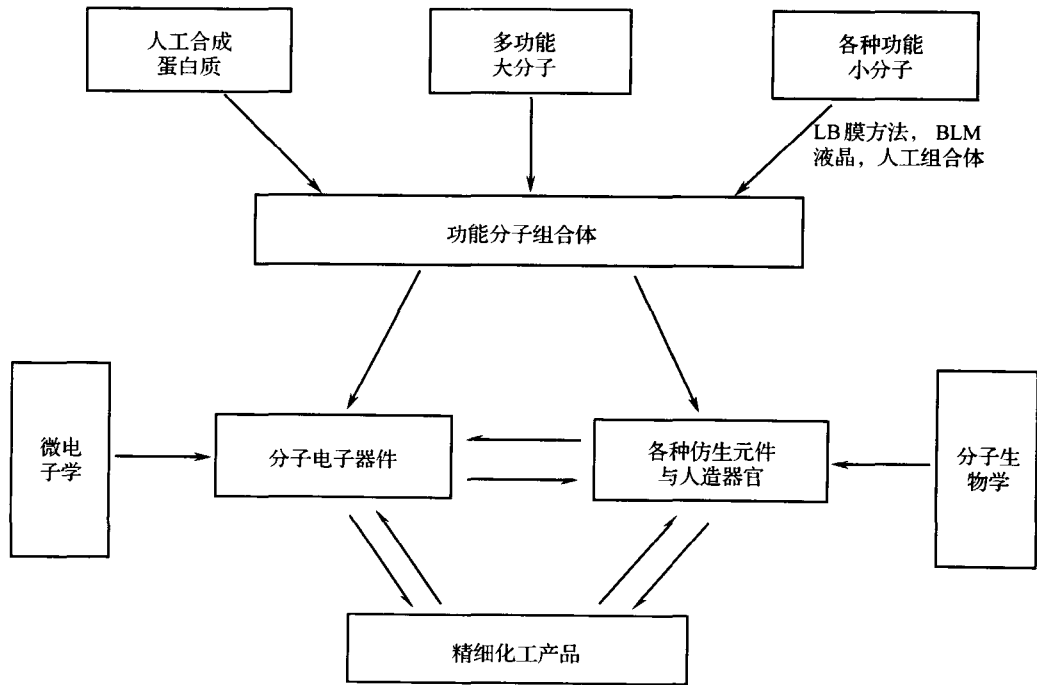


图 1.4 “由小到大”组装各种器件的示意图

DNA 传感器和计算机是建立在 DNA 双螺旋的识别性能上的。如何将单链 DNA 可靠地固定在基底上，然后去识别与之互补的另一条 DNA 单链，需要开展表面改性和分子组装的工作。我们举一例加以说明。图 1.5 是一种 DNA 检测器的示意图^[14]。a 图表示在金属基底上生成一层聚吡咯，使之憎水化，b 图表示利用烷基胺使表面氨基化，c 图表示在氨基化的表面上固定单链的 DNA 即 DNA 探针，d 图表示与 DNA 探针配对的 DNA 单链被固定 即被识别 利用被识别时所产生的光电性质和重量等变化 可以形成 DNA 检测器。

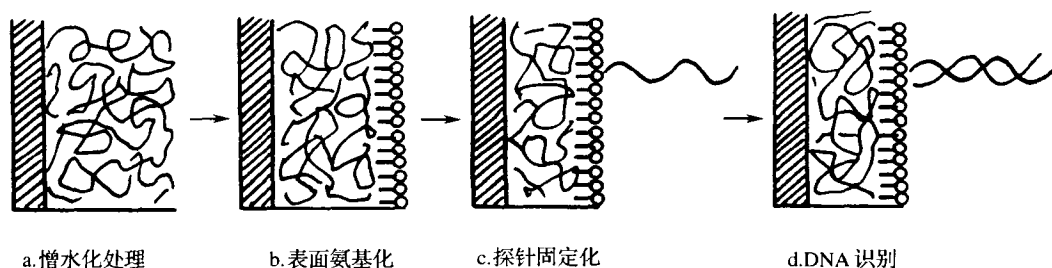


图 1.5 DNA 检测器的示意图

3. 医药与仿生

在医药上应用高分散物质来治疗疾病的事例愈来愈多^[15] 例如 近年来迅速发展起来的用胶态磁流体来治癌；将磁性物质制成 10~20nm 的胶体 成为药物的载体 那么就可以在磁场作用下将药送到病灶；1979 年 Widder 用含有超微磁性粒子的药物进行注射，同时体外应用磁场，可使靶区的药物浓度提高 100 倍；1975 年 Turner 等报道了含铁磁性物质的硅酮微球，局部注射后，在体外强大超导电磁铁吸引下可以选择地阻塞肿瘤的血管，使肿瘤坏死，目前已应用于人体，尚未发现毒性。时隔 20 年，该工作仍在不断发展。

在用药物治疗疾病时，往往有缓慢释放和使药物集中于病灶（即定向）的要求。近 20 年来发展了一种微型胶囊技术，即将药物包在单分子或多分子膜中，控制膜的组成与结构即可达到缓解和定向的目的。例如，用脂质体组成的微囊能够制成抗药药物新剂型，这种剂型能降低药物对健康细胞的毒性，并且容易为病灶吸收。如果将锑剂 Glucantime 包成脂质体，对受某种原虫感染的田鼠进行疗效实验，在两组老鼠感染 3d 之后给药 在 10d 后观察原虫消失率为 99.8% 时所用的剂量。结果脂质体组为 4mg/kg 而不含脂质体组为 416mg/kg，包制成脂质体的锑剂用量为不包者的 1/100。脂质体膜的渗透能力受膜的制备、膜的控制等各种因素的影响，因而要了解脂质体膜的渗透能力，就需要对膜的结构和其他各种物理化学性质进行研究（图 1.6）。

许多无机离子具有生理作用 如钙、碘等 缺少它们会引起疾病 另一些离子有治疗作用，如对一些肿瘤有抑制作用。但是如果浓度很大，就会使人的机体中毒、受害。因此要使离子在溶液中的浓度极小而又能不断地得到补充。胶体颗粒正是由一种溶解度极小的颗粒所形成，符合了上述要求。因此一些无机物胶体颗粒成为一种新型的缓慢释放型药物。

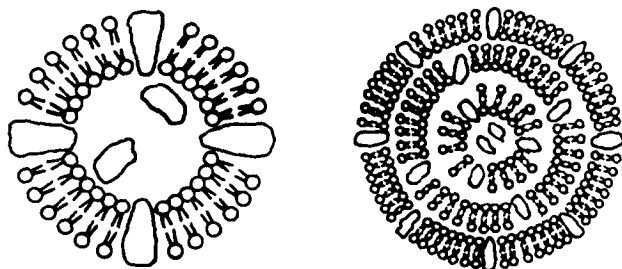


图 1.6 脂质体 (liposome)——球形双层与多层膜的示意图

在仿生材料中，仿细胞膜的工作具有特别重要的意义。Fendler^[16]在膜模拟化学和材料的膜模拟方面作了详细的介绍。人们可以利用分子组装的方法来识别各种病毒和 DNA，并可利用这一组合体以形成各种具有智能的组合体——分子器件或纳米器件 (图 1.7)。

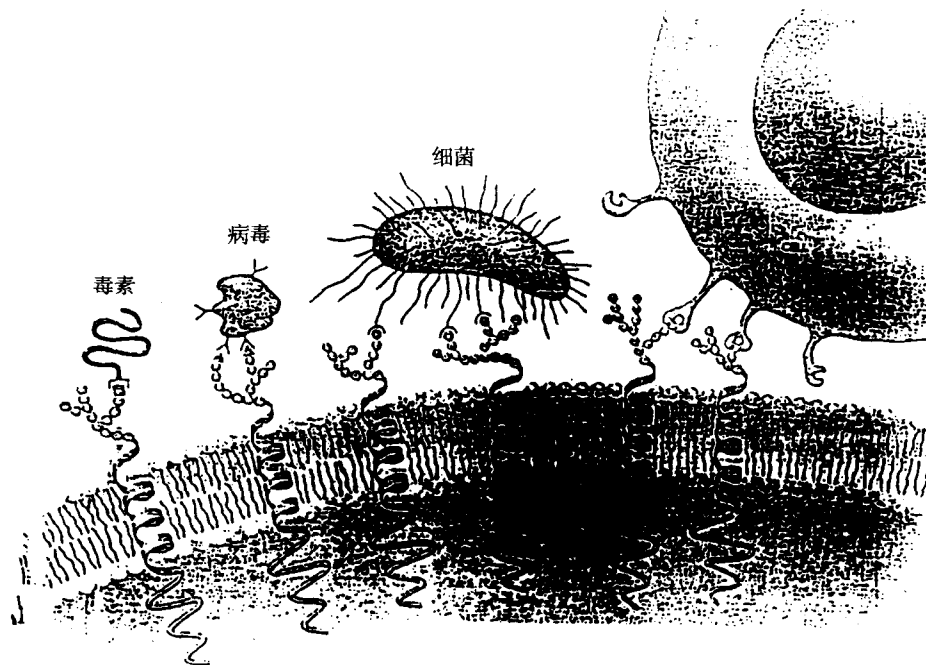


图 1.7 细胞膜的表面层结构及识别机制

4 环境科学

人类现在所面临的一个重要挑战就是要设法解决一系列以胶体形式存在的污染。用胶体科学的语言来说，治理的实质是使这些胶体体系失去稳定性，如去泡、破乳和凝聚等。表 1.8 列出环境污染与胶体分散体的关系。

表 1.8 污染的形式与分类

污染形式	分散体系
雾、雨	气溶胶
烟、地面灰尘(Pb、S 含量高), 汽车尾气	气溶胶
河流与海滨的泡沫, 河滩污沫	泡 沫
河流和油罐中的废油液	乳状液
工业废水, 浑浊河流	悬浊液
废泡沫塑料	固溶液
废复合塑料	固溶液

利用胶体科学的知识可以找出新的提取微量元素或排除污染的方法, 例如可利用泡沫的表面来富集大量溶液中的各种微量杂质, 然后将泡沫去除。这种方法与传统的浮选方法相反, 它所浮选的是少量有害杂质而不是大量的有用物质, 而且吸附剂是大量而又价廉的气体, 取之不尽, 用之不竭, 特别适用于低浓度离子的富集。对于某些金属离子, 如铜、金、铀、锌等, 最高提取率可达 90% 以上, 尤其是在水的净化方面, 该方法显示出极大的优越性。由于不同的杂质需采用不同的起泡剂和消泡剂, 这就需要对泡沫膜的结构进行大量而又深入的研究, 同样道理, 采用液膜富集离子或消除污染的方法, 近年来有了很大的发展, 因而就形成了界面浮选这一新的学科。

从以上所举的各种例子可以看出, 各种将物质分散到几个微米甚至更小尺寸的技术, 以及薄到几个到几十个纳米的单分子层和多分子层的组装技术, 已经由实验室规模转化为工业规模。反过来, 工业上的广泛应用推动着分散体系和界面现象的研究。

综 合 参 考 书

1. Hiemeng PC and Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd Ed., Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc. New York, 1997
2. Kruyt HR, Ed. Colloid Science, Vol 1 and 2, Elsevier, Amsterdam, Netherland, 1952
3. 沈钟 王果庭 胶体与表面化学 第二版 北京 化学工业出版社, 1997
4. 周祖康 顾惕人 马季铭 胶体化学基础 北京 北京大学出版社, 1984
5. 陈宗淇 戴闽光 胶体化学 北京 高等教育出版社, 1984
6. ШУКИН ЕД, ПЕРЦОВ АВ, АМЕЛИНА ЕА, КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ, Изд. Московского Университета, 1982
7. Adamson AW, Physical Chemistry of Surfaces, Paul. 3rd-6th Ed. John-Wiley, 1976 中译本 顾惕人译 表面的物理化学 北京 科学出版社, 1984
8. Ребиндер ПА, Поверхностные явления в дисперсных системах коллоидная химия Избранных труды, М "Наука", 1978; Ребиндер ПА, Поверхностные явления в дисперсных системах физико - химическая механика, Избранных труды, М "Наука", 1978

参 考 文 献

- [1] Matijevic E, Kratochvil JP, Abstracts of 5th International Conference on Surface and Colloid Science Symposium, Clarkson University, Potsdam, New York, 1985
- [2] Ostwald W. Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen. 1 Aufl Th Steinkopff, Dresden. 1915
- [3] Freundlich H, Kapillarchemie, 1st ed., Leipzig, 1909
- [4] Ребиндер ПА, Современные проблемы коллоидной-химии, Коллоидный журнал, 20, No. 5, 527, 1958
- [5] Henglein A, Progr. Colloid & Polymer Sci, 1987, 73: 1~4

- [6] Birringer R, Gleiter H, Klein HP, Marquardt, Physics Letters, 1984, 102A(8), 365
- [7] Kubo R, J. Phys. Soc. Jpn., 1962, 17, 975
- [8] Kuhn H, Moebius D, Angew. Chem. International Edn., 1971, 10, 620
- [9] 潘承璜 赵良仲 电子能谱基础 北京 科学出版社, 1981
- [10] 白春礼, 扫描隧道显微术及其应用, 上海: 上海科技出版社, 1992
- [11] Bonnell DA, Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, VCH public, New York, 1993
- [12] Roberts GG, Advances in Physics, 1985, Vol. 34, No. 4, 475~512
- [13] Carter FL, Molecular Electronic Devices, New York: Dekker, 1982
- [14] Lin Lin, Jinru Li, Long Jiang, Fixation of Single-Stranded DNA Nucleotide by Self Assembly Technology Colloid and Interface A Vol. 175, No. 1~22 000
- [15] 顾学裘 药物制剂新剂型选编 北京 人民卫生出版社, 1984
- [16] Fendler JH, Membrane Mimetic Chemistry, Wiley, New York, 1982;
中译本 程虎民 高月英等译 膜模拟化学 北京 科学出版社, 1991
Fendler JH, Membrane-Mimetic Approach to Advanced Materials Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994;
中译本 江龙等译 尖端材料的膜模拟 北京 科学出版社, 1999

习 题

1. 胶体科学定义, 胶体体系有哪些最重要的特点?
2. 试举出一两种胶体在未来高科技中的可能应用领域。
3. 比表面定义。1g汞分散至直径为 50nm的汞溶胶, 试求其表面积及比表面。汞的相对密度为 13.6g/cm³。
4. 指出工农业生产中常用的 5 种胶体体系, 并说明它们为什么是胶体。
5. 什么是亲液胶体 什么是憎液胶体 其主要判据是什么?
6. 举出几种新的表面和颗粒的测量技术, 举出这些技术的优缺点。

第二章 单组分体系中的表面现象与表面能

2.1 单组分体系的表面能与表面张力

如图 2.1 所示,在液 / 气两相体系中,分子在体相内部和表面所受的力是不一样的。在液体内部的分子 因各方面作用的力相等 所受的合力为零。在液 / 气界面上 则因气相中吸引力小,形成了一种对表面上分子向下的合力,这种力使表面分子有被拉入液体内部而使液体表面缩小的倾向。从几何学的角度,我们知道圆球具有最小的表面积,因此所有液滴都是球形,包括地球、太阳等各种由液体凝固的固体都是圆形的。图 2.2 表示当保持体积不变而增加表面积时,更多分子涌向表面,则要克服内部吸力而作功。所作的功与表面积成正比 其比例常数为 σ 。

$$\sigma = \text{所消耗的功} / \text{增加的面积} = -dW_s/dA \quad (2.1)$$

环境对体系作功为负功 $-dW_s$, σ 表示增加表面的难易程度。 σ 愈大,愈不易增加表面,是一种缩小表面的能力。

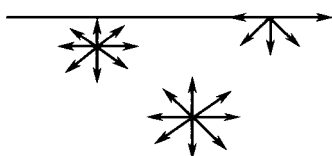


图 2.1 分子在界面上所受的力

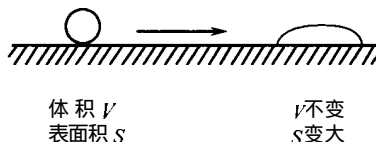


图 2.2 圆球具有最小表面

σ 与其他热力学函数的关系^[1]讨论如下。

按热力学第一定律,体系热力学能 E 的变化为

$$dE = \delta q - \delta W \quad (2.2)$$

式中 δq 为体系所吸的热; δW 为体系对外部环境所作的功。 $-\delta W$ 为外部环境对体系所作的功。 δW 可分为压强-体积即 pV 项和非 pV 项,可写成

$$\delta W = \delta W_{pV} + \delta W_{\text{非}pV} = p dV + \delta W_{\text{非}pV} \quad (2.3)$$

$\delta W_{\text{非}pV}$ 一般指的是化学功,表面功也归于此项。

按热力学第二定律 对可逆过程

$$\delta q_{\text{rev}} = T dS \quad (2.4)$$

将式 (2.3) (2.4) 代入式 (2.2) 得

$$dE_{\text{rev}} = T dS - p dV - \delta W_{\text{非}pV} \quad (2.5)$$

而 Gibbs 自由能 (或自由焓 恒温恒压自由能)

$$G = H - TS = E + pV - TS \quad (2.6)$$

微分后得